



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“Προσομοίωση της επίδρασης ατελειών στη
μηχανική απόκριση του γραφενίου”**

ΣΠΑΝΟΥ ΈΛΕΝΑ

Επιστήμονας Υλικών Παν. Πατρών

Επιβλέπων καθηγητής

Κ. Χαριτίδης

ΑΘΗΝΑ ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“Προσομοίωση της επίδρασης ατελειών στη
μηχανική απόκριση του γραφενίου”**

ΣΠΑΝΟΥ ΈΛΕΝΑ

Επιστήμονας Υλικών Παν. Πατρών

Τριμελής επιτροπή

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. Μανωλάκος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. Ζουμπουλάκης, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού μου προγράμματος για τις επιμορφωτικές διαλέξεις, και ιδιαίτερα τον κύριο Χαριτίδη που χωρίς εκείνον η εργασία θα ήταν ανέφικτη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και του καθηγητές του προπτυχιακού μου προγράμματος σπουδών που με εφοδίασαν με τις κατάλληλες βάσεις ώστε να συνεχίσω τις σπουδές μου, και ιδιαίτερα τον κύριο Γ. Καλόσακα για την εμπιστοσύνη και την πολύτιμη καθοδήγησή του. Η παρούσα εργασία έγινε στο πλαίσιο προγράμματος Θαλής "Graphenecomp", συγχρηματοδοτούμενου από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση δια μέσω του προγράμματος ΕΣΠΑ 2007-2013. Φυσικά, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με στήριξε υλικά και ηθικά όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης τυχαίων ατελειών (κενών πλεγματικών θέσεων-vacancies) στη μηχανική απόκριση του γραφενίου. Συγκεκριμένα, υπολογίζουμε τα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης, το μέτρο ελαστικότητας και το λόγο Poisson για εφελκυσμό μονού φύλλου γραφενίου κατά την zigzag και την armchair διεύθυνση, για μια σειρά ποσοστών ατελειών, εκτελώντας μοριακή δυναμική (MD). Υπολογίστηκε πως το μέτρο ελαστικότητας είναι κοινό και φθίνει γραμμικά με την αύξηση ατελειών και για τις δύο εφελκυστικές κατευθύνσεις. Ο εφελκυσμός κατά την armchair διεύθυνση επιδεικνύει μεγαλύτερες παραμορφώσεις για τα ίδια φορτία.

SUMMARY

In this work we perform Molecular Dynamics simulation in order to calculate the mechanical response of graphene monolayer with a various percentages of defects. Particularly, the stress-strain curves, the elasticity modulus and the Poisson ratio are calculated, under uniaxial stress in the zigzag and armchair direction. It was calculated that the Young Modulus is the same for both directions and it decreases with the same linear rate. However, the armchair case show bigger strain than the zigzag case, for the same stress load.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Εισαγωγή	1
1.1	2D vs 3D	1
1.2	Άνθρακας και τροχιακά	1
1.3	Αλλοτροπικές μορφές Άνθρακα	5
1.3.1	Γραφίτης	5
1.3.2	Διαμάντι.....	5
1.3.3	Νανοσωλήνες άνθρακα.....	7
1.3.4	Ίνες άνθρακα.....	10
1.3.5	Φουλερένια	12
1.3.6	Γραφένιο	13
2	Γραφένιο	15
2.1	Δομή	15
2.1.1	Κρυσταλλική δομή	15
2.1.2	Ηλεκτρονική δομή	16
2.2	Ιδιότητες	18
2.2.1	Ηλεκτρικές ιδιότητες	18
2.2.2	Οπτικοθερμικές ιδιότητες	18
2.2.3	Μηχανικές ιδιότητες	19
2.3	Νανοταινίες γραφενίου	22
2.4	Παραγωγή γραφενίου	24
2.5	Εφαρμογές	32
3	Ατέλειες	35
3.1	Είδη ατελειών	35
3.2	Ατέλειες στο γραφένιο.....	37
4	Θεωρία Ελαστικότητας.....	41
4.1	Τανυστής τάσης	42
4.2	Τανυστής παραμόρφωσης.....	43
4.3	Γενικευμένος νόμος Hooke	44
4.4	Είδη διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης	46
5	Υπολογιστική επιστήμη των υλικών	52
5.1	Μοριακές προσομοιώσεις.....	52
5.1.1	Monte Carlo	53
5.1.2	Μοριακή Δυναμική	53
6	Υπολογισμοί	55
7	Αποτελέσματα	59
7.1	Αποτελέσματα για δυνάμεις στην armchair πλευρά.....	59
7.2	Αποτελέσματα για δυνάμεις στην zigzag πλευρά	68
7.3	Μέτρο ελαστικότητας.....	77
7.4	Armchair vs Zigzag	80
8	Συμπεράσματα.....	84
9	Παράρτημα	86
9.1	Κώδικας για δύναμη στα άκρα armchair	86
9.2	Κώδικας για δύναμη στα άκρα zigzag.....	114
10	Βιβλιογραφία	139

Ματαιότης ματαιότητων
ἀρχὴ τὲ καὶ τὸ τέλος
θαύματα σὴν πορεία μας
ἢ ἐλπίδα καὶ ὁ ἔρωσ

1 Εισαγωγή

1.1 2D vs 3D

Πρόσφατα, μια νέα κατηγορία υλικών έχει ανοίξει νέους ορίζοντες στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Τα δισδιάστατα υλικά, όπως το γραφένιο, το BN κ.α. υπόσχονται να είναι υλικά πλήρωσης για σύνθετες κατασκευές και επικαλύψεις για ηλεκτροοπτικές εφαρμογές. Η εφαρμογή των λεπτών υμενίων έχει αποδείξει πως όσο πιο αμελητέα είναι μια διάσταση τόσο πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες παρατηρούνται. Το μεγάλο πλεονέκτημα των δισδιάστατων υλικών, όμως, είναι η επεξεργασιμότητά τους: τα 3D υλικά απαιτούν αναδημιουργία προκειμένου να τροποποιηθούν γεωμετρίες και ιδιότητες. Επίσης, στα τρισδιάστατα υλικά, η δομή μπορεί να είναι ασταθής -επί παραδείγματι, μπορεί να υπάρξουν φαινόμενα μετανάστευσης φορτίου-, ή να διαταραχθεί λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών -π.χ φθορά λόγω ακτινοβολίας. Επιπλέον, η χημική διεργασία (π.χ. προσμίξεις) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου τη διαμόρφωση επιθυμητής ηλεκτρονιακής δομής μπορεί να επηρεάσει αρνητικά άλλες παραμέτρους όπως, λόγω χάρη, την ευκινησία των φορέων. Αντιθέτως, στα 2D υλικά φαίνεται πως αυτές οι παράμετροι μπορούν να ελεγχθούν καλύτερα. Επιπλέον έχει αποδειχθεί θεωρητικά και πειραματικά, πως η ηλεκτρονιακή δομή τους μπορεί να τροποποιηθεί σημαντικά μέσω μηχανικής καταπόνησης (εφελκυσμό, διάτμηση, κάμψη) [1]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα στο γραφένιο, είναι το γεγονός πως, θεωρητικά, μονοαξονική και διαξονική παραμόρφωση προς διάφορες διευθύνσεις μπορεί να του προσδώσει μεταλλική ή μονωτική συμπεριφορά [2].

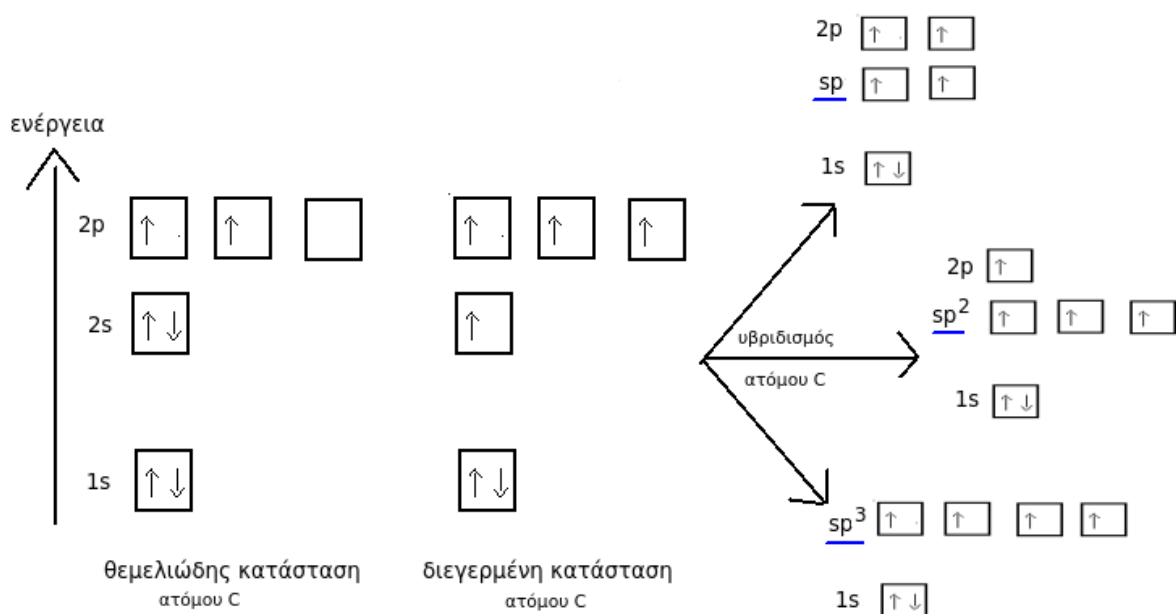
1.2 Άνθρακας και τροχιακά

Ο άνθρακας (C) είναι από τα πιο άφθονα στοιχεία στον πλανήτη. Είναι το πρώτο

στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Είναι αμέταλλο, με ατομικό αριθμό 6 και ατομική ακτίνα 91.4 pm. Είναι βασικό στοιχείο της ζωής, αφού αποτελεί βασικό στοιχείο του DNA και των άλλων βιομορίων.

Τα ατομικά τροχιακά του άνθρακα είναι τα 1s, 2s, 2p εκ των οποίων τα τροχιακά της δεύτερης στοιβάδας είναι αυτά που συμμετέχουν στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των 2s και 2p τροχιακών είναι αρκετά μικρή συγκριτικά με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, έτσι οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους του ατόμου συνδυάζονται μεταξύ τους και ως εκ τούτου αλλάζει η ενεργειακή κατανομή των ατομικών τροχιακών της δεύτερης στοιβάδας προκειμένου να ενδυναμωθεί η ενέργεια σύνδεσης του ατόμου C με τα άτομα με τα οποία δημιουργεί δεσμούς. Αυτή η ανάμειξη καλείται υβριδισμός και το ενεργειακό κέρδος ξεπερνά τα 4 eV [3, 4].

Από το συνδυασμό ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού, προκύπτει το υβριδικό τροχιακό sp. Από το συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών, προκύπτει το υβριδικό τροχιακό sp². Ομοίως, από το συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών, προκύπτει το υβριδικό τροχιακό sp³. Ανάλογα με τον εκάστοτε υβριδισμό (σχήμα 1), δημιουργούνται διαφορετικές δομές. Ο υβριδισμός sp προκαλεί δεσμούς αλυσίδας, ο sp² προκαλεί επίπεδες δομές και ο sp³ τετραεδρικές (πίνακας 1).



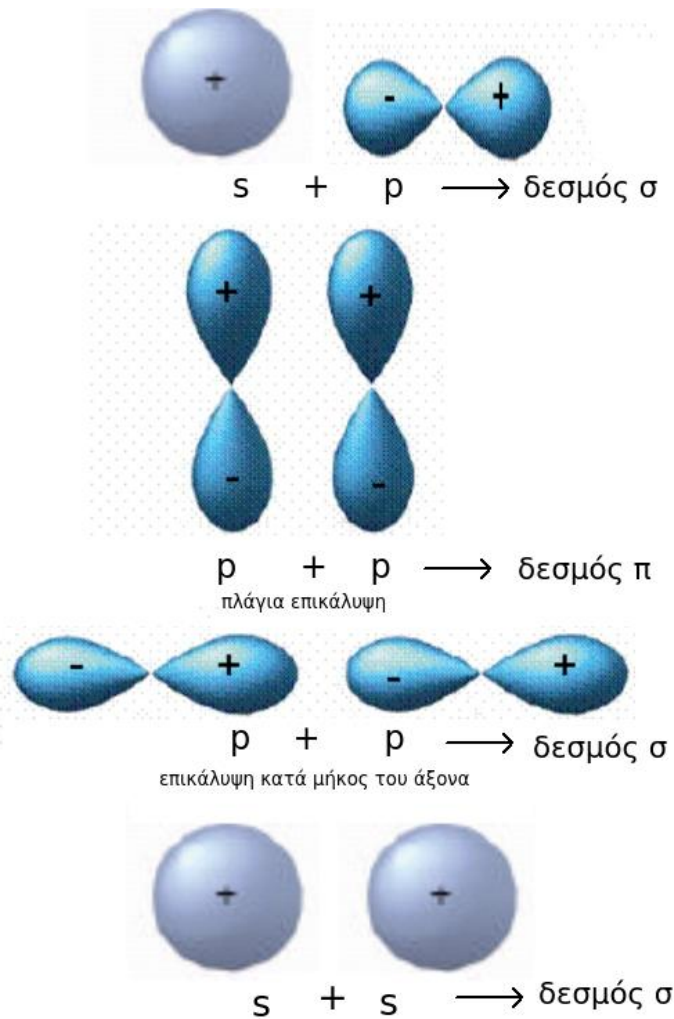
Σχήμα 1: Υβριδισμοί του ατόμου του άνθρακα.

Πίνακας 1. Είδη υβριδικών τροχιακών για τον άνθρακα

Υβριδικά τροχιακά	Γεωμετρική διεύθυνση	Αριθμός τροχιακών	Πλήθος 2p τροχιακών	Πλήθος σ δεσμών	Πλήθος π δεσμών	Παράδειγμα μορίου
sp	Γραμμική (180°)	2	2	2	2	αιθυλένιο
sp ²	Επίπεδη τριγωνική (120°)	3	1	3	1	γραφένιο
sp ³	Τετραεδρική (109,5°)	4	0	4	0	διαμάντι

Όταν επικαλύπτονται δύο ατομικά τροχιακά s, τότε σχηματίζεται ένας δεσμός/μοριακό τροχιακό σ (ισχυρός δεσμός). Δεσμό τύπου σ σχηματίζουν και όταν ενωθούν δύο p τροχιακά κατά μήκος των αξόνων τους. Όταν τα p τροχιακά επικαλύπτονται πλευρικά τότε σχηματίζεται ένα π μοριακό τροχιακό (ασθενής δεσμός)

(σχήμα 2) [5].



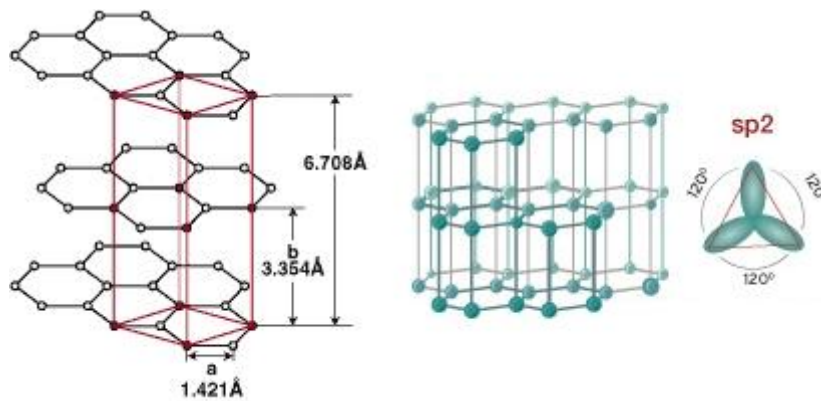
Σχήμα 2: Πιθανές επικαλύψεις ατομικών τροχιακών

Μοριακά τροχιακά που είναι πυκνά στην περιοχή ανάμεσα στους πυρήνες ονομάζονται δεσμικά τροχιακά (σ , π), ενώ αυτά που είναι πυκνά σε άλλες περιοχές πλην της περιοχής μεταξύ των δύο πυρήνων ονομάζονται αντιδεσμικά τροχιακά (σ^* , π^*) και δεν οδηγούν σε σταθερό δεσμό, αλλά θεωρούνται ως διεγερμένες καταστάσεις [5, 6].

1.3 Αλλοτροπικές μορφές Άνθρακα

1.3.1 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι μια φυσική κρυσταλλική και θεμελιώδης μορφή του καθαρού άνθρακα σε συνθήκες περιβάλλοντος, με εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης. Είναι αδιαφανής, πολύ μαλακός, ηλεκτρικά αγώγιμος, θερμικός μονωτής και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λιπαντικό. Παρουσιάζει υβριδισμό sp^2 μεταξύ των δεσμών C-C. Τα τροχιακά sp^2 επικαλύπτονται με τα αντίστοιχα γειτονικά και έτσι σχηματίζονται τρεις δεσμοί σ σε τριγωνική διάταξη (σχήμα 3). Το απομένον p_z ατομικό τροχιακό επικαλύπτεται με το αντίστοιχο τροχιακό ενός γειτονικού άνθρακα και έτσι δημιουργείται ένας π δεσμός. Το μήκος του δεσμού είναι 0.142 nm. Ο γραφίτης αποτελείται από τέτοιες στοιβάδες στοιβαγμένες και ενωμένες με δεσμούς Van der Waals και η μεταξύ τους απόσταση είναι 0.335 nm.

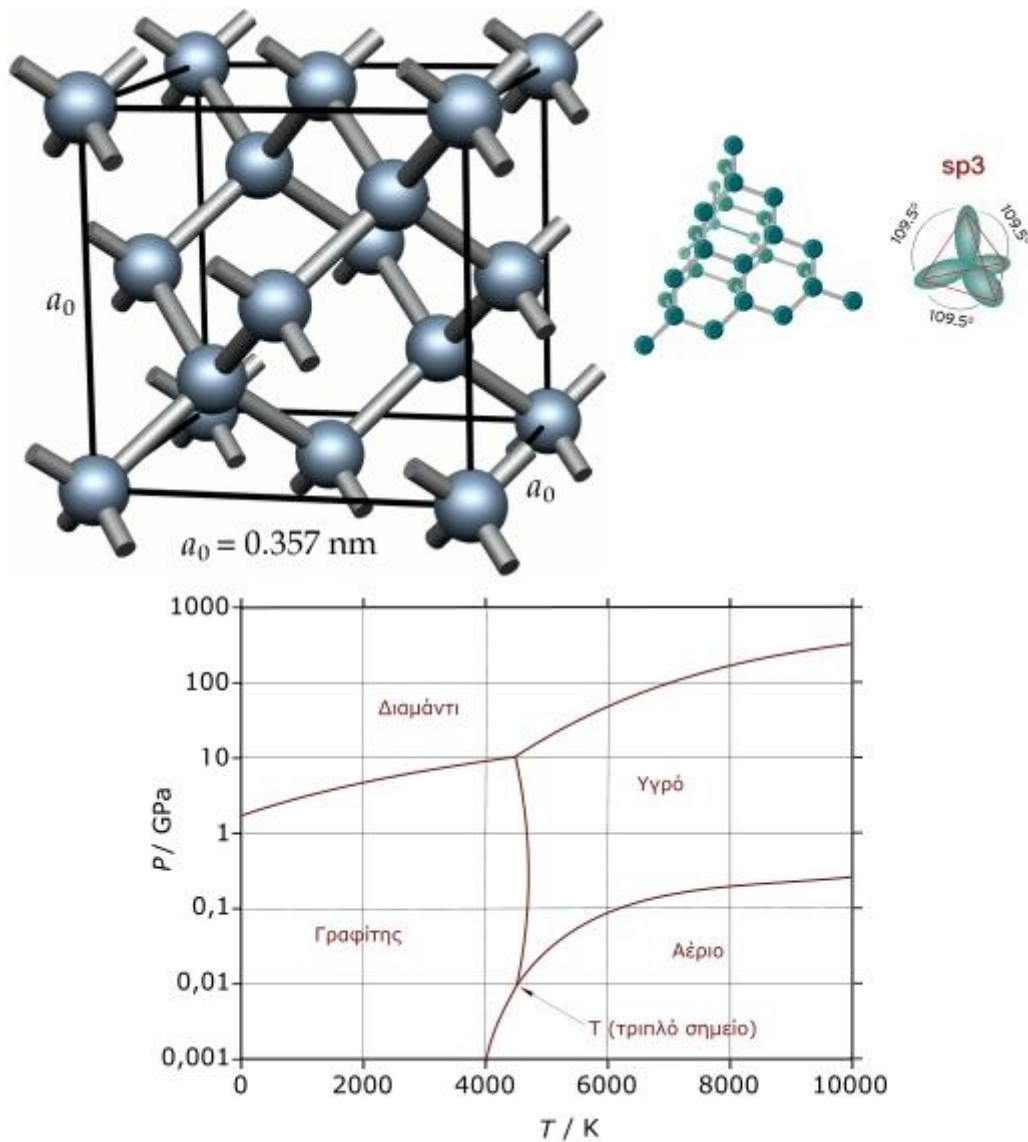


Σχήμα 3: Η δομή του γραφίτη και το υβριδικό τροχιακό sp^2 του άνθρακα που συμμετέχει.

1.3.2 Διαμάντι

Το διαμάντι είναι μια κρυσταλλική μορφή που απαντάται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Κρυσταλλώνεται σε εδροκεντρομένο κυβικό σύστημα (fcc) με τετραεδρικές θέσεις

παρεμβολής σχηματίζοντας υβριδισμό sp^3 (σχήμα 4). Είναι το σκληρότερο ορυκτό που απαντάται. Το φυσικό διαμάντι είναι μονωτής ως προς τις ηλεκτρικές του ιδιότητες ($E_g \sim 5.47$ eV), αλλά είναι πολύ καλός θερμικός αγωγός. Στον πίνακα 2 καταγράφονται ενδεικτικές τιμές για κάποιες ιδιότητες συνθετικού διαμαντιού σύμφωνα με την αναφορά [7].



Σχήμα 4: Πάνω: Η δομή του διαμαντιού και το υβριδικό τροχιακό sp^3 του άνθρακα που συμμετέχει. Κάτω: Το διάγραμμα φάσης πίεσης-θερμοκρασίας του άνθρακα.

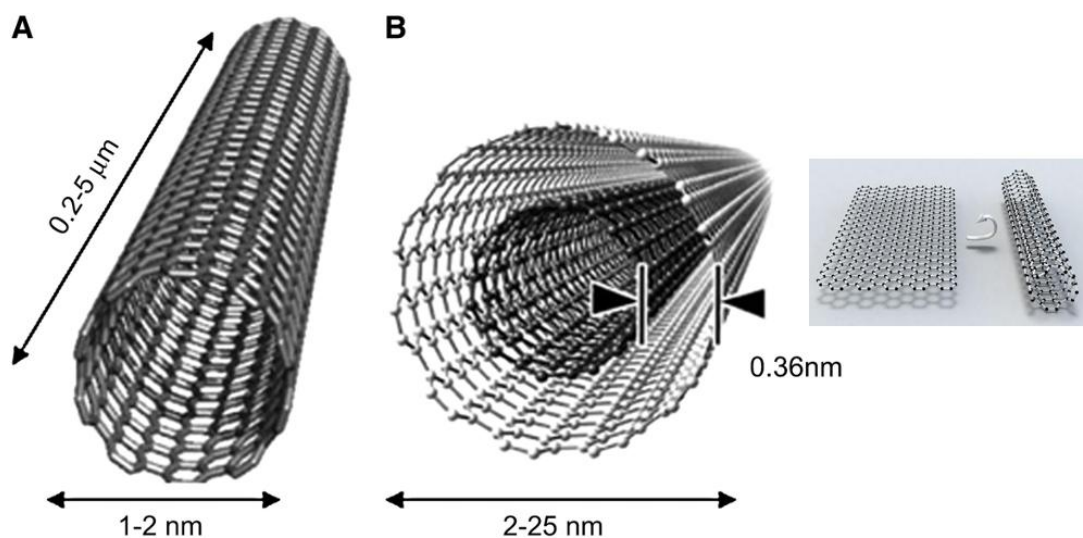
Πίνακας 2. Ιδιότητες διαμαντιού [7]

Ιδιότητα	Τιμή
Σκληρότητα	10,000 kg/mm ²
Εφελκυστική αντοχή	90-225 GPa (θεωρητική τιμή)
Θλιπτική αντοχή	>110 GPa
Μέτρο ελαστικότητας	1220 GPa
Λόγος Poisson	0.2
Ταχύτητα ήχου	18,000 m/s
Πυκνότητα	3.52 g/cm ³
Θερμικός συντελεστής διαστολής	0.0000011 K ⁻¹
Θερμική αγωγιμότητα	20.0 W*cm ⁻¹ *K ⁻¹
Θερμοκρασία Debye	2,200 K
Δείκτης διάθλασης (στα 591 nm)	2.41
Διηλεκτρική σταθερά	5.7
Ευκινησία ηλεκτρονίου	2,200 cm ² *V ⁻¹ *s ⁻¹
Ευκινησία οπής	1,600 cm ² *V ⁻¹ *s ⁻¹
Ενεργειακό χάσμα	5.45 eV
Ηλεκτρική αντίσταση	10 ¹³ -10 ¹⁶ Ohm*cm

1.3.3 Νανოსωλήνες άνθρακα

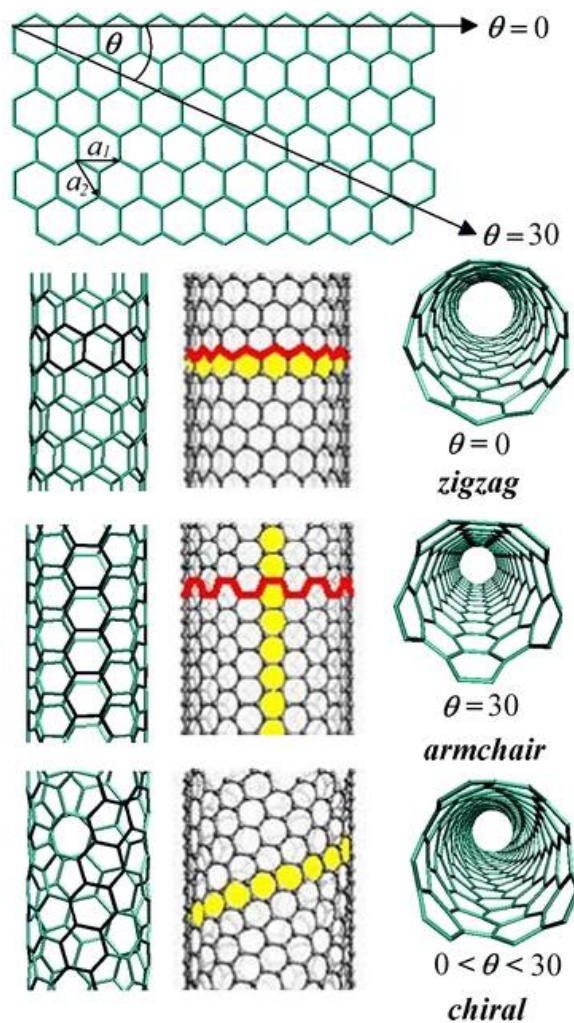
Οι νανოსωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) είναι δομές άνθρακα κούφιας κυλινδρικής δομής, και είναι μια μονοδιάστατη αλλοτροπική ανθρακική μορφή. Μπορεί να ειπωθεί ότι ένας νανοςωλήνας είναι ένα τυλιγμένο γραφένιο (**σχήμα 5**). Υπάρχουν οι μονού τοιχώματος (SWNTs) και οι πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNTs). Οι μονού

τοιχώματος, που μπορεί να θεωρηθεί σαν τη βασική δομική μονάδα, έχουν διάμετρο που μπορεί να κυμαίνεται από 0.6 ως 2.0 nm, ενώ έχουν αναφερθεί και και διαμέτροι της τάξης των 0.4 και 3.0 nm [8]. Οι διαμέτροι στους MWNTs μπορεί να κυμαίνεται από 2 έως 100 nm [9]. Πρόκειται για ομοαξονικούς κυλίνδρους οι διαδοχικές επιφάνειες των οποίων έχουν απόσταση 0.34 nm, λίγο μεγαλύτερη από αυτήν μεταξύ των γραφιτικών φύλλων (0.335 nm). Αυτή η διαφορά εξηγείται από τον Iijima, τον άνθρωπο που τις πρωτοπαράτηρησε και ανακάλυψε τους νανοσωλήνες, ως απόρροια του συνδυασμού των δυνάμεων Van der Waals και της καμπυλότητας των γραφιτικών στοιβάδων.



Σχήμα 5: Νανοσωλήνα μονού (SWNT) και πολλαπλού τοιχώματος (MWNT).

Η διαμόρφωση του νανοσωλήνα επηρεάζεται από τον τρόπο αναδίπλωσης του γραφενίου. Για την περιγραφή της κάθε δομής, χρειάζεται να εισαχθεί η έννοια του χειρικού διανύσματος (chiral vector) $\mathbf{Ch} = n\hat{\mathbf{a}}_1 + m\hat{\mathbf{a}}_2$, ώστε να ορισθούν τα δύο σημεία ένωσης. Τα $\hat{\mathbf{a}}_1$ και $\hat{\mathbf{a}}_2$ είναι μοναδιαία διανύσματα τα οποία φαίνονται στο **σχήμα 6**. Κατά την αναδίπλωση, ανάλογα με τη γωνία που θα σχηματισθεί μεταξύ του χειρικού διανύσματος και του άξονα zig-zag, διαμορφώνεται και η δομή. Για μηδενικές γωνίες, παρατηρείται η zig-zag διαμόρφωση ($m=0$), για γωνίες ίσες με 30° παρατηρείται η διαμόρφωση armchair ($m=n$), ενώ για ενδιάμεσες γωνίες σχηματίζονται οι chiral CNTs (σχήμα 6).



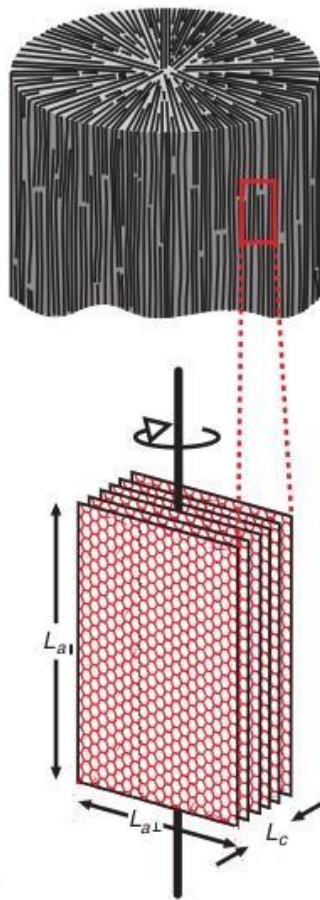
Σχήμα 6: Είδη νανοσωλήνων άνθρακα ανάλογα με τη δίπλωση του γραφενίου.

Ανάλογα με τη διαμόρφωση, παρατηρούνται διαφορετικές ιδιότητες. Γενικά όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες τους, είναι σκληρά και ανθεκτικά υλικά με υψηλό μέτρο εφελκυσμού λόγω των σ γραφιτικών δεσμών (μέχρι και 1.3 TPa) ανάλογα με τη γεωμετρία, την κρυσταλλικότητα και το ποσοστό ατελειών και φυσικά για το αν πρόκειται για μπλλαπλού τοιχώματος (MW), μονού τοιχώματος (SW) ή συστοιχία. Οι παραπάνω παράμετροι καθορίζουν και τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Πειραματικά και θεωρητικά, έχει αποδειχθεί ότι οι διαμορφώσεις armchair παρουσιάζουν αγωγιμότητα. Για τις υπόλοιπες διαμορφώσεις (n,m), όταν (n-m)/3 ισούται με ακέραιο αριθμό τότε είναι αγωγιμες, αλλιώς, είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα ανάλογο του αντιστρόφου της διαμέτρου του νανοσωλήνα [10]. Οι ατέλειες όμως μπορούν να μεταβάλλουν αυτές τις ιδιότητες. Έχουν

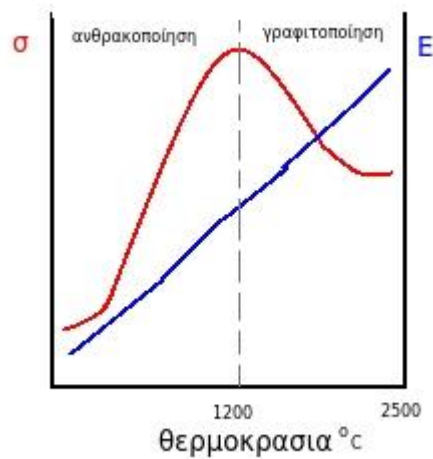
υπάρξει και αναφορές για υπεραγώγιμη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα στην εργασία [11] αναφέρεται υπεραγωγιμότητα για συστοιχία SWNTs στους 0.55 K καθώς και στην εργασία [12] αναφέρεται υπεραγωγιμότητα κάτω από τους 20 K για απλού τοιχώματος νανοσωλήνας διαμέτρου 0.4 nm εγκλεισμένους σε ζεολιθικές μήτρες.

1.3.4 Ίνες άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα είναι συμπαγή, κεραμικά, ανόργανα πολυμερή. Η ίνα αποτελείται από πολλές απλές ίνες (monofilaments). Η απλή ίνα, όταν βγαίνει από τη φιλιέρα, έχει διάμετρο γύρω στα 5μm και αποτελείται από πολλά μικροϊνίδια (microfibrils), καθένα απ' τα οποία αποτελείται από γραφιτικές στοιβάδες. Οι γραφιτικοί κρύσταλλοι υπολογίζεται να έχουν πλευρικό μήκος 2-6 nm και ύψος στοίβαξης (stacking height) γύρω στα 1-10 nm, ανάλογα με τη θερμοκρασία γραφίτιοποίησης [13, 14]. Εικάζεται πως είναι γραφένια διατεταγμένα (σχήμα 7) [15]. Έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, ωστόσο, επειδή είναι προϊόντα πυρόλυσης δεν έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή εφελκυστική αντοχή, συγχρόνως (σχήμα 8). Είναι ηλεκτρικά αγώγιμες λόγω του διπλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων της αλυσίδας (έναν σ και έναν π) και είναι θερμομονωτικές για υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 7: Οι ίνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν διατεταγμένα γραφένια [15]



Σχήμα 8: Τάση αντοχής (σ) και μέτρο ελαστικότητας (E) ίνας άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

1.3.5 Φουλερένια

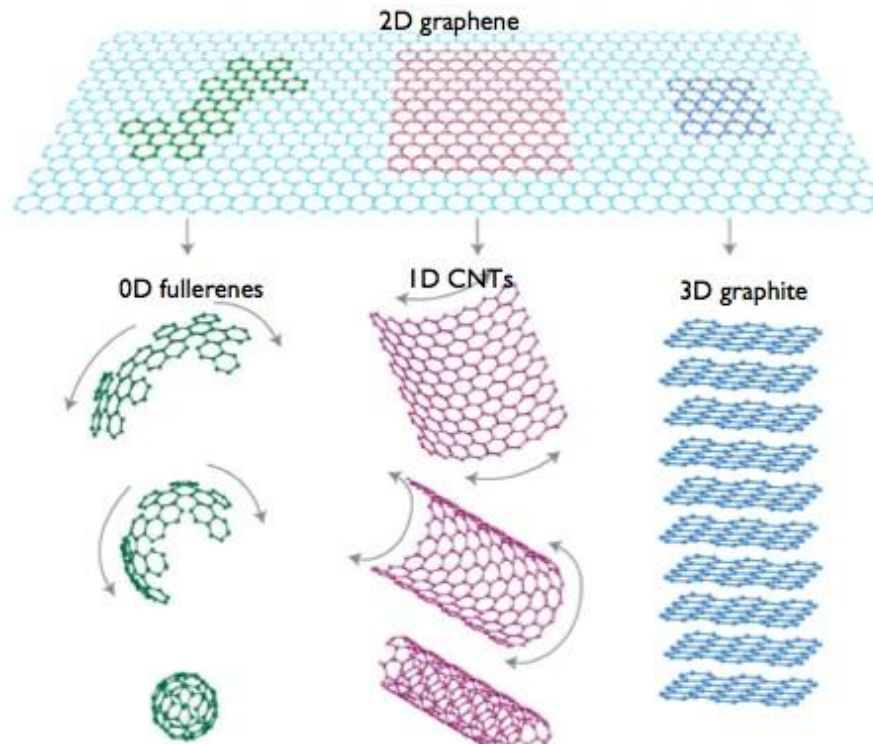
Τα φουλερένια είναι σφαιρικές δομές άνθρακα και αντιπροσωπεύουν τα μηδενικής διάστασης, 0D, γραφικά αλλοτροπικά υλικά (σχήμα 9). Το σταθερότερο φουλερένιο αποτελείται από 60 άνθρακες (C_{60} , buckyball). Τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Τα πεντάγωνα είναι απομονωμένα μεταξύ τους, καθώς περιβάλλονται από εξάγωνα. Οι άνθρακες είναι άνθρακες sp^2 , έτσι εντός των εξαγώνων εντοπίζονται διπλοί δεσμοί (π και σ) μήκους 0.136 nm, 30 στο πλήθος τους καθώς επίσης υπάρχουν 90 μονοί σ δεσμοί μήκους 0.147 nm. Η καμπυλότητα στο κέντρο του κάθε άνθρακα προσδίδει κάποια ενέργεια στο μόριο, που λόγω της υψηλής συμμετρίας του μορίου, είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε όλο το μόριο.

Σε θερμοκρασία δωματίου το C_{60} κρυσταλλώνεται σε εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc), ενώ σε θερμοκρασίες κάτω των 260 K μετασχηματίζεται σε απλή κυβική (sc).

Το ενεργειακό χάσμα του φουλερενίου έχει υπολογιστεί θεωρητικά περίπου ίσο με 1.5 eV [16, 17].

Είναι ηλεκτροαρνητικό μόριο και μπορεί να αναχθεί λαμβάνοντας μέχρι και 6 ηλεκτρόνια σε διάλυμα [18]. Αντίδραση φουλερενίων με αλκαλικές γαίες ή αλκαλικά μέταλλα μπορεί να συνθέσει ενώσεις με αγωγιμες, υπεραγωγιμες και μονωτικές ιδιότητες [19-21].

Τα διαλύματα φουλερενίου είναι οπτικώς ενεργά.



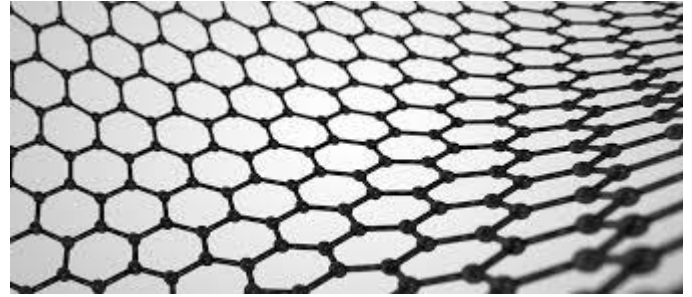
Σχήμα 9: Το γραφένιο παράγει διάφορες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα στις 0, 1 και 3 διαστάσεις.

1.3.6 Γραφένιο

Το γραφένιο είναι μία δισδιάστατη εξαγωνική (honeycomb) δομή άνθρακα, με υβριδισμό sp^2 . Πρόκειται, ουσιαστικά, για ένα μονοατομικό επίπεδο γραφίτη με πάχος όσο η περιοχή που καταλαμβάνει ένα p_z τροχιακό. Απομονώθηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov [22], στους οποίους, γι' αυτό το λόγο, τους απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010. Απομονώθηκε με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης από ένα γραφιτικό κρύσταλλο, χρησιμοποιώντας μία κολλητική ταινία. Αυτή η μέθοδος, πλέον, είναι γνωστή ως τεχνική "Scotch tape" (σχήμα 10). Επανειλημμένη αποφλοίωση ενός γραφιτικού δείγματος, οδήγησε στην απομόνωση μερικών φύλλων γραφενίου που εναποτέθηκαν σε πυριτικό υπόστρωμα και αργότερα αναγνωρίστηκαν από Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης. Τα δισδιάστατα υλικά πιστεύονταν πως ήταν ανέφικτο να υπάρχουν στη φύση ως θερμοδυναμικά ασταθή [23-25], η ανακάλυψη, λοιπόν, του γραφενίου κατέρριψε αυτή τη θεωρία. Η δομική σταθερότητα του γραφενίου οφείλεται στις ενδογενείς κυματώσεις του, που είναι της τάξης μερικών nm (σχήμα 11).



Σχήμα 10: Μέθοδος scotch tape που οδήγησε στην ανακάλυψη του γραφενίου και στο βραβείο Νομπελ Φυσικής του 2010.



Σχήμα 11: Κυματώσεις στο γραφένιο.

2 Γραφένιο

2.1 Δομή

2.1.1 Κρυσταλλική δομή

Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου παρουσιάζει εξαγωνική συμμετρία και περιγράφεται από ένα εξαγωνικό δισδιάστατο πλέγμα Bravais ($a=b$ και $\gamma=120^\circ$) με βάση δύο ατόμων άνθρακα A και B, τα οποία δεν είναι κρυσταλλογραφικά ισοδύναμα. Εναλλακτικά, το πλέγμα του γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο αλληλοδισιδύοντα πλέγματα Bravais (υποπλέγματα) με διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης τα a_1 και a_2 , όπου το κάθε υποπλέγμα περιέχει αποκλειστικά άτομα A ή B (**σχήμα 12**).

Το A άτομο άνθρακα χρησιμοποιεί τα sp^2 υβριδικά τροχιακά του για το σχηματισμό τριών σ δεσμών στο επίπεδο (in-plane) με γειτονικά άτομα τύπου B. Επιπλέον, τα $2p_x$ τροχιακά του A και τα αντίστοιχα τροχιακά των B ατόμων άνθρακα επικαλύπτονται πλαγίως και σχηματίζουν τα δεσμικά π και αντιδεσμικά π^* τροχιακά. Η απόσταση του δεσμού C-C είναι 0.142 nm δηλαδή ο μέσος όρος μεταξύ του απλού και του διπλού δεσμού που σχηματίζουν δύο άνθρακες [4, 5].

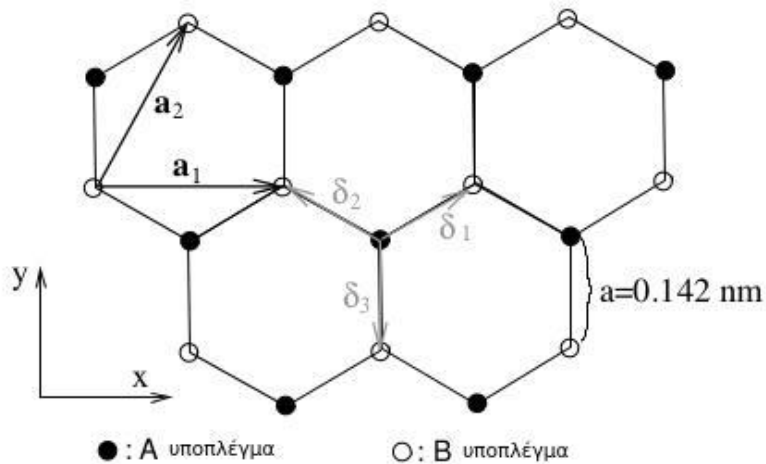
Τα τρία διανύσματα που φαίνονται στο **σχήμα 12** και περιγράφουν την ένωση ενός άνθρακα A με τους γειτονικούς άνθρακες B ορίζονται ως

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}e_x + e_y) \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}e_x + e_y) \quad \delta_3 = -ae_y$$

Τα διανύσματα βάσης του πλέγματος Bravais ορίζονται ως

$$a_1 = \sqrt{3}ae_x$$

$$a_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2} (e_x + \sqrt{3}e_y), \text{ όπου } e_i \text{ το μοναδιαίο διάνυσμα στον άξονα } i.$$

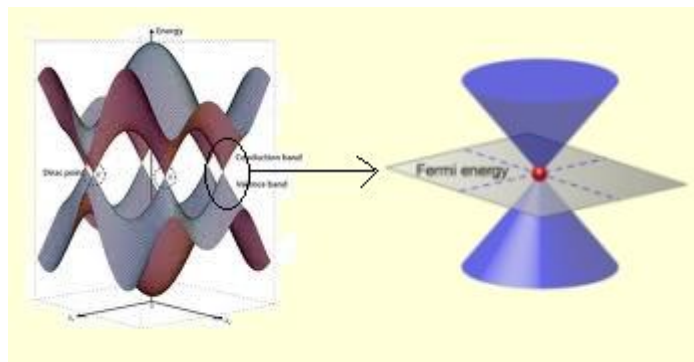


Σχήμα 12: Πλέγμα γραφενίου [3].

2.1.2 Ηλεκτρονική δομή

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου είναι αρκετά διαφορετική από αυτήν άλλων υλικών. Περιγράφεται με ακρίβεια από την προσέγγιση ισχυρού δεσμού (tight-binding) που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων [26].

Μπορεί να ειπωθεί, ότι το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Οι ενεργειακές ζώνες του ενδογενούς γραφενίου περιγράφονται, ουσιαστικά, ως επαπτόμενοι κώννοι. Η ενέργεια Fermi είναι στο σημείο επαφής των δύο κώννων (K και K' σημεία Dirac), και η επιφάνεια Fermi περιγράφεται από το σημείο ένωσης 6 κώννων όπως φαίνεται στο **σχήμα 13**. Το ενεργειακό χάσμα ισούται με μηδέν (όπως συμβαίνει στα μέταλλα), ενώ η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων είναι επίσης μηδενική, όπως στους ημιαγωγούς, άρα τα φορτία είναι πλήρως ευκίνητα, μα εντοπισμένα, σε αντίθεση με τα φορτία των μετάλλων.



Σχήμα 13: Ηλεκτρονική δομή γραφενίου.

Επίσης, φαίνεται πως οι διεγέρσεις υπακούν σε συγκεκριμένους κανόνες επιλογής, αφού η διέγερση/αποδιέγερση του φορτίου μεταξύ των ζωνών γίνεται συμμετρικά ως προς τον άξονα x . Δηλαδή, αν υποθέσουμε έναν άξονα z , όπου το σημείο 0 είναι το σημείο ένωσης των κώνων, τότε το φορτίο θα μεταβαίνει από τη θέση -1 στην $+1$, από την -2 στην $+2$ κοκ. Η ενεργειακή διασπορά των ηλεκτρονίων είναι γραμμική ($E=\hbar kv_f$), γύρω από το σημείο ένωσης των κώνων, το λεγόμενο σημείο Dirac. Για ενέργειες μεγαλύτερες του 1 eV , η διασπορά γίνεται παραβολική, όπως στα κοινά υλικά [27,28]. Καθώς η ενεργός μάζα περιγράφει την κάμψη των ζωνών, για χαμηλές ενέργειες ($<1\text{eV}$) τα ηλεκτρόνια του γραφενίου θεωρούνται ως φερμιόνια δίχως μάζα (massless Dirac fermions), δηλαδή ως ηλεκτρόνια που δεν έχουν μάζα ηρεμίας [29], και αναφέρονται συνήθως ως ημισωματίδια. Ως εκ τούτου, περιγράφονται από τη σχέση Dirac για σχετικιστικά σωματίδια, και όχι από τη συνήθη εξίσωση του Schrödinger που κυριαρχεί στην περιγραφή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων στη φυσική της συμπτυκνωμένης ύλης. Τα εν λόγω ηλεκτρόνια κινούνται με μεγάλες ταχύτητες, μόλις 2 τάξεις μεγέθους μικρότερες από την ταχύτητα του φωτός ($v_f=c/300 \text{ m/s}$).

2.2 Ιδιότητες

2.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στην ενέργεια Fermi (όπου η πυκνότητα καταστάσεων είναι μηδέν) είναι ανάλογη του κβάντου αγωγιμότητας ($\sigma \sim e^2/h$), δηλαδή αρκετά χαμηλή. Βέβαια, αυτή μπορεί να αλλάξει με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου ή με την προσθήκη προσμίξεων, μέσω π.χ. της απορρόφησης μορίων νερού ή αμμωνίας. Σε αυτήν την περίπτωση η αγωγιμότητα του γραφενίου φτάνει σε τιμές ελαφρώς μεγαλύτερες του χαλκού, σε θερμοκρασία δωματίου.

Επιπρόσθετα, στο γραφένιο παρατηρείται ένα πολύ ενδιαφέρον κβαντικό φαινόμενο Hall. Στο κλασικό φαινόμενο Hall, όταν ένας αγωγός βρίσκεται εντός μαγνητικού πεδίου και διαρρέεται από ρεύμα κάθετο στην κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου, τότε τα ηλεκτρόνια αποκλίνουν προς τη μια πλευρά και ένα δυναμικό Hall δημιουργείται σε μια κατεύθυνση που είναι κάθετη τόσο στο ρεύμα όσο και στο μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση του γραφενίου, όπου παρατηρείται η κβάντωση του φαινομένου, τα ηλεκτρόνια ανάλογα με το αν έχουν σπιν προς τα πάνω ή κάτω εκτρέπονται σε αντίθετες πλευρές. Ο διαχωρισμός αυτός του σπιν δημιουργεί ένα ρεύμα περιστροφής (spin current) το οποίο είναι κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Επιπροσθέτως, παρατηρείται μια ανωμαλία αυτού του φαινομένου στο σημείο K ένωσης των κώνων, όπου οι σπές εναλλάσσονται με τα ηλεκτρόνια και είναι σαν υπάρχουν δύο αντίθετες καταστάσεις συγχρόνως, ανάλογα με το σκεπτικό της υπόθεσης της γάτας του Schrödinger.

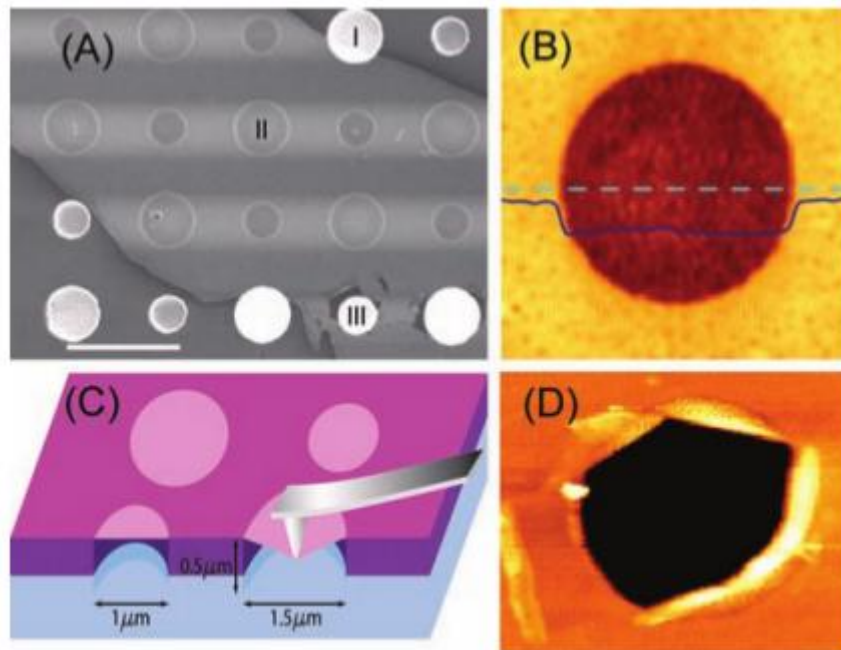
2.2.2 Οπτικοθερμικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι διαφανές και απορροφά το 2.3% της ορατής ακτινοβολίας. Είναι ελαφρά πιο αγωγίμο από το χαλκό, με αγωγιμότητα ίση με $0.96 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ όταν

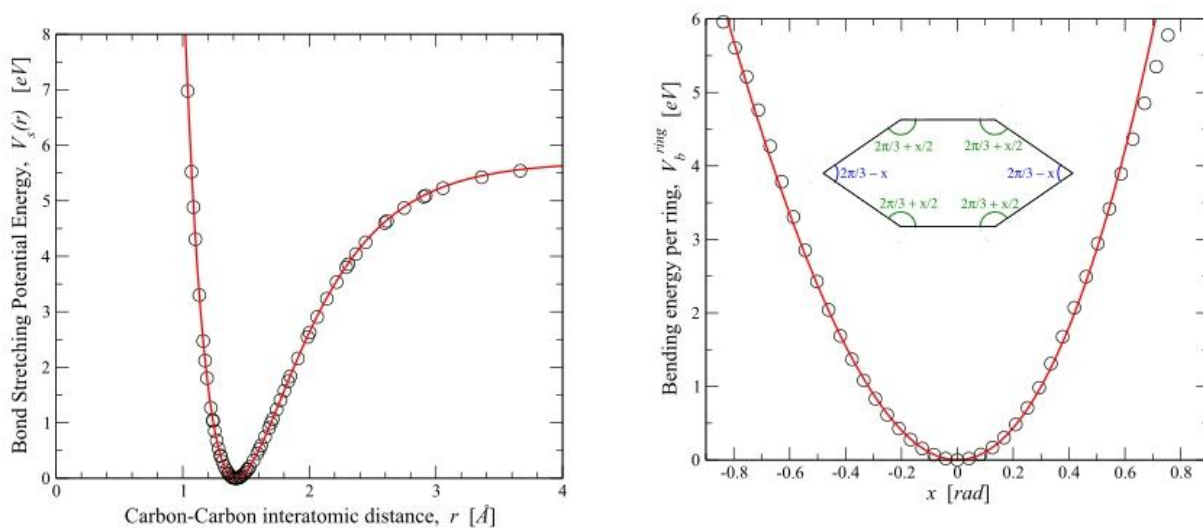
τροποποιηθεί χημικά ή με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου και με μεγάλη ευκινησία φορέων ($200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [30]. Η θερμική του αγωγιμότητα κυμαίνεται μεταξύ των $4.84\pm 0.44\times 10^3$ μέχρι $5.30\pm 0.48\times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, η οποία είναι διπλάσια από του διαμαντιού, και μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από το χαλκό. Το γραφένιο εμφανίζει αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής ($\alpha = -7\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, σε θερμοκρασία δωματίου) λόγω της χαλάρωσης που εμφανίζει ο ένας από τους τρεις ακουστικούς κλάδους φωνονίων κατά τον άξονα z με την ελάττωση της απόστασης C-C [31,32].

2.2.3 Μηχανικές ιδιότητες

Το μέτρο ελαστικότητας του έχει υπολογιστεί θεωρητικά από 0.5 μέχρι 4 TPa, ανάλογα με τη μέθοδο υπολογισμού [33-43]. Πειραματικά, μέσω της τεχνικής της διείσδυσης (nanoindentation) (σχήμα 14) έχει εκτιμηθεί 1 TPa μέτρο ελαστικότητας και 130 GPa τάση θραύσης [44]. Στην εργασία [45] περιγράφονται οι αλληλεπιδράσεις μεταβολών δεσμών και γωνιών στο γραφένιο, χρησιμοποιώντας εμπειρικά δυναμικά πεδία υπολογισμένα από πρώτες αρχές και που περιγράφονται αναλυτικά από μη γραμμικά δυναμικά. Στα σχήματα 15 και 16 φαίνονται η εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας της επιμήκυνσης του δεσμού δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα, η ενέργεια κάμψης της γωνίας διαδοχικών δεσμών ανά εξαγωνικό δακτύλιο σε σχέση με μια παράμετρο παραμόρφωσης, και διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης για μονοαξονικό εφελκυσμό προς δύο διαφορετικές κατευθύνσεις (armchair και zigzag), για μια σειρά δυνάμεων, όπως υπολογίστηκαν στην εργασία [45]. Τα αποτελέσματα εξήχθησαν με μεθόδους DFT και μοριακής δυναμικής (MD).

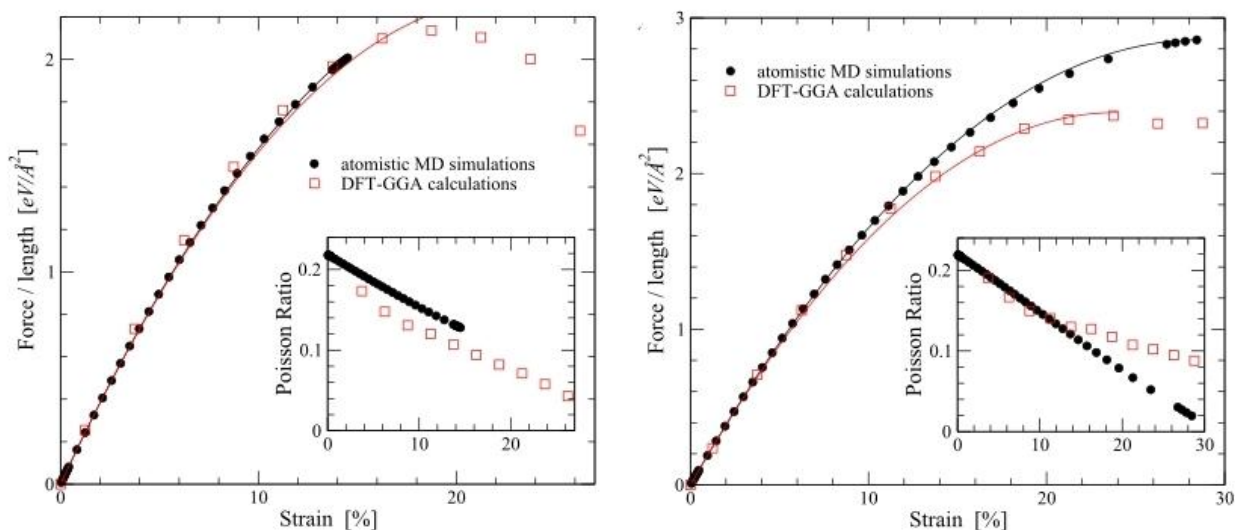


Σχήμα 14: Εικόνες μεμβρανών γραφενίου. (A) Εικόνα SEM ενός μεγάλου φολιδίου που καλύπτει μια επιφάνεια με κυκλικές οπές διαμέτρων 1 μm και 1.5 μm . Η περιοχή I δείχνει μια οπή μερικώς καλυμμένη από γραφένιο, η περιοχή II είναι πλήρως καλυμμένη και η περιοχή III είναι θραυσμένη από τη διείδυση. Η γραμμή που δείχνει την κλίμακα είναι 3 μm . (B) Εικόνα μη επαφρόμενου AFM μίας μεμβράνης γραφενίου διαμέτρου 1.5 μm . Η συνεχής μπλε γραμμή είναι το προφίλ ύψους κατα μήκος της διακεκομμένης γραμμής. Στην άκρη της μεμβράνης το ύψος είναι περίπου 2.5 nm. (C) Σχηματική αναπαράσταση της νανοδιείσδυσης σε γραφένιο. (D) AFM εικόνα θραυσμένης μεμβράνης γραφενίου [44].



Σχήμα 15: Αριστερά: Δυναμικό έκτασης δεσμού συναρτήσεως διατομικής απόστασης μεταξύ των ατόμων άνθρακα σε φύλλα γραφενίου. Οι κύκλοι παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των DFT υπολογισμών και η γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή σύμφωνα με το δυναμικό Morse. Δεξιά: Ενέργεια κάμψης ανά εξαγωνικό δακτύλιο συναρτήσεως του παράγοντα παραμόρφωσης x , για τη διαμόρφωση που φαίνεται στο σχήμα. Οι κύκλοι παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των DFT υπολογισμών και η γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή σύμφωνα με το

$$\text{δυναμικό } V_b(\theta) = \frac{k}{2} \left(\theta - \frac{2\pi}{3}\right)^2 - k' \frac{1}{3} \left(\theta - \frac{2\pi}{3}\right)^3 \quad [45].$$



Σχήμα 16: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για μονοαξονικό εφελκυσμό φύλλου γραφενίου. Αριστερά: Η εφελκυστική δύναμη εφαρμόζεται κατά τη zigzag πλευρά. Δεξιά: Η εφελκυστική δύναμη εφαρμόζεται στα armchair άκρα. Οι γεμάτοι κύκλοι δείχνουν τα αποτελέσματα που παρήχθησαν από την προσομοίωση MD, ενώ οι άδειοι κύκλοι αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των DFT υπολογισμών. Οι μικρές ενσωματωμένες γραφικές απεικονίζουν τη μεταβολή του λόγου Poisson συναρτήσεως της μονοαξονικής παραμόρφωσης [45].

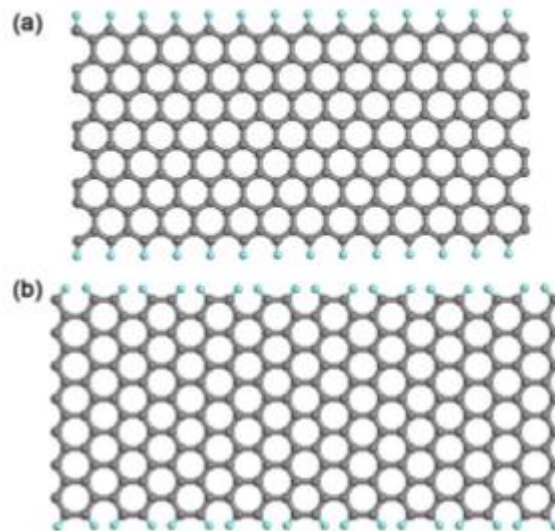
Στον **πίνακα 3** φαίνονται, συγκεντρωτικά, οι ως τώρα εκτιμήσεις του μέτρου ελαστικότητας και του λόγου Poisson για το γραφένιο.

Πίνακας 3. Πειραματικές και θεωρητικές εκτιμήσεις του μέτρου ελαστικότητας (E) και του λόγου Poisson (ν) [45]

Μέθοδος	E (TPa)	ν
Πειραματικές εκτιμήσεις	1.0+-0.1[44], 1[46]	...
(MD και DFT)	0.96[45]	0.22 (για μηδενική παραμόρφωση)
Μοριακή μηχανική	0.95[47]	0.28 (για 300 K και 1 atm)
MD	0.91[43], 1.01[41]	...
Δομική μηχανική	1.04[48]	...
Monte Carlo	1.04[40]	0.15 (στους 0 K)
Tight-binding	0.91[41], 1.2[49]	...
DFT	1.03[33], 1.05[38], 1.08[50], 1.09[51]	~0.19 (για μηδενική παραμόρφωση)

2.3 Νανοταινίες γραφενίου

Οι νανοταινίες γραφενίου (graphene nanoribbons) είναι γραφένιο στο οποίο η μία του διάσταση είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τη δεύτερη. Μπορούμε να τις φανταστούμε σαν ένα νανοσωλήνα που έχει κοπεί κατά μήκος του διαμήκη άξονά της. Αναλόγως, μπορούμε να ονομάσουμε τις νανοταινίες ως armchair (ANR) ή zigzag (ZNR), αναλόγως τη διαμόρφωση των άκρων της βασικής διάστασης (**σχήμα 17**) [52,53].

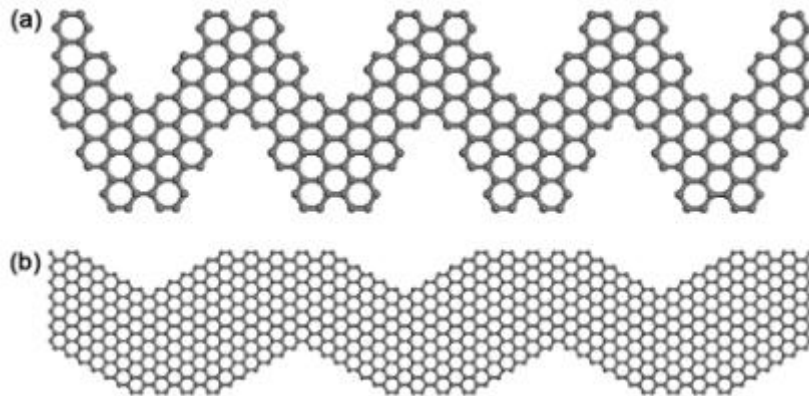


Σχήμα 17: a) 8-zigzag νανοταινία γραφενίου, b) 14-armchair νανοταινία γραφενίου. Στα άκρα έχουν προσδεθεί άτομα υδρογόνου, ώστε να ικανοποιούνται όλοι οι ατομικοί δεσμοί [54].

Σύμφωνα με τη μέθοδο ισχυρής δέσμησης, οι ANR μπορούν να επιδείξουν μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ανάλογα το πλάτος τους, ενώ οι ZNT είναι πάντα μεταλλικές, με υψηλή πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων στα άκρα. Λόγω αυτού, οι ZNR είναι πιο αποκρίσιμες σε κάποιο ηλεκτρικό ερέθισμα και έτσι δύναται η διακριτικοποίηση τους από τις ANR, μέσω οπτικών μεθόδων, στη μικρομετρική κλίμακα. Σύμφωνα, με πρώτες αρχές, και τα δύο είδη νανοταινιών εμφανίζουν άμεσο, μη μηδενικό χάσμα. Το χάσμα για τις ZNR προκύπτει από τον προσανατολισμό του σπιν στα άκρα, σε αντίθεση με την περίπτωση των ANR, όπου όμως το ενεργειακό χάσμα δείχνει ελαφρώς υψηλότερες τιμές.

Γενικά, το ενεργειακό χάσμα μειώνεται καθώς αυξάνεται το πάχος της ταινίας, έτσι δύναται η δημιουργία ημιαγωγού με συγκεκριμένο επιθυμητό χάσμα μέσω κατάλληλης διαμόρφωσης του πάχους μιας ANR. Ο Cai και οι συνεργάτες του, έχουν επεξεργασθεί σύνθεση bottom-up προκειμένου να δημιουργήσουν ποικιλία τοπολογιών και πλατών [55]. Ο Teronnes και οι συνεργάτες του κατάφεραν να δημιουργήσουν V-τύπου νανοταινίας γραφενίου μέσω επιφανειακά υποβοηθούμενης σύζευξης μοριακών πρόδρομων υλικών σε γραμμικές πολυφαινύλες ακολουθούμενη από κυκλοαπουδρογόνωση (σχήμα 18α) [54]. Η ομάδα του Costa-Girao έδειξαν, θεωρητικά, πως η μίξη armchair με zigzag νανοταινιών

στην ίδια νανοδομή (νανολυγίσματα-*nanowiggles*) παρουσιάζει ποικιλία σε ενεργειακά χάσματα και σε μαγνητικές ιδιότητες, ανάλογα με την αναλογία της κάθε διαμόρφωσης (σχήμα 18b) [56].



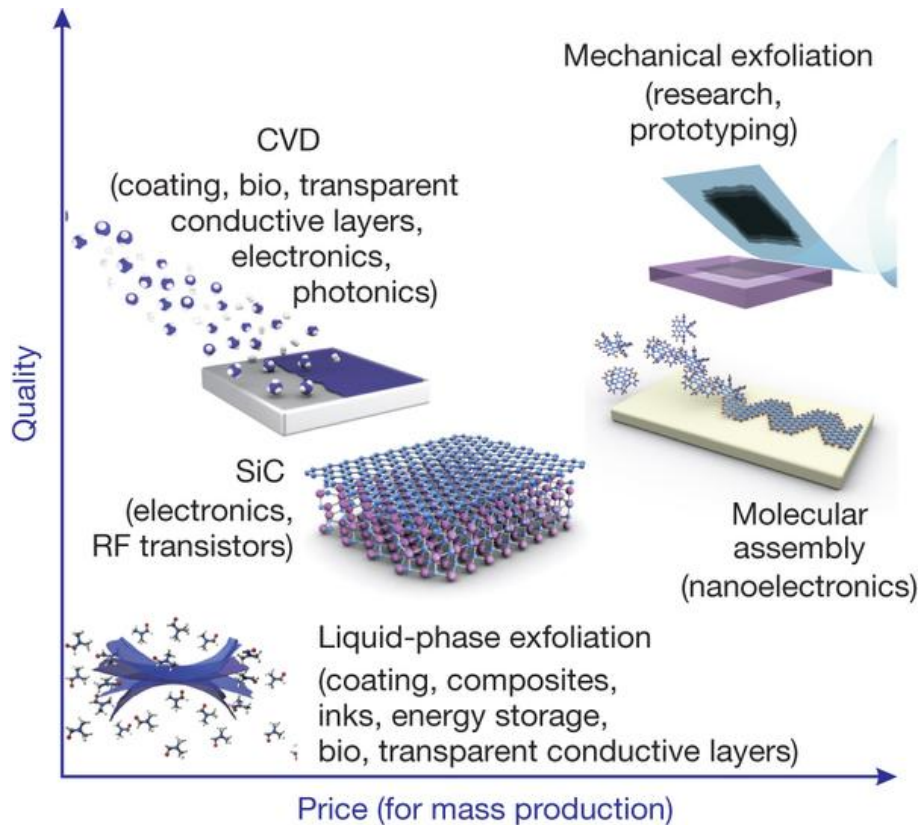
Σχήμα 18: a) Νανοταινία γραφενίου διαμόρφωσης τύπου-V, b) Νανοταινία γραφενίου με συνδυασμό *armchair* και *zigzag* διαμόρφωσης [54].

2.4 Παραγωγή γραφενίου

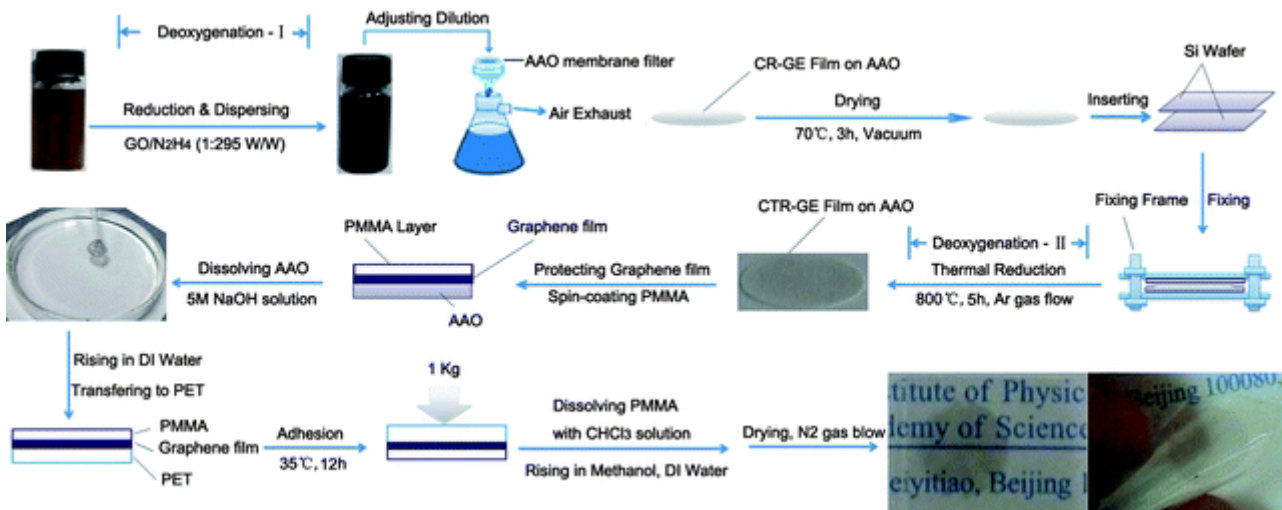
Στον ακόλουθο πίνακα και στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες τεχνικές παραγωγής γραφενίου με κάποια χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 4. Τεχνικές παραγωγής γραφενίου και χαρακτηριστικά.

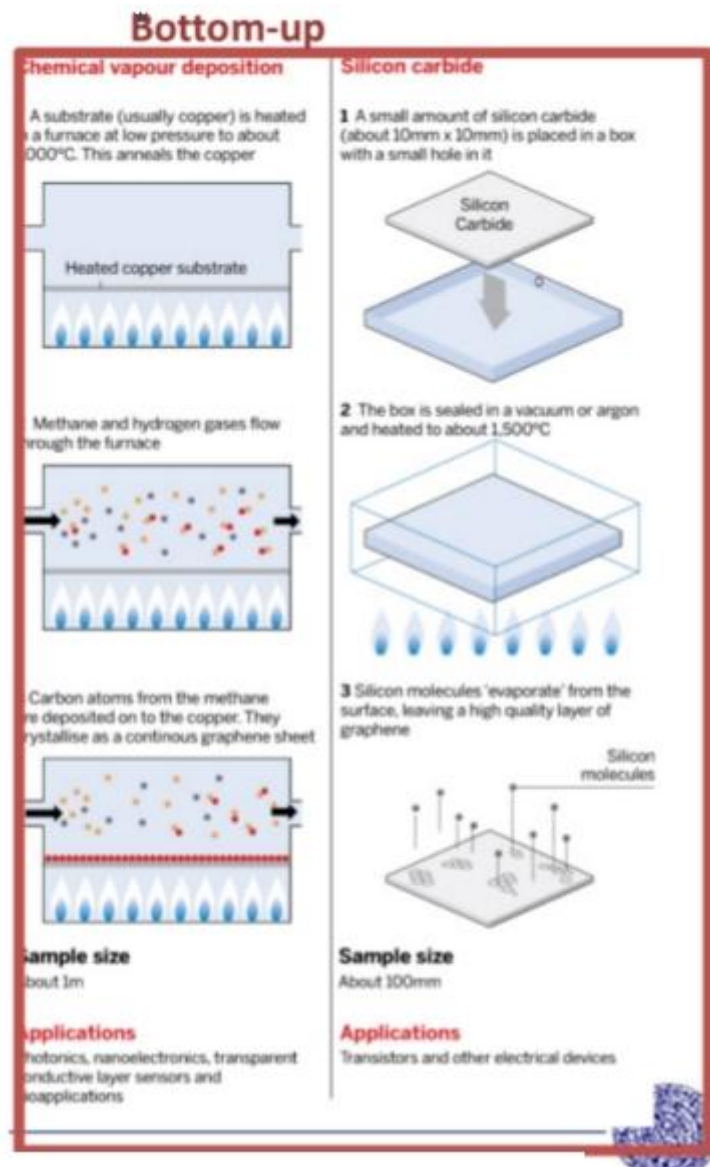
Τεχνικές	Κόστος Παραγωγής	Ποιότητα ηλεκτρονικών ιδιοτήτων	Αριθμός παραγόμενων στρωμάτων	Απαιτούμενη εισροή στο σύστημα	Φύση των παραγόμενων στρωμάτων	Μέγεθος στρωμάτων	Συμβατότητα με υπάρχουσες μεθόδους παραγωγής κυκλωμάτων	Πρόδρομη μορφή άνθρακα
Μηχανική αποφλοίωση [57]	Χαμηλό	Υψηλή	Μονά και πολλαπλά	Χαμηλή	Ενδογενή	10 nm	Μη συμβατό	Γραφίτης
Αιώρηση οξειδίου του γραφενίου σε υγρό ακολουθούμενη από χημική μείωση (σχήμα 20) [58]	Χαμηλό	Χαμηλή	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Χημικά τροποποιημένα	Μερικές εκατοντάδες nm	Μη συμβατό	Οξειδίο γραφίτη
Αποφλοίωση υγρής φάσης [59]	Χαμηλό	Υψηλή	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Ενδογενή	Δεκάδες nm έως πολύ μικρότερα θραύσματα	Μη συμβατό	Γραφίτης
Επιταξία με θερμική εκρόφηση ατόμων Si από επιφάνεια SiC (σχήμα 21) [60]	Υψηλό	Υψηλή	Μονά και πολλαπλά	Χαμηλή	Ενδογενή	>50 nm	Συμβατό	Καρβίδιο Πυριτίου
Επιταξία με χημική εναπόθεση ατμού (CVD) σε μέταλλα μετάβασης (σχήματα 22,23) [61]	Υψηλό	Υψηλή	Μονά και πολλαπλά	Χαμηλή	Ενδογενή	>100 μm (μπορούν να φτάνουν το μέγεθος του υποστρώματος)	Συμβατό	Υδαάνθρακας
Solvothermal synthesis [62] (σχήμα 24)	Χαμηλό	Δεν είναι διαθέσιμη	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Χημικά τροποποιημένα	Δεκάδες μm έως πολύ μικρότερα θραύσματα	Μη συμβατό	Αιθανόλη
Αποδόμηση νανοσωλήνων άνθρακα [63] (σχήμα 25)	Χαμηλό	Κατώτερη σε σχέση με τη μηχανική αποφλοίωση	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Χημικά τροποποιημένα	Νανοκορδέλες με μήκος 4 μm	Μη συμβατό	MWCNTs



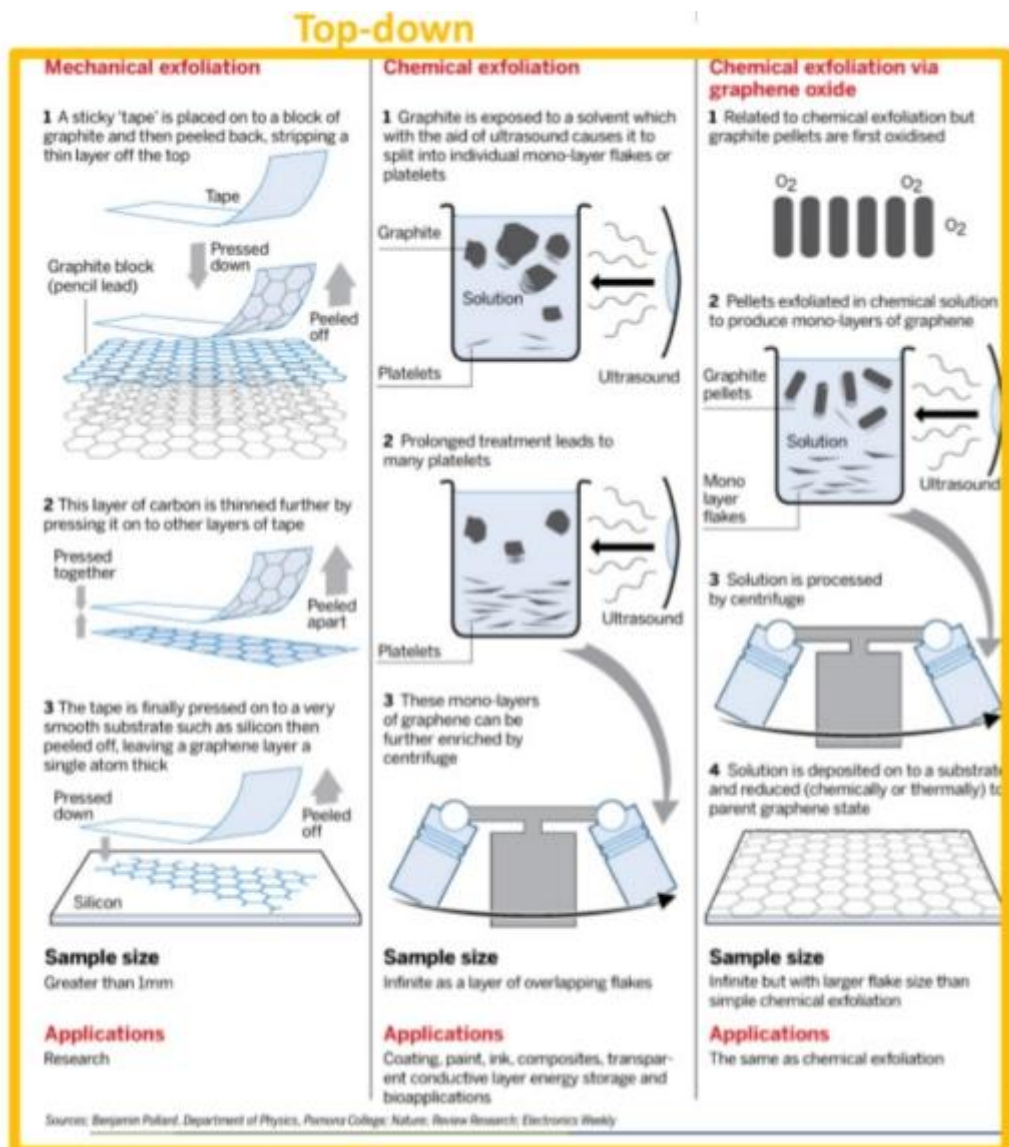
Σχήμα 19: Ποιότητα συναρτήσει ποιότητας για κάποιες τεχνικές παραγωγής γραφενίου και πιθανές εφαρμογές [64].



Σχήμα 20: Μέθοδος παραγωγής γραφενίου όπου γίνεται αιώρηση και χημική μείωση. Μετά από την ξήρανση μεταφέρεται σε πυριτικό υπόστρωμα. Εν συνεχεία, αποξειδώνεται θερμικά. Έπειτα ακολουθεί η συνηθισμένη τακτική spin-coating με PMMA, χημική διάλυση του αρχικού υποστρώματος AAO (ανοδιομένο οξείδιο του αλουμινίου), καταβύθιση σε απιονισμένο νερό και μεταφορά σε PET με "ψάρεμα" όταν θα έχει διαλυθεί και το PMMA. Εν τέλει ξηραίνεται με αδρανές αέριο αζώτου. [65]



Σχήμα 21: Τεχνικές bottom-up (από κάτω προς τα πάνω) παραγωγής γραφενίου [66].



Σχήμα 22: Τεχνικές top-down (από πάνω προς τα κάτω) παραγωγής γραφενίου [66].

Στα **σχήματα 21** και **22** περιγράφονται τρεις τεχνικές παραγωγής γραφενίου από πάνω προς τα κάτω (top-down), και δύο τεχνικές από κατω προς τα πάνω (bottom-up). Στο σχήμα 22 από αριστερά προς τα δεξιά συναντάται πρώτα η τεχνική της μηχανικής αποφλοίωσης (mechanical exfoliation), όπου μια κολλητική ταινία αφαιρεί γραφικά στρώματα από γραφίτη, με συχνές επαναλήψεις. Στη συνέχεια, η ταινία πιέζεται σε ένα μαλακό υπόστρωμα όπως αυτό του πυριτίου, έτσι ώστε να μείνει μόνο ένα φύλλο γραφενίου. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης της δύναμης Van der Waals μεταξύ των γραφενικών φύλλων στο γραφίτη είναι περίπου 2 eV/nm^2 , δηλαδή απαιτείται δύναμη περίπου ίση με $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ για την αποφλοίωση, εξαιρετικά μικρή, εξού και η επιτυχία της

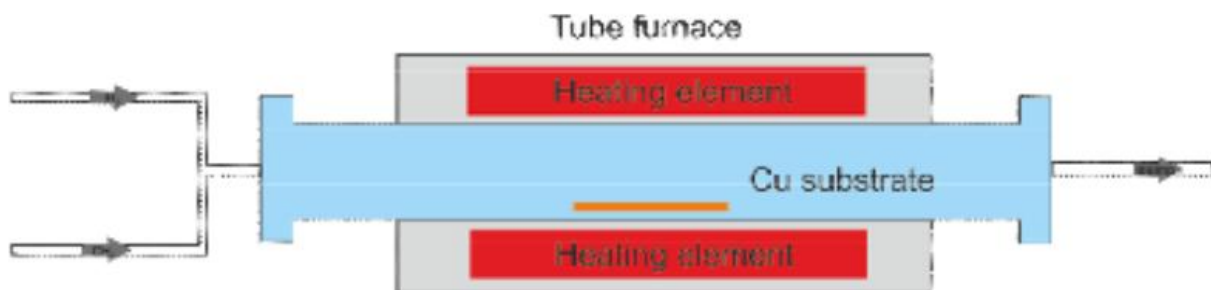
μεθόδου.

Στη χημική αποφλοίωση (chemical exfoliation) τοποθετείται γραφίτης σε ένα διάλυμα και υποβάλλεται σε λουτρό υπερήχων. Εν συνεχεία, το διάλυμα φυγοκεντράται και αποκτούνται πολλά φολίδια (flakes) γραφενίου.

Στην περίπτωση της μηχανικής αποφλοίωσης γραφενίου μέσω οξειδίου του γραφενίου (mechanical exfoliation via graphene oxide), η διαδικασία είναι ίδια με αυτή της απλής χημικής αποφλοίωσης, όμως τα γραφιτικά πλακίδια που είναι στο διάλυμα υπερήχων είναι οξειδωμένα. Μετά τη φυγοκέντριση εναποτίθεται το γραφενικό στρώμα σε υπόστρωμα και μειώνεται θερμικά ή χημικά ώστε να μείνει καθαρό γραφένιο.

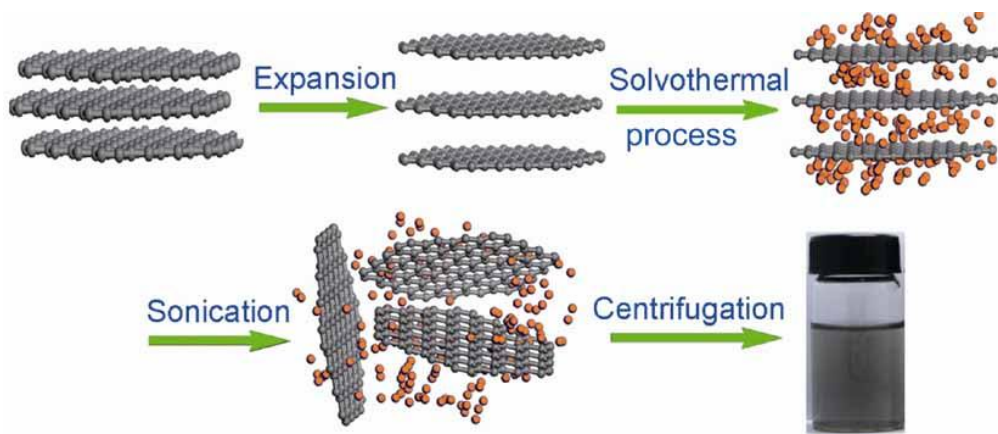
Περιγράφησαν οι top-down τεχνικές, δηλαδή τεχνικές κατά τις οποίες γραφίτης παράγει γραφένιο.

Στην πρώτη bottom-up τεχνική του σχήματος 21, περιγράφεται η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), όπως φαίνεται και στο **σχήμα 23**, όπου ένα χάλκινο (συνήθως) υπόστρωμα θερμαίνεται σε φούρνο 1000°C και εισάγεται αέριο πλούσιο σε άνθρακα (συνήθως μεθάνιο). Το υδρογόνο καίγεται σε αυτήν τη θερμοκρασία, και έτσι μένει ο άνθρακας που εναποτίθεται στο υπόστρωμα και αφήνεται έτσι για κάποια χρονική διάρκεια μέχρι που σχηματίζεται ένα συνεχές γραφενικό φύλλο.

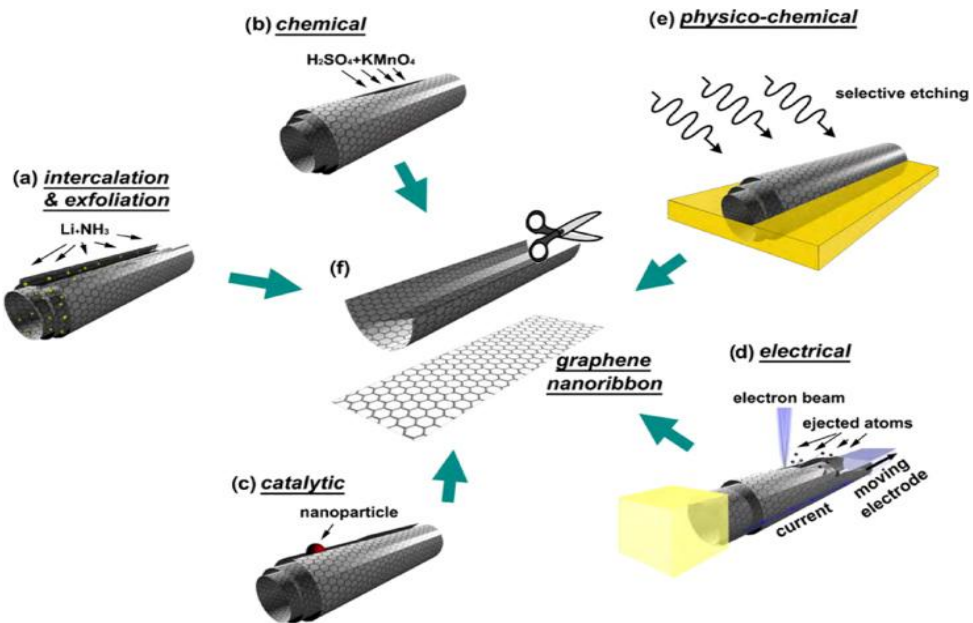


Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση χημικής εναπόθεσης ατμών για την παραγωγή γραφενίου [67].

Άλλη μία τεχνική bottom-up είναι αυτή του καρβιδίου του πυριτίου (silicon carbide), κατά την οποία μια μικρή επιφάνεια (περίπου 10 x 10 mm²) εισάγεται σε ένα κουτί με μια οπή. Αυτό το κουτί με το πυριτικό καρβίδιο τοποθετείται σε κενό ή περιβάλλον αργού και θερμαίνεται στους 1500°C. Τα άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την οπή του κουτιού και έτσι απομένει καθαρό γραφένιο υψηλής ποιότητας.

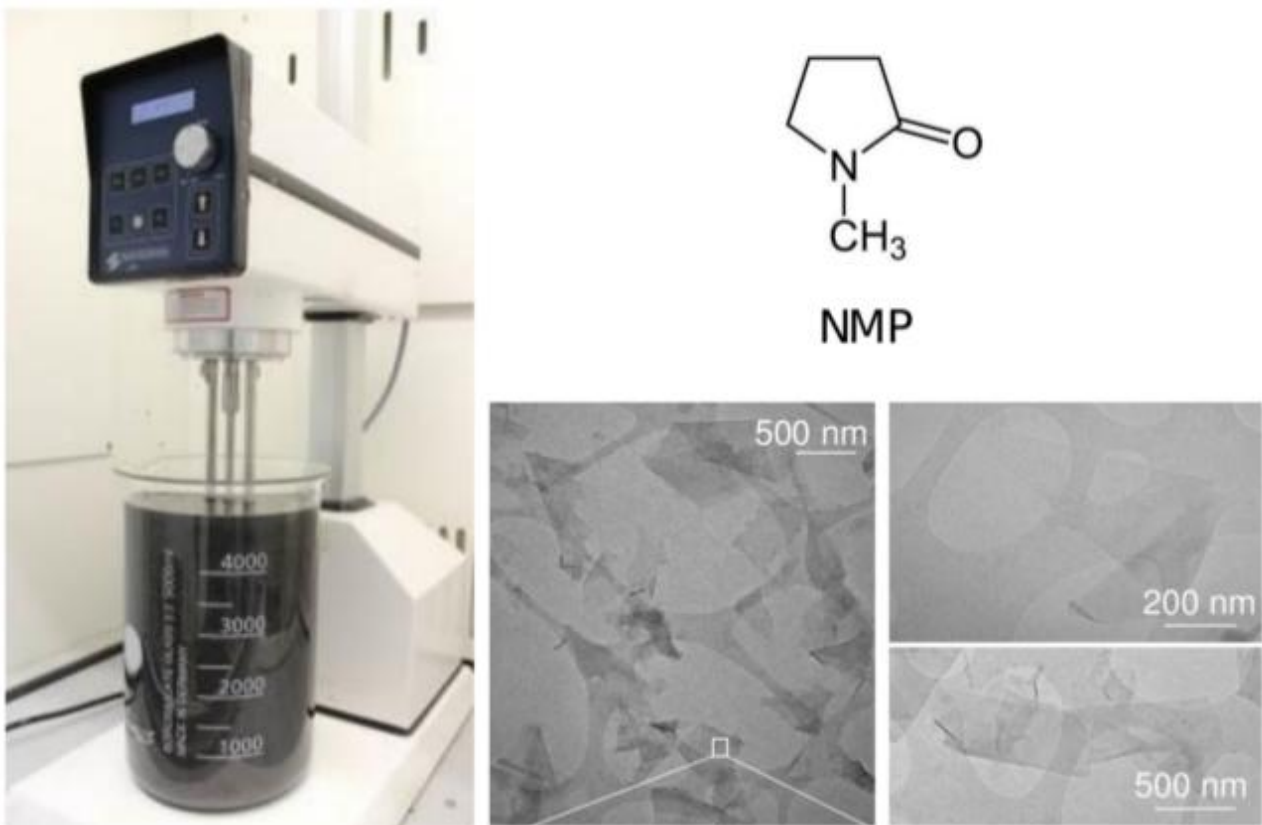


Σχήμα 24: Solvothermal synthesis [68].



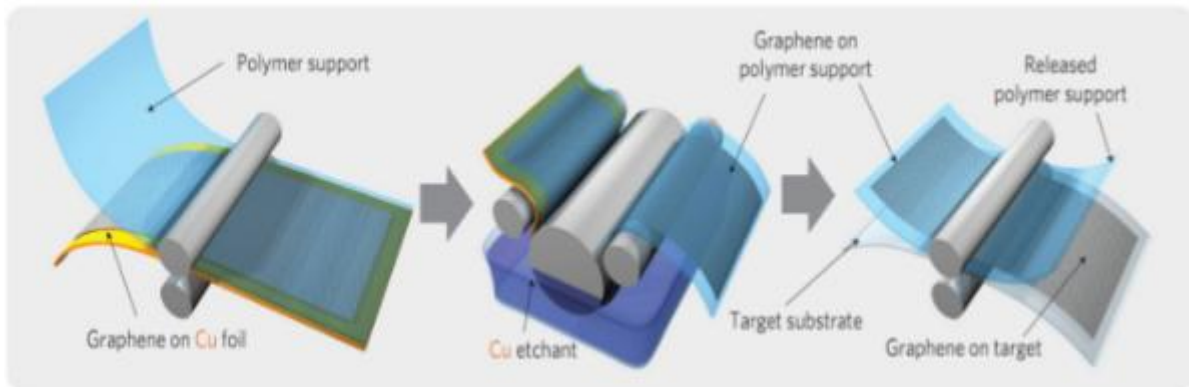
Σχήμα 25: Διάφοροι τρόποι παραγωγής γραφενικής νανοταινίας από νανοσωλήνα άνθρακα [54].

Μία νέα μέθοδος, χαμηλού κόστους, παρουσιάστηκε από τον Coleman και τους συνεργάτες τους, πρόσφατα, όπου ουσιαστικά χρησιμοποιούν ένα μπλέντερ, γραφίτη και κατάλληλους διαλύτες (πχ. NMP) και διασπορείς και παράγεται διάλυμα όπου υπάρχουν πολλαπλές στρώσεις γραφενίου [69]. Η διάμετρος του ρότορα, η ταχύτητα περιστροφής του, ο όγκος του δοχείου και ο χρόνος μίξης είναι παράγοντες που καθορίζουν το μέγεθος του φολιδίου (flake) και τη συγκέντρωση του διαλύματος. Στο **σχήμα 26** φαίνονται εικόνες SEM από γραφένιο παραγωγής με αυτήν τη μέθοδο καθώς και ένα βιομηχανικό μπλέντερ με γραφένιο σε NMP.



Σχήμα 26: Μπλέντερ ανάμιξης γραφίτη με NMP παράγει γραφένιο που φαίνονται στις εικόνες SEM [69].

Ένας συνήθης τρόπος μεταφοράς του γραφενίου στο επιθυμητό υπόστρωμα φαίνεται στο **σχήμα 27**. Πολυμερική ταινία επικολλάται στο χάλκινο υπόστρωμα πάνω στο οποίο έχει παραχθεί το γραφένιο. Γίνεται χημική χάραξη στο χαλκό και το γραφένιο εναποτίθεται στο νέο υπόστρωμα υπό πίεση.



Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση ενός κοινού τρόπου μεταφοράς του γραφενίου [70].

2.5 Εφαρμογές

Το γραφένιο αναμένεται να έχει ποικίλες εφαρμογές αξιοποιώντας τις άριστες μηχανικές ιδιότητες του, τις ηλεκτρονικές και ιδιαίτερα αξιοποιώντας τη διασύνδεση μεταξύ αυτών των ιδιοτήτων. Κατάλληλη παραμόρφωση, προκαλεί διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες.

Οι μηχανικές του ιδιότητες το καθιστούν άριστο υλικό ενίσχυσης κατασκευών. Η εταιρία παρασκευής ρακετών Head ήδη κατασκευάζει ρακέτες (σχήμα 28a) ενισχυμένες με γραφένιο με σκοπό τη διατήρηση των επιδόσεων με αντίστοιχη μείωση του βάρους. Επίσης, μπορούμε να φανταστούμε το γραφένιο ως ενισχυτικό μέσο σε προηγμένες δομικές κατασκευές όπως πιθανά στους φορητούς γερανούς από Kevlar που χρησιμοποιούνται στο CERN, καθώς και σε εφαρμογές αεροναυπηγικής.

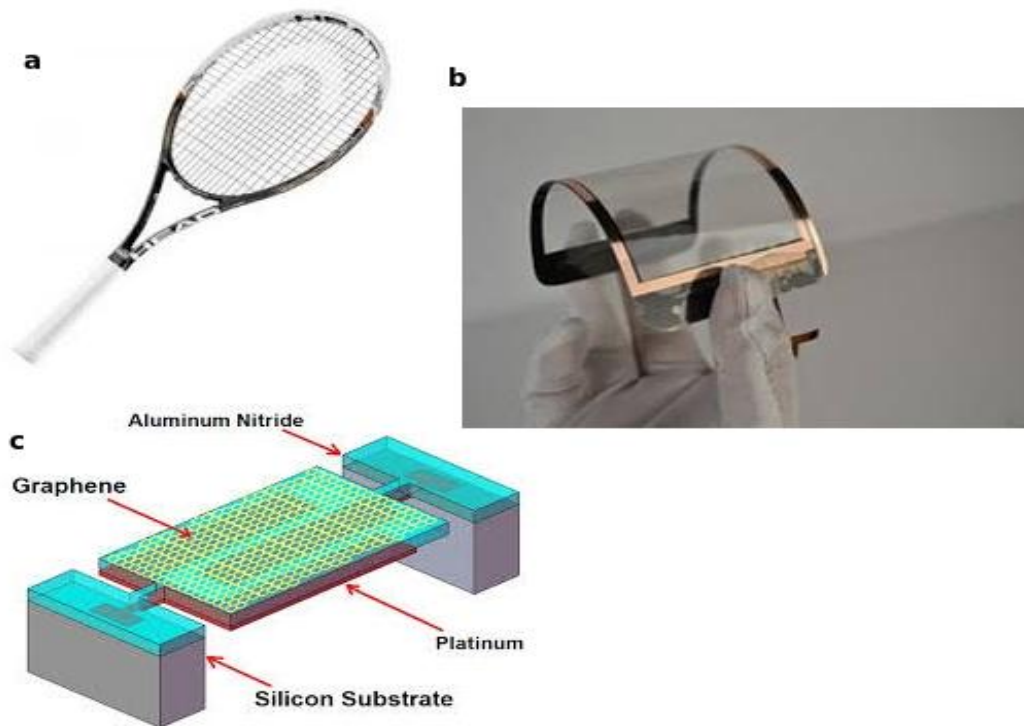
Είναι εύκαμπτο (σχήμα 28b) και αγώγιμο, γι' αυτό και ελπίζεται να χρησιμοποιηθεί ως οθόνη αφής, να κατασκευασθούν κινητά-ρολόια, οθόνες παρ-μπρίζ-υπολογιστές σε αεροσκάφη κ.α. Επιπλέον, λόγω των οπτικών του ιδιοτήτων αναμένεται η χρήση του σε οπτικά μέσα με σκοπό τη βελτιστοποίηση της φασματικής απόκρισης και απορρόφησής τους, καθώς αναμένεται και η αξιοποίηση του ως επικάλυψη στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία και να αντικαταστήσει τις πολυδάπανες επικαλύψεις ITO (indium tin oxide). Επίσης, λόγω της αρωματικής υφής της δομής του γραφενίου, επιτρέπεται η αλληλεπίδραση π-π

δεσμών, και ως εκ τούτου η συμβατότητα του με αγώγιμα συζυγή οργανικά πολυμερή. Επίσης, μπορούν να δημιουργηθούν p-n ενώσεις χρησιμοποιώντας υβρίδια οξειδίου του γραφενίου. Λόγω της υψηλής θερμικής του αγωγιμότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαγωγέας θερμότητας (heatpipe) σε νανοκυκλώματα (**σχήμα 28c**). Λόγω του κβαντικού φαινομένου Hall, αναμένεται χρήση του σε εφαρμογές spintronics και κβαντικών υπολογιστών.

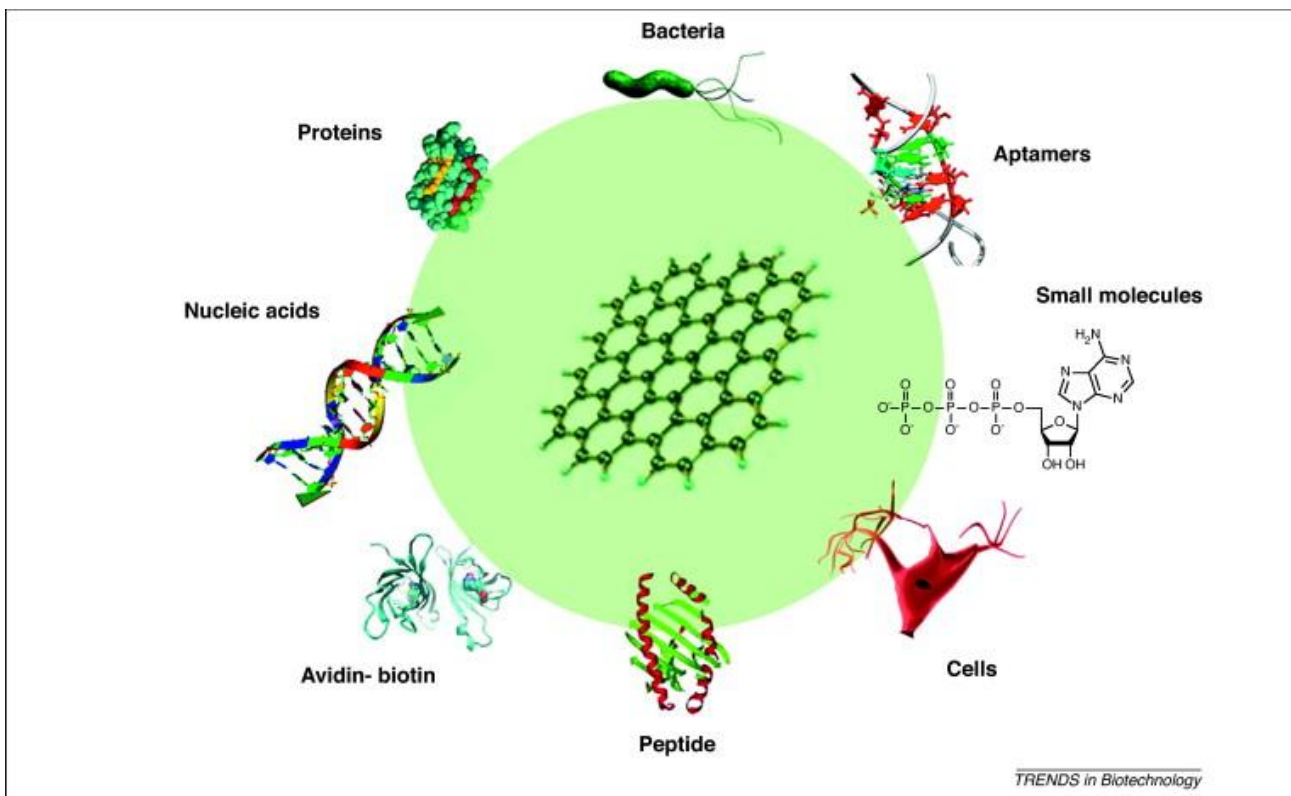
Επιπροσθέτως, χρησιμοποιώντας το ως ικρίωμα και αξιοποιώντας τη χημική συμβατότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ιδιότητα της αυτό-οργάνωσης (self-assembly) κάποιων πολυμερών ώστε να δημιουργηθούν νέοι μαλακοί νανοκρύσταλλοι. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας και μοριακό, καθώς και βιομοριακό, "κόσκινο" (**σχήμα 29**) με την αφαίρεση συγκεκριμένου αριθμού ανθράκων και έχει προταθεί η δυνατότητα αποκωδικοποίησης τμημάτων DNA, τα οποία θα μπορούν να περνούν μέσα από μια σχηματισμένη οπή και να δίνεται κάποιο ορισμένο ηλεκτρικό σήμα ανάλογα της αζωτούχα βάσης.

Η δυνατότητα του ως αποθηκευτικό μέσο υδρογόνου για κελιά καυσίμου είναι άλλη μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή, καθώς επίσης συζητάται η δυνατότητα χρήσης του σε μπαταρίες.

Πρόσφατα η Tata Steel, προς έκπληξη των ερευνητών της, ανακάλυψε πως επικαλύπτοντας ασάλι με γραφένιο, σταθεροποιείται ο μηχανισμός της διάβρωσης, και ως εκ τούτου προστατεύονται οι ατσαλένιες κατασκευές, αν και οι σχετικοί νόμοι της διάβρωσης δεν πρόβλεπαν τη "συνεργασία" αυτών των υλικών". Η ομάδα του Jang, ανακάλυψε το 2006 ότι το γραφένιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ηλεκτροδίων για υπέρ-πυκνωτές και ο κατάλογος των εφαρμογών συνεχίζει.



Σχήμα 28: Πιθανές εφαρμογές του γραφενίου.



Σχήμα 29: Το γραφένιο ως βιομοριακό "κόσκινο".

3 Ατέλειες

Η ταξινόμηση των κρυσταλλικών ατελειών βασίζεται συχνά στη γεωμετρία ή το πλήθος διαστάσεων της ατέλειας. Βασικές κατηγορίες ατελειών είναι οι σημειακές ατέλειες (αυτές που σχετίζονται με μία ή δύο ατομικές θέσεις), οι γραμμικές (ή ατέλειες μίας διάστασης), καθώς και οι διεπιφανειακές ατέλειες (ή ατέλειες διαχωριστικών ορίων), οι οποίες είναι δυο διαστάσεων. Η ύπαρξη ατελειών μπορεί να συμβάλλει θετικά ή αρνητικά στις ιδιότητες ενός υλικού.

3.1 Είδη ατελειών

Η πιο κοινή και απλή ατέλεια είναι η σημειακή ατέλεια και πιο συγκεκριμένα, η κενή θέση, όπου υπάρχει κάποιο πλεγματικό κενό. Όλα τα κρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν κενές θέσεις, για την ακρίβεια είναι αδύνατο να κατασκευασθεί υλικό ελεύθερο από τέτοιου είδους ατέλεια. Αυτό εξηγείται και θερμοδυναμικά, αφού η ύπαρξη κενών αυξάνει την εντροπία του συστήματος. Η θερμοκρασία, ως εκ τούτου παίζει ρόλο, δηλαδή αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται εκθετικά το ποσοστό ατελειών. Για παράδειγμα, με θεωρητικούς θερμοδυναμικούς τύπους, τα περισσότερα μέταλλα, για θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας τήξης το ποσοστό ατελειών είναι της τάξης του 1/10.000.

Ένας άλλος τύπος σημειακής ατέλειας είναι η ατέλεια αυτοπαρεμβολής. Σε αυτήν την περίπτωση, σε μια διαπλεγματική θέση, που θα έπρεπε να είναι κενή, υπάρχει ένα άτομο. Το άτομο είναι αρκετά μεγάλο για το συγκεκριμένο χώρο, και έτσι παραμορφώνεται το περιβάλλον. Συνεπώς, ο σχηματισμός μιας τέτοιας ατέλειας δεν είναι πολύ πιθανός και υφίσταται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, δηλαδή παρουσιάζει εμφανώς μικρότερα ποσοστά σε σχέση με αυτά των ατελειών πλεγματικών κενών.

Στα υλικά, επίσης, μπορεί να γίνει λόγος για διαταραχές. Ως διαταραχή εννοείται μία γραμμική ή μονοδιάστατη ατέλεια γύρω από την οποία μερικά άτομα είναι κακοευθυγραμμισμένα. Επί παραδείγματι μπορεί να υπάρχει μια διαταραχή ακμής ή γραμμής, δηλαδή ένα ατομικό ημιεπίπεδο να παρεμβάλλεται στο πλέγμα. Σε αυτήν την

περίπτωση, στην περιοχή γύρω από τη γραμμή διαταραχής υπάρχει μια εντοπισμένη παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. Τα άτομα πάνω στη γραμμή συμπιέζονται μεταξύ τους, ενώ αυτά που είναι από κάτω απομακρύνονται το ένα από το άλλο. Ως εκ τούτου, παρατηρείται μια καμπύλωση των κάθετων επιπέδων καθώς αυτά κυρτώνουν γύρω από το πρόσθετο ημιεπίπεδο. Το μέγεθος της διαταραχής είναι αντιστρόφως ανάλογο από την απόσταση. Εκτός της γραμμικής διαταραχής, υπάρχει και η ελικοειδής η οποία θα μπορούσε να ειπωθεί πως είναι αποτέλεσμα διατμητικών τάσεων και όπου τα άτομα μιας κρυσταλλικής περιοχής μετατοπίζονται κατά μία πλεγματική θέση προς τα δεξιά ή αριστερά. Η ατομική παραμόρφωση και σε αυτό το είδος διαταραχής είναι γραμμική. Βέβαια, οι περισσότερες διαταραχές είναι συνιστώσες και των δύο τύπων και ονομάζονται μικτές διαταραχές.

Άλλοι τύποι ατελειών είναι αυτοί που υπάγονται στην κατηγορία των διεπιφανειακών ατελειών (ή δύο διαστάσεων ή επίπεδων ατελειών) και πρόκειται για ατέλειες που αφορούν τα όρια των περιοχών με διαφορετική κρυσταλλική δομή ή/και προσανατολισμό.

Η εξωτερική επιφάνεια είναι το πιο προφανές όριο. Τα επιφανειακά άτομα δε συνδέονται με το μέγιστο αριθμό γειτονικών ατόμων (αφού λείπει ένα επίπεδο) και έτσι είναι υψηλότερα ενεργειακά σε σχέση με τα εσωτερικά άτομα. Οι δεσμοί που είναι ελεύθεροι αναπτύσσουν μια επιφανειακή ενεργειακή την οποία προσπαθούν να χαμηλώσουν, μικραίνοντας το συνολικό τους εμβαδό. Στα στερεά βέβαια αυτό είναι ανέφικτο, αλλά αυτός είναι ο λόγος που οι σταγόνες του νερού είναι σφαιρικές.

Εντός του υλικού, στα διαχωριστικά όρια των κόκκων, υπάρχει μια ατομική δυσαρμονία καθώς γίνεται η μετάβαση από τη μία περιοχή στην άλλη. Επίσης, μπορεί να υπάρχουν διαφορετικοί βαθμοί κρυσταλλογραφικής δυσευθυγράμμισης μεταξύ δύο γειτονικών διαχωριστικών κόκκων. Κατά μήκος των διαχωριστικών ορίων, τα άτομα συνδέονται λιγότερο ομαλό (πχ μακρύτερες γωνίες δεσμού), γι' αυτόν το λόγο. εμφανίζεται μια διεπιφανειακή ενέργεια ανάλογη με το βαθμό απόκλισης των κρυσταλλικών διευθύνσεων. Συνέπεια αυτής της ενέργειας είναι αυξημένη χημικής ενεργότητα των ορίων σε σχέση με τους κόκκους. Επίσης, στα όρια των κόκκων παρεμβάλλονται επιλεκτικά τα άτομα των προσμίξεων προκειμένου το χαμήλωμα της ενέργειας. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι συνήθως τα χονδρόκοκκα υλικά εμφανίζουν καλύτερες ιδιότητες από τα λεπτόκοκκα και επίσης ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κόκκοι μεγεθύνονται προκειμένου να μειώσουν τη συνολική ενέργεια της διαχωριστικής επιφάνειας. Βέβαια,

παρόλη τη διαταραγμένη διαμόρφωση που περιγράφηκε, τα πολυκρυσταλλικά υλικά παραμένουν ισχυρά, καθώς δυνάμεις συνοχής εντός και κατά μήκος των διαχωριστικών ορίων είναι παρούσες. Εξάλλου, η πυκνότητα ενός πολυκρυσταλλικού δοκιμίου είναι φαινομενικά ταυτόσημη με αυτήν ενός μονοκρυσταλλικού (ίδιου υλικού).

Άλλο ένα είδος ατέλειας διαχωριστικών ορίων είναι οι διδυμίες. Πρόκειται για ατέλειες όπου υπάρχει μια κατοπτρική συμμετρία, δηλαδή άτομα της μιας πλευράς των ορίων εντοπίζονται σε κατοπτρικές θέσεις των ατόμων της άλλης πλευράς. Η περιοχή του υλικού μεταξύ των ορίων ονομάζεται δίδυμη. Οι διδυμίες προκύπτουν από ατομικές μετατοπίσεις λόγω μηχανικών τάσεων, καθώς και λόγω θερμικών κατεργασιών ανόπτησης. Η ύπαρξη διδυμιών επηρεάζει τη μηχανική παραμόρφωση του υλικού. Μπορεί να θέσει νέα συστήματα ολίσθησης σε προσανατολισμούς που να ευνοούν την διαδικασία της ολίσθησης, και ως εκ τούτου την παραμόρφωση του σώματος.

Σε υλικά με τουλάχιστον δύο είδη ανιόντων-κατιόντων, όπως τα κεραμικά μπορούν να εμφανισθούν ατέλειες Frenkel, δηλαδή μία κενή θέση κατιόντος και ένα ζεύγος παρεμβολής κατιόντων, προκειμένου την ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού. Σε ίδιου τύπου υλικά, επίσης, μπορεί να υπάρχει μια έλλειψη κατιόντος και μία ανιόντος. Αυτού του είδους η ατέλεια είναι γνωστή σαν ατέλεια Schottky.

Τέλος, σαν ατέλεια μπορεί να εκληφθεί η πολύ γρήγορη δόνηση των ατόμων γύρω από τις πλεγματικές τους θέσεις. Για δεδομένη χρονική στιγμή, τα άτομα δε δονούνται με την ίδια φάση, το ίδιο πλάτος ταλάντωσης, την ίδια συχνότητα και την ίδια ενέργεια [71].

3.2 Ατέλειες στο γραφένιο

Το γραφένιο, γενικά, μπορεί να είναι ένα τέλειο υλικό. Η κύρια ατέλεια παραγωγής είναι στα άκρα, κυρίως όταν παράγεται με μηχανική αποφλοίωση, όπου παρατηρείται το φαινόμενο της γωνιακής λέπτυνσης (tearing), όμοια με το ξεφλούδισμα μιας τομάτας ή του ξετυλίγματος μιας κολλητικής ταινίας (σχήμα 30). Το μέγεθος της γωνίας αφορά την προσκολλησιμότητα του υλικού (adhesion) και σχετίζεται άμεσα με το πάχος του υλικού (τα στρώματα σε περίπτωση μονατομικού δισδιάστατου υλικού), το είδος του υποστρώματος, και τη δύναμη προσκόλλησης [66]. Παρόλ' αυτά μπορεί να υπάρξουν γραφένια με ατομικά κενά (atomic vacancies). Οι ατέλειες μπορεί να είναι συγκεντρωμένες (stacking faults), να

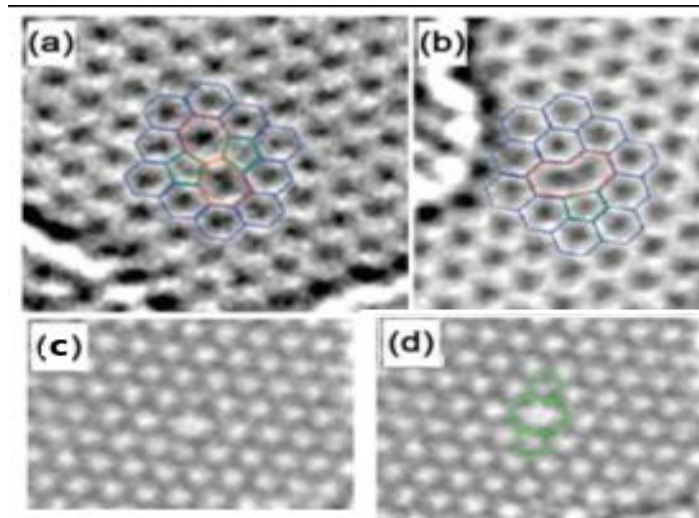
δημιουργούν ζευγάρια επταγώνων-πενταγώνων (7-5), να είναι τύπου Thrower-Stone-Wales ατέλειες (5-7-7-5) κα. Προσομοιώσεις μοριακής μηχανικής έχουν δείξει πως η ιοντική ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μονά και διπλά ατομικά κενά, καθώς και Thrower-Stone-Wales ατέλειες (σχήμα 31) [72].

Για συγκεκριμένο πλήθος ατελειών, το γραφένιο μπορεί να επιδείξει υψηλή χημική δραστηριότητα, και έτσι να ντοπαρισθεί και/ή να χρησιμεύσει σαν αισθητήρας. Η πιο ενεργειακά ευνοούμενη μορφή ατελούς γραφενίου είναι η περίπτωση των δυατελειών (5-8-5).



Σχήμα 30: Η γωνιακή λέπτυνση που παρουσιάζει και το γραφένιο κατά τη μηχανική αποφλοίωση.

Ένα είδος TEM υψηλής διακριτικής ανάλυσης, το HRTEM, είναι ένα πολύτιμο μέσο για τη δημιουργία, απεικόνιση και μελέτη ατελειών στις ανθρακικές δομές [73-75]. Πλέον, δύναται η επιτάχυνση των ηλεκτρονίων σε τέτοιες ενέργειες, ώστε να αποφεύγεται η καταστροφή του ανθρακικού υλικού. Η ομάδα του Iijima έδειξαν, πειραματικά, την ύπαρξη κενών (vacancies) και ζευγαριών επταγώνων-πενταγώνων στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος. Οι Banhart και Krasheninnikov μελέτησαν, θεωρητικά και πειραματικά, την αλληλεπίδραση του άνθρακα με την ηλεκτρονιακή δέσμη του TEM και ως εκ τούτου την αλλαγή της μορφολογίας του υλικού μέσω δημιουργίας, μεταφοράς και ανακατασκευής των ατελειών [76]. Με τη σύγχρονη τεχνολογία, γίνεται εφικτή η απεικόνιση και πιθανά η ελεγχόμενη δημιουργία μονο-, δυ- και τρι-ατελειών, επταγώνων-πενταγώνων (7-5 ζευγάρια), Thrower-Stone-Wales ατέλειες (5-7-7-5). Η ενέργεια που απαιτείται για την αποκόλληση ενός ατόμου από το πλέγμα γραφενίου κυμαίνεται μεταξύ 15 με 20 eV [77]. Τα ηλεκτρόνια του TEM μπορούν να αποκτήσουν ενέργειες μέχρι και 300 keV [76, 77].



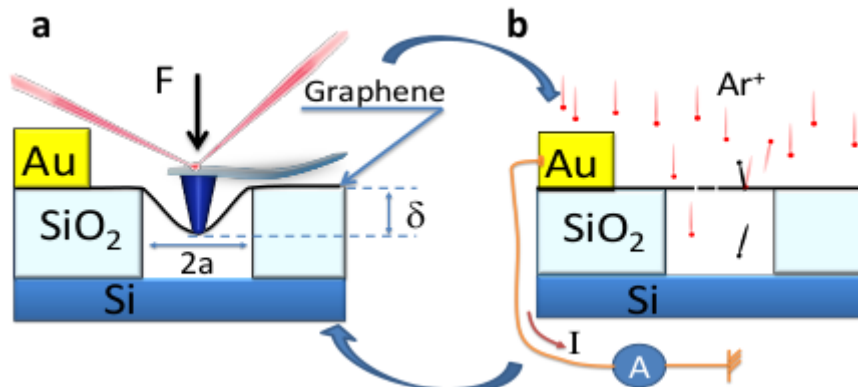
Σχήμα 31: Εικόνες TEM ατελειών σε γραφένιο. a) Thrown-Stone-Wales ατέλειες [78], b) μονό-ατέλεια, c) δυατέλειες d) η εικόνα c με ζωγραφισμένες τις ατέλειες για καλύτερη διακριτοποίηση [79].

Παρόλο που λόγος για μαγνητικές ιδιότητες γίνεται μόνο για υλικά με 3d ή 4f τροχιακά, έχει αναφερθεί πως γραφίτικα συστήματα με ατέλειες που προκλήθηκαν από ακτινοβολία πρωτονίων παρουσιάζουν μαγνητισμό [80]. DFT μελέτες επιβεβαιώνουν πως ο μαγνητισμός είναι πιθανός για διεγερμένο γραφίτη [81]. Στις εργασίες [82] και [83] εικάζουν πως οι ατέλειες είναι υπεύθυνες για τη μαγνητική συμπεριφορά των γραφίτικών συστημάτων. Πρόσφατα, αποδείχθηκε και πειραματικά ότι τα ατομικά κενά στο γραφένιο δημιουργούν μαγνητική ροπή που αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας μέσω του φαινομένου Kondo, και συνεπώς παρουσιάζεται μαγνήτιση στο γραφένιο [84].

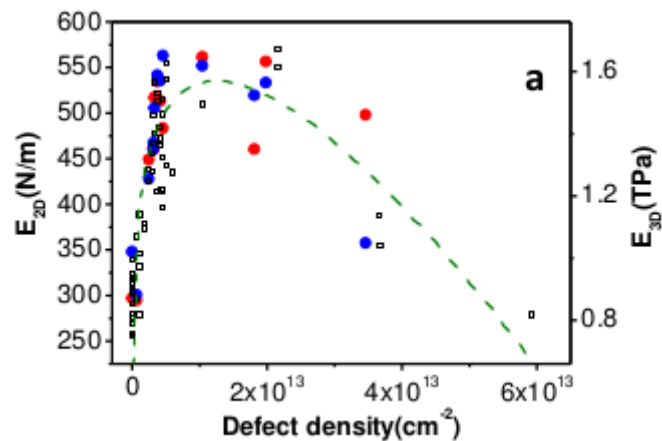
Γενικά, η ύπαρξη ατελειών επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού και την καμπυλότητα του τοπικά ή ολικά. Στην περίπτωση επίπεδων υλικών, όπως του γραφενίου, μπορεί να υποθεθεί ότι η καμπυλότητα δεν επηρεάζεται, ειδικά αν μιλάμε για ατομικά κενά και όρια κόκκων.

Στην εργασία [85] παρασκευάστηκε γραφένιο μέσω μηχανικής αποφλοίωσης και στη συνέχεια ακτινοβολήθηκε με ιόντα αργού Ar^+ με ενέργεια 140eV, ώστε να δημιουργηθούν ελεγχόμενα ποσοστά ατελειών. Το τέλειο γραφένιο και το γραφένιο με ατέλειες μετά από κάθε δόση ιονισμού υποβλήθηκαν σε δοκιμή διείδυσης (indentation) στο κέντρο της μεμβράνης με μια διαμαντένια ακίδα AFM, όπως φαίνεται στο **σχήμα 32**. Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι φόρτισης/αποφόρτισης στην ίδια μεμβράνη έδειξαν υψηλή επαναληψιμότητα, τέλεια αντιστρεπτή συμπεριφορά και κανένα σημάδι κόπωσης. Το

μέτρο ελαστικότητας για το δείγμα χωρίς ατέλειες μετρήθηκε ίσο με 305 N/m, ενώ για το γραφένιο με ατέλειες έδειξε μέτρο ελαστικότητας αυξανόμενο μέχρι και 550 N/m για ποσοστό ατελειών 0.2% και έπειτα πτωτική τάση, όπως φαίνεται στο **σχήμα 33**.



Σχήμα 32: a) Γραφένιο σε διάταξη διείσδυσης (indentation), b) διαδικασία δημιουργίας ατελειών με ιόντα αργού που στη συνέχεια και αυτό το δείγμα τοποθετείται στη διάταξη της διείσδυσης [85].



Σχήμα 33: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει πυκνότητας ατελειών. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας [85].

4 Θεωρία Ελαστικότητας

Η Θεωρία της Ελαστικότητας ασχολείται με την κατανομή των τάσεων σε όλο τον όγκο ενός σώματος και την παραμόρφωση που αυτά προκαλούν. Οι ελαστικές ιδιότητες ενός υλικού καθορίζουν την απόκριση ενός υλικού σε εξωτερικά φορτία. Βασικές έννοιες για την περιγραφή των ιδιοτήτων είναι η τάση και η παραμόρφωση.

Ως τάση ορίζεται το μέγεθος της εφαρμοζόμενης δύναμης ανά επιφάνεια (ανά μήκος στην περίπτωση του δισδιάστατου γραφενίου) ($\sigma = F/l$) και ως παραμόρφωση ορίζεται η διαφορά μήκους πριν και μετά την καταπόνηση προς το αρχικό μήκος ($\epsilon = \Delta l/l_0$). Ελαστική παραμόρφωση είναι η παραμόρφωση όπου όταν αφαιρεθεί το φορτίο, τότε το σώμα επανέρχεται στο αρχικό του σχήμα, ενώ όταν το υλικό παραμένει στην παραμορφωμένη του μορφή γίνεται λόγος για πλαστική παραμόρφωση. Η γραμμική και μη γραμμική παραμόρφωση διαφοροποιούνται μέσω της διατήρησης της ενέργειας. Στη γραμμική απελευθερώνεται όση ενέργεια του προσδόθηκε, ενώ στην περίπτωση της μη γραμμικής παραμόρφωσης το έργο διαφέρει μεταξύ της φόρτισης και της αντίστροφης διαδικασίας, για αυτό και σε αυτήν την περίπτωση η χρονική διάρκεια της καταπόνησης επηρεάζει το παραμορφωσιακό αποτέλεσμα. Το μέγεθος που μετράει την αντίσταση ενός υλικού στην παραμόρφωση λέγεται μέτρο ελαστικότητας, και όταν αναφέρεται σε παραμόρφωση μήκους λόγω εφελκυσμού, τότε ονομάζεται και μέτρο του Young, και εξαρτάται άμεσα από την ισχύ των χημικών δεσμών των ατόμων εντός του υλικού, και ως εκ τούτου και από τη θερμοκρασία. Στη γραμμική ελαστική περιοχή, ισχύει ο νόμος του Hooke (π.χ. για τα ελατήρια είναι $F=kx$).

Χρήσιμη ελαστική παράμετρος, επίσης, είναι ο λεγόμενος λόγος Poisson ν , που εκφράζει το λόγο της σχετικής μεταβολής της γραμμικής διάστασης της διατομής του σώματος προς τη σχετική μεταβολή του μήκους του [86].

4.1 Τανυστής τάσης

Ποιο αναλυτικά, μπορεί να ειπωθεί ότι το διάνυσμα της τάσης \vec{S} σε μια στοιχειώδη επιφάνεια dS που βρίσκεται στη θέση x (δηλαδή στο σημείο με διάνυσμα θέσης x) μέσα σ' ένα υλικό, ισούται με τη δύναμη \vec{F} που ασκείται στη στοιχειώδη επιφάνεια ανά μονάδα επιφάνειας, δηλαδή $\vec{S} = \frac{\vec{F}}{dS}$. Το διάνυσμα τάσης, $\vec{S}(\vec{x}, t, \hat{n})$, εξαρτάται από τη θέση \vec{x} μέσα στο υλικό, εν γένει από το χρόνο t , αλλά και από τον προσανατολισμό της στοιχειώδους επιφάνειας dS , ο οποίος προσδιορίζεται μέσω του μοναδιαίου διανύσματος \hat{n} που είναι κάθετο στην επιφάνεια (στο εξής θα αναφέρεται ως μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα).

Γενικά μπορεί να γραφθεί ότι $\vec{S}^{(i)} = \sum_j \tau_{ij} \hat{e}_j$, όπου τ_{ij} οι συνιστώσες του τανυστή τάσης T (stress tensor), που είναι τανυστής δεύτερης τάξης. Λόγω διατήρησης της στροφορμής, προκύπτει ότι ο T είναι συμμετρικός, δηλαδή $T = T^T \Leftrightarrow \tau_{ij} = \tau_{ji}$

$$T = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix}$$

Έτσι, γνωρίζοντας το κάθετο διάνυσμα που περιγράφει μια επιφάνεια \hat{n} , υπολογίζεται η τάση ως $\vec{S}(\hat{n}) = T \hat{n}$.

Ορθή τάση (normal stress) σε μια στοιχειώδη επιφάνεια ονομάζεται η συνιστώσα του διανύσματος της τάσης που είναι κάθετη προς την επιφάνεια, δηλαδή η συνιστώσα του $\vec{S}(\hat{n})$ κατά μήκος του μοναδιαίου κάθετου \hat{n} . Επομένως η ορθή τάση, που συμβολίζεται με σ , δίνεται από τη σχέση $\sigma = \vec{S}(\hat{n}) \cdot \hat{n}$.

Η συνιστώσα του διανύσματος της τάσης που είναι παράλληλη στην επιφάνεια λέγεται διατμητική τάση (shear stress) και υπολογίζεται ως $\tau = \vec{S}(\hat{n}) \cdot \hat{t}$, όπου \hat{t} το αντίστοιχο μοναδιαίο διάνυσμα. Άρα, το διάνυσμα της τάσης είναι $\vec{S}(\hat{n}) = \sigma \hat{n} + \tau \hat{t}$. Επομένως, αν γνωρίζουμε το διάνυσμα της τάσης $\vec{S}(\hat{n})$, η ορθή και η διατμητική τάση υπολογίζονται, αντίστοιχα, ως $\sigma = \vec{S}(\hat{n}) \cdot \hat{n} = \vec{S}_i(\hat{n}) n_i = \tau_{ik} n_k n_i$ και $\tau = \sqrt{|\vec{S}(\hat{n})|^2 - \sigma^2}$.

4.2 Τανυστής παραμόρφωσης

Η παραμόρφωση είναι η μεταβολή του σχήματος ενός σώματος υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων και περιγράφεται ποσοτικά με την μεταβολή των διαστάσεων. Η ορθή τάση προκαλεί ορθή παραμόρφωση και ανάλογα αν προκαλείται αύξηση ή μείωση της παραμορφωμένης διάστασης, τότε αναφερόμαστε σε εφελκυστική ή θλιπτική δύναμη, αντίστοιχα. Για τα γραμμικά ελαστικά σώματα, η ορθή παραμόρφωση συνδέεται με το μέτρο της ορθής τάσης μέσω του νόμου του Hooke σε μία διάσταση $\sigma = E\varepsilon$, όπου η σταθερά αναλογίας E ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young και έχει μονάδες τάσης ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$). Ομοίως, η διατμητική τάση τ προκαλεί διατμητική παραμόρφωση, που ορίζεται ως $\tan \gamma = \Delta l/l_0$ (επιμήκυνση προς αρχικό μέγεθος) και συνδέεται με την διατμητική τάση μέσω του νόμου του Hooke για τη διάτμηση $\tau = G\gamma$, όπου G το μέτρο διάτμησης.

Για την περιγραφή της παραμόρφωσης, εισάγουμε το διάνυσμα μετατόπισης $\vec{u}(\vec{x}, t)$ που περιγράφει τη μετατόπιση του σημείου \vec{x} του υλικού, τη χρονική στιγμή t , από τη θέση του πριν την παραμόρφωση. Δηλαδή λόγω της παραμόρφωσης που υφίσταται το υλικό, το σημείο (ένας στοιχειώδης όγκος/επιφάνεια του υλικού) που βρισκόταν στη θέση \vec{x} πριν την παραμόρφωση θα βρεθεί στη θέση $\vec{x} + \vec{u}(\vec{x}, t)$.

Η παραμόρφωση ενός υλικού οφείλεται στο γεγονός ότι το διάνυσμα μετατόπισης μεταβάλλεται με τη θέση \vec{x} μέσα στο υλικό, δηλαδή ότι $\frac{\partial \vec{u}}{\partial x_j} \neq 0$, αφού αν όλα τα σημεία του υλικού παρουσίαζαν την ίδια μετατόπιση, τότε δε θα είχαμε παραμόρφωση αλλά συνολική μετατόπιση του υλικού σαν ολότητα (μεταφορική κίνηση). Επομένως, η παραμόρφωση ενός υλικού εξαρτάται από τις παραγώγους $\frac{\partial \vec{u}_j}{\partial x_i}$. Θεωρώντας απειροστές παραμορφώσεις, ο τανυστής παραμόρφωσης (strain tensor) 2^{ης} τάξης είναι

$$E = \frac{1}{2}(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T)$$
 με συνιστώσες $e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$, πχ. το στοιχείο e_{12} του τανυστή E ισούται με $e_{12} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)$. Τα διαγώνια στοιχεία του τανυστή παραμόρφωσης ταυτίζονται με τις ορθές παραμορφώσεις, ενώ τα μη διαγώνια με τις διατμητικές, όπως

συμβαίνει και με τον τανυστή τάσης.

4.3 Γενικευμένος νόμος Hooke

Οι τανυστές τάσης και παραμόρφωσης συνδέονται γιατί κάθε τάση προκαλεί πολλαπλές παραμορφώσεις και μπορεί να γραφεί (σε επέκταση του νόμου του Hooke στη μία διάσταση) ως ένα ανάπτυσμα των παραμορφώσεων, για τη γραμμική περιοχή, όπου οι σταθερές αναλογίας ονομάζονται ελαστικές σταθερές ή σταθερές δυσκαμψίας. Ομοίως κάθε παραμόρφωση μπορεί να γραφθεί ως ένα άθροισμα στα στοιχεία του τανυστή τάσης και τότε οι σταθερές αναλογίας ονομάζονται σταθερές ενδοτικότητας. Η γραμμική συμπεριφορά των υλικών περιγράφεται από το γενικευμένο νόμο του Hooke, που είναι η γενικότερη γραμμική σχέση που συνδέει τους τανυστές τάσης και παραμόρφωσης. Σε τανυστική μορφή μπορεί απλά να γραφθεί $\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$ (υπονοείται άθροισμα σε όλα τα $k, l (=x, y)$ σύμφωνα με τη σύμβαση Einstein), όπου c_{ijkl} ο τανυστής αναλογίας που ορίζεται ως τανυστής δυσκαμψίας/ελαστικότητας και είναι 4ης τάξης τανυστής με στοιχεία του τις ελαστικές σταθερές. Το **σχήμα 34** δείχνει την αναλυτική έκφραση για τα ανεξάρτητα στοιχεία των αντίστοιχων τανυστών τάσης και παραμόρφωσης.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

τάση = ελαστική σταθερά × παραμόρφωση

Ομοίως μπορεί να γραφθεί $\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} (i, j, k, l = x, y)$, όπου s_{ijkl} ο τανυστής ενδοτικότητας.

Τόσο ο c_{ijkl} και ο s_{ijkl} είναι συμμετρικοί οπότε το πλήθος των ανεξάρτητων στοιχείων τους υποβιβάζεται από 81 σε 36. Θερμοδυναμικά επιχειρήματα μειώνουν περαιτέρω το

πλήθος των ανεξάρτητων σταθερών. Εάν το υλικό στο οποίο αναφερόμαστε έχει και τις 36 σταθερές ανεξάρτητες μεταξύ τους τότε έχουμε ένα τρικλινές μέσο το οποίο δεν παρουσιάζει συμμετρίες και χαρακτηρίζεται ως ανισότροπο [87].

Εάν το υλικό παρουσιάζει δύο κάθετα επίπεδα συμμετρίας τότε λέγεται ορθότροπο, με 9 ανεξάρτητες σταθερές αναλογίας όπως φαίνεται στο **σχήμα 35**.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix}$$

Σχήμα 35: Ο νόμος του Hooke για ένα ορθότροπο υλικό [87].

Δηλαδή, για ένα δισδιάστατο υλικό, λαμβάνοντας υπόψιν και τη συμμετρικότητα των δύο τανυστών, όπου μόνο 3 στοιχεία είναι γραμμικώς ανεξάρτητα, θα έχουμε

$$\sigma_x = A_1 \varepsilon_{xx} + B_1 \varepsilon_{yy} + C_1 \gamma_{xy}$$

$$\sigma_y = A_2 \varepsilon_{xx} + B_2 \varepsilon_{yy} + C_2 \gamma_{xy}$$

$$\tau_{xy} = A_3 \varepsilon_{xx} + B_3 \varepsilon_{yy} + C_3 \gamma_{xy}, \text{ όπου οι σταθερές } A_i, B_i, C_i \text{ είναι οι σταθερές ελαστικότητας.}$$

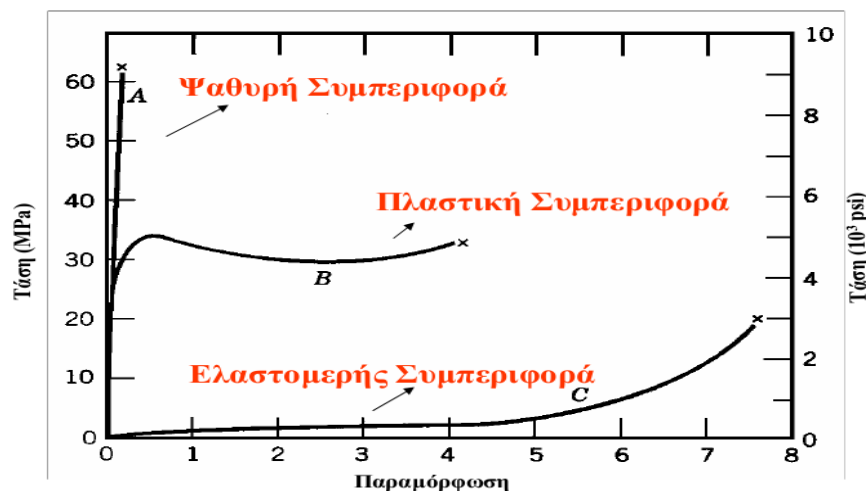
Το γραφένιο φαίνεται πως είναι ορθότροπο υλικό, αλλά ακόμα ερευνάται αν πρόκειται για διαπίστωση που ισχύει για κάθε ιδιότητα.

Πλέον, ο λόγος Poisson που προειπώθηκε ότι εκφράζει το λόγο της σχετικής μεταβολής της γραμμικής διάστασης της διατομής του σώματος προς τη σχετική μεταβολή του μήκους του, στην περίπτωση της ορθής φόρτισης ορίζεται ως $\nu = \frac{|\varepsilon_y|}{|\varepsilon_x|}$, όπου ουσιαστικά, είναι ο λόγος της διαμητικής παραμόρφωσης ως προς την ορθή (θεωρώντας το διαμήκη άξονα παράλληλο στον άξονα Ox).

Θεωρητικά ένα τέλει ισότροπο στερεό έχει λόγο Poisson ίσο με 0.25 [88].

4.4 Είδη διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης

Ανάλογα με το υλικό, και ως εκ τούτου τις ιδιότητές του, οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης μπορούν να έχουν διάφορες μορφές όπως φαίνονται στο **σχήμα 36**. Η καμπύλη A του σχήματος 36 αντιστοιχεί σε ψαθυρή συμπεριφορά, δηλαδή μικρή, γραμμική παραμόρφωση. Είναι μια συνήθης καμπύλη κεραμικών υλικών, κυρίως, αλλά όλα τα υλικά (πολυμερη, κεραμικά, μέταλλα) εμφανίζουν μια τέτοια ελαστική περιοχή σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό). Η καμπύλη B αντιστοιχεί στη πλαστική συμπεριφορά, που μέχρι κάποιο σημείο η παραμόρφωση είναι γραμμική και αναστρέψιμη και από το σημείο διαρροής και ύστερα η παραμόρφωση είναι μόνιμη και μερικώς αναστρέψιμη. Η καμπύλη C αντιστοιχεί σε ελαστομερή συμπεριφορά, όπου το υλικό επιδέχεται μεγάλη παραμόρφωση και μετά την αφαίρεση του φορτίου επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.

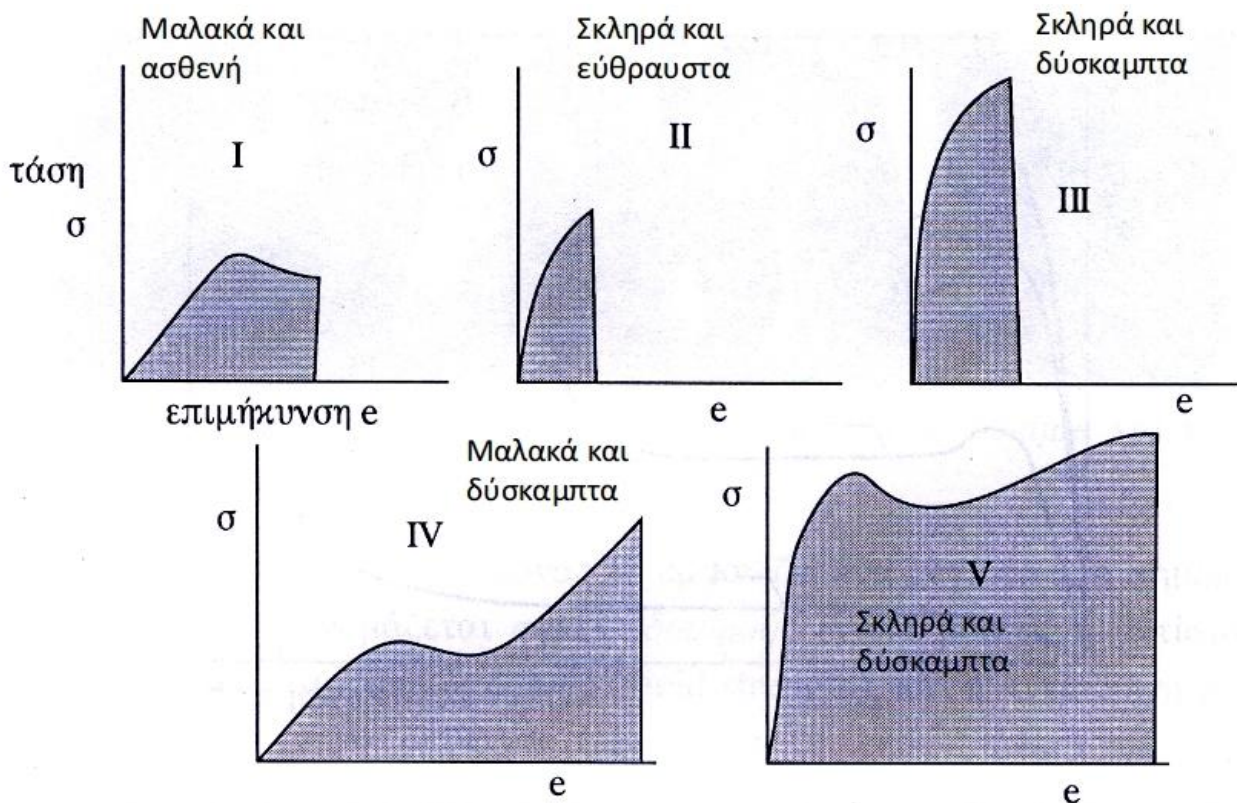


Σχήμα 36: Τρία διαφορετικά είδη συμπεριφοράς παραμόρφωσης για εφελκυστική τάση [87].

Όπως προειπώθηκε, κατά τη γραμμική συμπεριφορά, το υλικό υπακούει το γενικευμένο νόμο του Hooke, οι παραμορφώσεις, συνήθως, είναι απειροελάχιστες, δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης και η τάση και η παραμόρφωση δεν εξαρτώνται από το χρόνο.

Στο **σχήμα 37** φαίνονται διάφοροι τύποι διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης. Ένα υλικό με διάγραμμα σ - ϵ του τύπου I του σχήματος 37, χαρακτηρίζεται από χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και παρουσιάζει σημείο διαρροής. Στο διάγραμμα τύπου II, το υλικό έχει

υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αλλά δεν παρουσιάζει σημείο διαρροής. Το υλικό τύπου III έχει πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και δεν παρουσιάζει διαρροή. Τα υλικά των διαγραμμάτων IV και V παρουσιάζουν σημείο διαρροής, υψηλή επιμήκυνση κατά τη θραύση, το πρώτο όμως έχει χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, ενώ ο δεύτερο έχει υψηλό μέτρο και συγχρόνως υψηλή εφελκυστική αντοχή.



Σχήμα 37: Είδη διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης [89].

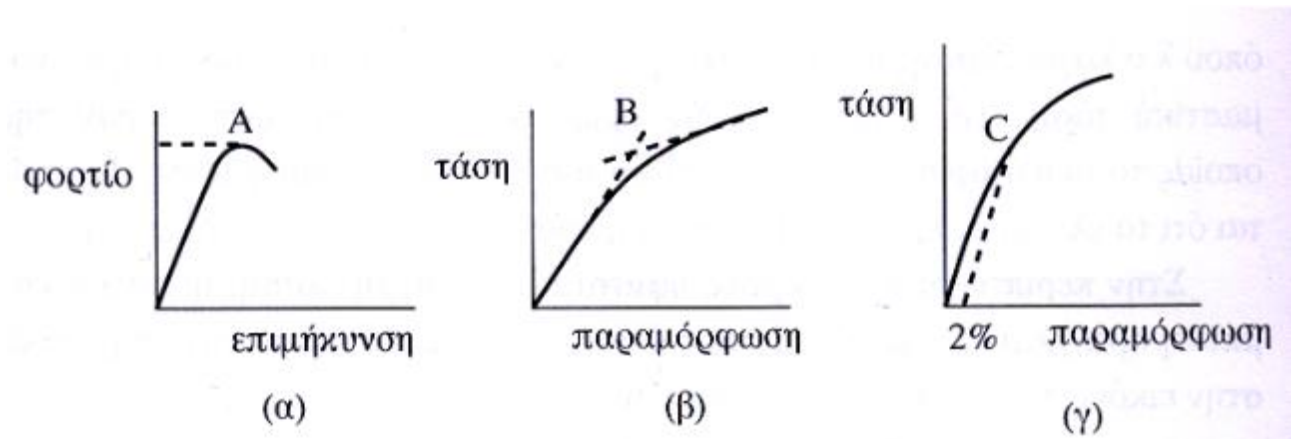
Το εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη τάσης παραμόρφωσης εκφράζει την ενέργεια θραύσης του υλικού (δυσθραυστότητα). Γενικά τα ελατά υλικά, αυτά, δηλαδή, που παρουσιάζουν σημείο διαρροής, επιδεικνύουν μεγάλη δυσθραυστότητα.

Το φαινόμενο της διαρροής στα πολυμερή, μέχρι πρόσφατα, αντιμετωπιζόταν ως μια συνήθης διεργασία ιξώδους ροής ή εκτεταμένης παραμόρφωσης πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και αποδιδόταν συχνά σε μια μαλάκυνση του υλικού τοπικά λόγω αύξησης της εσωτερικής θερμοκρασίας του και αναφερόταν ως τοπική "τήξη".

Σήμερα, η διαρροή στα μέταλλα και τα πολυμερή αντιμετωπίζεται ως αποτέλεσμα της επιβαλλόμενης διάτμησης (shear yielding). Η βασική διαφορά, πλέον, μεταξύ μετάλλων

και πολυμερών έγκειται στο γεγονός ότι η υδροστατική πίεση παίζει σημαντικό ρόλο στην επίδραση των ιδιοτήτων του πολυμερούς και όχι του μετάλλου.

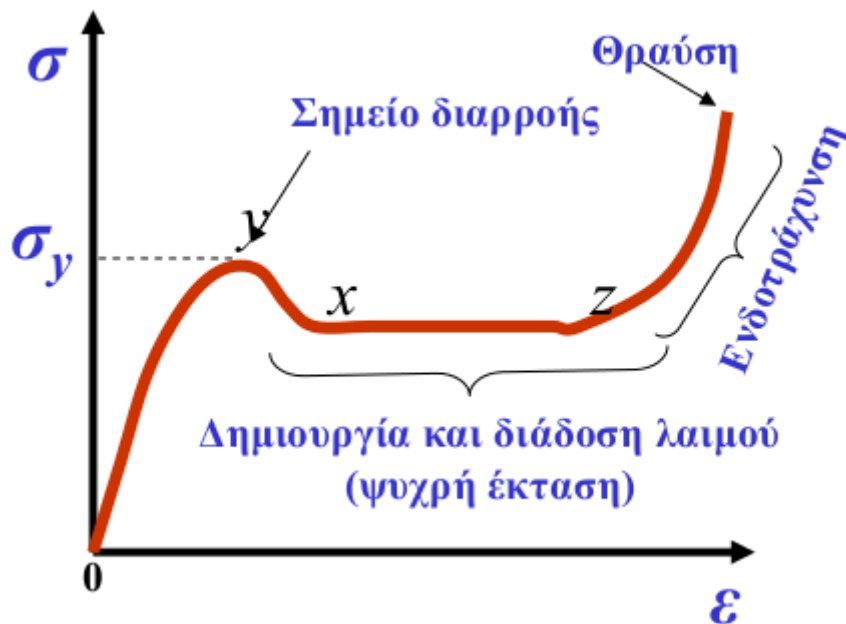
Στο **σχήμα 38** φαίνονται τρεις τρόποι υπολογισμού του σημείου διαρροής ανάλογα με τη μορφή της καμπύλης σ-ε.



Σχήμα 38: Τρεις τρόποι υπολογισμού του σημείου διαρροής ανάλογα με τη μορφή της καμπύλης σ-ε [89].

Όταν παρουσιάζεται στο διάγραμμα μέγιστο, τότε η κορυφή αντιστοιχεί στην τάση διαρροής (**σχήμα 38α**). Εναλλακτικά, ορίζεται είτε από το σημείο τομής των εφαπτόμενων στο αρχικό και τελικό τμήμα της καμπύλης (**σχήμα 38β**), είτε από την τομή της καμπύλης με μια νοητή γραμμή παράλληλη στο τμήμα της καμπύλης που ορίζεται από το μηδέν μέχρι κάποιο σημείο (συνήθως για 2% παραμόρφωση), όπως φαίνεται στο **σχήμα 38γ**.

Πλαστική παραμόρφωση, συνήθως, παρουσιάζουν κάποια μέταλλα και κάποια πολυμερή. Για κάποια πολυμερή, κυρίως άμορφα, είναι πιο συνήθης συμπεριφορά αυτή που φαίνεται στο **σχήμα 39**.



Σχήμα 39: Πλαστική συμπεριφορά με σχηματισμό "λαιμού" [87].

Μέχρι το σημείο y της διαρροής η εξασκούμενη τάση είναι αρκετή για να επιβάλλει κίνηση των μακρομορίων. Εν συνεχεία τα μακρομόρια αρχίζουν να ευθυγραμμίζονται και κινούνται πιο εύκολα το ένα αναφορικά με το άλλο. Η πραγματική τάση αυξάνει λόγω της ευθυγράμμισης κατά τη διεύθυνση των δύσκαμπτων ομοιοπολικών δεσμών στην περιοχή του "λαιμού". Η περιοχή του λαιμού συνοδεύεται με μείωση της διαμέτρου του δοκιμίου τοπικά. Στην περιοχή της ενδοτράχυνσης, το υλικό "σκληραίνει" είτε λόγω αυξημένου προσανατολισμού των μορίων, είτε λόγω αύξησης της κρυσταλλικότητας του, είτε άλλων μορφολογικών μεταβολών (π.χ στην περίπτωση του αιθυλενίου η σφαιρουλιτική δομή μετατρέπεται σε ινόμορφη).

Στα βισκοελαστικά υλικά, σε δεδομένη θερμοκρασία, η τάση είναι συνάρτηση τόσο της παραμόρφωσης όσο και του χρόνου. Δηλαδή θα ισχύει μία σχέση της μορφής $\sigma=f(\epsilon,t)$ (σχήμα 40). Αυτά τα υλικά επιδεικνύουν ελαστικότητα (αποθηκεύουν ενέργεια - store energy) και ιξώδη αντίσταση στην παραμόρφωση (αποσβένουν ενέργεια- dissipate energy). Επομένως, δεν αποκρίνονται με άμεση παραμόρφωση στο επιβαλλόμενο φορτίο.



Σχήμα 40: Συμπεριφορές τάσης-παραμόρφωσης για διαφορετικούς χρόνους καταπόνησης βισκοελαστικού υλικού [89].

Στη γραμμική ελαστική συμπεριφορά, ανεξάρτητα από τη χρονική στιγμή που γίνεται η παρατήρηση, η καμπύλη τάσεων-παραμορφώσεων είναι μία και μοναδική.

Στη γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά σε κάθε χρονική στιγμή αντιστοιχεί μια διαφορετική καμπύλη σ - ϵ η οποία είναι ευθύγραμμη, ενώ στη μη-γραμμικά βισκοελαστική, οι καμπύλες δεν είναι ευθύγραμμες.

Ένας γρήγορος έλεγχος ύπαρξης βισκοελαστικής συμπεριφοράς υλικών είναι η φόρτιση τους κάτω από διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Ακόμα πιο αξιόπιστα είναι τα αποτελέσματα που παράγονται για πειράματα με σταθερή παραμόρφωση ή φορτίο με μεταβλητή το χρόνο.

Στο **σχήμα 41** παρατίθεται πίνακας με το πειραματικά μετρούμενο μέτρο ελαστικότητας κάποιων υλικών και τη θεωρητική εφελκυστική τάση θραύσης.

material	E/ MPa	σ_{theor}/MPa
Glassy polymer (PMMA)	3000	300
Semi-xtalline HDPE	2000	200
Cross-linked epoxies	3500	350
Single-crystal polymer fibres	45000	4500
Mild steel	210000	21000
Silica Glass	70000	7000
Graphene	1000000	130000

Σχήμα 41: Μέτρο ελαστικότητας πειραματικό και αντοχή σε εφελκυσμό θεωρητική για διάφορα υλικά [90].

5 Υπολογιστική επιστήμη των υλικών

Ενίοτε, η εργαστηριακή μέτρηση ιδιοτήτων φυσικών και μοριακών συστημάτων είναι ανέφικτη ή δύσκολα υλοποιήσιμη. Σε αυτήν την περίπτωση υπολογιστικές προσομοιώσεις μπορούν να δώσουν μια γενική εικόνα του προβλήματος. Επίσης, μέσω της υπολογιστικής επιστήμης των υλικών, μπορούν να εξετασθούν φαινόμενα που έχουν παρατηρηθεί και να εξηγηθούν βάσει θεωρητικών μοντέλων. Επιπλέον, μέσω των αποτελεσμάτων των υπολογιστικών πειραμάτων, εργαστηριακά πειράματα καθοδηγούνται των οποίων οι διάφορες δυνατές επαναλήψεις με τις διάφορες "συνταγές" και διαδικασίες μπορεί να είναι εξαιρετικά οικονομικώς δαπανηρές.

Στην έννοια της υπολογιστικής επιστήμης των υλικών εμπεριέχονται διάφορες μέθοδοι, όπως η από πρώτες αρχές (ab-initio) η οποία είναι πολύ ακριβής μέθοδος, οι περισσότερο προσεγγιστικές μέθοδοι επανομαζόμενες εμπειρικές και ημι-εμπειρικές, καθώς και μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης.

5.1 Μοριακές προσομοιώσεις

Όταν οι γνωστές αναλυτικές προσεγγιστικές μέθοδοι είναι ανεπαρκείς, ή όταν οι προσεγγιστικές θεωρίες χρήζουν ελέγχου και φυσικά όταν ο προσδιορισμός ποσοτήτων θεωρητικού ενδιαφέροντος δεν είναι ευχερώς εφικτός μέσω εργαστηριακού εξοπλισμού, τότε οι μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης στον υπολογιστή μπορεί να λειτουργήσουν ως ένα σημαντικό εργαλείο.

Οι κύριες μέθοδοι προσομοίωσης είναι δύο: η Monte Carlo (MC), και η Μοριακή Δυναμική (MD).

5.1.1 Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo υπολογίζει μέσες τιμές φυσικών ποσοτήτων. Αναπαράγονται δειγματοληπτικά οι δυνατές διατάξεις των N μορίων ενός φυσικού συστήματος στο χώρο του "κουτιού προσομοίωσης" χωρίς καμία αναφορά σε χρονική εξάρτηση, ταχύτητες κλπ [91]. Η κάθε διάταξη, ουσιαστικά, μπορεί να είναι κάποια μοριακή διαμόρφωση κλπ και μέσω φυσικών σχέσεων να υπολογίζονται διάφορες τιμές του μεγέθους προς μέτρηση.

Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η θερμική ισορροπία του συστήματος.

5.1.2 Μοριακή Δυναμική

Η μοριακή δυναμική (MD) είναι μια πολύ καλή προσέγγιση για τη μελέτη πληθώρας συστημάτων χωρίς την ανάγκη θεώρησης κβαντικών φαινομένων. Σε αντίθεση με τη στοχαστική μέθοδο Monte Carlo, η MD αποτελεί ντετερμινιστική μέθοδο, δηλαδή για τις ίδιες αρχικές συνθήκες παράγει τα ίδια αποτελέσματα. Με αυτόν τον τρόπο, εξάγονται συμπεράσματα για μακροσκοπικά μεγέθη του συστήματος, βασισμένα στη μοριακή του δομή.

Ικανό πλήθος ατόμων και μορίων αλληλεπιδρούν για ένα χρονικό διάστημα με ένα συγκεκριμένο δυναμικό, δίνοντας εικόνα της κίνησης των ατόμων. Απαραίτητα έχουν ορισθεί αρχικές συνθήκες θέσης και ταχύτητας. Η χρονική εξέλιξη του συστήματος εξετάζεται σε διαδοχικές στιγμές που απέχουν μεταξύ τους κατά κάποιο σταθερό χρονικό βήμα. Οι σχετικές θέσεις και ταχύτητες των μορίων υπολογίζονται και είναι γνωστές την κάθε στιγμή.

Το σύστημα δε βρίσκεται απαραίτητα σε θερμική ισορροπία. Η θερμοκρασία μπορεί να ορισθεί, αλλά και να ελεγχθεί, μέσω της μέσης κινητικής ενέργειας

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T$$

όπου p_i η ορμή του i σωματιδίου, m_i η μάζα του, N το πλήθος των σωματιδίων, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Επομένως, ένας τρόπος για να αλλάξουμε τη θερμοκρασία ενός συστήματος είναι μέσω του πολλαπλασιασμού των ταχυτήτων των σωματιδίων του με ένα σταθερό παράγοντα **[92]**. Εάν η θερμοκρασία τη χρονική στιγμή t ισούται με $T(t)$ και οι ταχύτητες πολλαπλασιασθούν με τον παράγοντα λ , τότε η σχετιζόμενη διαφορά της θερμοκρασίας ΔT μπορεί να υπολογισθεί ως εξής:

$$\Delta T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{3} \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N k_B} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{3} \frac{m_i v_i^2}{N k_B}$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t)$$

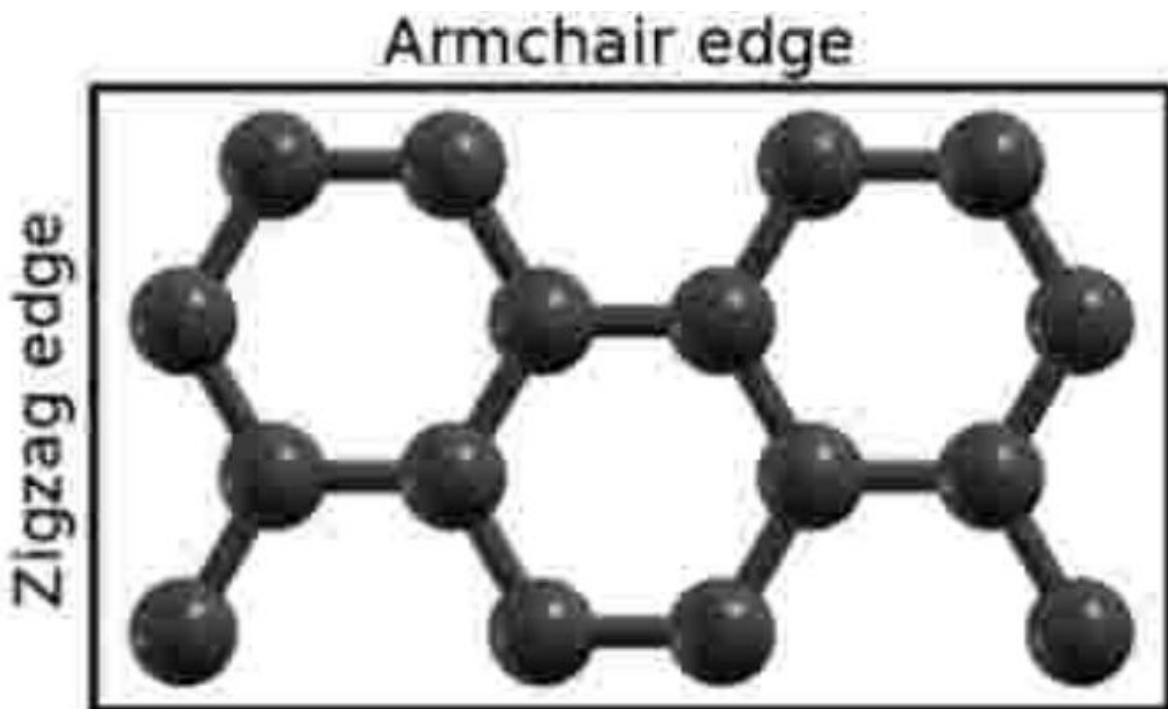
$$\lambda = \sqrt{T_{\text{new}} / T(t)}$$

όπου T_{new} η νέα τιμή της θερμοκρασίας. Ο απλούστερος τρόπος για τον έλεγχο της θερμοκρασίας είναι ο πολλαπλασιασμός των ταχυτήτων κάθε φορά κατά έναν παράγοντα $\lambda = \sqrt{T_{\text{req}} / T_{\text{curr}}}$, όπου το T_{curr} είναι η στιγμιαία θερμοκρασία ενώ το T_{req} η επιθυμητή **[93]**.

6 Υπολογισμοί

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση διάφορων ποσοστών τυχαίων ατελειών (ατομικών κενών) από 0.1% ως 1% ανά 0.1% και για ποσοστά 3%, 5% και 10% σε πλέγμα γραφενίου 86x87 ατόμων άνθρακα, για εξωτερική δύναμη που εφαρμόζεται είτε στα armchair είτε στα zigzag άκρα (σχήμα 42), με σκοπό τον εφελκυσμό του σώματος, εκτελώντας προσομοίωση μοριακή δυναμική προσομοίωση.

Σε κώδικα γλώσσας FORTRAN, δημιουργείται το πλέγμα, εισάγονται ατέλειες με τυχαίο τρόπο και εκτελείται μοριακή δυναμική για δυνάμεις από 0.1 ως 1.8 eV/Å για 2000 μονάδες χρόνου. Γίνονται τουλάχιστον 20 πραγματοποιήσεις/εκτελέσεις του κώδικα για το κάθε ποσοστό ατελειών, με διαφορετική κατανομή ατελειών κάθε φορά, ώστε να αποκτηθεί κατάλληλο στατιστικό δείγμα.



Σχήμα 42: Μέρος από το προσομοιωθέν πλέγμα. Φαίνονται τα armchair και zigzag άκρα, όπου εφαρμόζονται εξωτερικές δυνάμεις [45].

Όπως και στην εργασία [45], χρησιμοποιούνται οι ίδιες δυνάμεις με σκοπό τη

σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων σε γραφένιο τέλειο και με πλεγματικά κενά. Σε κάθε πείραμα, προκειμένου να υπολογιστεί η παραμόρφωση σε δεδομένη δύναμη, f , που δρα παράλληλα ή κάθετα στον άξονα zigzag, ανάλογα αν πρόκειται για armchair ή zigzag δοκιμή, ξεκινάμε με το σύστημα να είναι σε ισορροπία και να έχει τις θεωρητικές τιμές ισορροπίας σε αποστάσεις δεσμού και γωνίες. Έπειτα, εισάγεται μια δύναμη η οποία βγάζει το σύστημα από την ισορροπία και επιλύεται αριθμητικά η εξίσωση του Νεύτωνα. Για την ακρίβεια, επιλύεται το σύστημα διαφορικών εξισώσεων του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα, με τη μέθοδο Runge-Kutta.

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i}$$

Φυσικά, έχει εισαχθεί και ένας όρος τριβής ως αποσβεστήρας της ταλάντωσης των ατόμων. Έτσι, σταδιακά, το σύστημα ισορροπεί σε μια νέα κατάσταση, όπου τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες έχουν πια αλλάξει. Για να υπολογισθεί η επιμήκυνση του συστήματος, ουσιαστικά, αρκεί να υπολογισθεί η αρχική και η νέα απόσταση του πρώτου άνθρακα με τον τελευταίο, και να αφαιρεθούν μεταξύ τους. Για αποφυγή οριακών καταστάσεων (finite size effects), υπολογίζονται τα μήκη για τους άνθρακες που είναι στη μεσαία γραμμή της διάταξης.

Για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης των δεσμών, χρησιμοποιείται το δυναμικό Morse $V(r) = D[e^{-a(r-r_0)} - 1]^2$. Επομένως, θεωρώντας αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων το δυναμικό δεσμού V_s στο άτομο i,j δίνεται ως

$$V_{S_{i,j}} = \frac{1}{2} [V_{(i,j)-(i,j-1)} + V_{(i,j)-(i,j+1)} + V_{(i,j)-(i-1,j+1)}] \quad \text{εξ. 5.1}$$

όπου επί παραδείγματι $V_{(i,j)-(i,j-1)} = D[e^{-a(\sqrt{(x_i - x_{i,j-1})^2 + (y_i - y_{i,j-1})^2} - r_0)} - 1]^2$ το δυναμικό που νιώθει το άτομο i,j λόγω του ατόμου $i,j-1$. Άρα, παραδείγματος χάρη, το δυναμικό του ατόμου 2,2 λόγω των δεσμών του με τα πρώτα γειτονικά άτομα είναι

$$V_{S_{2,2}} = \frac{1}{2} [D(e^{-a(\sqrt{(x_2 - x_{2,1})^2 + (y_2 - y_{2,1})^2} - r_0)} - 1)^2 + D(e^{-a(\sqrt{(x_2 - x_{i,3})^2 + (y_2 - y_{i,3})^2} - r_0)} - 1)^2 + D(e^{-a(\sqrt{(x_2 - x_{1,3})^2 + (y_2 - y_{1,3})^2} - r_0)} - 1)^2]$$

Η κάμψη των γωνιών περιγράφεται από το μη γραμμικό δυναμικό

$V_b(\theta) = \frac{k}{2}(\theta - \frac{2\pi}{3})^2 - \frac{k'}{3}(\theta - \frac{2\pi}{3})^3$, αθροίζοντας τα για κάθε γωνία που συμμετέχει το άτομο

προς εξέταση. Άρα, για το άτομο i, j έχουμε

$$\begin{aligned}
 V_{b_{i,j}} = & V\left(\begin{matrix} i, j+1-i, j \\ i, j-1-i, j \end{matrix}\right) + V\left(\begin{matrix} i, j+1-i, j \\ i-1, j+1-i, j \end{matrix}\right) + V\left(\begin{matrix} i-1, j+1-i, j \\ i, j-1-i, j \end{matrix}\right) \\
 & + V\left(\begin{matrix} i, j-2-i, j-1 \\ i, j-i, j-1 \end{matrix}\right) + V\left(\begin{matrix} i+1, j-i, j+1 \\ i, j-i, j+1 \end{matrix}\right) + V\left(\begin{matrix} i, j+2-i, j+1 \\ i, j-i, j+1 \end{matrix}\right) \\
 & + V\left(\begin{matrix} i-1, j+2-i-1, j+1 \\ i, j-i-1, j+1 \end{matrix}\right) + V\left(\begin{matrix} i-1, j-i-1, j+1 \\ i, j-i-1, j+1 \end{matrix}\right) + V\left(\begin{matrix} i-1, j-2-i, j-1 \\ i, j-i, j-1 \end{matrix}\right) \quad \text{εξ. 5.2}
 \end{aligned}$$

όπου επί

παραδείγματι

$$V\left(\begin{matrix} i, j+1-i, j \\ i, j-1-i, j \end{matrix}\right) \rightarrow \frac{u(x_{i,j+1}-x_{i,j}, y_{i,j+1}-y_{i,j})}{v(x_{i,j-1}-x_{i,j}, y_{i,j-1}-y_{i,j})} - \theta = \cos^{-1} \frac{u_1 v_1 + u_2 v_2}{|u||v|}, \text{ όπου } |u| = \sqrt{(x_{i,j+1}-x_{i,j})^2 + (y_{i,j+1}-y_{i,j})^2}$$

δηλαδή, για το άτομο π.χ 2,2 το δυναμικό λόγω των γωνιών που σχηματίζουν οι δεσμοί με τα πρώτα γειτονικά άτομα είναι

$$\begin{aligned}
 V_{b_{2,2}}(\theta) = & \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,3}-x_{2,2})(x_{2,1}-x_{2,2}) + (y_{2,3}-y_{2,2})(y_{2,1}-y_{2,2})}{\sqrt{(x_{2,3}-x_{2,2})^2 + (y_{2,3}-y_{2,2})^2} \sqrt{(x_{2,1}-x_{2,2})^2 + (y_{2,1}-y_{2,2})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,3}-x_{2,2})(x_{2,1}-x_{2,2}) + (y_{2,3}-y_{2,2})(y_{2,1}-y_{2,2})}{\sqrt{(x_{2,3}-x_{2,2})^2 + (y_{2,3}-y_{2,2})^2} \sqrt{(x_{2,1}-x_{2,2})^2 + (y_{2,1}-y_{2,2})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,3}-x_{2,2})(x_{1,3}-x_{2,2}) + (y_{2,3}-y_{2,2})(y_{1,3}-y_{2,2})}{\sqrt{(x_{2,3}-x_{2,2})^2 + (y_{2,3}-y_{2,2})^2} \sqrt{(x_{1,3}-x_{2,2})^2 + (y_{1,3}-y_{2,2})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,3}-x_{2,2})(x_{1,3}-x_{2,2}) + (y_{2,3}-y_{2,2})(y_{1,3}-y_{2,2})}{\sqrt{(x_{2,3}-x_{2,2})^2 + (y_{2,3}-y_{2,2})^2} \sqrt{(x_{1,3}-x_{2,2})^2 + (y_{1,3}-y_{2,2})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,3}-x_{2,2})(x_{2,1}-x_{2,2}) + (y_{1,3}-y_{2,2})(y_{2,1}-y_{2,2})}{\sqrt{(x_{1,3}-x_{2,2})^2 + (y_{1,3}-y_{2,2})^2} \sqrt{(x_{2,1}-x_{2,2})^2 + (y_{2,1}-y_{2,2})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,3}-x_{2,2})(x_{2,1}-x_{2,2}) + (y_{1,3}-y_{2,2})(y_{2,1}-y_{2,2})}{\sqrt{(x_{1,3}-x_{2,2})^2 + (y_{1,3}-y_{2,2})^2} \sqrt{(x_{2,1}-x_{2,2})^2 + (y_{2,1}-y_{2,2})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,0}-x_{2,1})(x_{2,2}-x_{2,1}) + (y_{2,0}-y_{2,1})(y_{2,2}-y_{2,1})}{\sqrt{(x_{2,0}-x_{2,1})^2 + (y_{2,0}-y_{2,1})^2} \sqrt{(x_{2,2}-x_{2,1})^2 + (y_{2,2}-y_{2,1})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,0}-x_{2,1})(x_{2,2}-x_{2,1}) + (y_{2,0}-y_{2,1})(y_{2,2}-y_{2,1})}{\sqrt{(x_{2,0}-x_{2,1})^2 + (y_{2,0}-y_{2,1})^2} \sqrt{(x_{2,2}-x_{2,1})^2 + (y_{2,2}-y_{2,1})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{3,2} - x_{2,3})(x_{2,2} - x_{2,3}) + (y_{3,2} - y_{2,3})(y_{2,2} - y_{2,3})}{\sqrt{(x_{3,2} - x_{2,3})^2 + (y_{3,2} - y_{2,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{2,3})^2 + (y_{2,2} - y_{2,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{3,2} - x_{2,3})(x_{2,2} - x_{2,3}) + (y_{3,2} - y_{2,3})(y_{2,2} - y_{2,3})}{\sqrt{(x_{3,2} - x_{2,3})^2 + (y_{3,2} - y_{2,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{2,3})^2 + (y_{2,2} - y_{2,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,4} - x_{2,3})(x_{2,2} - x_{2,3}) + (y_{2,4} - y_{2,3})(y_{2,2} - y_{2,3})}{\sqrt{(x_{2,4} - x_{2,3})^2 + (y_{2,4} - y_{2,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{2,3})^2 + (y_{2,2} - y_{2,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{2,4} - x_{2,3})(x_{2,2} - x_{2,3}) + (y_{2,4} - y_{2,3})(y_{2,2} - y_{2,3})}{\sqrt{(x_{2,4} - x_{2,3})^2 + (y_{2,4} - y_{2,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{2,3})^2 + (y_{2,2} - y_{2,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,4} - x_{1,3})(x_{2,2} - x_{1,3}) + (y_{1,4} - y_{1,3})(y_{2,2} - y_{1,3})}{\sqrt{(x_{1,4} - x_{1,3})^2 + (y_{1,4} - y_{1,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{1,3})^2 + (y_{2,2} - y_{1,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,4} - x_{1,3})(x_{2,2} - x_{1,3}) + (y_{1,4} - y_{1,3})(y_{2,2} - y_{1,3})}{\sqrt{(x_{1,4} - x_{1,3})^2 + (y_{1,4} - y_{1,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{1,3})^2 + (y_{2,2} - y_{1,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,2} - x_{1,3})(x_{2,2} - x_{1,3}) + (y_{1,2} - y_{1,3})(y_{2,2} - y_{1,3})}{\sqrt{(x_{1,2} - x_{1,3})^2 + (y_{1,2} - y_{1,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{1,3})^2 + (y_{2,2} - y_{1,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,2} - x_{1,3})(x_{2,2} - x_{1,3}) + (y_{1,2} - y_{1,3})(y_{2,2} - y_{1,3})}{\sqrt{(x_{1,2} - x_{1,3})^2 + (y_{1,2} - y_{1,3})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{1,3})^2 + (y_{2,2} - y_{1,3})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \\
 & + \frac{k}{2} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,0} - x_{2,1})(x_{2,2} - x_{2,1}) + (y_{1,0} - y_{2,1})(y_{2,2} - y_{2,1})}{\sqrt{(x_{1,0} - x_{2,1})^2 + (y_{1,0} - y_{2,1})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{2,1})^2 + (y_{2,2} - y_{2,1})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^2 \\
 & - \frac{k'}{3} \left(\cos^{-1} \frac{(x_{1,0} - x_{2,1})(x_{2,2} - x_{2,1}) + (y_{1,0} - y_{2,1})(y_{2,2} - y_{2,1})}{\sqrt{(x_{1,0} - x_{2,1})^2 + (y_{1,0} - y_{2,1})^2} \sqrt{(x_{2,2} - x_{2,1})^2 + (y_{2,2} - y_{2,1})^2}} - \frac{2\pi}{3} \right)^3
 \end{aligned}$$

Στην εργασία [45] έκαναν fitting τις παραπάνω σχέσεις με DFT υπολογισμούς και υπολογίσθηκαν οι σταθερές $D=5.7$ eV, $a=0.196$ nm, $r_0=0.142$ nm, $k=7.0$ eV/rad² και $k'=4$ eV/rad³.

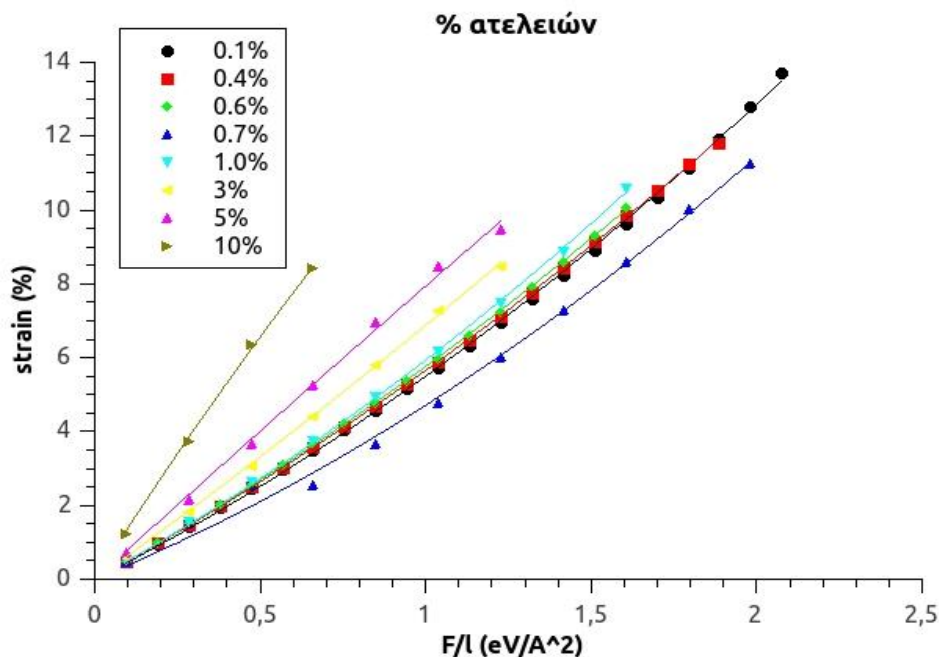
Ως τάση θεωρείται η δύναμη ανά μονάδα μήκους, το οποίο μήκος μετράται ως η μέση απόσταση μεταξύ δύο ατόμων και για την armchair περίπτωση είναι 0.106 nm, ενώ για τη zigzag αντιστοιχεί σε 0.123 nm.

7 Αποτελέσματα

Στον παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τους υπολογισμούς.

7.1 Αποτελέσματα για δυνάμεις στην armchair πλευρά

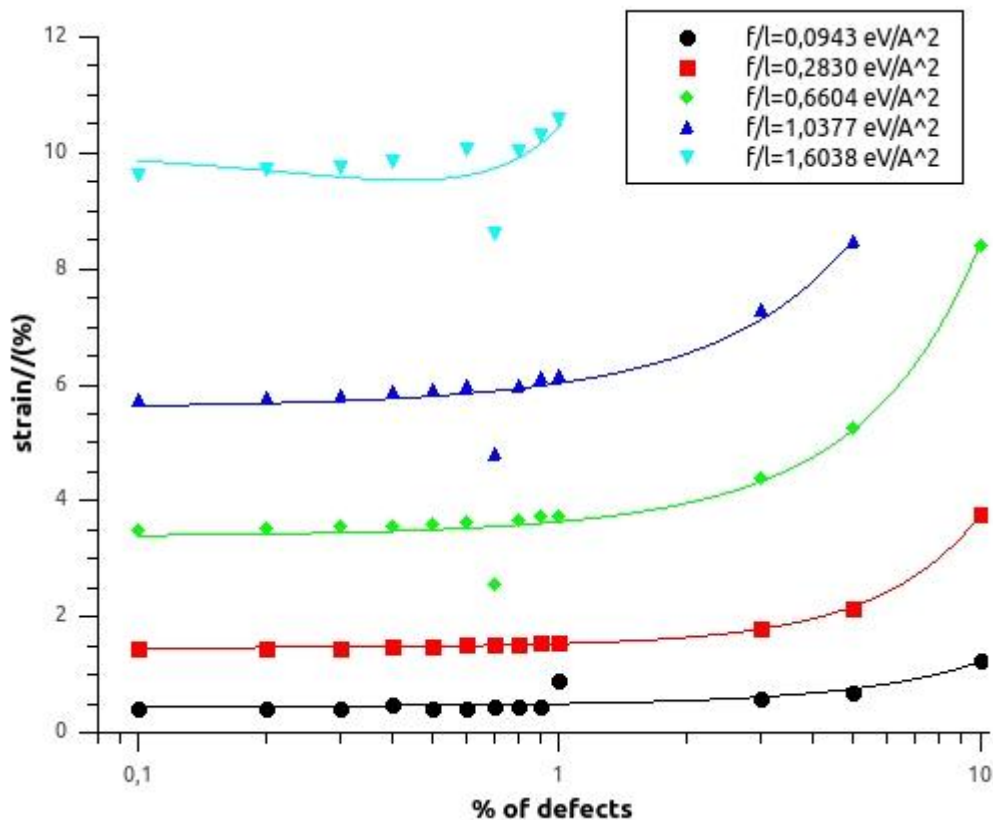
Στο **διάγραμμα 1** φαίνονται επιλεγμένες καμπύλες παραμόρφωσης-τάσης για την περίπτωση όπου εξωτερικές δυνάμεις, ίσες και αντίθετης κατεύθυνσης, εφαρμόζονται στις αντίθετες armchair πλευρές του πλέγματος γραφενίου.



Διάγραμμα 1: Καμπύλες παραμόρφωσης-τάσης κατά την armchair διεύθυνση. Τα σύμβολα είναι τα αριθμητικά αποτελέσματα για παραμορφώσεις δεδομένων δυνάμεων για διάφορα ποσοστά ατελειών από 0.1% ως 10%. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι οι βέλτιστες καμπύλες προσαρμογής.

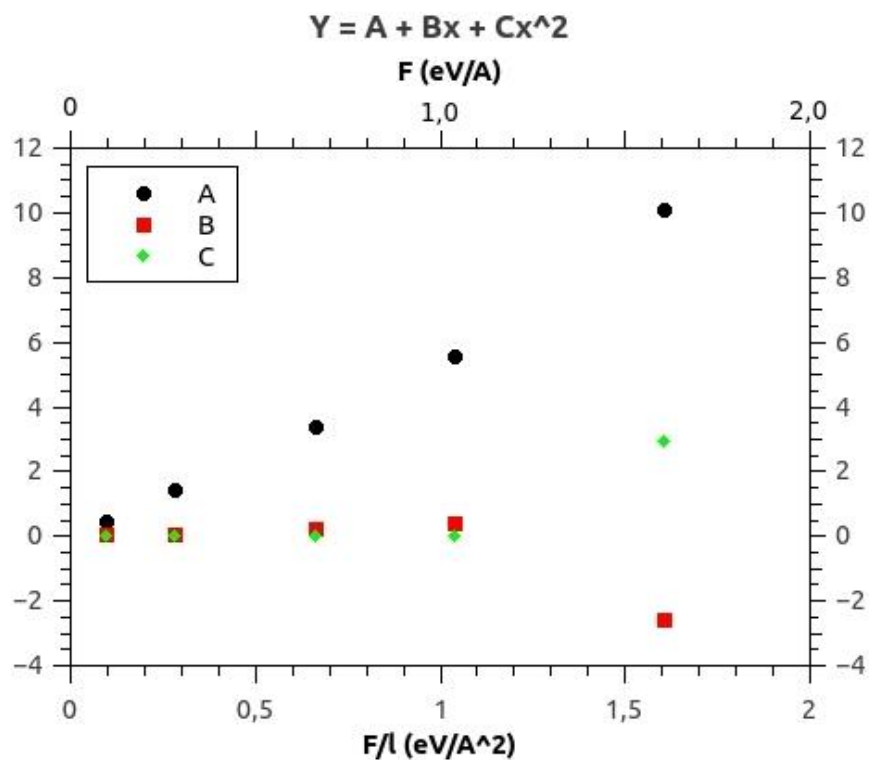
Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται το ποσοστό ατελειών, για συγκεκριμένη δύναμη η παραμόρφωση είναι υψηλότερη. Για τα μικρά ποσοστά οι καμπύλες σχεδόν αλληλοεπικαλύπτονται. Εξαίρεση αποτελεί η καμπύλη που αντιστοιχεί στο 0.7% η οποία

για τις ίδιες δυνάμεις εμφανίζει εμφανώς μικρότερες παραμορφώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα ποσοστά. Η σχεδόν αμετάβλητη τιμή της παραμόρφωσης για λίγες ατέλειες και η εμφανής διαφοροποίηση της για 0.7% φαίνεται και στο **διάγραμμα 2**, όπου σχεδιάζεται η παραμόρφωση συναρτήσει του ποσοστού ατελειών για δεδομένες εφαρμοζόμενες δυνάμεις εφελκυσμού.



Διάγραμμα 2: Παραμόρφωση συναρτήσει ποσοστού ατελειών για δεδομένες τάσεις εφελκυσμού. Τα σύμβολα είναι τα πειραματικά αποτελέσματα και οι καμπύλες είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων. Ο άξονας x είναι σε λογαριθμική κλίμακα για λόγους ευκρίνειας των σημείων.

Τα σημεία του διαγράμματος 2 προσαρμόζονται με τη σχέση $Y=A+Bx+Cx^2$. Στον **πίνακα 5** φαίνονται οι τιμές των συντελεστών και στο διάγραμμα η μεταβολή τους συναρτήσει των ποσοστών ατελειών.

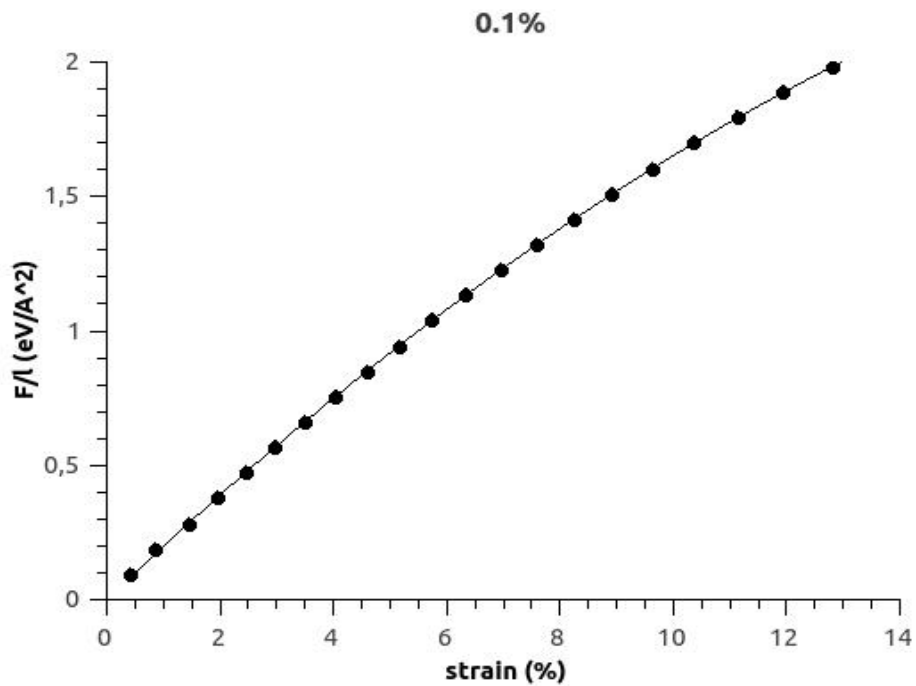


Διάγραμμα 3: Οι συντελεστές των βέλτιστων archchair καμπυλών του διαγράμματος 2.

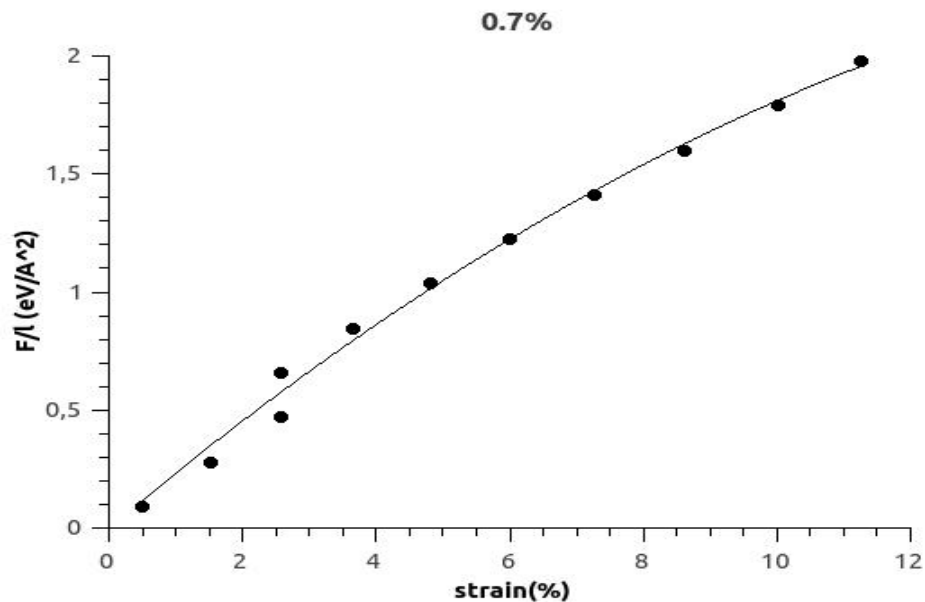
Πίνακας 5. Συντελεστές της σχέσης προσαρμογής των καμπυλών του διαγράμματος 2.

Δύναμη F (eV/Å)	Τάση F/l (eV/Å ²)	A	B	C
0.1	0.0943	0.448	0.047	0.003
0.3	0.2830	1.457	0.059	0.017
0.7	0.6604	3.377	0.237	0.027
1.1	1.0377	5.601	0.391	0.038
1.7	1.6038	10.091	-2.549	2.915

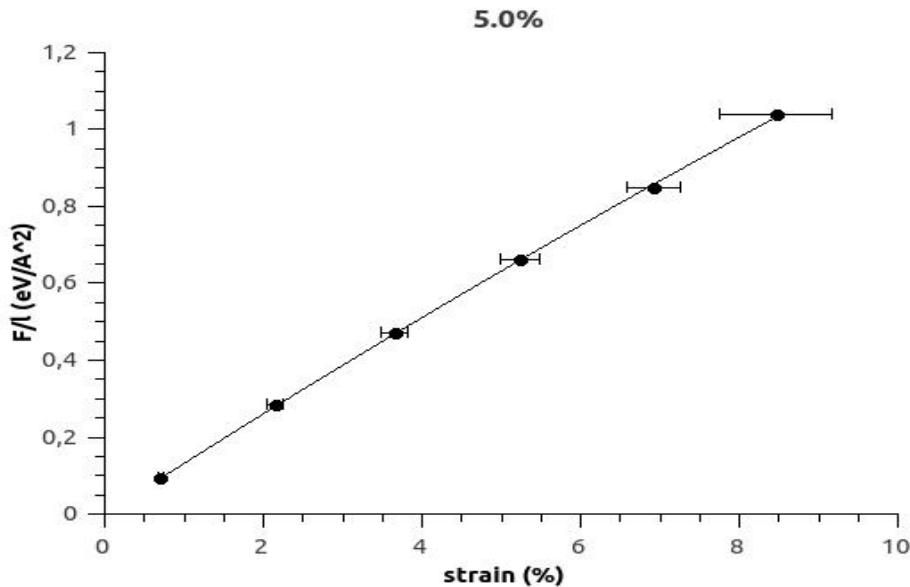
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για 0.1%, 0.7% και 5.0% ατέλειες για δυνάμεις εφαρμοσμένες στα άκρα archchair.



Διάγραμμα 4: Τάση - παραμόρφωση για 0.1% ατέλειες για εφελκυσμό στην *armchair* διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (*error bars*). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή με τη σχέση $\sigma=A\varepsilon+B\varepsilon^2$.



Διάγραμμα 5: Τάση - παραμόρφωση για 0.7% ατέλειες για εφελκυσμό στην *armchair* διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (*error bars*). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή $\sigma=A\varepsilon+B\varepsilon^2$.



Διάγραμμα 6: Τάση - παραμόρφωση για 5.0% ατέλειες για εφελκυσμό στην armchair διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (error bars). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή $\sigma = A\varepsilon + B\varepsilon^2$.

Οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης προσαρμόζονται με τη σχέση

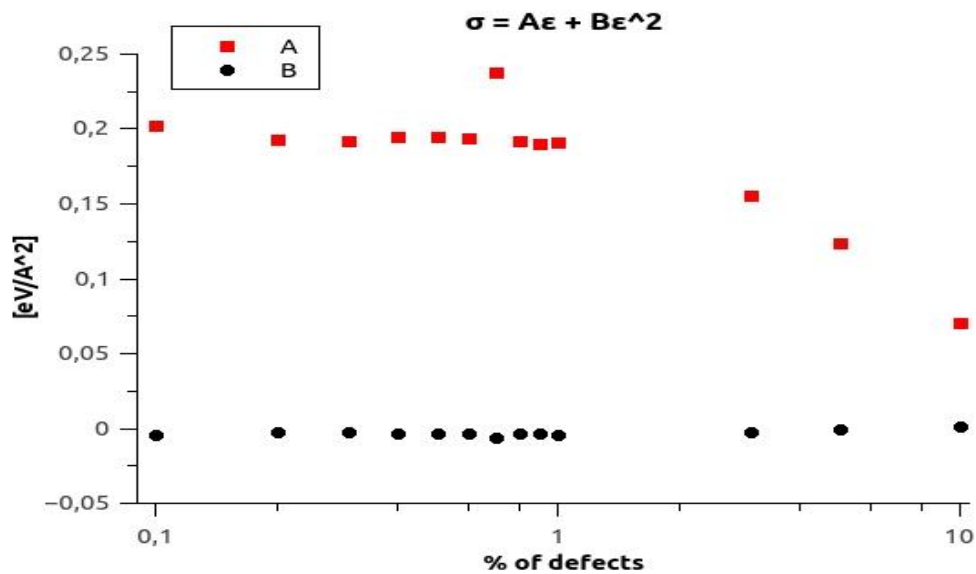
$$\sigma = A\varepsilon + B\varepsilon^2 \quad \text{εξ. 6.1}$$

Το A θεωρείται το γραμμικό μέτρο ελαστικότητας και το B είναι το μέτρο ελαστικότητας τρίτης τάξης που συνήθως είναι αρνητικό [44]. Για την μετατροπή της σταθεράς A (και B) από μονάδες μέτρου ελαστικότητας ενός δισδιάστατου υλικού σε συνήθεις μονάδες τρισδιάστατων υλικών, Pa (N/m²) διαιρούμε, με την απόσταση μεταξύ των φύλλων στο γραφένιο, δηλαδή με 0.335 nm.

Στον **πίνακα 6** φαίνονται οι τιμές των συντελεστών της σχέσης 6.1 που προκύπτουν από τη βέλτιστη προσαρμογή και στο **διάγραμμα 7** αναπαριστάται η μεταβολή τους με το ποσοστό ατελειών. Παρατηρούμε, πως για 0.7% ατέλειες, οι συντελεστές της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης διαφέρουν σε σχέση με αυτούς των καμπυλών για ατέλειες λιγότερες από 1%, όπου είναι περίπου ίδιοι. Βλέπουμε πως B=0 για 0.5%, άρα μπορεί να ειπωθεί πως η παραμόρφωση αυξάνεται γραμμικά με την τάση.

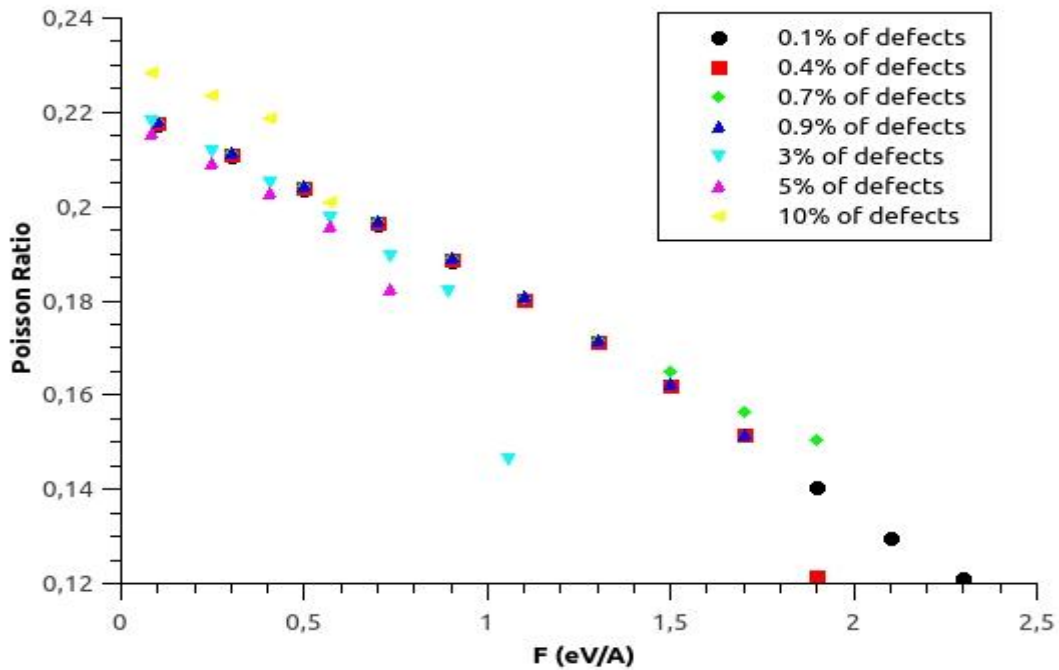
Πίνακας 6. Συντελεστές της σχέσης προσαρμογής των *armchair* καμπυλών τάσης- παραμόρφωσης για κάθε % ατελειών.

% ατελειών	A			B		
	(eV/Å ²)	N/m	GPa	(eV/Å ²)	N/m	GPa
0.1	0.202	323	9660	-0.004	-64	-191
0.2	0.193	309	9230	-0.002	-32	-96
0.3	0.192	307	9183	-0.002	-32	-96
0.4	0.195	312	9326	-0.003	-48	-143
0.5	0.195	312	9326	-0,003	-48	-143
0.6	0.194	310	9278	-0.003	-48	-143
0.7	0.238	381	11383	-0.006	-96	-287
0.8	0.192	307	9183	-0.003	-48	-143
0.9	0.190	304	9087	-0.003	-48	-143
1.0	0.191	306	9135	-0.004	-64	-191
3.0	0.156	249	7461	-0.002	32	96
5.0	0.124	198	5930	0.000	0	0
10.0	0.071	113	3396	0.001	-16	-48



Διάγραμμα 7: Τα μέτρα ελαστικότητας (γραμμικά και τρίτης τάξης) που προκύπτουν από την προσαρμογή των βέλτιστων *armchair* καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης συναρτήσει του ποσοστού ατελειών.

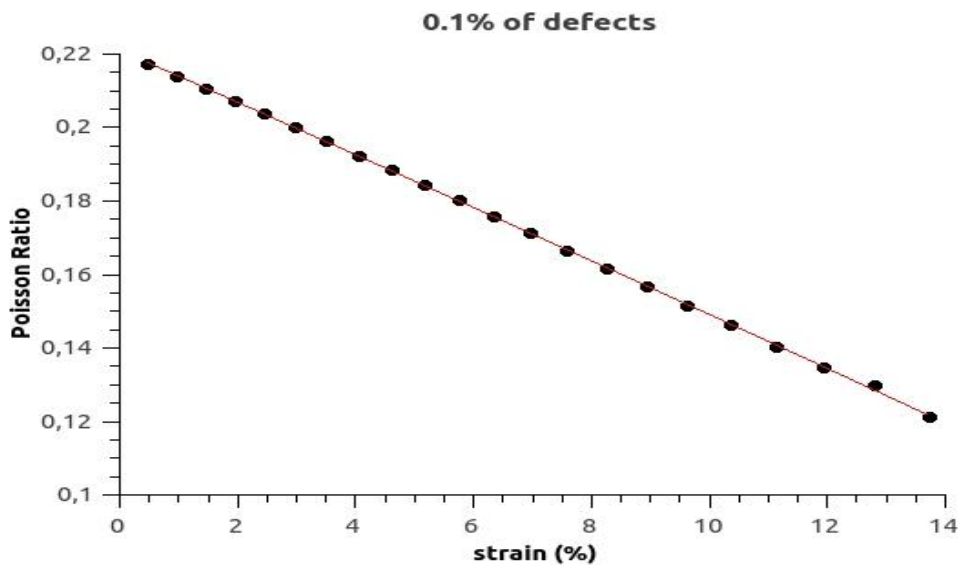
Στο **διάγραμμα 8** φαίνεται η μεταβολή του λόγου Poisson συναρτήσει της εφαρμοζόμενης εφελκυστικής δύναμης για επιλεγμένα ποσοστά ατελειών.



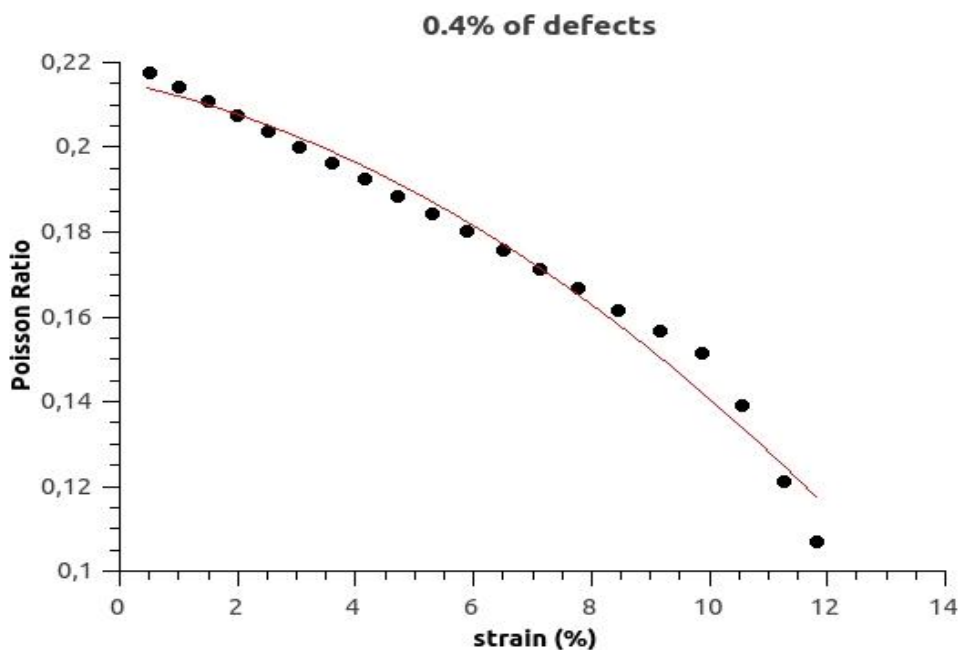
Διάγραμμα 8: Λόγος Poisson συναρτήσει εφελκυστικής δύναμης στα armchair άκρα για διαφορετικά ποσοστά ατελειών.

Παρατηρούμε πως ο λόγος μειώνεται ομαλά. Γενικά, φαίνεται πως ο λόγος μειώνεται καθώς αυξάνονται οι ατέλειες, αλλά για γραφένιο με 0.7% έλλειψη σε άνθρακες, ο λόγος είναι υψηλότερος συγκριτικά με τα άλλα ατελή γραφενικά πλέγματα, για μεγαλύτερες δυνάμεις και ο λόγος Poisson για 10% ατέλειες είναι υψηλότερος σε σχέση με τους υπόλοιπους για κάθε δύναμη μέχρι να "σπάσει" το πλέγμα.

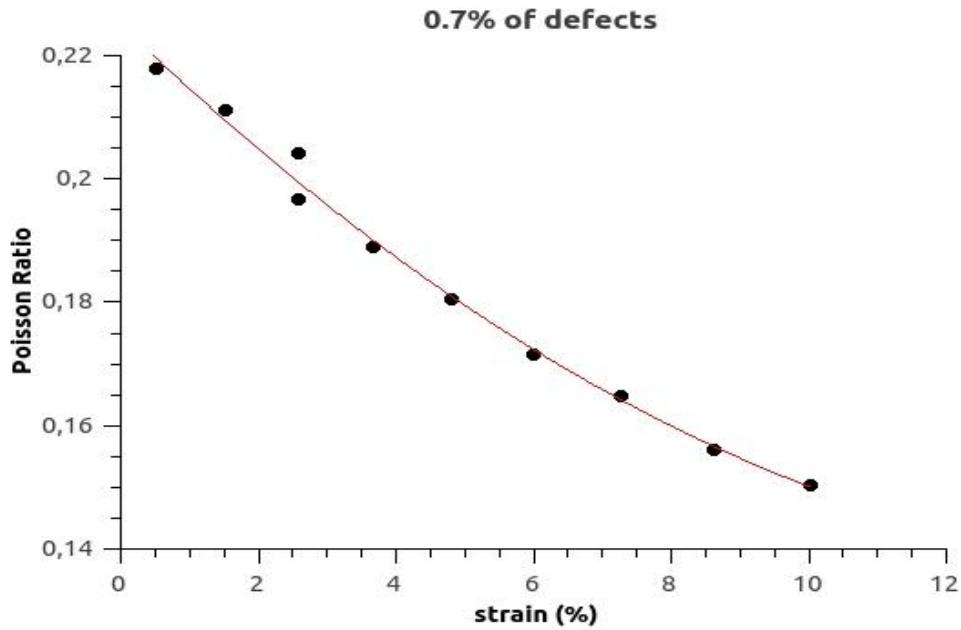
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται, κάποιες καμπύλες του λόγου Poisson συναρτήσει της παραμόρφωσης.



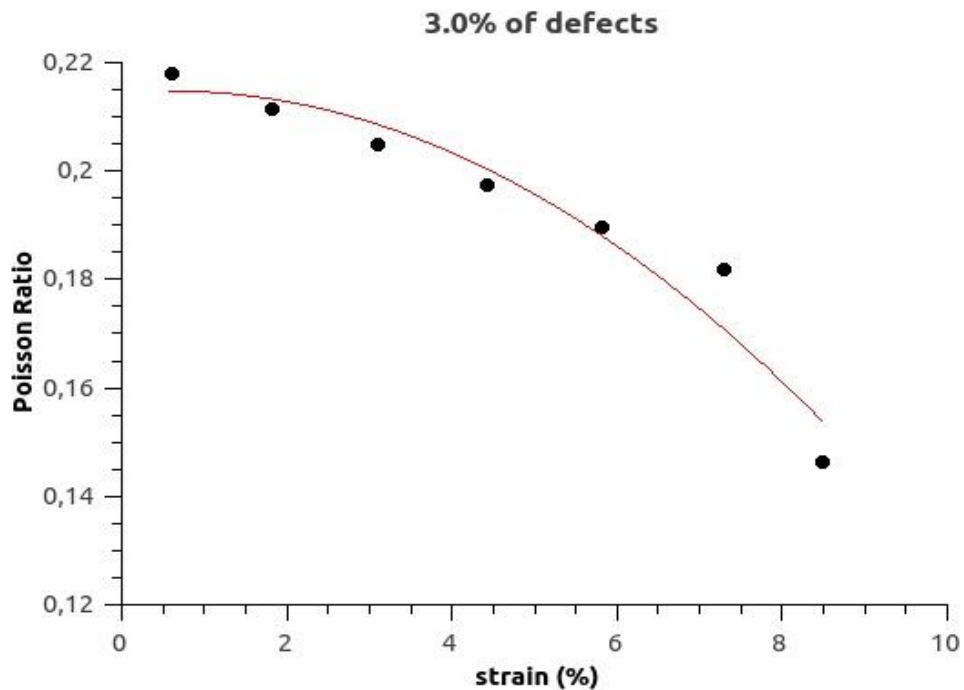
Διάγραμμα 9: Λόγος Poisson συναρτήσει παραμόρφωσης για *armchair* εφελκυσμό για 0.1% ατέλειες. Η κόκκινη γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων θεωρώντας πολυωνυμική εξάρτηση.



Διάγραμμα 10: Λόγος Poisson συναρτήσει παραμόρφωσης για *armchair* εφελκυσμό για 0.4% ατέλειες. Η κόκκινη γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων θεωρώντας πολυωνυμική εξάρτηση.



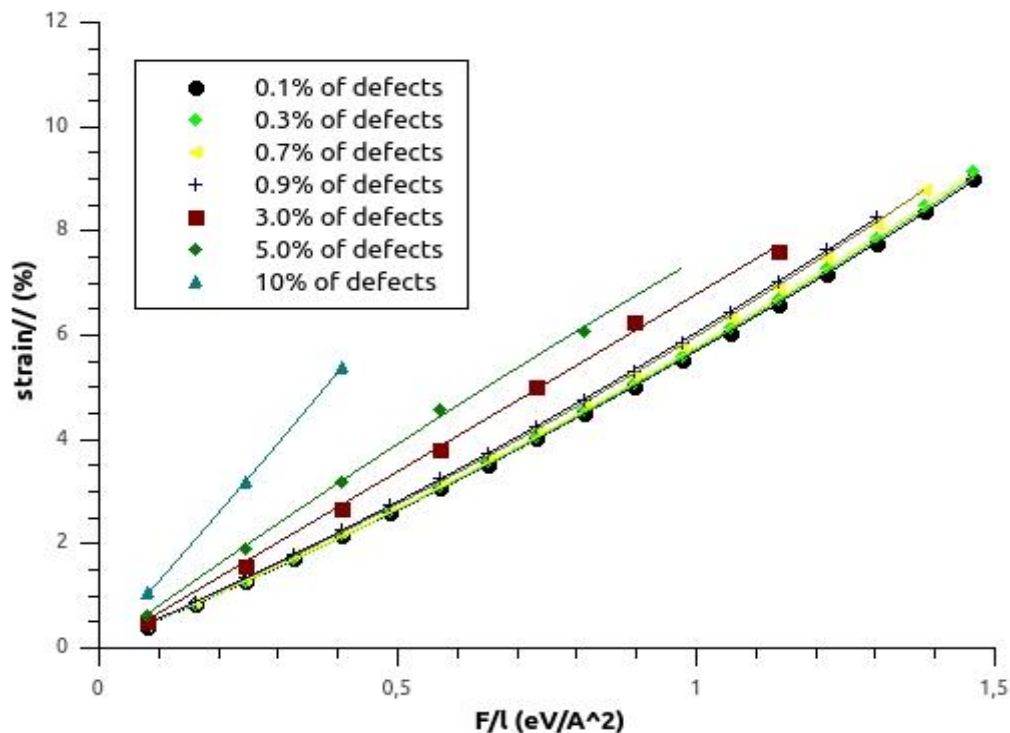
Διάγραμμα 11: Λόγος Poisson συναρτήσεως παραμόρφωσης για armchair εφελκυσμό για 0.7% ατέλειες. Η κόκκινη γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων θεωρώντας πολυωνυμική εξάρτηση.



Διάγραμμα 12: Λόγος Poisson συναρτήσεως παραμόρφωσης για armchair εφελκυσμό για 3.0% ατέλειες. Η κόκκινη γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων θεωρώντας πολυωνυμική εξάρτηση.

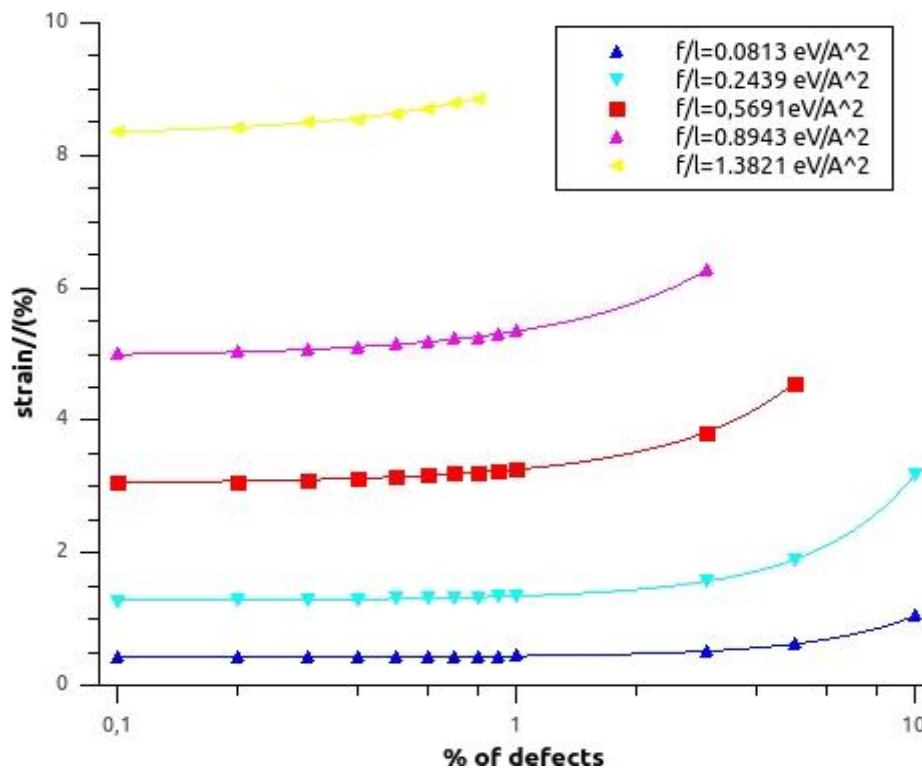
7.2 Αποτελέσματα για δυνάμεις στην zigzag πλευρά

Στο **διάγραμμα 13** φαίνονται επιλεγμένες καμπύλες παραμόρφωσης-τάσης για την περίπτωση όπου εξωτερικές δυνάμεις, ίσες και αντίθετης κατεύθυνσης, εφαρμόζονται στα zigzag άκρα του γραφενικού πλέγματος.



Διάγραμμα 13: Καμπύλες παραμόρφωσης-τάσης κατά την zigzag διεύθυνση. Τα σύμβολα είναι τα πειραματικά αποτελέσματα για παραμορφώσεις δεδομένων δυνάμεων για διάφορα ποσοστά ατελειών από 0.1% ως 10%. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι οι βέλτιστες καμπύλες προσαρμογής.

Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται το ποσοστό ατελειών, για συγκεκριμένη δύναμη η παραμόρφωση είναι υψηλότερη. Για τα μικρά ποσοστά οι καμπύλες σχεδόν αλληλοεπικαλύπτονται. Η σχεδόν αμετάβλητη τιμή της παραμόρφωσης για μικρά ποσοστά ατελειών φαίνεται και στο **διάγραμμα 14**, όπου σχεδιάζεται η παραμόρφωση συναρτήσει του ποσοστού ατελειών για δεδομένες εφαρμοζόμενες τάσεις εφελκυσμού.



Διάγραμμα 14: Παραμόρφωση συναρτήσει ποσοστού ατελειών για δεδομένες zigzag τάσεις εφελκυσμού. Τα σύμβολα είναι τα πειραματικά αποτελέσματα και οι καμπύλες είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων. Ο άξονας x είναι σε λογαριθμική κλίμακα για λόγους ευκρίνειας των σημείων.

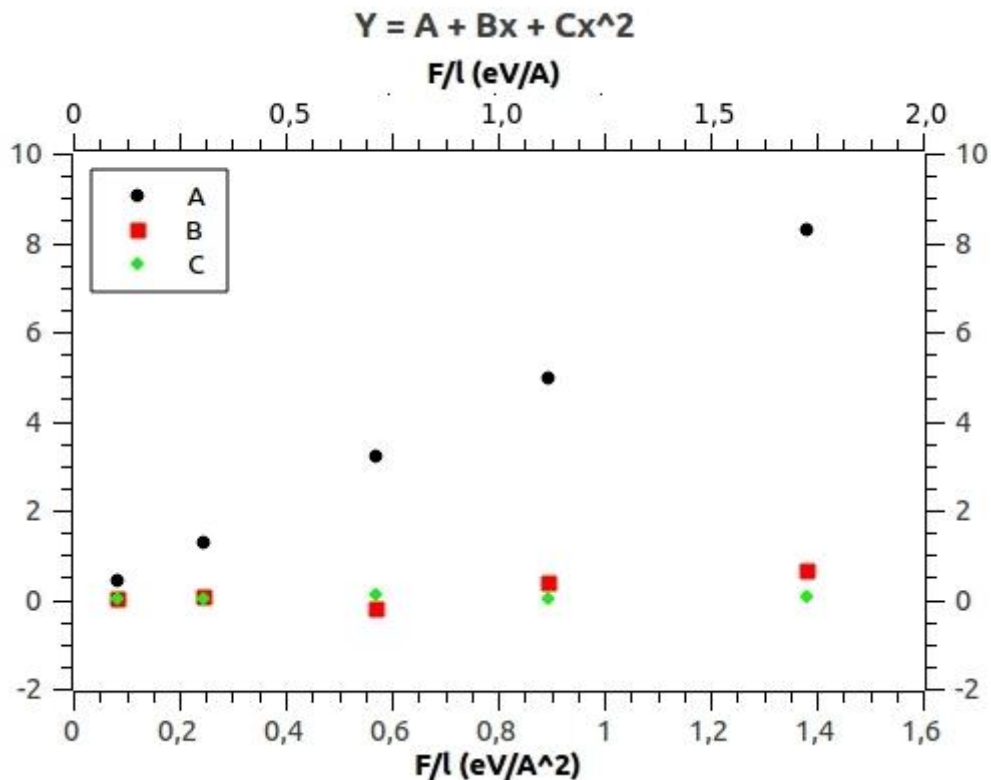
Παρατηρούμε πως για μέχρι 1% ατομικών ελλείψεων η παραμόρφωση είναι σχεδόν σταθερή, για δεδομένη τάση, ανεξάρτητα από το πλήθος των ατελειών.

Αναλόγως με την armchair περίπτωση (διάγραμμα 2), έτσι και τα σημεία του διαγράμματος 10 προσαρμόζονται με τη σχέση $Y=A+Bx+Cx^2$. Στον πίνακα 7 φαίνονται οι τιμές των συντελεστών.

Πίνακας 7. Συντελεστές της σχέσης προσαρμογής των καμπυλών του διαγράμματος 14.

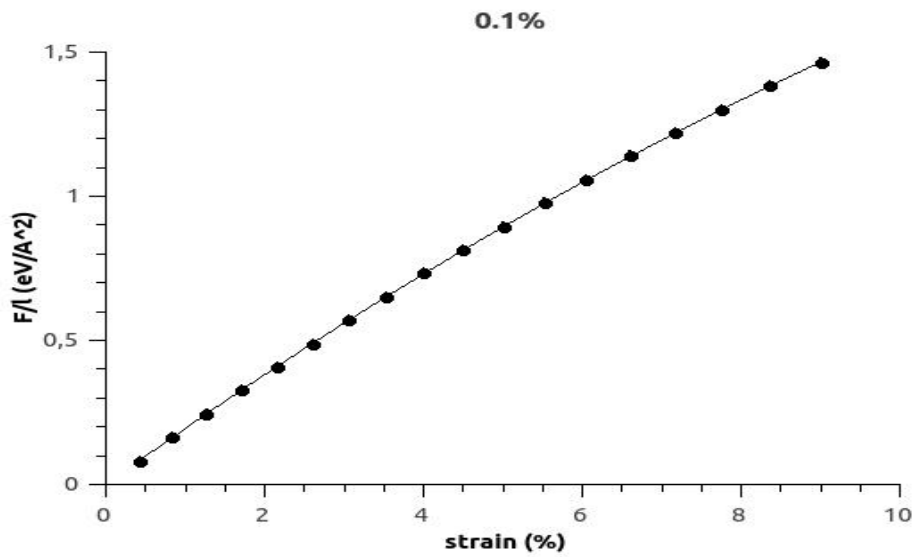
Δύναμη F (eV/Å)	Τάση F/l (eV/Å ²)	A	B	C
0.1	0.0813	0.418	0.020	0.004
0.3	0.2439	1.271	0.060	0.013
0.7	0.5691	3.043	-0.193	0.002
1.1	0.8943	4.953	0.379	0.019
1.7	1.3821	8.292	0.657	0.066

Οι συντελεστές του πίνακα 5 σχεδιάζονται στο **διάγραμμα 15**.

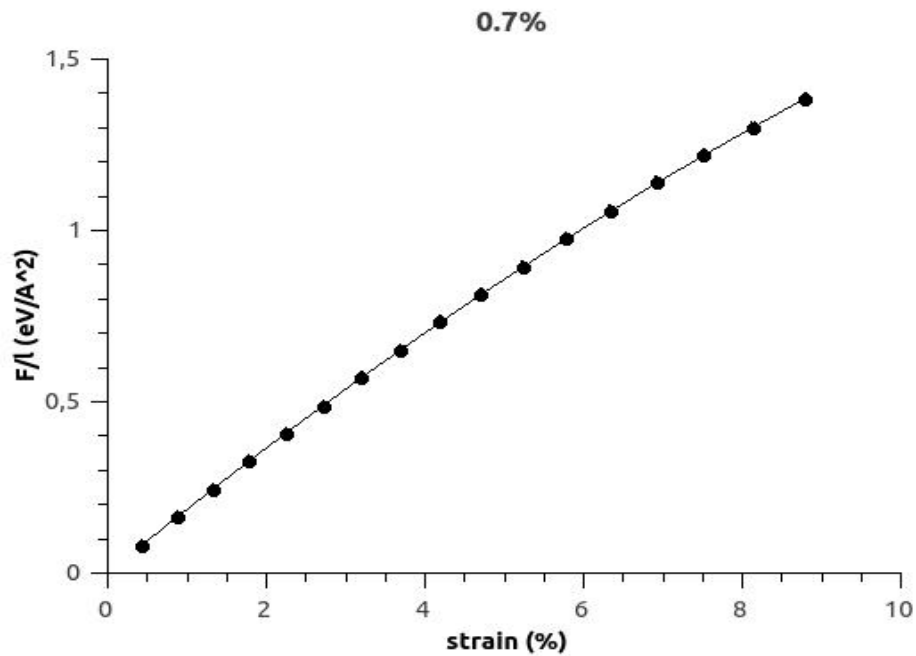


Διάγραμμα 15: Οι συντελεστές των βέλτιστων zigzag καμπυλών του διαγράμματος 10.

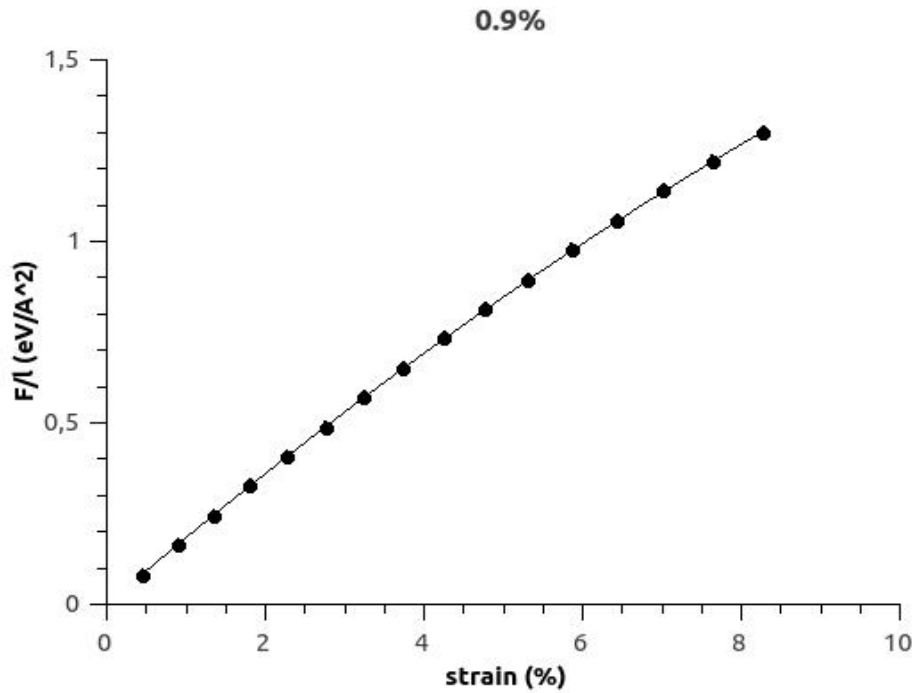
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για 0.1%, 0.7%, 0.9% και 5.0% ατέλειες για δυνάμεις εφαρμοσμένες στα zigzag άκρα.



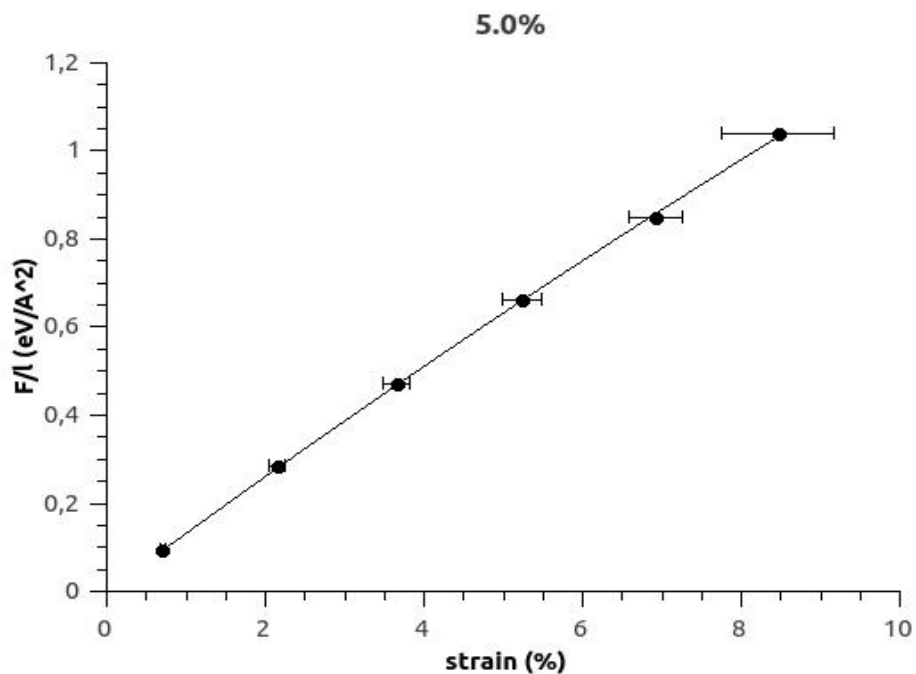
Διάγραμμα 16: Τάση - παραμόρφωση για 0.1% ατέλειες για εφελκυσμό στην zigzag διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (error bars). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή με την εξίσωση $\sigma=A\varepsilon+B\varepsilon^2$.



Διάγραμμα 17: Τάση - παραμόρφωση για 0.7% ατέλειες για εφελκυσμό στην zigzag διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (error bars). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή με την εξίσωση $\sigma=A\varepsilon+B\varepsilon^2$.



Διάγραμμα 18: Τάση - παραμόρφωση για 0.9% ατέλειες για εφελκυσμό στην zigzag διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (error bars). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή με την εξίσωση $\sigma = A\varepsilon + B\varepsilon^2$.

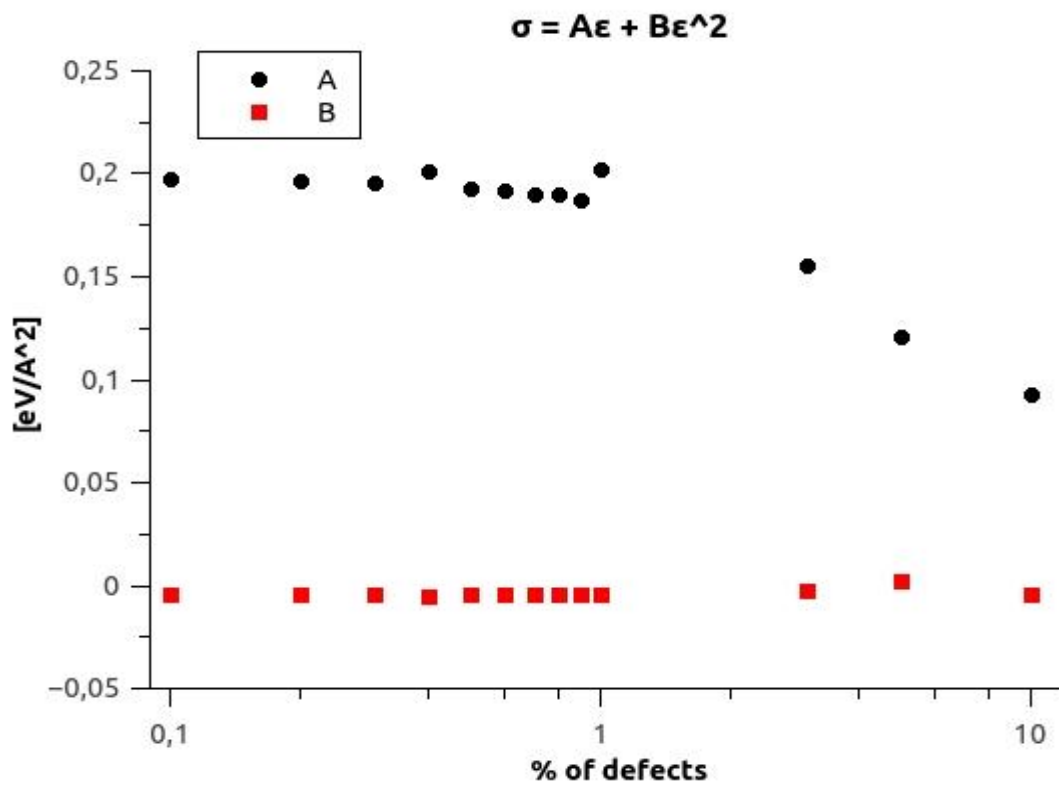


Διάγραμμα 19: Τάση - παραμόρφωση για 5.0% ατέλειες για εφελκυσμό στην zigzag διεύθυνση. Στα δεδομένα είναι χαραγμένες και οι αποκλίσεις από τη μέση τιμή (error bars). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι η βέλτιστη προσαρμογή με την εξίσωση $\sigma = A\varepsilon + B\varepsilon^2$.

Οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης προσαρμόζονται πάλι με τη μη γραμμική σχέση $\sigma=A\varepsilon+B\varepsilon^2$. Στον **πίνακα 8** φαίνονται οι τιμές των συντελεστών που προκύπτουν από τη βέλτιστη προσαρμογή και στο **διάγραμμα 20** φαίνεται η μεταβολή τους με το ποσοστό των ατελειών.

Πίνακας 8. Συντελεστές της σχέσης προσαρμογής των zigzag καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης για κάθε ποσοστό ατελειών.

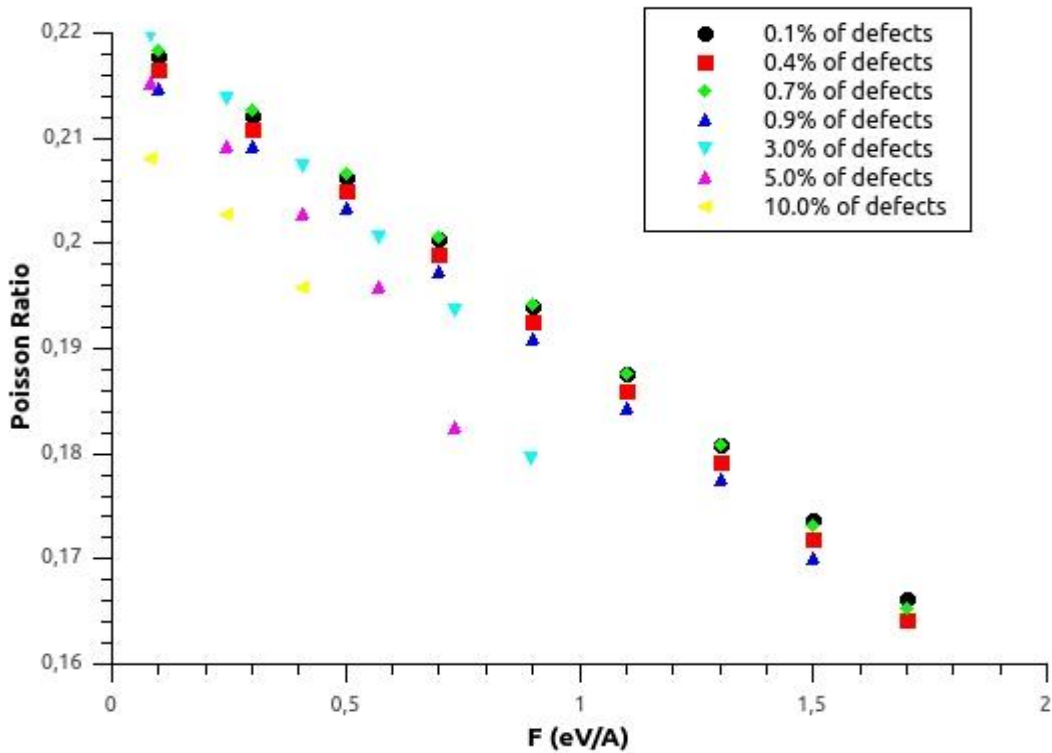
% ατελειών	A			B		
	(eV/Å ²)	N/m	GPa	(eV/Å ²)	N/m	GPa
0.1	0.198	317	9470	-0.004	-64	-191
0.2	0.197	315	9421	-0.004	-64	-191
0.3	0.196	314	9374	-0.004	-64	-191
0.4	0.201	322	9613	-0.005	-80	-239
0.5	0.193	309	9230	-0,004	-64	-191
0.6	0.192	307	9183	-0.004	-64	-191
0.7	0.190	304	9087	-0.004	-64	-191
0.8	0.190	304	9087	-0.004	-64	-191
0.9	0.187	299	8940	-0.004	-64	-191
1.0	0.186	298	8896	-0.004	-64	-191
3.0	0.156	250	7461	-0.002	-32	-96
5.0	0.134	214	6409	-0.002	32	96
10.0	0.071	113	3395	0.001	16	48



Διάγραμμα 20: Τα μέτρα ελαστικότητας (γραμμικά και τρίτης τάξης) που προκύπτουν από την προσαρμογή των βέλτιστων zigzag καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης συναρτήσει του ποσοστού ατελειών.

Παρατηρούμε πως, όπως και στην armchair περίπτωση, ο συντελεστής B είναι σχεδόν σταθερός, ενώ ο συντελεστής A διατηρεί την ίδια τιμή περίπου, για ποσοστά μέχρι 1% περίπου ατελειών και εν συνεχεία φθίνει.

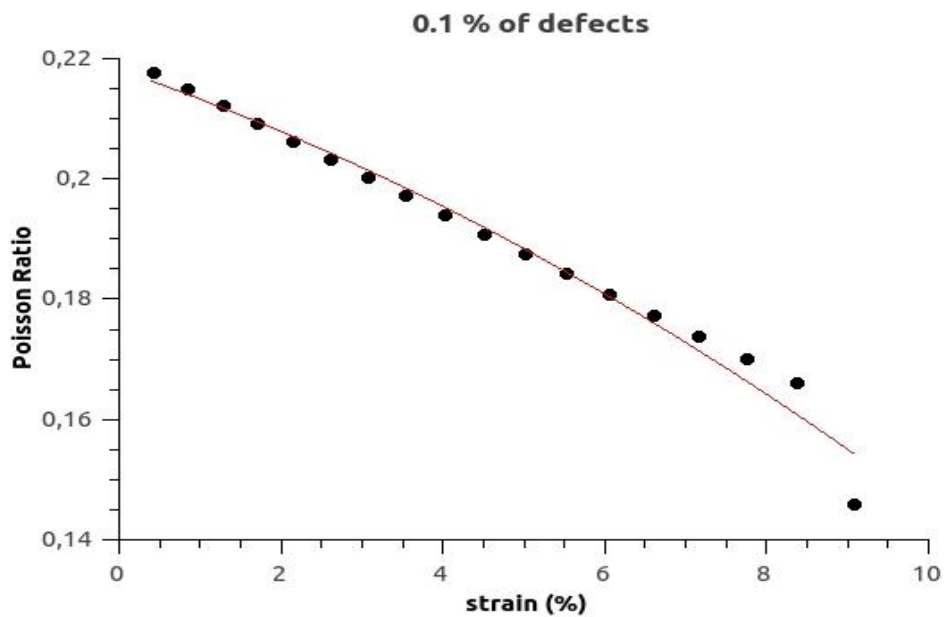
Στο **διάγραμμα 21** φαίνεται η μεταβολή του λόγου Poisson συναρτήσει της εφαρμοζόμενης εφελκυστικής δύναμης για επιλεγμένα ποσοστά ατελειών.



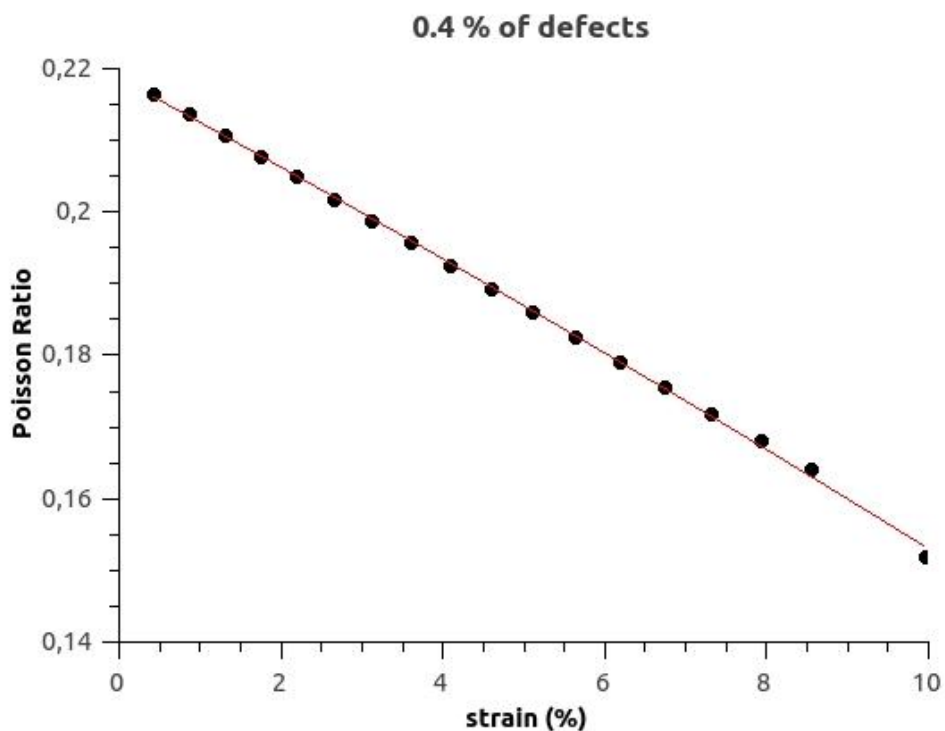
Διάγραμμα 21: Λόγος Poisson συναρτήσει εφελκυστικής δύναμης στα zigzag άκρα για διάφορα ποσοστά ατελειών.

Παρατηρούμε πως ο λόγος μειώνεται ομαλά, όμως από κάποια δύναμη και έπειτα, μειώνεται απότομα, ανάλογα τα ποσοστά ατομικών κενών. Γενικά, φαίνεται πως ο λόγος μειώνεται καθώς αυξάνονται οι ατέλειες.

Ενδεικτικά, παρουσιάζονται, κάποιες καμπύλες του λόγου Poisson συναρτήσει της παραμόρφωσης.



Διάγραμμα 22: Λόγος Poisson συναρτήσσει παραμόρφωσης για zigzag εφελκυσμό για 0.1% ατέλειες. Η κόκκινη γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων θεωρώντας πολυωνυμική εξάρτηση.



Διάγραμμα 23: Λόγος Poisson συναρτήσσει παραμόρφωσης για zigzag εφελκυσμό για 0.4% ατέλειες. Η κόκκινη γραμμή είναι η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων θεωρώντας πολυωνυμική εξάρτηση.

7.3 Μέτρο ελαστικότητας

Το μέτρο ελαστικότητας του Young, υπολογίζεται για τη γραμμική περιοχή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης, δηλαδή από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος που ορίζεται στην αρχή της γραφικής παράστασης. Πρόκειται για το μέτρο ελαστικότητας του δισδιάστατου γραφενίου με ατέλειες. Για να υπολογιστεί το τρισδιάστατο μέτρο, αρκεί να διαιρεθεί με το πάχος του γραφενίου. Θεωρώντας πως το πάχος του ισούται με την απόσταση των γραφενικών φύλλων στο γραφίτη, δηλαδή 0.335 nm. Στον **πίνακα 9** δίνονται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας για κάθε ποσοστό ατομικών κενών, και για τις δύο περιπτώσεις εφελκυστικής δύναμης (στην armchair και zigzag κατεύθυνση).

Πίνακας 9. Μέτρο ελαστικότητας E και η αντίστοιχη τρισδιάστατη ποσότητα E_{3D} (μετά από μετατροπή, $E_{3D}=E/0.355nm$) για κάθε ποσοστό ατελειών για armchair και zigzag εφελκυστική δύναμη.

% ατελειών	zigzag		armchair	
	$E(N/m)$	$E_{3D}(TPa)$	$E(N/m)$	$E_{3D}(TPa)$
0.1	312	0.949	318	0.931
0.2	310	0.937	314	0.926
0.3	308	0.933	313	0.919
0.4	306	0.925	310	0.914
0.5	303	0.921	309	0.906
0.6	301	0.909	305	0.899
0.7	299	0.912	305	0.891
0.8	298	0.903	303	0.890
0.9	294	0.891	299	0.879
1.0	292	0.888	298	0.872

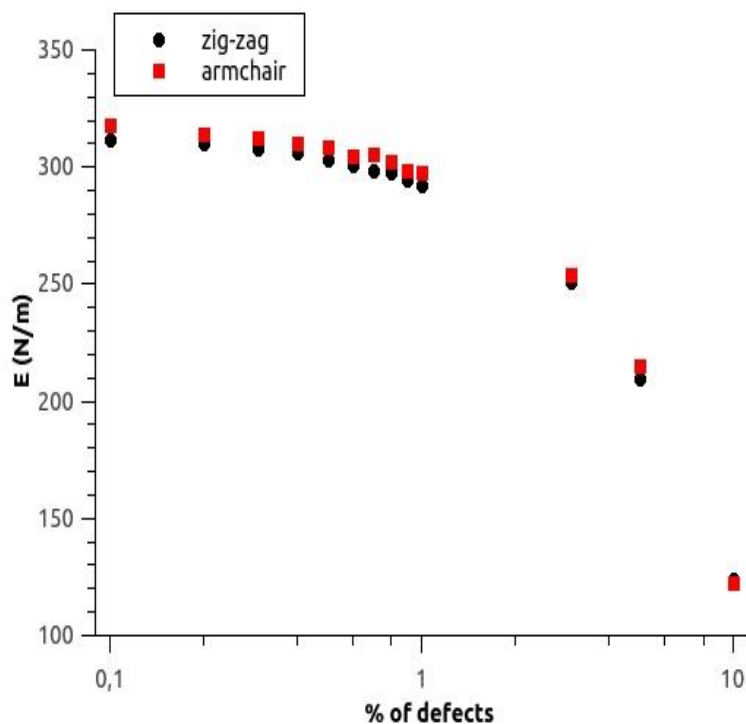
Το μέτρο ελαστικότητας για "τέλειο" γραφένιο στην εργασία [45] υπολογίσθηκε, με αυτήν τη μέθοδο, της μοριακής δυναμικής, και για τις δύο κατευθύνσεις 320 N/m, δηλαδή 0.96 TPa.

Στο **διάγραμμα 24** φαίνεται η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από το ποσοστό ατομικών κενών. Ο άξονας x είναι λογαριθμικός για λόγους ευκρίνειας. Γι' αυτό σχεδιάζεται και το **διάγραμμα 25** όπου ο άξονας x είναι γραμμικός και φαίνεται η γραμμική προσαρμογή των σημείων σύμφωνα με τη σχέση

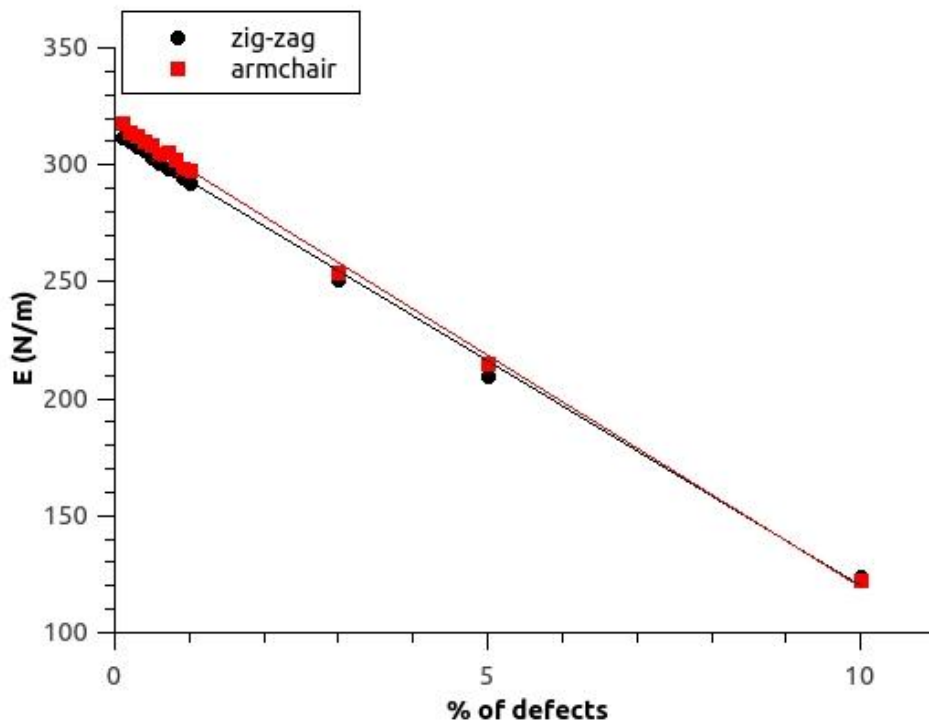
$$E = Ax + B$$

εξ. 6.2

όπου x το ποσοστό ατελειών.



Διάγραμμα 24: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει ποσοστού ατομικών κενών. Τα μαύρα σημεία είναι οι τιμές του E για δύναμη εφαρμοσμένη στα zigzag άκρα και τα κόκκινα για δύναμη στα armchair άκρα. Ο άξονας x είναι λογαριθμικός.



Διάγραμμα 25: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει ποσοστού ατομικών κενών. Τα μαύρα σημεία είναι οι τιμές του E για δύναμη εφαρμοσμένη στα zigzag άκρα και τα κόκκινα για δύναμη στα armchair άκρα. Οι ευθείες που ενώνουν τα σημεία είναι οι βέλτιστες προς προσαρμογήν των σημείων με την εξίσωση $E=Ax+B$.

Στον **πίνακα 10** καταγράφονται οι συντελεστές της σχέσης 6.1.

Πίνακας 10. Συντελεστές γραμμικής προσαρμογής του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει ποσοστού ατελειών, σύμφωνα με τη σχέση $E=Ax+B$.

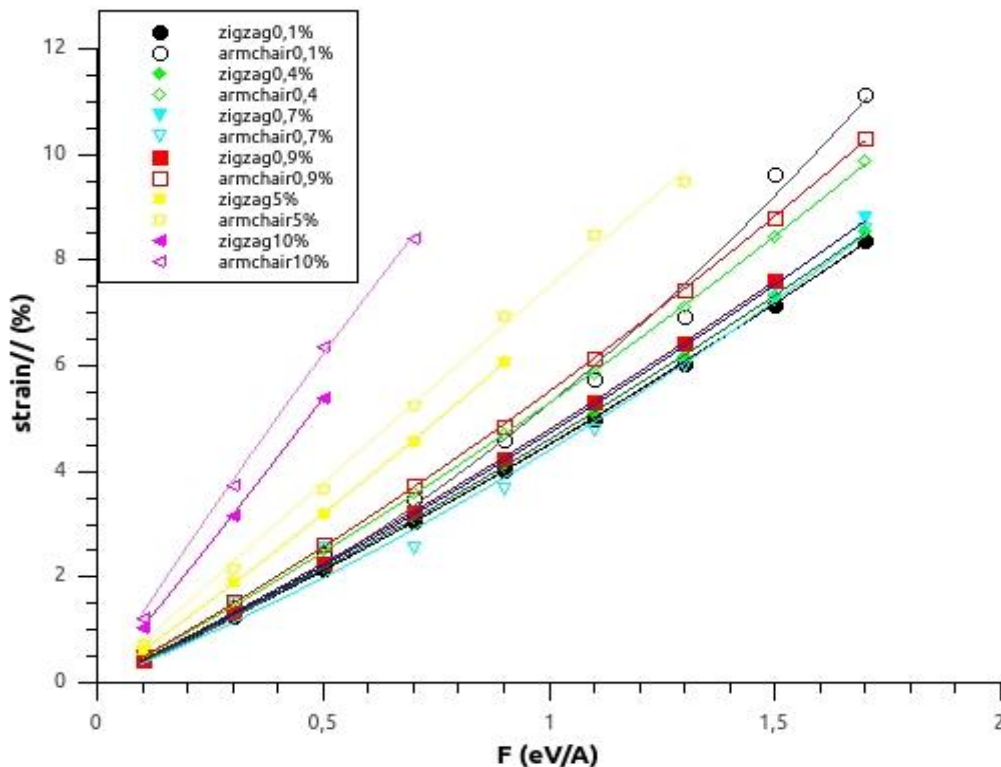
	armchair		zigzag	
	[N/m]	TPa	[N/m]	TPa
A	-19.8 ± 0.2	-0.059 ± 0.001	-19.2 ± 0.3	-0.057 ± 0.001
B	317.6 ± 0.7	0.948 ± 0.002	312.3 ± 0.9	0.932 ± 0.003

Παρατηρούμε πως το μέτρο ελαστικότητας φθίνει με τον ίδιο γραμμικό ρυθμό καθώς το ποσοστό ατομικών κενών αυξάνεται είτε η τάση εφαρμόζεται στα άκρα zigzag είτε στα

άκρα armchair.

7.4 Armchair vs Zigzag

Στο διάγραμμα και τον πίνακα 10 είδαμε πως οι κλίσεις της μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας καθώς και οι τιμές του στις περιπτώσεις armchair και zigzag είναι ίδιες, για κάθε περίπτωση ατελειών είναι σχεδόν ίσες (η απόκλιση των δύο τιμών είναι εντός των σφαλμάτων του κάθε υπολογισμού).

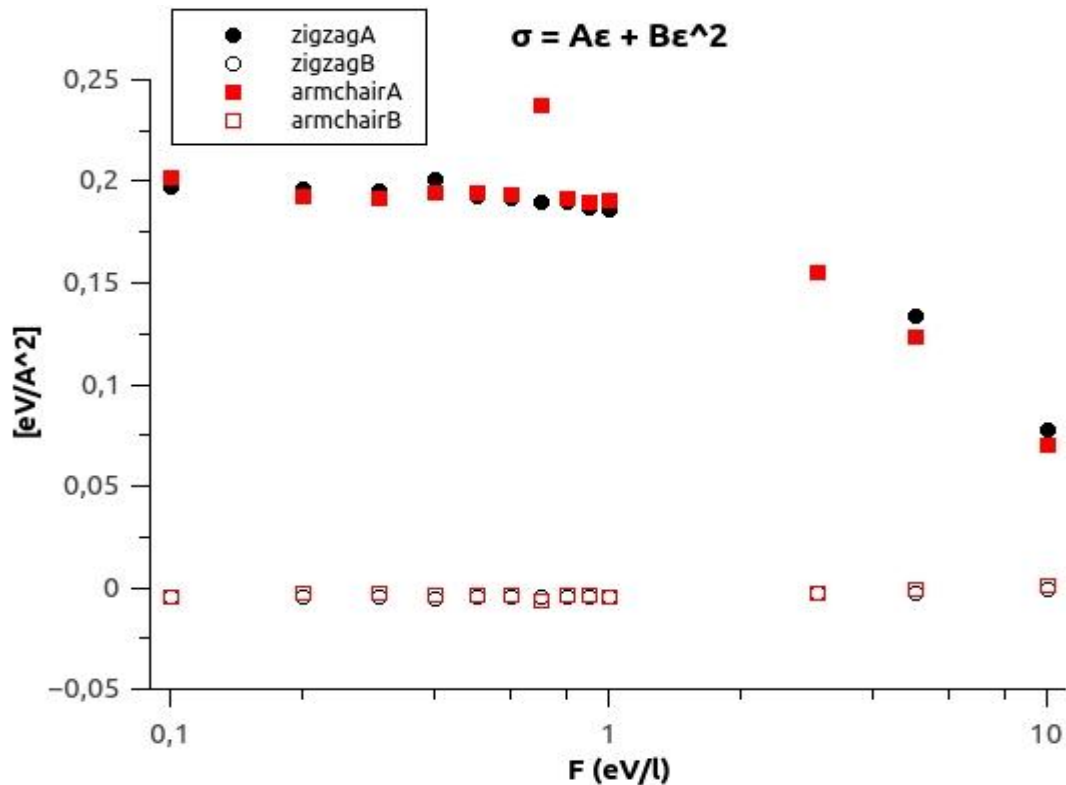


Διάγραμμα 26: Παραμόρφωση-τάση για διάφορα ποσοστά ατελειών για τα δύο είδη εφελκυσμού. Τα ίδια γεωμετρικά σύμβολα αντιστοιχούν στα ίδια ποσοστά ατομικών κενών. Τα γεμάτα με χρώμα είναι για εφελκυσμό στη zigzag κατεύθυνση, ενώ τα άδεια στην armchair. Οι ευθείες είναι οι βέλτιστες προσαρμογές των σημείων. Η πιο σκούρα, συγκριτικά, καμπύλη αντιστοιχεί στη zigzag εφελκυστική δοκιμή και η πιο ανοιχτή στην armchair.

Στο **διάγραμμα** φαίνονται επιλεγμένες καμπύλες παραμόρφωσης-τάσης και για τις δύο

εφελκυστικές περιπτώσεις.

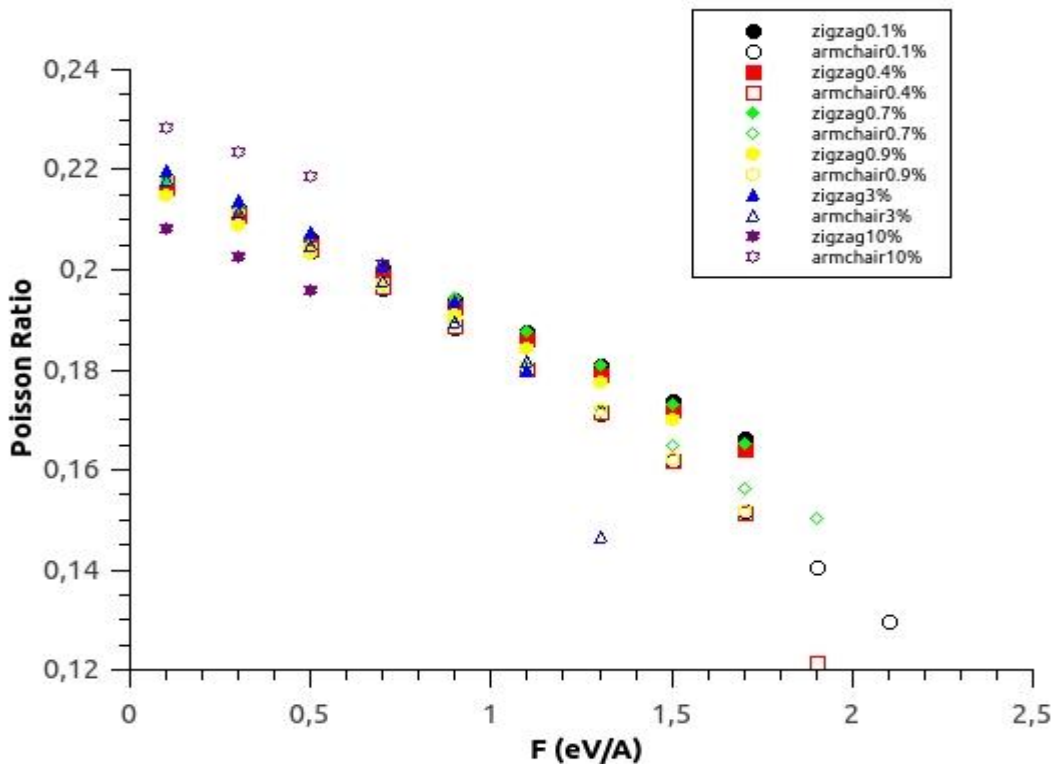
Παρατηρούμε πως εφελκύνοντας το επίπεδο στην armchair διεύθυνση, για την ίδια επιβληθείσα δύναμη επιτυγχάνεται μεγαλύτερη παραμόρφωση, τουλάχιστον για τα μεγαλύτερα ποσοστά ατελειών όπου εμφανίζονται ευκρινείς διαφορές.



Διάγραμμα 27: Οι συντελεστές προσαρμογής των καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης. Τα ίδια γεωμετρικά σύμβολα αντιστοιχούν στην ίδια διεύθυνση εφελκυσμού. Τα γεμάτα με χρώμα είναι για το συντελεστή γραμμικότητας A , ενώ τα άδεια για το συντελεστής μη γραμμικότητας, B .

Στο **διάγραμμα** σχεδιάζονται οι συντελεστές A και B της σχέσης προσαρμογής $\sigma=A\varepsilon+B\varepsilon^2$ που προσαρμόζουν τα δεδομένα τάσης - παραμόρφωσης και για τις δύο κατευθύνσεις εφελκυσμού.

Παρατηρούμε πως οι συντελεστές της σχέσης προσαρμογής των σημείων των καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης σχεδόν ταυτίζονται για κάθε εφαρμοζόμενη δύναμη ανεξάρτητα από τη διεύθυνση εφελκυσμού.



Διάγραμμα 28: Λόγος Poisson συναρτήσει δύναμης για διάφορα ποσοστά ατελειών. Τα ίδια γεωμετρικά σύμβολα αντιστοιχούν σε ίδια ποσοστά ατελειών. Τα σύμβολα γεμάτα με χρώμα δηλώνουν το λόγο Poisson για zigzag εφελκυσμό, ενώ τα άδεια για armchair.

Στο **διάγραμμα** συγκρίνονται οι καμπύλες του λόγου Poisson συναρτήσει του μέτρου της εφαρμοζόμενης δύναμης.

Παρατηρούμε, πως οι λόγοι σχεδόν ταυτίζονται για κάθε εφαρμοζόμενη δύναμη και είδους εφελκυσμό. Για, σχετικά, μεγάλες τάσεις, η armchair εφελκυστική δοκιμή παρουσιάζει μικρότερο λόγο σε σχέση με τη zigzag, με εξαίρεση την περίπτωση όπου έχει αφαιρεθεί το 10% των ατόμων και εφελκύεται από τα άκρα armchair.

Στον **πίνακα 11** καταγράφονται οι συντελεστές προσαρμογής των γραφικών παραστάσεων του λόγου Poisson-παραμόρφωση με την εξίσωση $v=A+BF+CF^2$. Όλα τα διαγράμματα προσαρμόζονται πολυωνυμικά, προς σύγκριση, και καταγράφεται ο παράγοντας της παραμόρφωσης πρώτης τάξης (B), ο οποίος εκφράζει την κλίση και ο παράγοντας παραμόρφωσης δεύτερης τάξης (C) ο οποίος όσο πιο κοντά στο μηδέν είναι, τόσο πιο γραμμική είναι η καμπύλη.

Πίνακας 11. Συντελεστές B και C της πολυωνυμικής σχέσης προσαρμογής των διαγραμμάτων λόγου Poisson - παραμόρφωση για εφελκυσμό στην armchair και zigzag κατεύθυνση.

% ατέλειες	armchair		zigzag	
	B	C	B	C
0.1	-0.007	$-1 \cdot 10^{-5}$	-0.005	$-3 \cdot 10^{-4}$
0.2	-0.006	$-1 \cdot 10^{-4}$	-0.005	$-2 \cdot 10^{-4}$
0.3	-0.005	$-1 \cdot 10^{-4}$	-0.006	$-8 \cdot 10^{-5}$
0.4	-0.003	$-4 \cdot 10^{-5}$	-0.006	$-4 \cdot 10^{-5}$
0.5	-0.007	$5 \cdot 10^{-5}$	-0.007	$3 \cdot 10^{-5}$
0.6	-0.007	$5 \cdot 10^{-5}$	-0.008	$-3 \cdot 10^{-5}$
0.7	-0.011	$-7 \cdot 10^{-4}$	-0.001	$-8 \cdot 10^{-4}$
0.8	-0.007	$7 \cdot 10^{-5}$	-0.005	$-2 \cdot 10^{-4}$
0.9	-0.006	$-3 \cdot 10^{-5}$	-0.006	$-4 \cdot 10^{-5}$
1.0	-0.006	$-7 \cdot 10^{-5}$	-0.001	$-8 \cdot 10^{-4}$
3.0	-0.002	$-5 \cdot 10^{-4}$	-0.003	$-4 \cdot 10^{-4}$
5.0	-0.004	$-1 \cdot 10^{-4}$	-0.003	$-5 \cdot 10^{-4}$
10.0	-0.002	$1 \cdot 10^{-5}$	-0.002	$-1 \cdot 10^{-4}$

Παρατηρούμε ότι οι κλίσεις των διαγραμμάτων λόγου Poisson-παραμόρφωση είναι περίπου ίδιες για κάθε ποσοστό και είδος εφελκυσμού. Το ποσοστό 0.7% για armchair δοκιμή, εξαιρείται παρουσιάζοντας μια πιο έντονη εξάρτηση.

8 Συμπεράσματα

Μέσω μοριακής δυναμικής, εξετάστηκε η απόκριση σε εφελκυσμό γραφενίου αποτελούμενο από 86x87 άτομα άνθρακα, εισάγοντας ποικίλο πλήθος ατομικών κενών. Ο εφελκυσμός έγινε προς δύο κατευθύνσεις την armchair και την zigzag.

Σε κάθε περίπτωση, για ποσοστό ατελειών μέχρι 1%, για δεδομένη τάση, η παραμόρφωση είναι σταθερή, με εξαίρεση στην armchair περίπτωση όπου για 0.7% κενά, η παραμόρφωση είναι εμφανώς μικρότερη από ότι στα υπόλοιπα ατελή γραφενικά πλέγματα.

Οι συντελεστές της σχέσης προσαρμογής των καμπυλών τάσης παραμόρφωσης ($\sigma = A\epsilon + B\epsilon^2$) είναι σχεδόν ίδιοι για δεδομένες ατέλειες για τα δύο είδη εφελκυσμού.

Ωστόσο, ο εφελκυσμός στην armchair πλευρά οδηγεί σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις σε σχέση με τον zigzag, για εφαρμοζόμενες δυνάμεις ίδιου μέτρου. Για αυτό, ενώ και τα δύο ειδών πλέγματα μπορούν να φορτιστούν με ίσα φορτία, το πλέγμα με εφελκυσμό στην armchair πλευρά παραμορφώνεται μέχρι και 14% της αρχικής του διάστασης, ενώ στην zigzag μέχρι 10%. Στην εργασία [45] όπου προσομοιώνεται το αντίστοιχο ατελές πλέγμα η παραμόρφωση φθάνει μέχρι το 30% και 15% της αρχικής διάστασης, αντίστοιχα.

Σε κάθε περίπτωση (εφελκυσμού και ατελειών) η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης έχει ποιοτικά την ίδια μορφή με αυτή που αντιστοιχεί σε γραφένιο χωρίς ατέλειες της εργασίας [45].

Ο λόγος Poisson φθίνει ομαλά όπως και στην περίπτωση του γραφενίου χωρίς ατέλειες [45]. Ενώ, γενικά, για μικρές δυνάμεις οι λόγοι των δύο εφελκυστικών διευθύνσεων ταυτίζονται, για μεγαλύτερες δυνάμεις είναι μεγαλύτεροι αυτοί των zigzag εφελκυσμών. Εφελκύοντας κατά την armchair διεύθυνση πλέγμα με 10% ατομικά κενά, ο λόγος είναι υψηλότερος από κάθε άλλο λόγο Poisson.

Για μικρές τάσεις, στρογγυλοποιώντας, εξαιρώντας την περίπτωση με 10% ατομικών κενών, μπορεί να ειπωθεί πως έχει σταθερό λόγο Poisson 0.22, όσο μετρήθηκε και για τέλειο γραφένιο με αυτήν τη μέθοδο [45].

Το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση από το ποσοστό των ατομικών κενών και για τις δύο κατευθύνσεις της μηχανικής δοκιμής/προσομοίωσης, και οι

τιμές τους για κάθε ποσοστό διαφέρουν εντός των πλαισίων του σφάλματος.

Για τον υπολογισμό των αντίστοιχων τάσεων θραύσης χρειάζεται πολύ μεγαλύτερος αριθμός προσομοιώσεων ώστε να εξαχθούν αποτελέσματα με αξιόπιστη στατιστική, και για αυτόν τον λόγο δε συζητώνται στην παρούσα εργασία.

9 Παράρτημα

Στο παρόν παράρτημα φαίνεται ο κώδικας FORTRAN που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να υπολογισθούν τα παραπάνω αποτελέσματα. Τα θαυμαστικά τοποθετούνται για τη διατύπωση σχολίου.

9.1 Κώδικας για δύναμη στα άκρα armchair

```
! To programma linei tis eksiswseis kinisis gia to graphenio (me open BC, 2 bonds sta
akra)
! me Morse interatomic potential+nonlinear bending kai statheri dinami sta akra se T=0
kai ipologizei
! gia mia seira apo F, ta strain//, strain_|_, Poisson ratio, E=F//strain// (einai F_|_ach)
!elegxos diathrhshs ener gia arxikh diataraxh
!cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
implicit double precision (a-h,o-z)
parameter (nd=202)
dimension x(nd,0:nd,4)
common/par/ rm,pi,fo,fr,aobc
common/parbond/ a,dm,am
common/pargwn/ rk1,rk2,pi0
integer, dimension(nd,0:nd) :: def
integer :: de, nde, nr
call CPU_time(tstart)
nreal=20 !20 ekteleseis gia statistiki
pi = 4.d0 * datan(1.d0)
pi0 = 2.d0 * pi /3.d0
rm = 12.d0 ! maza C
a = 1.42d0 ! apostasi C-C
aobc = 0.5d0 * a ! den exei simasia poso einai to aobc
dm = 5.7d0 ! D tou Morse
am = 1.96d0 ! a tou Morse
```

```

rk1 = 7.d0      ! linear stathera gwnias
rk2 = 4.d0      ! nonlinear stathera gwnias
open (unit=91,file='flx.inp')
read (91,*) tmax,dt,nx,ny,irand,nat
read (91,*) fr,fmin,fmax,fstep
close (unit=91)
if ((nd.lt.nx).or.(nd.lt.ny)) then
  print*,'nx or ny > nd'
  stop
endif
if ( (mod(nx,2).eq.1).or.(mod(ny,2).eq.1) ) then
  print*,'nx or ny = odd number'
  stop
endif
do iat=1,9      !gia pososto ateleiwn
nde=int(nx*(ny+1)*(real(iat)/nat) )
do nr=1,nreal  !realizations gia kathe pososto ateleiwn
print*, nr
  iterf = nint( (fmax-fmin) / fstep ) + 1
  fo = fmin
  nxme = nx / 2
  nyme = ny / 2
!----- ateleies -----
open (iat*10+nr),file='flxzgat.dat')
open(iat*100+nr) !file=plegma.dat
open(iat*1000+nr) !file=ateleies.dat
  write (nr+iat*10,89)
89  format ('# F/(eV/A^2) strain/(%) strain_1_(%) PoissonRatio F(eV/A) E*(N/m)')

  def=1
  do i=1,irand
  call random_number(seed)

```

```

enddo
do de=1,nde !eisagw tyxaies ateleies
    13 call random_number(seed)
    i=int(seed*(nx-2)+2)
    call random_number(seed)
    j=int(seed*(ny-3)+2)
    if (def(i,j).eq.1) then
        def(i,j)=0
! print*, i,j
        ! write(nr+50,*) i,j,def(i,j)
        else
            goto 13
        endif
    enddo
!-----
do ifx = 1,iterf
    print*,fo
!----- theseis isorropias -----
    has = - a
do i= 1,nx
    if (mod(i,2).eq.1) then
        has = has + a
    else
        has = has + 2.d0 *a
    endif
do j= 0,ny
    if (mod(j,2).eq.1) then
        x(i,j,1) = has
    else
        x(i,j,1) = has - (-1)**i * a / 2.d0
    endif
    x(i,j,2) = dble(j-1) * a * dsqrt(3.d0) / 2.d0

```

```

        x(i,j,3) = 0.d0
        x(i,j,4) = 0.d0
    enddo
enddo
!katagrafw x,y gia plegma grafeniou kai pinakas ateleiwn
do i=1,nx
do j=0,ny
if (def(i,j)==1) then
write(iat*100+nr,*) x(i,j,1), x(i,j,2)!plegma
else
write(iat*1000+nr,*) i, j!ateleies
endif
enddo
enddo
close(iat*100+nr)
close(iat*1000+nr)
rlk10 = x(nx,nyme,1) - x(1,nyme,1) ! arxiko mikos1 |_| stin dinami
! rlk20 = x(nx,nyme-1,1) - x(1,nyme-1,1) ! arxiko mikos2 |_| stin dinami
!!!! rlp0 = x(nxme,ny,2) - x(nxme,1,2) ! arxiko mikos // stin dinami
rlp0 = x(nxme,ny,2) - x(nxme,0,2) ! arxiko mikos // stin dinami
!----- relaxation -----
time = 0.d0
6 CALL runge(x,dt,nx,ny,nd,def)
time = time + dt
if (time.le.tmax) goto 6
call ener(x,nx,ny,nd,etot,ekin,def)
if (ekin.gt.1.d-6) print*, fo,ekin
fdial = fo / 1.06 ! dinami/monada mikous: mesi apostasi 2 atomwn stin ach =a*0.75
=1.06A
strkath = ( ( x(nx,nyme,1) - x(1,nyme,1) ) / rlk10 - 1.d0 ) * 100.d0
! strkath2 = ( ( x(nx,nyme-1,1) - x(1,nyme-1,1) ) / rlk20 - 1.d0 ) * 100.d0
!!!! strpar = ( ( x(nxme,ny,2) - x(nxme,1,2) ) / rlp0 - 1.d0 ) * 100.d0

```

```

    strpar = ( ( x(nxme,ny,2) - x(nxme,0,2) ) / rlp0 - 1.d0 ) * 100.d0
    write (nr+iat*10,97) fdial,strpar,stkath,-stkath/strpar,fo,fdial*1600/strpar
    fo = fo + fstep
  enddo
close (iat*10+nr)
enddo
enddo
97  format (f9.4,6x,f9.4,3x,f9.4,6x,f8.5,4x,f5.2,5x,f9.3)
call CPU_time(tend)
print*, "time spent=",tend-tstart,"sec"
  end
!c-----
  SUBROUTINE RUNGE(x,h,nx,ny,nd,def)
  implicit double precision (a-h,o-z)
  real*8 x(nd,0:nd,4),x1(nd,0:nd,4)
  real*8 y1(nd,0:nd,4),y2(nd,0:nd,4),y3(nd,0:nd,4),y4(nd,0:nd,4)
  integer, intent(in) :: def(nd,0:nd)

  CALL FRUNG(X,Y1,nx,ny,nd,def)
  do kx=1,nx
    do ky=0,ny
      if (def(kx,ky).eq.0) cycle
      do kd=1,4
        X1(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * Y1(kx,ky,kd) / 2.d0
      enddo
    enddo
  enddo
  CALL FRUNG(X1,Y2,nx,ny,nd,def)
  do kx=1,nx
  do ky=0,ny
    if (def(kx,ky).eq.0) cycle
  do kd=1,4

```



```

X1(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * Y2(kx,ky,kd) / 2.d0
enddo
enddo
enddo
CALL FRUNG(X1,Y3,nx,ny,nd,def)
do kx=1,nx
do ky=0,ny
    if (def(kx,ky).eq.0) cycle
        do kd=1,4
X1(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * Y3(kx,ky,kd)
enddo
enddo
enddo
CALL FRUNG(X1,Y4,nx,ny,nd,def)
do kx=1,nx
do ky=0,ny
    if (def(kx,ky).eq.0) cycle
        do kd=1,4
X(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * ( Y1(kx,ky,kd) + 2.d0 * Y2(kx,ky,kd) + 2.d0 * Y3(kx,ky,kd)
+ Y4(kx,ky,kd) ) / 6.d0
enddo
enddo
enddo
RETURN
END

```

!-----

```

SUBROUTINE FRUNG(x,y,mx,my,nd,def)
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension x(nd,0:nd,4),y(nd,0:nd,4)
common/par/ rm,pi,fo,fr,aobc
    integer, intent(in) :: def(nd,0:nd)

```

```

do i = 2,mx-1
do j = 2,my-2
  if (def(i,j)==0) cycle
  y(i,j,1) = x(i,j,3)
  y(i,j,2) = x(i,j,4)
  if (def(i,j-1).eq.1) then
hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
hf2 = fbond(hr2) / hr2
fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
  else
    fr2x = 0.d0 ; fr2y = 0.d0
  endif
  if (def(i,j+1).eq.1) then
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
hf1 = fbond(hr1) / hr1
fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
  else
    fr1x = 0.d0 ; fr1y = 0.d0
  endif
  if (def(i,j-1).eq.1.and.def(i,j+1).eq.1) then
    call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),fgc3x,fgc3y)
  else
    fgc3x = 0.d0 ; fgc3y = 0.d0
  endif
  if (mod(i+j,2).eq.1) then
    if (def(i+1,j).eq.1) then
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )

```

```

else
    fr3x=0.d0; fr3y=0.d0
endif
if (def(i,j+1).eq.1.and.def(i+1,j).eq.1) then
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc2x,fgc2y)
else
    fgc2x = 0.d0 ; fgc2y = 0.d0
endif
if (def(i,j-1).eq.1.and.def(i+1,j).eq.1) then
    call                                fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-
1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
else
    fgc1x = 0.d0 ; fgc1y = 0.d0
endif

if (def(i,j+1)==1.and.def(i,j+2)==1) then
    call
fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1ax,fga1ay)
else
    fga1ax=0.d0; fga1ay=0.d0
endif
if (def(i,j+1)==1.and.def(i-1,j+1)==1)then
    call                                fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-
1,j+1,2),fga1bx,fga1by)
else
    fga1bx=0.d0; fga1by=0.d0
endif
if (def(i,j-1)==1.and.def(i-1,j-1)==1)then
    call                                fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-
1,2),fga2ax,fga2ay)
else
    fga2ax=0.d0; fga2ay=0.d0

```

```

endif
if (def(i,j-1)==1.and.def(i,j-2)==1)then
    call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-
2,2),fga2bx,fga2by)
    else
        fga2bx=0.d0; fga2by=0.d0
    endif
if (def(i+1,j)==1.and.def(i+1,j-1)==1)then
    call          fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-
1,2),fga3ax,fga3ay)
    else
        fga3ax=0.d0; fga3ay=0.d0
    endif
if (def(i+1,j+1)==1.and.def(i+1,j)==1)then
    call
fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j+1,1),x(i+1,j+1,2),fga3bx,fga3by)
    else
        fga3bx=0.d0; fga3by=0.d0
    endif
else
    if (def(i-1,j).eq.1) then
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        hf3 = fbond(hr3) / hr3
        fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
        fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
    else
        fr3x=0.d0; fr3y=0.d0
    endif
if (def(i,j+1).eq.1.and.def(i-1,j).eq.1) then
    call          fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i-1,j,1),x(i-
1,j,2),fgc2x,fgc2y)
    else

```

```

                fgc2x=0.d0; fgc2y=0.d0
            endif
            if [.....
.....
.....]
            endif
            y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
            y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
            y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by
            y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
        enddo
    enddo
!----- eks. kinisis gia tis 2 grammes apo katw (j=0,1) -----
    do i = 2,mx-1
    do j = 0,1
        y(i,j,1) = x(i,j,3)
        y(i,j,2) = x(i,j,4)
        if (def(i,j+1)==1) then
            hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
            hf1 = fbond(hr1) / hr1
            fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
            fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
        else
            fr1x=0.d0; fr1y=0.d0
        endif
        if (j.eq.1) then
            hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
            hf2 = fbond(hr2) / hr2
            fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
            fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )

```

```

if (def(i,j+1).eq.1) then
    call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),fgc3x,fgc3y)
else
    fgc3x=0.d0; fgc3y=0.d0
endif
if (mod(i+j,2).eq.1) then
    hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
    hf3 = fbond(hr3) / hr3
    fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
    fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
    if (def(i,j+1).eq.1) then
        call
fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc2x,fgc2y)
    else
        fgc1x=0.d0; fgc2y=0.d0
    endif
    call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
    if (def(i,j+2)==1.and.def(i,j+1)==1)then
        call
fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1ax,fga1ay)
    else
        fga1ax=0.d0; fga1ay=0.d0
    endif
    if (def(i-1,j+1)==1.and.def(i,j+1)==1)then
        call          fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-
1,j+1,2),fga1bx,fga1by)
    else
        fga1bx=0.d0; fga1by=0.d0
    endif
    call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-
1,2),fga2ax,fga2ay)
        fga2bx = 0.d0 ; fga2by = 0.d0

```

```

        call          fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-
1,2),fga3ax,fga3ay)
        if (def(i+1,j+1)==1)then
            call
fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j+1,1),x(i+1,j+1,2),fga3bx,fga3by)
        else
            fga3bx=0.d0; fga3by=0.d0
        endif
    else
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        hf3 = fbond(hr3) / hr3
        fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
        fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
        if (def(i,j+1)==1)then
            call          fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i-1,j,1),x(i-
1,j,2),fgc2x,fgc2y)
        else
            [.....]
        endif
    else
        fr2x = 0.d0
        fr2y = 0.d0
        fgc3x = 0.d0 ; fgc3y = 0.d0
        fgc1x = 0.d0 ; fgc1y = 0.d0
        fga2ax = 0.d0 ; fga2ay = 0.d0
        fga2bx = 0.d0 ; fga2by = 0.d0
        if (mod(i+j,2).eq.1) then
            hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
            hf3 = fbond(hr3) / hr3
            fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
            fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
            call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc2x,fgc2y)

```

```

        if(def(i,j+2)==1) then
            call
fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1ax,fga1ay)
            else
                fga1ax=0.d0; fga1ay=0.d0
            endif
        call
                fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-
1,j+1,2),fga1bx,fga1by)
        fga3ax = 0.d0 ; fga3ay = 0.d0
        call
fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j+1,1),x(i+1,j+1,2),fga3bx,fga3by)
        else
            hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
            hf3 = fbond(hr3) / hr3
            fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
            fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
            call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc2x,fgc2y)
            call
fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j+1,1),x(i+1,j+1,2),fga1ax,fga1ay)
            if(def(i,j+2)==1) then
                call
fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1bx,fga1by)
                else
                    fga1bx=0.d0; fga1by=0.d0
                endif
            call fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-1,j+1,2),fga3ax,fga3ay)
            fga3bx = 0.d0 ; fga3by = 0.d0
        endif
    endif
    y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
    y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)

```



```

y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by - fo

```

```

y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)

```

```

enddo

```

```

enddo

```

!----- eks. kinisis gia tis 2 grammes apo panw (j=my,my-1) -----

```

do i = 2,mx-1

```

```

do j = my-1,my

```

```

y(i,j,1) = x(i,j,3)

```

```

y(i,j,2) = x(i,j,4)

```

```

if (def(i,j-1)==1) then

```

```

hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )

```

```

hf2 = fbond(hr2) / hr2

```

```

fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )

```

```

fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )

```

```

else

```

```

fr2x=0.d0; fr2y=0.d0

```

```

endif

```

```

if (j.eq.my-1) then

```

```

hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )

```

```

hf1 = fbond(hr1) / hr1

```

```

fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )

```

```

fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )

```

```

if (def(i,j-1)==1) then

```

```

call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),fgc3x,fgc3y)

```

```

else

```

```

fgc3x=0.d0; fgc3y=0.d0

```

```

endif

```

```

if (mod(i+j,2).eq.1) then

```

```

hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )

```

```

hf3 = fbond(hr3) / hr3

```

```

fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )

```

```

fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc2x,fgc2y)
if (def(i,j-1)==1) then
    call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
    else
        fgc1x=0.d0; fgc1y=0.d0
    endif
fga1ax = 0.d0 ; fga1ay = 0.d0
call          fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-
1,j+1,2),fga1bx,fga1by)
    if
        [.....] call
fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j+1,1),x(i+1,j+1,2),fga3bx,fga3by)
    else
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        hf3 = fbond(hr3) / hr3
        fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
        fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
        call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc2x,fgc2y)
        if (def(i,j-1)==1) then
            call          fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i-1,j,1),x(i-
1,j,2),fgc1x,fgc1y)
            else
                fgc1x=0.d0; fgc1y=0.d0
            endif
        call
fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j+1,1),x(i+1,j+1,2),fga1ax,fga1ay)
        fga1bx = 0.d0 ; fga1by = 0.d0
        if (def(i,j-1)==1.and.def(i,j-2)==1) then
            call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-
2,2),fga2ax,fga2ay)
            else

```

```

        fga2ax=0.d0; fga2ay=0.d0
    endif
    if (def(i,j-1)==1.and.def(i+1,j-1)==1) then
        call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-
1,2),fga2bx,fga2by)
    else
        fga2bx=0.d0; fga2by=0.d0
    endif
    call fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-1,j+1,2),fga3ax,fga3ay)
    if (def(i-1,j-1)==1) then
        call          fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-
1,2),fga3bx,fga3by)
    else
        fga3bx=0.d0; fga3by=0.d0
    endif
endif
else
    fr1x = 0.d0
    fr1y = 0.d0
    fgc3x = 0.d0 ; fgc3y = 0.d0
    fgc2x = 0.d0 ; fgc2y = 0.d0
    fga1ax = 0.d0 ; fga1ay = 0.d0
    fga1bx = 0.d0 ; fga1by = 0.d0
    if (mod(i+j,2).eq.1) then
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
        hf3 = fbond(hr3) / hr3
        fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
        fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
        call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
        call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-1,2),fga2ax,fga2ay)
        if (def(i,j-2)==1) then
            call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-

```

```

2,2),fga2bx,fga2by)
    else
        fga2bx=0.d0; fga2by=0.d0
    endif
    call          fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-
1,2),fga3ax,fga3ay)
        fga3bx = 0.d0 ; fga3by = 0.d0
    else
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        hf3 = fbond(hr3) / hr3
        fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
        fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
        call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc1x,fgc1y)
        if [.....]
    endif
    endif
    y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
    y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
    y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by + fo
    y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
    enddo
    enddo
!----- eks. kinisis gia tin prwti stili (i=1) -----
    i = 1
    j = 0
    y(i,j,1) = x(i,j,3)
    y(i,j,2) = x(i,j,4)
    hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
    hf1 = fbond(hr1) / hr1
    fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )

```

```

fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
[.....]

y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by
if (j.eq.1) then
  y(i,j,4) = y(i,j,4) - fo
endif
if (j.eq.my-1) then
  y(i,j,4) = y(i,j,4) + fo
endif
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
enddo
j = my
y(i,j,1) = x(i,j,3)
y(i,j,2) = x(i,j,4)
hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
hf2 = fbond(hr2) / hr2
fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)

```

```

call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-2,2),fga2bx,fga2by)
call fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-1,2),fga3ax,fga3ay)
y(i,j,3) = fr2x + fr3x + fgc1x + fga2bx + fga3ax
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr2y + fr3y + fgc1y + fga2by + fga3ay + fo
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)

```

!----- eks. kinisis gia tin teleutaia stili (i=mx) -----

```

i = mx
j = 0
y(i,j,1) = x(i,j,3)
y(i,j,2) = x(i,j,4)
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
hf1 = fbond(hr1) / hr1
fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc2x,fgc2y)
call fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1bx,fga1by)
call fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-1,j+1,2),fga3ax,fga3ay)
y(i,j,3) = fr1x + fr3x + fgc2x + fga1bx + fga3ax
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr1y + fr3y + fgc2y + fga1by + fga3ay - fo
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
do j = 1,my-1
  y(i,j,1) = x(i,j,3)
  y(i,j,2) = x(i,j,4)
  hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
  hf2 = fbond(hr2) / hr2
  fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )

```

```

fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
hf1 = fbond(hr1) / hr1
fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),fgc3x,fgc3y)
if (mod(i+j,2).eq.0) then
    if (def(i-1,j)==1) then
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        hf3 = fbond(hr3) / hr3
        fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
        fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
    else
        fr3x=0.d0; fr3y=0.d0
    endif
[.....]

```

```

y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by
if (j.eq.1) then
    y(i,j,4) = y(i,j,4) - fo
endif
if (j.eq.my-1) then
    y(i,j,4) = y(i,j,4) + fo
endif
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
enddo
j = my
y(i,j,1) = x(i,j,3)

```

```

y(i,j,2) = x(i,j,4)
hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
hf2 = fbond(hr2) / hr2
fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc1x,fgc1y)
call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-2,2),fga2ax,fga2ay)
    [.....]
y(i,j,3) = fr2x + fr3x + fgc1x + fga2ax + fga3bx
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr2y + fr3y + fgc1y + fga2ay + fga3by + fo
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)

RETURN
END

```

!-----

```

function fbond(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/parbond/ a,dm,am

helexp = dexp( -am * (x-a) )
fbond = 2.d0 * am * dm * helexp * (helexp-1.d0)
return
end

```

!c----- gwniaki dinami pou askeitai sto kentriko atomo -----

```

subroutine fangcen(xc,yc,xa1,ya1,xa2,ya2,fx,fy)
implicit double precision (a-h,o-z)

```


$$h1x = xc - xa1$$

$$h1y = yc - ya1$$

$$h2x = xc - xa2$$

$$h2y = yc - ya2$$

$$ha = h1x * h2x + h1y * h2y$$

$$r1 = dsqrt(h1x * h1x + h1y * h1y)$$

$$r2 = dsqrt(h2x * h2x + h2y * h2y)$$

$$hb = r1 * r2$$

$$g = dacos(ha / hb)$$

! if ((g.lt.1.745).or.(g.gt.2.4435)) print*,g

$$hfx = (h1x + h2x) * hb - ha * (h1x * r2*r2 + h2x * r1*r1) / hb$$

$$hfx = hfx / hb / hb$$

$$hfy = (h1y + h2y) * hb - ha * (h1y * r2*r2 + h2y * r1*r1) / hb$$

$$hfy = hfy / hb / hb$$

$$fg = fgwn(g) / dsin(g)$$

$$fx = fg * hfx$$

$$fy = fg * hfy$$

RETURN

END

!c----- gwniaki dinami pou askeitai sto akriano atomo 1 -----

subroutine fangakr(xc,yc,xa1,ya1,xa2,ya2,fx,fy)

implicit double precision (a-h,o-z)

$$h1x = xc - xa1$$

$$h1y = yc - ya1$$

$$h2x = xc - xa2$$

$$h2y = yc - ya2$$

$$ha = h1x * h2x + h1y * h2y$$

$$r1 = dsqrt(h1x * h1x + h1y * h1y)$$

$$r2 = dsqrt(h2x * h2x + h2y * h2y)$$

$$hb = r1 * r2$$

$$g = dacos(ha / hb)$$

```

! if ( (g.lt.1.745).or.(g.gt.2.4435) ) print*,g
  hfx = - h2x * hb + ha * h1x * r2*r2 / hb
  hfx = hfx / hb / hb
  hfy = - h2y * hb + ha * h1y * r2*r2 / hb
  hfy = hfy / hb / hb
  fg = fgwn(g) / dsin(g)
  fx = fg * hfx
  fy = fg * hfy
  RETURN
  END

```

```

!-----
function fgwn(x)
  implicit double precision (a-h,o-z)
  common/pargwn/ rk1,rk2,pi0

  hrelg = x - pi0
  fgwn = rk1 * hrelg - rk2 * hrelg * hrelg
  return
end

```

```

!c-----
subroutine ener(x,mx,my,nd,en,ekin,def)
  implicit double precision (a-h,o-z)
  dimension x(nd,0:nd,4)
  common/par/ rm,pi,fo,fr,aobc
  integer, intent(in) :: def(nd,0:nd)

  epot = 0.d0
  ekin = 0.d0
  do i = 2,mx-1
  do j = 1,my-1
    if (def(i,j).eq.0) cycle
    ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )

```

```

if (def(i,j+1).eq.1) then
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
eps1 = 0.5d0 * eps(hr1)
  else
    eps1=0.d0
  endif
if (def(i,j-1).eq.1) then
  hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
  eps2 = 0.5d0 * eps(hr2)
  else
    eps2=0.d0
  endif
if (def(i,j+1).eq.1.and.def(i,j-1)==1) then
  ga3 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i,j-
1,2)-x(i,j,2))
  gf3 = dacos( ga3 / hr1 / hr2 )
  epg3 = epg(gf3)
  else
    epg3=0.d0
  endif
if (mod(i+j,2).eq.1) then
  if (def(i+1,j)==1)then
    hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
    eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
    if(def(i,j+1)==1) then
      ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) *
(x(i+1,j,2)-x(i,j,2))
      gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
      epg2 = epg(gf2)
      gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
      epg1 = epg(gf1)
    else

```

```

                epg1=0.d0; epg2=0.d0
            endif
        else
            eps3=0.d0; epg2=0.d0; epg1=0.d0
        endif

    else
        if (def(i-1,j)==1)then
            hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
            eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
            if(def(i,j+1)==1) then
                ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-x(i,j,2))

                gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
                epg2 = epg(gf2)
                gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
                epg1 = epg(gf1)
            else
                epg2=0.d0; epg1=0.d0
            endif
        else
            eps3=0.d0; epg2=0.d0; epg1=0.d0
        endif
    endif

    epot = epot + eps1 + eps2 + eps3 + epg1 + epg2 + epg3
enddo
enddo
do i = 1,mx,mx-1
do j = 1,my-1
    ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
    hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
    eps1 = 0.5d0 * eps(hr1)

```

```

hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
eps2 = 0.5d0 * eps(hr2)
ga3 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i,j-1,2)-x(i,j,2))
gf3 = dacos( ga3 / hr1 / hr2 )
! if ( (gf3.lt.1.745).or.(gf3.gt.2.4435) ) print*,gf3,i,j,'energy gf3'
epg3 = epg(gf3)
if (mod(j,2).eq.0) then
  if (mod(i+j,2).eq.1) then
    if (def(i+1,j)==1) then
      hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
      ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i+1,j,2)-
x(i,j,2))

      eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
      gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
      epg2 = epg(gf2)
      gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
      epg1 = epg(gf1)
    else
      epg2=0.d0; epg1=0.d0; eps3=0.d0
    endif
  else
    if (def(i-1,j)==1) then
      hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
      ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-
x(i,j,2))

      eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
      gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
      epg2 = epg(gf2)
      gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
      epg1 = epg(gf1)
    else

```

```

                                epg2=0.d0; epg1=0.d0; eps3=0.d0
                                endif
                                endif
                                epot = epot + eps1 + eps2 + eps3 + epg1 + epg2 + epg3
                                else
                                epot = epot + eps1 + eps2 + epg3
                                endif
                                enddo
                                enddo
                                j = 0
                                do i = 1,mx
                                ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
                                hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
                                eps1 = 0.5d0 * eps(hr1)
                                if (mod(i+j,2).eq.1) then
                                hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
                                ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i+1,j,2)-x(i,j,2))
                                else
                                hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
                                ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-x(i,j,2))
                                endif
                                eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
                                gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
                                ! if ( (gf2.lt.1.745).or.(gf2.gt.2.4435) ) print*,gf2,i,j,'energy gf2'
                                epg2 = epg(gf2)
                                epot = epot + eps1 + eps3 + epg2
                                enddo
                                j = my
                                do i = 1,mx
                                ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
                                hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
                                eps2 = 0.5d0 * eps(hr2)

```

```

if (mod(i+j,2).eq.1) then
  hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
  ga1 = (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j-1,2)-x(i,j,2)) * (x(i+1,j,2)-x(i,j,2))
else
  hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
  ga1 = (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j-1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-x(i,j,2))
endif
eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
gf1 = dacos( ga1 / hr2 / hr3 )
! if ( (gf1.lt.1.745).or.(gf1.gt.2.4435) ) print*,gf1,i,j,'energy gf1'
epg1 = epg(gf1)
epot = epot + eps2 + eps3 + epg1
enddo
do i = 1,mx      ! Epot akrianwn atomwn logo tis dinamis
  do j = 0,1
    epot = epot + fo * x(i,j,2)
  enddo
  do j = my-1,my
    epot = epot - fo * x(i,j,2)
  enddo
enddo
en = ekin + epot
return
end

```

!-----

```

function eps(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/parbond/ a,dm,am

helexp = dexp( - am * (x-a) )
eps = dm * ( helexp * helexp - 2.d0 * helexp + 1.d0)
return

```

end

!-----

```
function epg(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/pargwn/ rk1,rk2,pi0

hrelg = x - pi0
hrelg2 = hrelg * hrelg
epg = rk1 * hrelg2 / 2.d0 - rk2 * hrelg * hrelg2 / 3.d0
return
end
```

9.2 Κώδικας για δύναμη στα άκρα zigzag

```
! To programma linei tis eksiswseis kinisis gia to graphenio (me open BC, 2 bonds sta
akra)
! me Morse interatomic potential+nonlinear bending kai statheri dinami sta akra se T=0
kai ipologizei
! gia mia seira apo F, ta strain//, strain_|_, Poisson ratio, E=F//strain// (einai F_|_zg)
!elegxos diathrhshs ener gia arxikh diataraxh
!me
ateleies
1/1000!cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
implicit double precision (a-h,o-z)
parameter (nd=202)
dimension x(nd,0:nd,4)
integer, dimension(nd,0:nd) :: def
integer :: de, nde, nr
common/par/ rm,pi,fo,fr,aobc
common/parbond/ a,dm,am
common/pargwn/ rk1,rk2,pi0
call CPU_time(tstart)
```



```

nreal=20
  pi = 4.d0 * datan(1.d0)
  pi0 = 2.d0 * pi /3.d0
  rm = 12.d0      ! maza C
  a = 1.42d0      ! apostasi C-C
  aobc = 0.5d0 * a    ! den exei simasia poso einai to aobc
  dm = 5.7d0      ! D tou Morse
  am = 1.96d0     ! a tou Morse
  rk1 = 7.d0      ! linear stathera gwnias
  rk2 = 4.d0      ! nonlinear stathera gwnias
  open (unit=9,file='flx.inp')
  read (9,*) tmax,dt,nx,ny,irand,nat
  read (9,*) fr,fmin,fmax,fstep
  close (unit=9)
  if ((nd.lt.nx).or.(nd.lt.ny)) then
    print*,'nx or ny > nd'
    stop
  endif
  if ( ( mod(nx,2).eq.1).or.(mod(ny,2).eq.1) ) then
    print*,'nx or ny = odd number'
    stop
  endif

do iat=1,9    !gia pososto ateleiwn
nde=int(nx*(ny+1)*(real(iat)/nat) )
do nr=1,nreal !realizations gia kathe pososto ateleiwn
print*, nr
  iterf = nint( (fmax-fmin) / fstep ) + 1
  fo = fmin
  nxme = nx / 2
  nyme = ny / 2
!-----eisagw ateleies -----

```

```

open (iat*10+nr) !,file='flxzgat.dat')
open(iat*100+nr) !file=plegma.dat
open(iat*1000+nr) !file=ateleies.dat
    write (nr+iat*10,89)
89  format ('# F/(eV/A^2) strain/(%) strain_|_(%) PoissonRatio F(eV/A) E*(N/m)')

    def=1
    do i=1,irand
    call random_number(seed)
    enddo
    do de=1,nde
        13 call random_number(seed)
        i=int(seed*(nx-2)+2)
        call random_number(seed)
        j=int(seed*(ny-3)+2)
        if (def(i,j).eq.1) then
            def(i,j)=0
! print*, i,j
        !    write(iat*100+nr,*) i,j
            else
                goto 13
            endif
        enddo
!-----
    do ifx = 1,iterf
        print*,"fo", fo
!----- theseis isorropias -----
        has = - a
        do i= 1,nx
            if (mod(i,2).eq.1) then
                has = has + a
            else

```

```

        has = has + 2.d0 *a
    endif
    do j= 0,ny
    if (mod(j,2).eq.1) then
        x(i,j,1) = has
    else
        x(i,j,1) = has - (-1)**i * a / 2.d0
    endif
    x(i,j,2) = dble(j-1) * a * dsqrt(3.d0) / 2.d0
    x(i,j,3) = 0.d0
        x(i,j,4) = 0.d0
    enddo
enddo
!katagrafw x,y gia plegma grafeniou kai pinakas ateleiwn
    do i=1,nx
    do j=0,ny
    if (def(i,j)==1) then
        write(iat*100+nr,*) x(i,j,1), x(i,j,2)!plegma
    else
        write(iat*1000+nr,*) i, j!ateleies
    endif
    enddo
    enddo
close(iat*100+nr)
close(iat*1000+nr)
    rlp10 = x(nx,nyme,1) - x(1,nyme,1) ! arxiko mikos1 \ stin dinami
!    rlp20 = x(nx,nyme-1,1) - x(1,nyme-1,1) ! arxiko mikos2 \ stin dinami
!!!!    rlk0 = x(nxme,ny,2) - x(nxme,1,2) ! arxiko mikos -|- stin dinami
        rlk0 = x(nxme,ny,2) - x(nxme,0,2) ! arxiko mikos -|- stin dinami
!----- relaxation -----
    time = 0.d0
6    CALL runge(x,dt,nx,ny,nd,def)

```

```

time = time + dt
if (time.le.tmax) goto 6
call ener(x,nx,ny,nd,etot,ekin,def)
if (ekin.gt.1.d-6) print*, fo,ekin
fdial = fo / 1.23 ! dinami/monada mikous: apostasi 2 atomwn stin zg =a*sqrt(3)/2
=1.23A
  strpar = ( ( x(nx,nyme,1) - x(1,nyme,1) ) / rlp10 - 1.d0 ) * 100.d0
!   strpar2 = ( ( x(nx,nyme-1,1) - x(1,nyme-1,1) ) / rlp20 - 1.d0 ) * 100.d0
!!!!  strkath = ( ( x(nxme,ny,2) - x(nxme,1,2) ) / rlk0 - 1.d0 ) * 100.d0
  strkath = ( ( x(nxme,ny,2) - x(nxme,0,2) ) / rlk0 - 1.d0 ) * 100.d0
  write (nr+iat*10,97) fdial,strpar,strkath,-strkath/strpar,fo,fdial*1600/strpar
  fo = fo + fstep
  enddo
close (iat*10+nr)
enddo
enddo
97  format (f9.4,6x,f9.4,3x,f9.4,6x,f8.5,4x,f5.2,5x,f9.3)
call CPU_time(tend)
print*, "time spent=",tend-tstart,"sec"
  end

!c-----
  SUBROUTINE RUNGE(x,h,nx,ny,nd,def)
  implicit double precision (a-h,o-z)
  real*8 x(nd,0:nd,4),x1(nd,0:nd,4)
  real*8 y1(nd,0:nd,4),y2(nd,0:nd,4),y3(nd,0:nd,4),y4(nd,0:nd,4)
  integer, intent(in) :: def(nd,0:nd)

  CALL FRUNG(X,Y1,nx,ny,nd,def)
  do kx=1,nx
    do ky=0,ny
      if (def(kx,ky).eq.0) cycle

```

```

do kd=1,4
  X1(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * Y1(kx,ky,kd) / 2.d0
enddo
enddo
CALL FRUNG(X1,Y2,nx,ny,nd,def)
do kx=1,nx
do ky=0,ny
  if (def(kx,ky).eq.0) cycle
do kd=1,4
X1(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * Y2(kx,ky,kd) / 2.d0
enddo
enddo
enddo
CALL FRUNG(X1,Y3,nx,ny,nd,def)
do kx=1,nx
do ky=0,ny
  if (def(kx,ky).eq.0) cycle
  do kd=1,4
X1(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * Y3(kx,ky,kd)
enddo
enddo
enddo
CALL FRUNG(X1,Y4,nx,ny,nd,def)
do kx=1,nx
do ky=0,ny
  if (def(kx,ky).eq.0) cycle
do kd=1,4
X(kx,ky,kd) = X(kx,ky,kd) + H * ( Y1(kx,ky,kd) + 2.d0 * Y2(kx,ky,kd) + 2.d0 * Y3(kx,ky,kd)
+ Y4(kx,ky,kd) ) / 6.d0
enddo
enddo

```

```

enddo
RETURN
END

```

!-----

```

SUBROUTINE FRUNG(x,y,mx,my,nd,def)
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension x(nd,0:nd,4),y(nd,0:nd,4)
common/par/ rm,pi,fo,fr,aobc
integer, intent(in) :: def(nd,0:nd)

do i = 2,mx-1
do j = 2,my-2
if (def(i,j)==0) cycle
y(i,j,1) = x(i,j,3)
y(i,j,2) = x(i,j,4)
if (def(i,j-1).eq.1) then
hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
hf2 = fbond(hr2) / hr2
fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
else
fr2x = 0.d0 ; fr2y = 0.d0
endif
if (def(i,j+1).eq.1) then
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
hf1 = fbond(hr1) / hr1
fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
else
fr1x=0.d0; fr1y=0.d0
endif
if [.....]

```

```

y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx

```

```

y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)

```

```

y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by

```

```

y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)

```

```

enddo

```

```

enddo

```

```

!----- eks. kinisis gia tis 2 grammes apo katw (j=0,1) -----

```

```

do i = 2,mx-1

```

```

do j = 0,1

```

```

y(i,j,1) = x(i,j,3)

```

```

y(i,j,2) = x(i,j,4)

```

```

if (def(i,j+1)==1) then

```

```

hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )

```

```

hf1 = fbond(hr1) / hr1

```

```

fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )

```

```

fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )

```

```

else

```

```

fr1x=0.d0; fr1y=0.d0

```

```

endif

```

```

if (j.eq.1) then

```

```

hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )

```

```

hf2 = fbond(hr2) / hr2

```

```

fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )

```

```

fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )

```

```

if (def(i,j+1).eq.1) then

```

```

call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),fgc3x,fgc3y)

```

```

else

```

```

fgc3x=0.d0; fgc3y=0.d0

```

```

endif

```

```

if (mod(i+j,2).eq.1) then
    hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
    hf3 = fbond(hr3) / hr3
    fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
    fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
    if (def(i,j+1).eq.1) then
        call
fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc2x,fgc2y)
    else
        fgc1x=0.d0; fgc2y=0.d0
    endif
    [.....]

    y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
    y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
    y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by
    y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
enddo
enddo
!----- eks. kinisis gia tis 2 grammes apo panw (j=my,my-1) -----
do i = 2,mx-1
do j = my-1,my
    y(i,j,1) = x(i,j,3)
    y(i,j,2) = x(i,j,4)
    if (def(i,j-1)==1) then
        hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
        hf2 = fbond(hr2) / hr2
        fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
        fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
    else

```



```

        fr2x=0.d0; fr2y=0.d0
    endif
if (j.eq.my-1) then
    hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
    hf1 = fbond(hr1) / hr1
    fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
    fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
    if (def(i,j-1)==1) then
        call          fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-
1,2),fgc3x,fgc3y)
    else
        fgc3x=0.d0; fgc3y=0.d0
    endif
if (mod(i+j,2).eq.1) then
    hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
    hf3 = fbond(hr3) / hr3
    fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
    fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
    call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc2x,fgc2y)
    if (def(i,j-1)==1) then
        call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
    else
        fgc1x=0.d0; fgc1y=0.d0
    endif
    fga1ax = 0.d0 ; fga1ay = 0.d0
    [.....]

fga1bx = 0.d0 ; fga1by = 0.d0
if (mod(i+j,2).eq.1) then
    hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
    hf3 = fbond(hr3) / hr3
    fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )

```

```

fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-1,2),fga2ax,fga2ay)
  if (def(i,j-2)==1) then
    call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-
2,2),fga2bx,fga2by)
  else
    fga2bx=0.d0; fga2by=0.d0
  endif
  call          fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-
1,2),fga3ax,fga3ay)
  fga3bx = 0.d0 ; fga3by = 0.d0
else
  hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
  hf3 = fbond(hr3) / hr3
  fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
  fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
  call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc1x,fgc1y)
  if (def(i,j-2)==1) then
    call          fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-
2,2),fga2ax,fga2ay)
  else
    fga2ax=0.d0; fga2ay=0.d0
  endif
  call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-1,2),fga2bx,fga2by)
  fga3ax = 0.d0 ; fga3ay = 0.d0
  call fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-1,2),fga3bx,fga3by)
endif
endif
y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)

```

$y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay + fga2by + fga3ay + fga3by$

$y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)$

enddo

enddo

!----- eks. kinisis gia tin prwti stili (i=1) -----

i = 1

j = 0

$y(i,j,1) = x(i,j,3)$

$y(i,j,2) = x(i,j,4)$

$hr1 = dsqrt((x(i,j,1)-x(i,j+1,1))^{**2} + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))^{**2})$

$hf1 = fbond(hr1) / hr1$

$fr1x = hf1 * (x(i,j,1) - x(i,j+1,1))$

$fr1y = hf1 * (x(i,j,2) - x(i,j+1,2))$

$hr3 = dsqrt((x(i,j,1)-x(i+1,j,1))^{**2} + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))^{**2})$

$hf3 = fbond(hr3) / hr3$

$fr3x = hf3 * (x(i,j,1) - x(i+1,j,1))$

$fr3y = hf3 * (x(i,j,2) - x(i+1,j,2))$

[.....]

$y(i,j,3) = fr1x + fr3x + fgc2x + fga1ax + fga3bx - fo$

$y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)$

$y(i,j,4) = fr1y + fr3y + fgc2y + fga1ay + fga3by$

$y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)$

do j = 1,my-1

$y(i,j,1) = x(i,j,3)$

$y(i,j,2) = x(i,j,4)$

$hr2 = dsqrt((x(i,j,1)-x(i,j-1,1))^{**2} + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))^{**2})$

$hf2 = fbond(hr2) / hr2$

$fr2x = hf2 * (x(i,j,1) - x(i,j-1,1))$

$fr2y = hf2 * (x(i,j,2) - x(i,j-1,2))$

$hr1 = dsqrt((x(i,j,1)-x(i,j+1,1))^{**2} + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))^{**2})$

$hf1 = fbond(hr1) / hr1$

```

fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),fgc3x,fgc3y)
[.....]

y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx - fo
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
enddo
j = my
y(i,j,1) = x(i,j,3)
y(i,j,2) = x(i,j,4)
hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
hf2 = fbond(hr2) / hr2
fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i+1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i+1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),fgc1x,fgc1y)
call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-2,2),fga2bx,fga2by)
call fangakr(x(i+1,j,1),x(i+1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i+1,j-1,1),x(i+1,j-1,2),fga3ax,fga3ay)
y(i,j,3) = fr2x + fr3x + fgc1x + fga2bx + fga3ax - fo
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr2y + fr3y + fgc1y + fga2by + fga3ay
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
!----- eks. kinisis gia tin teleutaia stili (i=mx) -----
i = mx

```

```

j = 0
y(i,j,1) = x(i,j,3)
y(i,j,2) = x(i,j,4)
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
hf1 = fbond(hr1) / hr1
fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )
fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc2x,fgc2y)
call fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1bx,fga1by)
call fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-1,j+1,2),fga3ax,fga3ay)
y(i,j,3) = fr1x + fr3x + fgc2x + fga1bx + fga3ax + fo
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr1y + fr3y + fgc2y + fga1by + fga3ay
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
do j = 1,my-1
  y(i,j,1) = x(i,j,3)
  y(i,j,2) = x(i,j,4)
  hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
  hf2 = fbond(hr2) / hr2
  fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
  fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
  hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
  hf1 = fbond(hr1) / hr1
  fr1x = hf1 * ( x(i,j,1) - x(i,j+1,1) )
  fr1y = hf1 * ( x(i,j,2) - x(i,j+1,2) )
  [.....]
  if (def(i-1,j)==1) then
    call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc1x,fgc1y)

```

```

else
    fgc1x=0.d0; fgc1y=0.d0
endif
if (def(i-1,j)==1.and.def(i-1,j+1)==1) then
    call          fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-
1,j+1,2),fga3ax,fga3ay)
    else
        fga3ax=0.d0; fga3ay=0.d0
    endif
    if (def(i-1,j)==1.and.def(i-1,j-1)==1) then
        call          fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-
1,2),fga3bx,fga3by)
        else
            fga3bx=0.d0; fga3by=0.d0
        endif
        call fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1bx,fga1by)
        fga1ax = 0.d0 ; fga1ay = 0.d0
        fga2bx = 0.d0 ; fga2by = 0.d0
        call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-2,2),fga2ax,fga2ay)
    else
        fr3x = 0.d0
        fr3y = 0.d0
        fgc2x = 0.d0 ; fgc2y = 0.d0
        fgc1x = 0.d0 ; fgc1y = 0.d0
        if (def(i-1,j+1)==1) then
            call fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j+1,1),x(i-1,j+1,2),fga1bx,fga1by)
            else
                fga1bx=0.d0; fga1by=0.d0
            endif
        if (j.eq.my-1) then
            fga1ax = 0.d0 ; fga1ay = 0.d0
        else

```

```

    call fangakr(x(i,j+1,1),x(i,j+1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j+2,1),x(i,j+2,2),fga1ax,fga1ay)
endif
if (j.eq.1) then
    fga2bx = 0.d0 ; fga2by = 0.d0
else
    call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-2,2),fga2bx,fga2by)
endif
if (def(i-1,j-1)==1) then
    call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-1,2),fga2ax,fga2ay)
else
    fga2ax=0.d0; fga2ay=0.d0
endif
fga3ax = 0.d0 ; fga3ay = 0.d0
fga3bx = 0.d0 ; fga3by = 0.d0
endif
y(i,j,3) = fr1x + fr2x + fr3x + fgc1x + fgc2x + fgc3x + fga1ax + fga1bx + fga2ax +
fga2bx + fga3ax + fga3bx + fo
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr1y + fr2y + fr3y + fgc1y + fgc2y + fgc3y + fga1ay + fga1by + fga2ay +
fga2by + fga3ay + fga3by
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)
enddo
j = my
y(i,j,1) = x(i,j,3)
y(i,j,2) = x(i,j,4)
hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
hf2 = fbond(hr2) / hr2
fr2x = hf2 * ( x(i,j,1) - x(i,j-1,1) )
fr2y = hf2 * ( x(i,j,2) - x(i,j-1,2) )
hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
hf3 = fbond(hr3) / hr3
fr3x = hf3 * ( x(i,j,1) - x(i-1,j,1) )

```

```

fr3y = hf3 * ( x(i,j,2) - x(i-1,j,2) )
call fangcen(x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),fgc1x,fgc1y)
call fangakr(x(i,j-1,1),x(i,j-1,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i,j-2,1),x(i,j-2,2),fga2ax,fga2ay)
  if (def(i-1,j-1)==1) then
    call fangakr(x(i-1,j,1),x(i-1,j,2),x(i,j,1),x(i,j,2),x(i-1,j-1,1),x(i-1,j-1,2),fga3bx,fga3by)
  else
    fga3bx=0.d0; fga3by=0.d0
  endif
y(i,j,3) = fr2x + fr3x + fgc1x + fga2ax + fga3bx + fo
y(i,j,3) = y(i,j,3) / rm - fr * x(i,j,3)
y(i,j,4) = fr2y + fr3y + fgc1y + fga2ay + fga3by
y(i,j,4) = y(i,j,4) / rm - fr * x(i,j,4)

RETURN
END

```

!-----

```

function fbond(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/parbond/ a,dm,am

helexp = dexp( -am * (x-a) )
fbond = 2.d0 * am * dm * helexp * (helexp-1.d0)
return
end

```

!c----- gwniaki dinami pou askeitai sto kentriko atomo -----

```

subroutine fangcen(xc,yc,xa1,ya1,xa2,ya2,fx,fy)
implicit double precision (a-h,o-z)

h1x = xc - xa1
h1y = yc - ya1
h2x = xc - xa2
h2y = yc - ya2

```



```

ha = h1x * h2x + h1y * h2y
r1 = dsqrt( h1x * h1x + h1y * h1y )
r2 = dsqrt( h2x * h2x + h2y * h2y )
hb = r1 * r2
g = dacos( ha / hb )
! if ( (g.lt.1.58).or.(g.gt.2.61) ) print*,g
hfx = ( h1x + h2x ) * hb - ha * ( h1x * r2*r2 + h2x * r1*r1 ) / hb
hfx = hfx / hb / hb
hfy = ( h1y + h2y ) * hb - ha * ( h1y * r2*r2 + h2y * r1*r1 ) / hb
hfy = hfy / hb / hb
fg = fgwn(g) / dsin(g)
fx = fg * hfx
fy = fg * hfy
RETURN
END
!c----- gwniaki dinami pou askeitai sto akriano atomo 1 -----
subroutine fangakr(xc,yc,xa1,ya1,xa2,ya2,fx,fy)
implicit double precision (a-h,o-z)

h1x = xc - xa1
h1y = yc - ya1
h2x = xc - xa2
h2y = yc - ya2
ha = h1x * h2x + h1y * h2y
r1 = dsqrt( h1x * h1x + h1y * h1y )
r2 = dsqrt( h2x * h2x + h2y * h2y )
hb = r1 * r2
g = dacos( ha / hb )
! if ( (g.lt.1.58).or.(g.gt.2.61) ) print*,g ! gwnies ektos diastimatos 90-150 moirwn
hfx = - h2x * hb + ha * h1x * r2*r2 / hb
hfx = hfx / hb / hb
hfy = - h2y * hb + ha * h1y * r2*r2 / hb

```

```

hfy = hfy / hb / hb
fg = fgwn(g) / dsin(g)
fx = fg * hfx
fy = fg * hfy
RETURN
END

```

!-----

```

function fgwn(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/pargwn/ rk1,rk2,pi0

hrelg = x - pi0
fgwn = rk1 * hrelg - rk2 * hrelg * hrelg
return
end

```

!c-----

```

subroutine ener(x,mx,my,nd,en,ekin,def)
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension x(nd,0:nd,4)
common/par/ rm,pi,fo,fr,aobc
integer, intent(in) :: def(nd,0:nd)

epot = 0.d0
ekin = 0.d0
do i = 2,mx-1
do j = 1,my-1
if (def(i,j).eq.0) cycle
ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
if (def(i,j+1).eq.1) then
hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
eps1 = 0.5d0 * eps(hr1)
else

```

```

        eps1=0.d0
    endif
    if (def(i,j-1).eq.1) then
        hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
        eps2 = 0.5d0 * eps(hr2)
    else
        eps2=0.d0
    endif
    if (def(i,j+1).eq.1.and.def(i,j-1)==1) then
        ga3 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i,j-
1,2)-x(i,j,2))

        gf3 = dacos( ga3 / hr1 / hr2 )
        epg3 = epg(gf3)
    else
        epg3=0.d0
    endif
    if (mod(i+j,2).eq.1) then
        if (def(i+1,j)==1)then
            hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
            eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
        else
            eps3=0.d0
        endif
        if (def(i+1,j)==1.and.def(i,j+1)==1) then
            ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) *
(x(i+1,j,2)-x(i,j,2))

            gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
            epg2 = epg(gf2)
            gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
            epg1 = epg(gf1)
        else
            epg1=0.d0; epg2=0.d0
        endif
    endif

```

```

endif

else
    if (def(i-1,j)==1)then
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
        if(def(i,j+1)==1) then
            ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-
x(i,j,2))
            gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
            epg2 = epg(gf2)
            gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
            epg1 = epg(gf1)
        else
            epg2=0.d0; epg1=0.d0
        endif
    else
        eps3=0.d0; epg2=0.d0; epg1=0.d0
    endif
endif

epot = epot + eps1 + eps2 + eps3 + epg1 + epg2 + epg3
enddo
enddo
do i = 1,mx,mx-1
do j = 1,my-1
    ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
    hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
    eps1 = 0.5d0 * eps(hr1)
    hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
    eps2 = 0.5d0 * eps(hr2)

```

```

ga3 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i,j-1,2)-x(i,j,2))
gf3 = dacos( ga3 / hr1 / hr2 )
! if ( (gf3.lt.1.58).or.(gf3.gt.2.61) ) print*,gf3,i,j,'energy gf3'
epg3 = epg(gf3)
if (mod(j,2).eq.0) then
  if (mod(i+j,2).eq.1) then
    if (def(i+1,j)==1) then
      hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
      ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i+1,j,2)-
x(i,j,2))

      eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
      gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
      epg2 = epg(gf2)
      gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
      epg1 = epg(gf1)
    else
      epg2=0.d0; epg1=0.d0; eps3=0.d0
    endif
  else
    if (def(i-1,j)==1) then
      hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
      ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-
x(i,j,2))

      eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
      gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
      epg2 = epg(gf2)
      gf1 = 2.d0 * pi - gf3 - gf2
      epg1 = epg(gf1)
    else
      epg2=0.d0; epg1=0.d0; eps3=0.d0
    endif
  endif
endif
endif

```

```

    epot = epot + eps1 + eps2 + eps3 + epg1 + epg2 + epg3
else
    epot = epot + eps1 + eps2 + epg3
endif
enddo
enddo
j = 0
do i = 1,mx
    ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
    hr1 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j+1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j+1,2))**2 )
    eps1 = 0.5d0 * eps(hr1)
    if (mod(i+j,2).eq.1) then
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
        ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i+1,j,2)-x(i,j,2))
    else
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
        ga2 = (x(i,j+1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j+1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-x(i,j,2))
    endif
    eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
    gf2 = dacos( ga2 / hr1 / hr3 )
! if ( (gf2.lt.1.58).or.(gf2.gt.2.61) ) print*,gf2,i,j,'energy gf2'
    epg2 = epg(gf2)
    epot = epot + eps1 + eps3 + epg2
enddo
j = my
do i = 1,mx
    ekin = ekin + 0.5d0 * rm * ( x(i,j,3)*x(i,j,3) + x(i,j,4)*x(i,j,4) )
    hr2 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i,j-1,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i,j-1,2))**2 )
    eps2 = 0.5d0 * eps(hr2)
    if (mod(i+j,2).eq.1) then
        hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i+1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i+1,j,2))**2 )
        ga1 = (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) * (x(i+1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j-1,2)-x(i,j,2)) * (x(i+1,j,2)-x(i,j,2))
    endif
enddo

```

```

else
  hr3 = dsqrt( (x(i,j,1)-x(i-1,j,1))**2 + (x(i,j,2)-x(i-1,j,2))**2 )
  ga1 = (x(i,j-1,1)-x(i,j,1)) * (x(i-1,j,1)-x(i,j,1)) + (x(i,j-1,2)-x(i,j,2)) * (x(i-1,j,2)-x(i,j,2))
endif
eps3 = 0.5d0 * eps(hr3)
gf1 = dacos( ga1 / hr2 / hr3 )
! if ( (gf1.lt.1.58).or.(gf1.gt.2.61) ) print*,gf1,i,j,'energy gf1'
  epg1 = epg(gf1)
  epot = epot + eps2 + eps3 + epg1
enddo
do j = 0,my
  epot = epot + fo * x(1,j,1) - fo * x(mx,j,1)    ! Epot akrianwn atomwn logo tis dinamis
enddo
en = ekin + epot
return
end

```

!-----

```

function eps(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/parbond/ a,dm,am

helexp = dexp( - am * (x-a) )
eps = dm * ( helexp * helexp - 2.d0 * helexp + 1.d0)
return
end

```

!-----

```

function epg(x)
implicit double precision (a-h,o-z)
common/pargwn/ rk1,rk2,pi0

hrelg = x - pi0
hrelg2 = hrelg * hrelg

```

```
epg = rk1 * hrelg2 / 2.d0 - rk2 * hrelg * hrelg2 / 3.d0  
return  
end
```


10 Βιβλιογραφία

- [1] V. M. Pereira and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **103**, 046801 (2009).
- [2] F. Guinea, M. I. Katsnelson and A. K. Geim, Nat. Phys. **6**, 30 (2010).
- [3] J.-N. Fuchs and M.O. Goerbig, "Introduction to the physical properties of graphene, Lecture Notes (2008).
- [4] Κ. Κορδάτος, "Διαδικασίες παραγωγής νέων ανόργανων υλικών - Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο ανόργανης και αναλυτικής χημείας (2006)
- [5] Ebbing Gammon, Γενική Χημεία, εκδόσεις Τραύλος (2002).
- [6] Σ. Τραχανάς, Κβαντομηχανική Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης (2009).
- [7] Spear and Dismukes, 'Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology', Wiley, NY (1994).
- [8] N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li, J.S. Chen, Nature, **408**, 50 (2000).
- [9] J. Han, Structures and Properties of Carbon Nanotubes, CRC Press, Boca Raton, **5** (2005).
- [10] Hongjie Dai, Surface Science, **500**, 218 (2002).
- [11] M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, Khodos II, et al., Phys. Rev. Lett., **86**, 2416 (2001).
- [12] Z.K. Tang, L.Y. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, et al., Science, **292**, 2462 (2001).
- [13] P. Morgan, Carbon Fibers and Their Composites (Taylor & Francis, 2005).
- [14] N. Melanitis, P.L. Tetlow and C. Galiotis, Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy .1. Effect of processing variables on Raman band profiles, J. Mater. Sci., **31**, 851-860 (1996).
- [15] O. Frank, G. Tsoukleri, I. Riaz, K. papagelis, J. Parthenios, A.C. Ferrari, A.K. Geim, K.S. Novoselov & C. Galiotis, Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibres, Nat. Com. **2**, 255 (2011).
- [16] P.D. Hale, J. Am. Chem. Soc., **108**, 6087 (1986).
- [17] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett., **125**, 459 (1986).
- [18] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, J. Am. Chem Soc., **114**, 3978 (1992).

- [19] K. Tanigaki, K. Prassides, J. Mater. Chem., **5**, 1515 (1995).
- [20] A.R. Kortran, N. Kopylov, S. Glaorum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, F.A. Thiel, R.C. Haddon, Nature, **355**, 529 (1992).
- [21] C.M. Brown, S. Taga, B. Gogia, K. Kordatos, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, K. Tanigaki, A.N. Fitch, P. Patisson, Phys. Rev. Lett., **83**, 2258 (1999).
- [22] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, **306**, 666 (2004).
- [23] R.E. Peierls, Ann. I. H. Poincare, **5**, 177-222 (1935).
- [24] L.D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion, **11**, 26-35 (1937).
- [25] N.D. Mermin, Phys. Rev. B, **176**, 250-254 (1968),
- [26] G. Kalosakas, Graphene basics: Direct and reciprocal lattice, Electronic structure, Phonons, Graphene summer school notes, July 2013.
- [27] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat Mater, **6**, 183-191 (2007).
- [28] G.D. R. Saito, Mildred S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotube, Imperial College Press (1998).
- [29] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene", Carbon, **48**, 2127-2150 (2010).
- [30] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill and Ph. Avouris, "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene", Science, **327**, 662 (2010).
- [31] Nat. Nanotech. **4**, 562 (2009).
- [32] Nanotech., **21**, 165204 (2010).
- [33] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, and B.I. Yakobson, Phys. Rev. B, **64**, 235406 (2001).
- [34] G.M. Odegard, T.S. Gates, L.M. Nicholson, and K.E. Wise, Compos. Sci. Technol. **62**, 1869 (2002).
- [35] C. D. Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, Nanotechnology, **17**, 864 (2006).
- [36] Y. Huang, J. Wu, and K. C. Hwang, Phys. Rev. B, **74**, 245413 (2006).
- [37] M. Meo and M. Rossi, Compos. Sci. Technol., **66**, 1597 (2006).
- [38] F. Liu, P. Ming, and J. Li, Phys. Rev. B, **76**, 064120 (2007).
- [39] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, and L. Colombo, Phys. Rev. Lett. , **102**, 235502 (2009).

- [40] K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino, Phys. Rev. Lett., **102**, 046808 (2009).
- [41] H. Zhao, K. Min, and N. R. Aluru, Nano Lett., **9**, 3012 (2009).
- [42] Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, and Y. Chen, Physica B, **405**, 1301 (2010).
- [43] J.-L. Tsai and J.-F. Tu, Mater. Des., **31**, 194 (2010).
- [44] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Science, **321**, 385 (2008).
- [45] G. Kalosakas, N.N. Lathiotakis, C. Galiotis and K. Papagelis, Journal of App. Phys. **113**, 134307 (2013).
- [46] a) O. Frank, G. Tsoukleri, I. Riaz, K. Papagelis, J. Parthenios, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, Nature Commun. **2**, 255 (2011). b) O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, and T. Weng, J. Appl. Phys. **41**, 3373 (1970).
- [47] D. Wei, Y. Song and F. Wang, J. Chem. Phys. **134**, 184704 (2011).
- [48] A. Sakhaee-Pour, Solid State Commun. **149**, 91 (2009).
- [49] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. **80**, 4502 (1998).
- [50] P. Wagner, C. P. Ewels, V. V. Ivanovskaya, P. R. Briddon, A. Pateau, and B. Humbert, Phys. Rev. B **84**, 134110 (2011).
- [51] C. D. Zeinalipour-Yazdi and C. Christofides, J. Appl. Phys. **106**, 054318 (2009).
- [52] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, **54**, 17954 (1996).
- [53] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Japan, **65**, 1920 (1996).
- [54] H. Terrones, Ruitao Lv, M. Terrones and M.S. Dresselhaus, Rep. Prog. Phys. **75**, 062501 (2012).
- [55] Cai J M et al, Nature, **466**, 470 (2010)
- [56] Costa-Girao E, Liang L, Cruz-Silva E, Filho A G S and Meunier V, Phys. Rev. Lett., **107**, 135501 (2011).
- [57] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, Nature Nanotechnology **4**, 30 - 33 (2009).
- [58] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R.S. & Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", Carbon, **45**, 1558 (2007).
- [59] Y. Hernandez, V. Nicolosi, et al. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", Nature Nanotechnology, **3**, 563 (2008).

- [60] P. Sutter, J. Flege, and E. Sutter, "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nature Materials*, **7**, 406 (2008).
- [61] P. Kim, K. Soo et al., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes" *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [62] M. Choucair, P. Thordarson and J. A. Stride, "Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication", *Nature Nanotechnology*, **4**, 30 (2009).
- [63] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov and A.K. Geim, "Two Dimensional Atomic Crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 10451 (2005).
- [64] Ομιλία Palermo στο Summer School on Graphene, Patras, July 2014.
- [65] S. H. Kim, Y. Yu, Y. Z. Li, T. Xu, J. F. Zhi, *J. Mater. Chem.* **22**, 18306-18313 (2012).
- [66] Ομιλία J. Parthenios στο Summer School on Graphene, Patras, July 2014.
- [67] Διπλωματική εργασία Σ. Αλεξανδρή, "Δυναμική πλέγματος γραφενίου", Παν. Πατρών, τμ. Επιστήμης των Υλικών (2012).
- [68] W. Qian, R. Hao, Y. Hou, *Nano Res* **2**, 706-712 (2009).
- [69] Ομιλία J.N Coleman στο Summer School on Graphene, Patras, July 2014.
- [70] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010).
- [71] W.D. Calister, "Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών", Εκδόσεις Τζιόλα, (Αθήνα 2004).
- [72] Lehtinen O., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Tolvanen A., Nordlund K. and Keinonen J, *Phys. Rev. B*, **81**, 15340 (2010).
- [73] Ugarte D., *Nature*, **359**, 707 (1992).
- [74] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J.C. Charlier and P.M. Ajayan, *Science*, **288**, 1226 (2000).
- [75] J.A. Rodriguez-Manzo and F. Banhart, *Nano Lett.*, **9**, 2285 (2009).
- [76] A.V. Krasheninnikov and F. Banhart, *Nature Mater.*, **6**, 723 (2007).
- [77] F. Banhart, *J. Appl. Phys.*, **81**, 3440 (1997).
- [78] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, Rossell M D, Crommie M F and Zettl A, *Nano Lett.* **8**, 3582 (2008).
- [79] Kotakoski J, Krasheninnikov A V, Kaiser U and Meyer J C , *Phys. Rev. Lett.* **106**, 105505 (2011).
- [80] Esquinazi P., Spemann D., Hohne R., Setzer A., Han K.H. and Butz T. , *Phys. Rev.*

Lett., **91**, 227201 (2003).

[81] Lehtinen P.O., Foster A.S., Ma Y.C., Krasheninnikov A.V. and Nieminen R.M., Phys. Rev. Lett., **93**, 187202 (2004).

[82] Cervenka J., Katsnelson M.I. and Flipse C.F.J, Nature Phys., **5**, 840 (2009).

[83] Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F and J. M. Gomez-Rodriguez, Phys. Rev. Lett., **104**, 096804 (2010).

[84] Chen J.H., Li L., Cullen W.G., Williams E.D. and Fuhrer M.S., Nature Phys., **7**, 535 (2011)

[85] <http://arxiv.org/pdf/1406.2131v4.pdf>

[86] α) Ι. Γαλανάκης, Σημειώσεις του μαθήματος Ειδικά θέματα μηχανικής, Παν. Πατρών, τμ. Επιστήμης των Υλικών (2010). β) Γ. Καλόσακας, Σημειώσεις του μαθήματος Ειδικά θέματα μηχανικής, Παν. Πατρών, τμ. Επιστήμης των Υλικών (2008).

[87] Κ. Γαλιώτης, Σημειώσεις του μαθήματος Επιστήμης των Υλικών ΙΙΙ, Παν. Πατρών, τμ. Επιστήμης των Υλικών (2008)

[88] http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/mhx_symp_ylik_I.pdf

[89] http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures20pdfs/Texnologia_Part2.pdf

[90] Ομιλία C. Galiotis στο Summer School on Graphene, Patras, July 2014

[91] Α.Γ. Βανακάρης, Σημειώσεις του μαθήματος Στατιστικής Μηχανικής, Παν. Πατρών, τμ. Επιστήμης των Υλικών (2008).

[92] L. V. Woodcock, "Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts", Chemical Physics Letters, **1**, 369-383 (1971).

[93] Διπλωματική εργασία Α. Σγουρός, "Μελέτη της επίδρασης των ατελειών στο φωνονικό φάσμα του γραφενίου, Παν. Πατρών, τμ. Επιστήμης των Υλικών (2013).

Spanou D. Elena

Leykados 7,

Athens, Hellas, Post Code 15126

Tel. +30 6987326366 (mobile), +30 2106196967 (home)

anele_sp@yahoo.gr

gr.linkedin.com/in/el1spanou

GENERAL INFORMATION

- Nationality:** Hellenic
-Gender: Female
-Marital Status: Single
-Languages Fluency: English, Italian, French, Greek (Mother language)
-Hobbies: Literature, Sports, Travelling, Music

ACADEMIC EDUCATION

- Master of Engineering in Materials Science and Technology, National Technical University of Athens (Nov. 2014)
- Bachelor of Science in Materials Science with degree 6.98/10, University of Patras, School of Science, Department of Materials Science, Hellas (February 2012)

FOREIGN LANGUAGES

- Certificate of Proficiency in English, University of Michigan (C2) (May 2012)
- Celi 3 dell' Università di Perugia (B2) (Feb. 2010)
- Delf 1 & 2 (C1) (Nov. 2002)

COMPUTER SKILLS

- good command of Word, PowerPoint, Excel Office
- command of SAP
- command of LaTeX
- good command of Origin
- command of Mathematica
- good command of Fortran

- good user of Windows and Linux system
- basic user of Macintosh system
- bash command line
- knowledge of Avogadro, Mopac, Orca exc

PUBLICATION-RESEARCH ACTIVITY

A) Publication

- G. Kalosakas and E. **Spanou**, *Distance dependence of hole transfer rates from G radical cations to GGG traps in DNA*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15 (37), 15339 - 15346

ABSTRACT: Relative reaction rates for hole transfer between G radical cations and GGG triplets in DNA, through different bridges of varying lengths, are numerically calculated and the obtained results are compared with corresponding experimental observations [Giese et al., 2001, Nature, 412, 318; Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 38, 996]. Hole donors and acceptors are separated either by (T–A)_n bridges or by N repeated barriers consisting of (T–A,T–A) double base-pairs which are connected through single G–C base-pairs. In the former case, hole transfer rates show a strong exponential decrease with the length of the bridge for short bridges, while a switching to weak distance dependence has been observed for longer bridges. In the latter case, a power law seems to better describe the distance dependence of charge transfer rates. All these experimental observations are qualitatively reproduced by our simulations without any adjustable parameter, considering only tunneling as the charge transfer mechanism. Physical insights into the mechanism providing the switching behavior in the case of (T–A)_n bridges are presented through an analysis of the eigenfunctions of the system.

Currently, similar experiments have been and are being simulated.

- **E.Spanou**, G. Kalosakas, K. Galiotis and K. Papagelis "*Influence of vacancies in the mechanical response of graphene*" poster presentation on International Summer School/Workshop on Graphene 14-18 July 2014, Patras, Greece

B) Research Experience

Gained experience from the above research activities is listed below:

- Simulation of molecular systems in FORTRAN
- Use of Monte Carlo & Molecular Dynamics method
- Understanding of quantum mechanics

- Data analysis
- Files manipulation (comparison, merging exc) through linux terminal bash line
- Bash scripting
- Bibliographic research

Basic experimental experience due to the laboratories in University with a strong theoretical background

-characterization/analysis

- SEM & photonic microscopy
- NMR, XRD
- DSC, DMA, TGA
- Nanoindentation
- Measurement of pH
- Determination of refractive index in liquids
- Mechanical testing (tension, torsion, bending, hardness) on metals and polymers.
- Measurement of dielectric constant of materials
- Effect of environmental factors and solvents on the mechanical behavior of polymers.
- HPLC
- Potentiometric methods of analysis

-synthesis

- Separation by decantation, filtration, centrifugation, extraction
- Isolation of natural products
- Synthesis of polymers with free radicals and by condensation polymerization
- Thermoplastic and thermosetting synthesis
- Production of polymeric synthetic fibers
- CVD, autoclave, spin coating
- Hydrogels
- Preparation and characterization of calcium phosphate salts
- Lamination and shaping on metals

TRAINING PROGRAMS ATTENDED

- International Summer School/ Workshop on Graphene 14-18 July 2014, Patras, Greece
- Summer School on "Graphene: Properties & applications" , 1-3 july 2013, Patras, Greece
- Summer School on "Nano-materials & devices", 9-12 july 2012, Patras, Greece
- Winter Course on Modeling and Computer Simulation Methods for Dendrimers and Complex Soft Matter, 12-16 December 2012

CONFERENCES

- XVII Conference of Solid State Physics & Material Science, Sept. 2012
- 6th Conference of the Hellenic Society for Computational Biology & Bioinformatics, Okt. 2011
- 3th and 7th Conference of the Hellenic Society for Biomaterials, Nov. 2008 & 2012

SCHOLARSHIP

Scholarship for my MSc thesis on graphene by THALIS Program and ICETH/FORTH Patras

RELEVANT WORKING EXPERIENCE

- B2B sales & executive assistant of CEO at IDPLUS Advertising Company
- Private tutor of mathematics and physics to highschool students
- Private tutor of Quantum Mechanics, Statistical Mechanics, Elements of Molecular Physics and Quantum Chemistry, Information I & II in University students
- Preparation of citations on University students behalf

PERSONALITY

hard working, fond of learning, flexible, creative, team working, meet deadlines, active

REFERENCES

1. *George Kalosakas, Lecturer, Mat. Sc. Dep., Patras Univ.*
Tel: +30 2610969930
Email: georgek@upatras.gr
2. *Tassiopoulos Christos, CEO at IDPLUS*
Tel: +30 2130252783
Email: idplusco@gmail.com