

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών



Διπλωματική Εργασία

**Υπολογιστική μελέτη από πρώτες αρχές
μοντέρνων δισδιάστατων υλικών**

Χριστίνα Μπουκουβάλα

Επιβλέπων:

Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Λεωνίδα Τσέτσερης

Ιούλιος 2017

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Λεωνίδα Τσέτσερη, Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την πολύτιμη καθοδήγηση του και για τις γνώσεις που μου μετέδωσε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον διδακτορικό φοιτητή Δημήτρη Καλτσά για τη βοήθεια στους υπολογισμούς.

Περίληψη

Η έρευνα στα δισδιάστατα υλικά έχει γνωρίσει τα τελευταία χρόνια μεγάλη ανάπτυξη με την ανακάλυψη ολοένα και περισσότερων δισδιάστατων συστημάτων. Το ερέθισμα που προκάλεσε την μεγάλη αυτή άνθιση στην μελέτη τέτοιων υλικών ήταν οι εντυπωσιακές ιδιότητες του γραφενίου. Τα αναπτυσσόμενα δισδιάστατα συστήματα μπορεί να έχουν διάφορες δομές αλλά συνδέονται με ένα κοινό χαρακτηριστικό που ουσιαστικά εξασφαλίζει την σταθερότητά τους: την ανυπαρξία ελεύθερων ριζών στις δομές τους που δεν τους επιτρέπει να συνδεθούν με γειτονικά συστήματα, καταστρέφοντας έτσι την δισδιάστατη δομή τους.

Όπως περιγράφεται στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας, η μελέτη μοριακών ή κρυσταλλικών δομών γίνεται με τη χρήση αλγορίθμων και υπολογιστικών μεθόδων, οι οποίες στοχεύουν, με διάφορες προσεγγίσεις, να περιγράψουν όσο το δυνατόν καλύτερα την πραγματική φύση των δομών. Οι υπολογιστικές, αυτές, προσομοιώσεις προσδιορίζουν τις ιδιότητες των υλικών, η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη ώστε αυτά να αξιοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν κβαντομηχανικές υπολογιστικές μέθοδοι πρώτων αρχών, και συγκεκριμένα η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Η θεωρία DFT αναδεικνύεται μέσα από την περιγραφή προγενέστερων προσεγγίσεων στην επίλυση του προβλήματος των πολλών σωματιδίων, όπως η προσέγγιση Hartree και η προσέγγιση Hartree-Fock. Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται επίσης, το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των υπολογισμών, δηλαδή το Quantum Espresso, αλλά και η υπολογιστική υποδομή που αξιοποιήθηκε.

Οι πολλά υποσχόμενες ιδιότητές των δισδιάστατων υλικών αποτελούν κίνητρο για την συνεχή μελέτη τους. Η κατηγοριοποίηση τους, οι μέθοδοι κατασκευής τους και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού τους παρουσιάζονται συνοπτικά στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας. Επίσης, γίνεται αναφορά σε κάποια βασικά δισδιάστατα υλικά και στις πιθανές εφαρμογές τους. Συγκεκριμένα, αναφέρονται το γραφένιο, το βοριονιτρίδιο, το γραφιτικό καρβίδιο του αζώτου, δομές βασισμένες στο πυρίτιο και το γερμάνιο και δομές που προκύπτουν από τοποτακτικούς μετασχηματισμούς. Οι εφαρμογές των παραπάνω υλικών, αν και σε πειραματικό ή θεωρητικό ακόμα στάδιο, καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο που περιλαμβάνει ηλεκτρονικά, μηχανικά αλλά και βιολογικά συστήματα.

Έχοντας αναπτύξει το θεωρητικό υπόβαθρο και περιγράψει τα εργαλεία με τα οποία πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί από τις πρώτες ενότητες της εργασίας, στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα διάφορα αλλότροπα του άνθρακα. Στα συστήματα αυτά εξετάζονται βασικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα καταστάσεων και η μορφή των τροχιακών σθένους και αγωγιμότητας, ή και μαγνητικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα του σπιν.

Μια βασική ομάδα δισδιάστατων υλικών που παρουσιάζουν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά είναι τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης. Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες τους έγιναν η αφορμή για τη μελέτη της ευστάθειας και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων μιας νέας οικογένειας υλικών που μοιάζουν με τα διχαλκογενίδια αλλά έχουν σαν χαρακτηριστικό την ύπαρξη της κυανομάδας, και ως εκ τούτου καλούνται δικυανίδια. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στο τέταρτο κεφάλαιο.

Τέλος, ένας σημαντικός παράγοντας στην έρευνα των δισδιάστατων υλικών είναι ο χαρακτηρισμός τους με διάφορες μεθόδους, όπως το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM) και άλλες μέθοδοι που αναφέρονται στο δεύτερο κεφάλαιο. Έτσι, το τελευταίο κεφάλαιο αφιερώνεται στις προσομοιώσεις απεικονήσεων STM που παράγονται με το υπολογιστικό πρόγραμμα Quantum Espresso, τόσο για κάποιες ατέλειες στο γραφένιο, όσο και για κάποιες από τις δομές των δικυανιδίων.

Λέξεις κλειδιά: πρώτες αρχές, θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT), δισδιάστατα νανοϋλικά, γραφένιο, διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, δικυανίδια μετάλλων μετάπτωσης

Abstract

Research in two-dimensional nanomaterials is currently one of the most rapidly expanding fields. Following the discovery of graphene's intriguing properties various novel materials have emerged. Despite their differences, all of them share a common feature of paramount importance; the absence of dangling bonds that could connect neighbouring sheets and destroy their 2D character.

As will be described in chapter one of the thesis, the study of molecular or crystalline structures is conducted with the aid of algorithms and computational methods. The aim is to describe as accurately as possible the solid state physics of these structures while making the necessary assumptions to render the multi-particles problem solvable. These computational methods can provide valuable information about the properties of the examined nanomaterial, and thus classify them as suitable or unsuitable for potential applications. In the present thesis the so-called first-principles quantum mechanical calculations within the Density-Functional Theory (DFT) were used to investigate the main properties of graphene allotropes as well as a novel family of metal-transition dicyanates. Therefore, in the first chapter an overview of DFT theory is presented along with a brief description of the Quantum Espresso software, which was used for its implementation.

The promising properties of two-dimensional nanomaterials are a strong motivation for their continuous study. A description of the classification, formation methods and characterization techniques are briefly presented in the second chapter. What is more, the structure and applications of the most prominent 2D-nanomaterials including graphene, boron-nitride, silicene germanene and a few others, are described. Their applications cover a large range of electronic, micromechanical and biological devices.

Having elaborated on the theoretical background (chapter 1) and described the tools with which the calculations are performed, in chapter 3, we present the results of carbon allotropes' calculations. More specifically these calculations involve relaxation of the structure, calculation of density of states, energy bands structure, HOMO and LUMO states, spin-densities and the electron localization.

An important representative of two-dimensional nanomaterial are the transition-metal dichalcogenides (TDMCs). These have inspired a new novel group of 2D structures where the chalcogenides are being replaced by thio- or seleno-cyanate groups. These calculations are the topic of chapter 4.

Finally, an important characterization technique is the scanning tunnelling microscope. Therefore, the last chapter is devoted to some basic STM imaging calculations on graphene defects and di-cyanate structures.

Keywords: first principles, density functional theory (DFT), two-dimensional nanomaterials, graphene, transition metal dichalcogenides, transition metal dicyanates

1. Περιεχόμενα

| | |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Υπολογισμοί από πρώτες αρχές | 1 |
| 1.1 Το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων | 1 |
| 1.1 Η προσέγγιση Hartree | 3 |
| 1.2 Η Προσέγγιση Hartree-Fock | 4 |
| 1.3 Density Functional Theory | 6 |
| 1.3.1 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn | 7 |
| 1.3.2 Οι εξισώσεις Kohn-Sham | 9 |
| 1.3.3 Συναρτησιοειδή | 12 |
| 1.4 Ψευδοδυναμικά | 15 |
| 1.5 Επιλογή Βάσης Τροχιακών | 19 |
| 1.6 Εξισορρόπηση ατόμων | 21 |
| 1.7 Εφαρμογή θεωρίας DFT | 22 |
| 1.7.1 Quantum Espresso Software | 22 |
| 1.7.2 Αρχεία Εισόδου | 24 |
| 1.7.3 Αρχείο Εξόδου | 26 |
| 1.7.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων | 26 |
| 1.8 Υπολογιστικό Σύστημα | 27 |
| 1.8.1 Το σύστημα ARIS | 27 |
| 1.8.2 Η χρήση του ARIS | 27 |
| 2. Δισδιάστατα Υλικά | 29 |
| 2.1 Ταξινόμηση | 30 |
| 2.2 Απομόνωση και Χαρακτηρισμός | 33 |
| 2.3 Δισδιάστατα Υλικά και Εφαρμογές | 36 |
| 2.3.1 Γραφένιο | 36 |
| 2.3.2 Γραφιτικό καρβίδιο του αζώτου | 38 |
| 2.3.3 Δομές με βάση το πυρίτιο και το γερμάνιο | 39 |
| 2.3.4 Τοποτακτικοί μετασχηματισμοί | 40 |
| 2.3.5 Βοριονιτρίδιο | 41 |
| 2.3.6 Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης | 42 |
| 3. Υπολογισμοί DFT στις δομές του άνθρακα | 46 |
| 3.1 Ατομικά τροχιακά | 46 |
| 3.2 Ο χημικός δεσμός στην περίπτωση του άνθρακα | 47 |
| 3.3 Βενζόλιο | 48 |
| 3.4 Γραφένιο | 52 |
| 3.5 Νανολωρίδες γραφενίου | 57 |
| 3.6 Νανοσωλήνες άνθρακα | 58 |

| | |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.7 Φουλερένιο | 60 |
| 4. Διχαλκογενίδια και Δικυανίδια..... | 62 |
| 4.1 Δισδιάστατα Διχαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης..... | 62 |
| 4.2 Δισδιάστατα Δικυανίδια Μετάλλων Μετάπτωσης | 66 |
| 5. Scanning Tunneling Microscopy | 76 |
| 5.1 Αρχή Λειτουργίας STM..... | 76 |
| 5.2 Περιγραφή του STM..... | 77 |
| 5.3 Υπολογιστική Προσέγγιση STM | 78 |
| 5.4 Προσομοίωση απεικονίσεων STM με το Quantum Espresso..... | 79 |
| 5.4.1 Προσομοιώσεις Γραφενίου | 79 |
| 5.4.2 Προσομοιώσεις Δικυανιδίων | 81 |
| 6. Ανακεφαλαίωση | 83 |
| 7. Βιβλιογραφία | 84 |

Κεφάλαιο 1

1. Υπολογισμοί από πρώτες αρχές

Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ενός υλικού πρέπει πρώτα να γίνει μελέτη της ατομικής του δομής. Τα στερεά αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων και πυρήνων που βρίσκονται σε συνεχή αλληλεπίδραση και συνεπώς η δυναμική αυτών των σωματιδίων δεν μπορεί, εν γένει, να εξεταστεί ανεξάρτητα. Η αλληλεπίδραση όμως μεταξύ όλων των σωματιδίων καθιστά την ακριβή περιγραφή του συστήματος υπολογιστικά ανέφικτη. Επειδή οι περισσότερες ιδιότητες και φαινόμενα που εμφανίζονται στα στερεά οφείλονται στην συμπεριφορά των ηλεκτρονίων και κυρίως των ηλεκτρονίων σθένους είναι δυνατόν να γίνουν κάποιες παραδοχές που καθιστούν ευκολότερη την επίλυση του προβλήματος.

1.1 Το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων

Μια ακριβής περιγραφή ενός συστήματος ιόντων και αλληλοεπιδρώντων ηλεκτρονίων είναι κατά βάση κβαντομηχανική και βασίζεται στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger η οποία, για ένα σύστημα πολλών σωματιδίων, έχει την μορφή

$$H\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i\}) \quad (1.1)$$

όπου E είναι η ολική ενέργεια του συστήματος, $\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\})$ η ολική κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονίων-ιόντων και $\{\mathbf{R}_I\}$, $\{\mathbf{r}_i\}$ οι θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Η μη σχετικιστική χαμιλτονιανή H περιλαμβάνει τους τελεστές κινητικής ενέργειας και τη δυναμική ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με την αλληλεπίδραση Coulomb. Είναι δηλαδή

$$H = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_I V_{nucl}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.2)$$

με

$$V_{nucl}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (1.3)$$

όπου \hbar είναι η ανηγμένη σταθερά του Planck, M_I η μάζα του ιόντος I , m_e η μάζα του ηλεκτρονίου, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και Z_I ο αριθμός πρωτονίων. Οι δυο πρώτοι όροι της χαμιλτονιανής περιγράφουν την κινητική ενέργεια των ιόντων και των ηλεκτρονίων, ο τρίτος όρος την έλξη των ιόντων σε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_i και τέλος, ο τέταρτος και πέμπτος όρος περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων και μεταξύ των πυρήνων αντίστοιχα.

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger με την παραπάνω χαμιλτονιανή είναι πολύ σύνθετη γιατί έχει ως αγνώστους τις θέσεις των σωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει και αλληλεπίδραση μεταξύ όλων των σωματιδίων. Ουσιαστικά, είναι ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων τόσων σε αριθμό όσα και τα σωματίδια του συστήματος. Προκύπτει ότι το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά μόνο για συστήματα ενός ηλεκτρονίου, για παράδειγμα για το άτομο του υδρογόνου ή για το ιόν He^+ .

Για την επίλυση συστημάτων με περισσότερα ηλεκτρόνια πρέπει να γίνουν κάποιες παραδοχές. Η πρώτη δραστική απλοποίηση στη χαμιλτονιανή του συστήματος προκύπτει από την μεγάλη διαφορά μάζας μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων. Η διαφορά αυτή επιτρέπει την προσέγγιση Born-Oppenheimer (αδιαβατική προσέγγιση) σύμφωνα με την οποία τα ηλεκτρόνια προσαρμόζονται ακαριαία στις αργές κινήσεις των κατά πολύ βαρύτερων ιόντων. Έτσι, σε σχέση με τα ηλεκτρόνια τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν ως κλασικά σωματίδια με σταθερή θέση στο χώρο (\mathbf{R}_i). Με βάση αυτή τη θεώρηση ο πέμπτος όρος της χαμιλτονιανής είναι μια σταθερά και επειδή συνήθως μελετάται η κατάσταση ισορροπίας, η κινητική ενέργεια των πυρήνων μηδενίζεται και μπορεί να αμεληθεί ο αντίστοιχος πρώτος όρος της χαμιλτονιανής.

Η αλληλεπίδραση των πυρήνων παραμένει σημαντική για τον ακριβή υπολογισμό της ολικής ενέργειας του συστήματος. Όμως, όσον αφορά στη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής, όπου εστιάζουμε στη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους, η σταθερά μπορεί να αμεληθεί αρχικά και να ληφθεί υπόψη όταν είναι αναγκαίο αφού έχουν γίνει κάποιοι πρώτοι υπολογισμοί. Με τις παραπάνω παραδοχές η χαμιλτονιανή παίρνει πλέον την απλοποιημένη μορφή

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V_{nucl}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.4)$$

Η επίλυση όμως της εξίσωσης (1.1) εξακολουθεί να έχει υψηλές υπολογιστικές απαιτήσεις ειδικά για συστήματα πολλών ηλεκτρονίων.

Η απλή μονοσωματιδιακή θεώρηση (single particle approximation) που περιγράφηκε επιλύει το πρόβλημα στη βάση κλασικών ιόντων και ανεξάρτητων κβαντομηχανικών ηλεκτρονίων. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια φαινόμενα όπως η ωμική ηλεκτρική αγωγιμότητα και συνεκτικές ιδιότητες όπως είναι οι μηχανικές ιδιότητες του στερεού, αλλά όχι φαινόμενα όπως η υπεραγωγιμότητα, ή φαινόμενα σε υψηλά μαγνητικά πεδία. Για το λόγο αυτό και άλλοι παράγοντες που εκφράζουν τις σύνθετες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων πρέπει να ληφθούν υπόψη στην επίλυση του προβλήματος. Στην ουσία η προσέγγιση μέσου πεδίου εμφανίζεται (είναι κατά κάποιον τρόπο ταυτόσημη) με την μονοσωματιδιακή προσέγγιση.

1.1 Η προσέγγιση Hartree

Στην προηγούμενη παράγραφο καταλήξαμε στην προσέγγιση ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ του προβλήματος εξαρτάται μόνο από τις θέσεις των ηλεκτρονίων του συστήματος. Συνεπώς, εάν θεωρήσουμε τα ηλεκτρόνια ως ανεξάρτητα μη αλληλοεπιδρώντα σωματίδια με κυματοσυναρτήσεις $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ τότε θα έχουμε για την ολική κυματοσυνάρτηση:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (1.5)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος και οι κυματοσυναρτήσεις $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ είναι κανονικοποιημένες. Η παραδοχή ότι η ολική κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί στην μορφή (1.5) είναι στην ουσία μια προσέγγιση Hartree. Αντίστοιχα η κυματοσυνάρτηση (1.5) ονομάζεται κυματοσυνάρτηση Hartree και η μέθοδος που θα αναπτυχθεί παρακάτω μέθοδος Hartree. Με δεδομένη την $\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\})$ η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την σχέση

$$\begin{aligned} E^H &= \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

Για την ελάχιστη τιμή της ενέργειας $E = E_{min}$ έχουμε ελάχιστο ακρότατο της παραπάνω έκφρασης και συνεπώς για στοιχειώδη μεταβολή της κυματοσυνάρτησης η τιμή της ενέργειας E δεν θα μεταβληθεί (αρχή των μεταβολών). Ταυτόχρονα οι κυματοσυναρτήσεις κάθε ηλεκτρονίου φ_i πρέπει να είναι κανονικοποιημένες άρα καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης της ενέργειας με τον περιορισμό $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$, το οποίο λύνεται με τη μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange σύμφωνα με την οποία θα έχουμε

$$\delta \left[E^H - \sum_i \epsilon_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1) \right] = 0 \quad (1.7)$$

Αναπτύσσοντας την παραπάνω σχέση καταλήγουμε στην μονοσωματιδιακή εξίσωση Hartree

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{nucl}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

και ορίζουμε ως δυναμικό Hartree V^H την έκφραση

$$V^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \quad (1.9)$$

Δηλαδή, το δυναμικό Hartree, που είναι συνάρτηση της θέσης ενός ηλεκτρονίου, περιγράφει το σύνολο των ηλεκτροστατικών απωστικών αλληλεπιδράσεων που υφίσταται αυτό το ηλεκτρόνιο από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια του συστήματος.

Από την εξίσωση (1.8) μπορεί να υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ εάν γνωρίζουμε όλες τις υπόλοιπες $\varphi_j(\mathbf{r}_j)$ για $j \neq i$. Το αυτοσυνεπές αυτό πρόβλημα (self-consistent problem) μπορεί να λυθεί θεωρώντας ένα αρχικό σύνολο από φ_i με το οποίο υπολογίζονται οι νέες τιμές των φ_i από την επίλυση της εξίσωσης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι τα φ_i να συγκλίνουν ικανοποιητικά. Για να προσεγγιστεί καλύτερα η τελική λύση του προβλήματος τόσο οι αρχικές, όσο και οι ενδιάμεσες, και οι τελικές λύσεις για τα φ_i πρέπει να λαμβάνονται ορθογώνιες. Η προσέγγιση Hartree είναι τελικά προσέγγιση μέσου πεδίου γιατί κάθε ηλεκτρόνιο «βλέπει» ένα ενεργητικό μέσο δυναμικό το οποίο υπολογίζεται με βάσει μόνο τις αλληλεπιδράσεις Coulomb στα πλαίσια της μονοσωματιδιακής προσέγγισης.

1.2 Η Προσέγγιση Hartree-Fock

Η προσέγγιση Hartree-Fock, σε μια προσπάθεια να πλησιάσει καλύτερα την πραγματική λύση του πολυσωματιδιακού προβλήματος, λαμβάνει υπόψη την φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων που υπαγορεύεται από την αρχή του Pauli και απαιτεί όταν δυο ηλεκτρόνια εναλλάσσουν τους βαθμούς ελευθερίας τους (π.χ. θέση και σπίν), ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να αλλάζει πρόσημο. Η ορίζουσα Slater για N αριθμό ηλεκτρονίων κατασκευάζεται συνδυάζοντας τις κυματοσυναρτήσεις τύπου Hartree (εξίσωση (1.5)) σχηματίζοντας την επιθυμητή αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση:

$$\psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Στην παραπάνω έκφραση κάθε στήλη αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο στη θέση \mathbf{r}_i συνεπώς αν ανταλλάξουν θέση δυο ηλεκτρόνια θα αλλάξουν θέση δυο στήλες της ορίζουσας και άρα και το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης. Ο παράγοντας $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ είναι παράγοντας κανονικοποίησης.

Η ολική ενέργεια δίνεται από τη μέση τιμή της χαμιλτονιανής, συνεπώς θα είναι:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi^{HF} | H | \psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_j | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{nuc}(\mathbf{r}) | \varphi_j \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \\ &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

όπου όπως ορίστηκε και στην (1.3), $V_{nucI}(\mathbf{r}_i) = \sum_l \frac{-Z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$. Στη συνέχεια με το ίδιο σκεπτικό που περιγράφηκε στην μέθοδο Hartree, χρησιμοποιώντας δηλαδή την μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange και την αρχή των μεταβολών, προκύπτουν οι εξισώσεις Hartree-Fock της μορφής:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V^H \right] \varphi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \rangle \varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Παρατηρούμε ότι η εξίσωση διαφέρει από την εξίσωση Hartree μόνο ως προς τον τελευταίο όρο, τον όρο «ανταλλαγής», ο οποίος προκύπτει από τον ορισμό της πολυσωματιδιακής κυματοσυνάρτησης μέσω της ορίζουσας Slater. Παρατηρούμε, επίσης, ότι αυτός ο όρος μειώνει περαιτέρω την ενέργεια του συστήματος.

Εάν φέρουμε το αριστερό μέλος της (1.12) στη μορφή $V(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})$ λαμβάνουμε μετά από πράξεις:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^{HF}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

όπου το δυναμικό Hartree-Fock $V_i^{HF}(\mathbf{r})$ δίνεται από την σχέση

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.14)$$

και $\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ είναι η πυκνότητα Hartree-Fock που υπολογίζεται ως

$$\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (1.15)$$

Κατά τα γνωστά ισχύει ότι $\rho(\mathbf{r}) = \sum_l |\varphi_l(\mathbf{r})|^2$

Συνοψίζοντας, το δυναμικό Hartree-Fock $V_i^{HF}(\mathbf{r})$ περιλαμβάνει τόσο τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος, που εκφράζονται από τον πρώτο όρο του, όσο και την αλληλεπίδραση ανταλλαγής που εκφράζεται μέσω της πυκνότητας $\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της προσέγγισης Hartree-Fock είναι η περίπτωση του μοντέλου Jellium, ή αλλιώς μοντέλου ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων [1]. Στην περίπτωση αυτή, το ιοντικό δυναμικό μοντελοποιείται ως ένα ομοιόμορφα κατανομημένο θετικό φορτίο και οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις ως επίπεδα κύματα της μορφής:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1.16)$$

όπου Ω είναι ο όγκος του στερεού και \mathbf{k}_i το κυμαάνυσμα που χαρακτηρίζει την κατάσταση φ_i . Η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων ισούται με την πυκνότητα φορτίου

του θετικού ιόντος και συνεπώς ο όρος δυναμικού Hartree, δηλαδή της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, εξουδετερώνει τον όρο του ιοντικού δυναμικού. Έτσι, η χαμιλτονιανή του συστήματος περιλαμβάνει μόνο τον όρο «ανταλλαγής» και την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, και η μονοσωματιδιακή εξίσωση Hartree-Fock παίρνει τη μορφή:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - e^2 \int \frac{\rho_k^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

όπου ο δεύτερος όρος μέσα στην αγκύλη είναι ο όρος ανταλλαγής. Από την επίλυση της εξίσωσης Hartree-Fock για το παραπάνω σύστημα προκύπτει:

$$\frac{E^{HF}}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} \right] Ry \quad (1.18)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος, $a_0 = 0.529\text{\AA}$ είναι η ακτίνα του Bohr, r_s είναι η ακτίνα της σφαίρας που αντιστοιχεί στο μέσο όγκο που καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και δίνεται από την σχέση $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$ και n είναι η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων. Στην σχέση (1.18) ο δεύτερος όρος που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανταλλαγής μπορεί να γραφεί συναρτήσει της πυκνότητας n ως εξής:

$$\frac{E^X}{N} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} = -1.477(\alpha_0^3 n)^{1/3} Ry \quad (1.19)$$

εφόσον γνωρίζουμε ότι $1 Ry = \frac{e^2}{2a_0}$. Παρατηρούμε ότι η ενέργεια ανταλλαγής είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατά απόλυτη τιμή.

Ο Slater πρότεινε τη γενίκευση της παραπάνω σχέσης για ένα σύστημα με μεταβαλλόμενη πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου, δηλαδή με ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρονίων. Σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε:

$$\frac{E^X}{N} = -2 \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi}\right)^{1/3} = -2.954[\alpha_0^3 n(\mathbf{r})]^{1/3} Ry \quad (1.20)$$

Η γενίκευση αυτή είναι ένα βήμα πιο κοντά στην έκφραση της ολικής ενέργειας του συστήματος ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας, που είναι η βασική ιδέα πάνω στην οποία αναπτύχθηκε η θεωρία DFT.

1.3 Density Functional Theory

Μια πιο ολοκληρωμένη και ακριβής προσέγγιση στην επίλυση συστημάτων πολλών σωματιδίων είναι η Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας ή αλλιώς Density Functional Theory (DFT) που εισήγαγαν οι Hohenberg, Kohn και Sham [2] [3]. Η θεμελιώδης ιδέα της θεωρίας DFT είναι η επίλυση του προβλήματος μέσω του προσδιορισμού

της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού φορτίου αντί των κυματοσυναρτήσεων του συστήματος. Η προσέγγιση αυτή καθιστά τους υπολογισμούς αρκετά πιο εύκολους καθώς η πυκνότητα φορτίου είναι συνάρτηση μιας μόνο μεταβλητής, και συγκεκριμένα της θέσης του σωματιδίου, ενώ η ολικής κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση των θέσεων όλων των ηλεκτρονίων του συστήματος

1.3.1 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Η θεωρία DFT στηρίζεται σε δυο θεωρήματα γνωστά ως θεωρήματα Hohenberg-Kohn.

Θεώρημα I: Για ένα σύστημα αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων το εξωτερικό δυναμικό είναι αμφιμονοσήμαντα ορισμένο από την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης, με εξαίρεση μια σταθερά [4].

Πρώτα θα δείξουμε ότι η πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ ορίζεται με μοναδικό τρόπο δεδομένου ενός εξωτερικού δυναμικού $V(\mathbf{r})$ για τα ηλεκτρόνια. Για να το αποδείξουμε αυτό, υποθέτουμε ότι τα δυο εξωτερικά δυναμικά, $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$, δημιουργούν την ίδια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Θα δείξουμε ότι αυτό είναι αδύνατον. Υποθέτουμε ότι τα $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ είναι διαφορετικά με έναν μη τετριμμένο τρόπο, ότι δηλαδή διαφέρουν μόνο κατά μια σταθερά. Έστω E και Ψ η ολική ενέργεια στη θεμελιώδη κατάσταση και κυματοσυνάρτηση του συστήματος με χαμιλτονιανή H και E' και Ψ' τα αντίστοιχα μεγέθη του συστήματος με χαμιλτονιανή H' , όπου η πρώτη χαμιλτονιανή περιέχει το δυναμικό $V(\mathbf{r})$ και η δεύτερη το $V'(\mathbf{r})$. Τότε θα έχουμε ότι:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1.21)$$

$$E' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (1.22)$$

Από την αρχή των μεταβολών προκύπτει

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H + V' - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (1.23)$$

Ομοίως λαμβάνουμε

$$E' < E - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \quad (1.24)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις παραπάνω ανισότητες προκύπτει ότι

$$(E + E') < (E + E') + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \quad (1.25)$$

Όμως οι δύο τελευταίοι όροι στο δεξί μέλος της ανίσωσης αλληλοαναιρούνται εφόσον έχουμε υποθέσει ότι $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$:

$$\int n'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} = 0 \quad (1.26)$$

Συνεπώς προκύπτει ότι $(E + E') < (E + E')$ που είναι άτοπο. Άρα η αρχική υπόθεση ότι τα αρχικά δυναμικά δημιουργούν την ίδια πυκνότητα είναι λανθασμένη. Έτσι αποδεικνύεται η αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας και επειδή το εξωτερικό δυναμικό προσδιορίζει τις κυματοσυναρτήσεις τότε και αυτές είναι ορισμένες από το συναρτησιοειδές της πυκνότητας κατά μοναδικό τρόπο. Τελικά, σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα, για να ορίσουμε ένα σύστημα αρκεί να γνωρίζουμε την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης.

Θεώρημα II: Υπάρχει μια γενική έκφραση για την ενέργεια του συστήματος ως συναρτησιοειδές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ανεξάρτητα του εξωτερικού δυναμικού που εφαρμόζεται στο σύστημα. Για κάθε εξωτερικό δυναμικό, η ακριβής ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος είναι η τιμή του συναρτησιοειδούς στο τοπικό ελάχιστο ενώ η πυκνότητα που ελαχιστοποιεί το συναρτησιοειδές είναι η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης [4].

Από το δεύτερο θεώρημα συμπεραίνει κανείς ότι το συναρτησιοειδές της ενέργειας αρκεί για τον προσδιορισμό της ενέργειας και της πυκνότητας φορτίου στην θεμελιώδη κατάσταση.

Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ενώ, τα θεωρήματα αποδεικνύουν ότι το συναρτησιοειδές αρκεί για τον προσδιορισμό της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, δεν υποδεικνύουν κάποια μέθοδο κατασκευής του.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ορίζοντας την πυκνότητα ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.27)$$

η ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi' \rangle = E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.28)$$

$$\text{όπου } F[n(\mathbf{r})] = T + W$$

Οι όροι T και W στην παραπάνω έκφραση αντιστοιχούν στους όρους της κινητικής ενέργειας του συστήματος και στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων αντίστοιχα, δηλαδή στην εσωτερική ενέργεια. Οι όροι αυτοί εξαρτώνται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα, συνεπώς σε ένα σύστημα ισχύουν για κάθε εξωτερικό δυναμικό V . Το εξωτερικό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων V_{ion} , όπου ως ιόν λαμβάνουμε τον πυρήνα μαζί με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά σε αυτόν. Για να οδηγηθούμε στην επίλυση του προβλήματος θα πρέπει σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα να προσδιοριστεί η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης η οποία, σύμφωνα με το θεώρημα II, προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του συστήματος.

1.3.2 Οι εξισώσεις Kohn-Sham

Οι Kohn και Sham πρότειναν για την εφαρμογή της θεωρίας DFT την αντικατάσταση του αρχικού προβλήματος πολλών σωματιδίων με ένα πρόβλημα ανεξάρτητων σωματιδίων. Η θεώρηση αυτή γνωστή και ως «Kohn-Sham Ansatz» και στηρίζεται σε δυο βασικές παραδοχές. [4]

Παραδοχή I: Η θεμελιώδης κατάσταση ενός συστήματος μπορεί να εκφραστεί ακριβώς από την θεμελιώδη κατάσταση ενός άλλου συστήματος «φανταστικών» μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Αυτό προϋποθέτει ότι θα έχουν την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων αφού αυτή ορίζει μονοσήμαντα την θεμελιώδη κατάσταση. Επίσης, δεδομένων των ανεξάρτητων σωματιδίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσωματιδιακά τροχιακά και έτσι η ολική κυματοσυνάρτηση θα έχει τη μορφή της ορίζουσας Slater.

Παραδοχή II: Η χαμιλτονιανή του συστήματος, H_{eff} , περιέχει τον όρο του τοπικού δυναμικού $V_{eff}(\mathbf{r})$ που δρα σε ηλεκτρόνιο με σπιν σ στη θέση \mathbf{r} και συμπεριλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων.

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

Προς το παρόν θα αγνοηθεί το σπιν για την επίλυση. Σύμφωνα με την (1.28) για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας πρέπει να βρεθεί μια έκφραση του συναρτησιοειδούς $F[n(\mathbf{r})]$. Χρησιμοποιώντας τις μήτρες πυκνοτήτων για ένα και δύο σωματίδια και εκφράζοντας τα μονοσωματιδιακά τροχιακά σύμφωνα με την ορίζουσα Slater (S) λαμβάνουμε το συναρτησιοειδές όπως το όρισαν οι Kohn-Sham [3]:

$$F[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E^{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (1.30)$$

Στην παραπάνω έκφραση ο πρώτος όρος εκφράζει την κινητική ενέργεια των ανεξάρτητων ηλεκτρονίων η οποία μπορεί να γραφεί λόγω των παραδοχών στην μορφή

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.31)$$

ενώ ο όρος του διπλού ολοκληρώματος αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων (όρος Hartree). Ο τελευταίος όρος, η μορφή του οποίου θα προσδιοριστεί στη συνέχεια περιγράφει όλες τις σύνθετες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος που ορίζονται ως φαινόμενα «ανταλλαγής-συσχέτισης».

Αλληλεπίδραση ανταλλαγής: Όσον αφορά στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, αυτές απορρέουν από την απαγορευτική αρχή του Pauli και υποδεικνύουν την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα. Όταν δηλαδή δυο φερμιόνια, για παράδειγμα δυο ηλεκτρόνια, με ίδιο σπιν αλλάξουν θέσεις μεταξύ τους θα πρέπει να αλλάξει το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης. Το ίδιο θα πρέπει να συμβεί αν δυο ηλεκτρόνια ανταλλάξουν σπιν.

Αλληλεπίδραση συσχέτισης: Σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων κάθε σωματίδιο εκτός από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα γειτονικά του σωματίδια υφίσταται αλλαγή στην ενέργειά του λόγω των αλληλεπιδράσεων που έχουν και όλα τα υπόλοιπα σωματίδια μεταξύ τους. Η αλληλεπίδραση συσχέτισης είναι αρκετά δύσκολο να μοντελοποιηθεί καθώς επηρεάζει τόσο τη δυναμική όσο και την κινητική ενέργεια των σωματιδίων. Τελικά, η κίνηση του κάθε σωματιδίου στο χώρο επηρεάζεται από όλους τους συσχετισμούς μεταξύ των υπόλοιπων σωματιδίων ακόμα και από το δυναμικό του ίδιου του ηλεκτρονίου.

Με την εξίσωση (1.30) έχει εκφραστεί η ενέργεια του πραγματικού συστήματος ως μια επαλληλία ενέργειας ενός συστήματος ανεξάρτητων ηλεκτρονίων (όρος κινητικής ενέργειας και όρος Hartree) και μιας ενέργειας που περιλαμβάνει όλα τα σύνθετα δυναμικά φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης του πραγματικού συστήματος αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων. Επιπλέον τα φαινόμενα αυτά είναι εκφρασμένα συναρτήσει της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Όπως και στις προηγούμενες μεθόδους για την εύρεση της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης εφαρμόζουμε την αρχή των μεταβολών για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας που δίνεται από την (1.28). Στην περίπτωση του DFT, όμως, η ελαχιστοποίηση γίνεται συναρτήσει της έκφρασης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και συνεπώς θα βρούμε την πυκνότητα που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια και όχι τις κυματοσυναρτήσεις. Θέτοντας τον περιορισμό το ολοκλήρωμα της μεταβολής της πυκνότητας στο χώρο να είναι μηδενικό, δηλαδή $\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$, ώστε να έχουμε διατήρηση του αριθμού των σωματιδίων έχουμε:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E[n(\mathbf{r})] - \epsilon_i \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \right] \quad (1.32)$$

και επιλύοντας καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

όπου

$$\begin{aligned} V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) &= V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{ion}(\mathbf{r}) + V_{Coulomb}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.34)$$

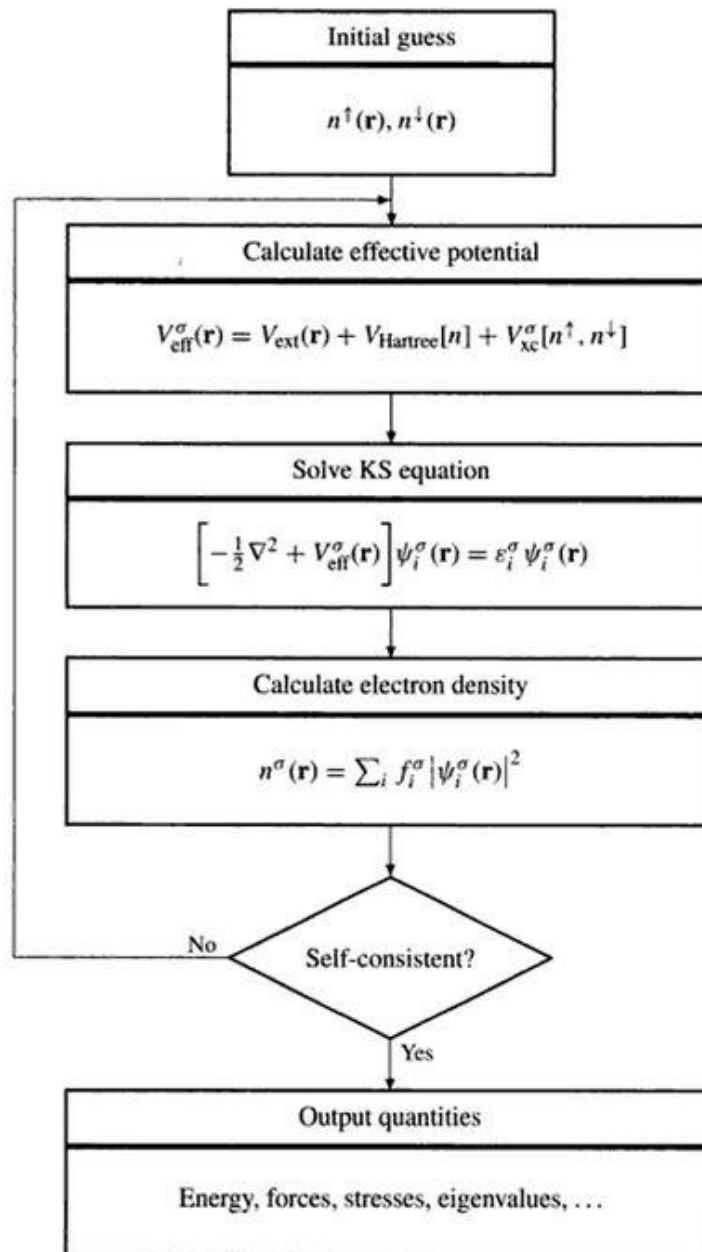
Στην σχέση (1.34) ο όρος $V_{XC}(\mathbf{r})$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Η επίλυση της (1.33) γίνεται επαναληπτικά με δεδομένο ότι

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.35)$$

Οι εξισώσεις (1.33) - (1.35) αποτελούν τις εξισώσεις Kohn-Sham και οι λύσεις φ_i ονομάζονται τροχιακά Kohn-Sham. Στην παραπάνω ανάλυση, όπως αναφέρθηκε και ωρίτερα, δεν λάβαμε υπόψη την εξάρτηση της λύσης από το σπίν. Εάν θεωρήσουμε

ανεξάρτητα το τροχιακό της θέσης και του σπιν ενός ηλεκτρονίου τότε η κυματοσυνάρτηση του κάθε ηλεκτρονίου θα είναι το γινόμενο των δυο αυτών τροχιακών. Η διαδικασία που περιγράφηκε παραμένει ίδια απλά θα πρέπει να λάβουμε υπόψη δυο αρχικές πυκνότητες μια για κάθε τιμή του σπιν.

Η ολοκληρωμένη διαδικασία επίλυσης του προβλήματος σύμφωνα με τη θεωρία DFT σκιαγραφείται στο ακόλουθο διάγραμμα ροής (Εικόνα 1). Αρχικά υποθέτουμε τις εκφράσεις πυκνότητας για τα δυο δυνατά σπιν των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια υπολογίζουμε το πραγματικό ολικό εξωτερικό δυναμικό του συστήματος με βάσει τις κατάλληλες εκφράσεις που έχουν επιλεγεί για το ιοντικό δυναμικό και το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης. Το δυναμικό αυτό χρησιμοποιείται στις εξισώσεις Kohn-Sham οι οποίες επιλύονται θεωρώντας μια βάση κυματοσυναρτήσεων. Από τις κυματοσυναρτήσεις που θα προκύψουν ως λύσεις υπολογίζεται η νέα πυκνότητα των ηλεκτρονίων η οποία συγκρίνεται με την αρχική. Με την νέα πυκνότητα επαναλαμβάνεται η διαδικασία ώσπου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύγκλιση. Εφόσον επιτευχθεί αυτό μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις κυματοσυναρτήσεις για υπολογίσουμε τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του συστήματος.



Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής για την επίλυση του προβλήματος των πολλών σωματιδίων σύμφωνα με τη θεωρία DFT [4].

1.3.3 Συναρτησιοειδή

Στην εξίσωση (1.34) δεν έχει οριστεί έως τώρα ο όρος του δυναμικού ανταλλαγής-συσχέτισης.

$$V^{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.36)$$

Η έκφραση της ενέργειας ανταλλαγής συσχετισμού $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ είναι το κλειδί για μια επιτυχημένη προσέγγιση της πραγματικής φύσης του προβλήματος της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και γι' αυτό ερευνάται εντατικά. Παρόλο που πρόκειται για μια αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας, ο όρος $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά σαν τοπικό ή ήμι-τοπικό συναρτησιοειδές της πυκνότητας. Οι διάφορες εκφράσεις συναρτησιοειδών για την σύνθετη αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων παρουσιάζονται στη συνέχεια με σειρά αυξανόμενης ακρίβειας, σύμφωνα με την κατάταξη γνωστή ως «Jacob's ladder» [5].

Local Spin Density Approximation (LSDA): Η πιο απλή έκφραση για το συναρτησιοειδές της συσχέτισης-ανταλλαγής προκύπτει από τη θεώρηση ότι η πυκνότητα της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης σε κάθε θέση είναι αυτή ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους (*hom*) με ίδια πυκνότητα.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int \epsilon_{xc}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \int (\epsilon_x^{hom}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{hom}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.37)$$

όπου οι δείκτες x και c αντιστοιχούν στην ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης. Η μέθοδος είναι γνωστή και ως LDA όταν θεωρείται ενιαίο συναρτησιοειδές πυκνότητας ανεξάρτητα από το spin. Πρέπει να σημειωθεί ότι η έκφραση LDA δεν δίνει καλά αποτελέσματα όταν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Generalised Gradient Approximation (GGA): Μια ακριβέστερη έκφραση για το συναρτησιοειδές που λαμβάνει υπόψη τόσο την τιμή της πυκνότητας σε κάθε θέση όσο και την τιμή παραγώγων της είναι η GGA [4]:

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int \epsilon_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow, |\Delta n^\uparrow|, |\Delta n^\downarrow|, \dots] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \epsilon_x^{hom}[n(\mathbf{r})] F_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow, |\Delta n^\uparrow|, |\Delta n^\downarrow|, \dots] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.38)$$

όπου F_{xc} αδιάστατο συναρτησιοειδές και $\epsilon_x^{hom}[n(\mathbf{r})]$ η ενέργεια ανταλλαγής μη πολωμένου νέφους ηλεκτρονίων. Η έκφραση GGA δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε περιπτώσεις ισχυρής συσχέτισης που η πυκνότητα δεν είναι ομαλή και συνεπώς πρέπει να ληφθούν υπόψη και η κλίση της κατανομής της. Μια τέτοια περίπτωση μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη d τροχιακών που βρίσκονται αρκετά μακριά από τον πυρήνα.

Το συναρτησιοειδές F_{xc} γράφεται ως

$$F_{xc} = F_x + F_c \quad (1.39)$$

και εκφράζει την διόρθωση για την ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού συναρτήσεως της διορθωμένης πυκνότητας [4]. Για τα φαινόμενα ανταλλαγής προκύπτει

$$F_x = \sum_m \alpha_m s_m^2$$

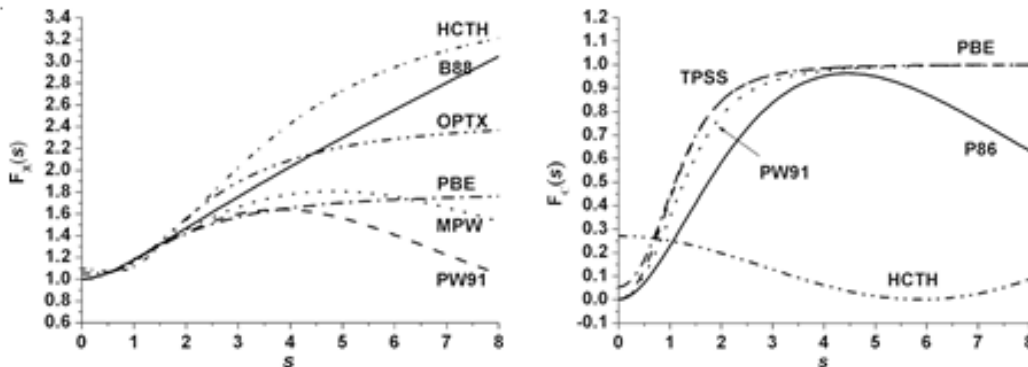
ενώ για τα φαινόμενα συσχετισμού

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}}{\epsilon_x^{LDA}} (1 - a_1 s_1^2 + \dots + a_m s_m^{m-1})$$

Η διορθωμένη πυκνότητα δίνεται ως εξής:

$$s_m = \frac{\nabla^m n}{2^m (3\pi^2)^{m/3} n^{1+m/3}} \quad (1.40)$$

Ανάλογα με τους συντελεστές που επιλέγονται για το συναρτησιοειδές F_{xc} διαφοροποιείται η μέθοδος GGA. Στην παρούσα μελέτη θα χρησιμοποιηθούν κυρίως οι προσεγγίσεις GGA-PW [6] και GGA-PBE [7] και που χρησιμοποιούν παραγώγους πρώτης τάξης ($s = s_1$). Η προσέγγιση PW(91) θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τους πρωτότυπους υπολογισμούς μιας και είναι ακριβέστερη ιδιαίτερα όσον αφορά την ενέργεια συσχέτισης. Στα παρακάτω διαγράμματα συγκρίνονται οι τιμές του F_x για τρεις διάφορες προσεγγίσεις.



Εικόνα 2: Παράγοντες ενσωμάτωσης ενέργειας ανταλλαγής (F_x) και συσχέτισης (F_c) συναρτήσεως της αδιάστατης πυκνότητας (s) για διάφορους τύπους συναρτησιοειδών. Σημειώνεται ότι τα περισσότερα υλικά κυμαίνονται μεταξύ πυκνότητας 0 και 3. Προφανώς στην περίπτωση της προσέγγισης SLDA οι συντελεστές είναι 1 και 0 αντίστοιχα [8].

META-GGA: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν κάποιες εκφράσεις συναρτησιοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης, παρόμοια με τα GGA, που λαμβάνουν όμως υπόψη και την πυκνότητα κινητικής ενέργειας Kohn-Sham [4].

Hybrid Functionals: Τα υβριδικά συναρτησιοειδή είναι συνδυασμός της ακριβούς ενέργειας ανταλλαγής Hartree-Fock, δηλαδή του 4^ο όρου της εξίσωσης (1.11), και

κάποιας άλλης έκφρασης συναρτησιοειδούς από αυτές που ήδη αναπτύχθηκαν, για αυτό και η ονομασία υβριδικά. Για παράδειγμα το συναρτησιοειδές B3P91, που προτάθηκε από τον Becke, περιλαμβάνει την έκφραση Hartree-Fock, το συναρτησιοειδές GGA-B88 (πρόταση επίσης του ιδίου), και τη συσχέτιση από το συναρτησιοειδές PW91 στη μορφή [4]:

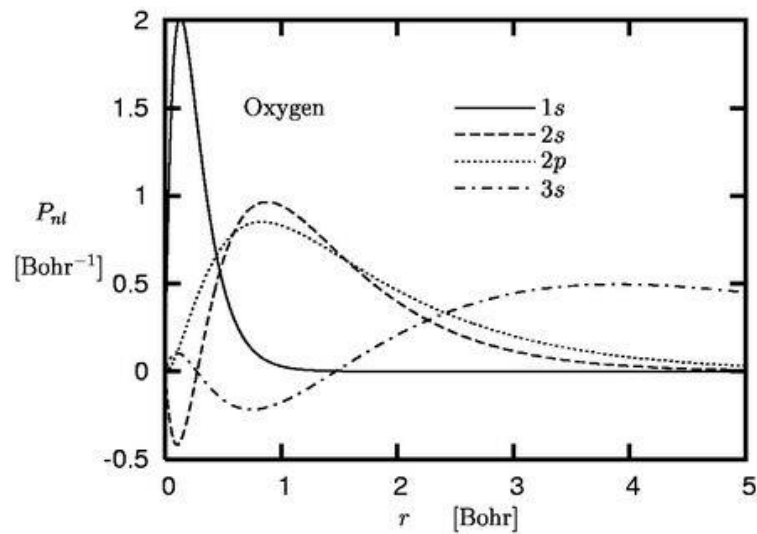
$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{DFA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (1.41)$$

όπου *DFA* είναι είτε μέθοδος *LDA* είτε *GGA* και a_0, a_x σταθερές που υπολογίζονται από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Ο προσδιορισμός των σταθερών από πειραματικά δεδομένα σε συνδυασμό με την μέθοδο *GGA* έχει ως αποτέλεσμα την πιο ακριβή περιγραφή του συναρτησιοειδούς. Μια μέθοδος για τον υπολογισμό των σταθερών είναι η μέθοδος Quantum Monte-Carlo. Τέτοιου είδους προσεγγίσεις στα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης έχουν πολλές εφαρμογές. Η πιο ενδιαφέρουσα είναι ο υπολογισμός, εκτός από της θεμελιώδους, και διεγερμένων ενεργειακών ζωνών.

1.4 Ψευδοδυναμικά

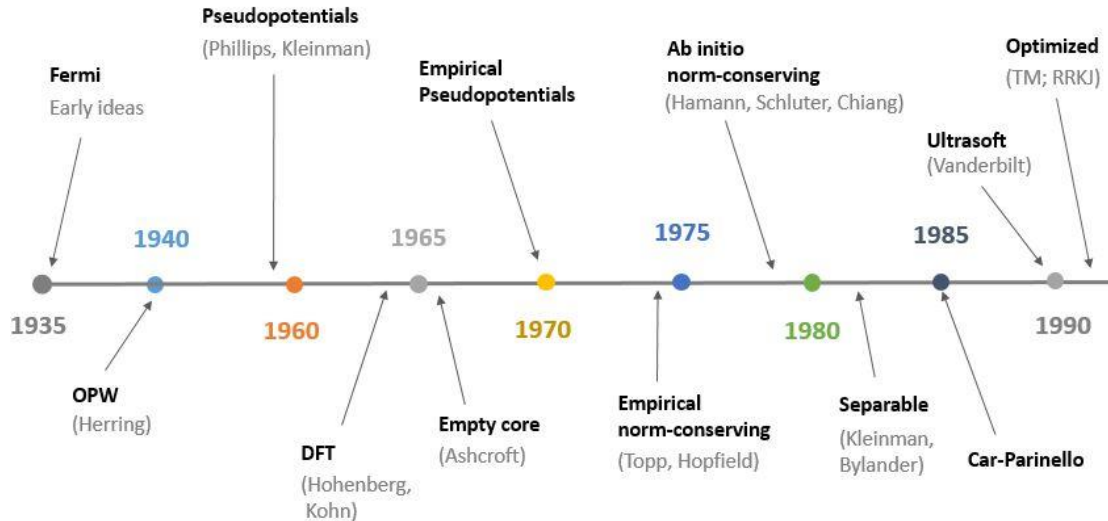
Το ιοντικό δυναμικό περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος, είναι δηλαδή το συνολικό δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια όταν τοποθετούνται στο στερεό. Όπως τονίστηκε από τις πρώτες παραγράφους, μας ενδιαφέρει κυρίως η μελέτη της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων σθένους, ενώ τα ηλεκτρόνια του πυρήνα είναι σχεδόν ανεπηρέαστα από μεταβολές στη συνολική σύνθεση των ηλεκτρονίων του ατόμου. Αυτό απορρέει κυρίως από την μεγάλη χωρική απόσταση των ηλεκτρονίων σθένους από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων.

Τα παραπάνω σκιαγραφούνται και στο διάγραμμα της Εικόνας 3, όπου P_{nl} είναι τα ακτινικά τροχιακά του ατόμου του οξυγόνου.



Εικόνα 3: Ακτινικά τροχιακά οξυγόνου. Η πρώτη στιβάδα εντοπίζεται με μεγαλύτερη πιθανότητα σε ακτίνα περίπου 0.2 Bohr ενώ η 2^η σε ακτίνα 1.2 Bohr. Η μη κατειλημμένη 3^η στιβάδα του τροχιακού 3s είναι επίσης αρκετά μακριά από την στιβάδα σθένους στα 3.5 περίπου Bohr. Έτσι λοιπόν το συνολικό φάσμα μπορεί να αποσυντεθεί στις καταστάσεις του πυρήνα, των ηλεκτρονίων σθένους και των διεγερμένων καταστάσεων. Ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι πάντα ευδιάκριτος [9].

Οι προσπάθειες για την δημιουργία ψευδοδυναμικών έχουν τις ρίζες τους στις πρώτες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα με πρωτοπόρο τον Enrico Fermi. Από τότε γίνονται προσπάθειες ώστε να δημιουργηθούν ψευδοδυναμικά που να μπορούν να έχουν γενική εφαρμογή σε όλα τα είδη ατόμων με καλή ακρίβεια. Επίσης σε περίπτωση που τα άτομα έχουν ηλεκτρόνια σθένους στα τροχιακά 3d και 4f οι κυματοσυναρτήσεις τους έχουν μεγάλες ταλαντωτικές διακυμάνσεις ώστε χρειάζεται μεγάλη βάση για να τις καλύψει. Απαιτούνται λοιπόν τεχνικές ομαλοποίησης της κυματοσυναρτήσεως σε περιοχές που η ακριβής μορφή της δεν είναι τόσο σημαντική. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά σε μερικά από τα ψευδοδυναμικά, τα οποία συμπεριλαμβάνονται και στην Εικόνα 4 που παρουσιάζει την ιστορική εξέλιξη των ψευδοδυναμικών.



Εικόνα 4: Χρονοδιάγραμμα της εξέλιξης των κυριότερων ψευδοδυναμικών.

Εμπειρικά ψευδοδυναμικά: Τα εμπειρικά ψευδοδυναμικά έχουν κατασκευαστεί με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα όπως το ενεργειακό χάσμα, η ενέργεια ιοντισμού και το ολικό δυναμικό. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι τα ψευδοδυναμικά Cohen-Bergstresser (1966) [10] για το διαμάντι και τις δομές zinc-blende που βασίστηκαν στα πειραματικά δεδομένα των ενεργειακών ζωνών των αντίστοιχων δομών. Προφανώς μια τέτοια μέθοδος περιορίζει τη χρήση της σε μια μόνο δομή κάθε φορά.

Ατομικά ψευδοδυναμικά: Τα ατομικά ψευδοδυναμικά για αυτοσυνεπείς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν με τη μορφή:

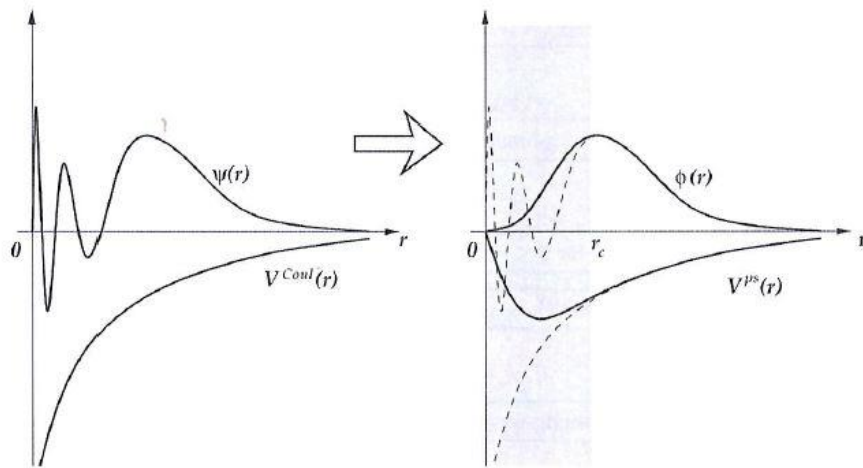
$$V(r) = -e^2 \int \frac{n_0(r')}{|r - r'|} dr' + (v_1 + v_2 \rho^2) e^{-ar^2} \quad (1.42)$$

Οι πρώτοι που εφάρμοσαν αυτή τη μέθοδο ήταν οι Appelbaum και Hamann (1973) για το πυρίτιο [11].

Norm-Conserving: Τα ψευδοδυναμικά αυτού του τύπου για την εφαρμογή στη θεωρία DFT προτάθηκαν από τους Hamann, Schlüter και Chiang το 1979 [12]. Έστω ότι ορίζεται η ψευδο-κυματοσυνάρτηση κατά αντιστοιχία με το ψευδοδυναμικό τότε η θεωρία στηρίζεται στα εξής σημεία:

- οι ιδιοτιμές όλων των ηλεκτρονίων και οι ψευδο-ιδιοτιμές σθένους πρέπει να συμφωνούν,
- η ψευδο-κυματοσυνάρτηση δεν πρέπει να έχει κόμβους,
- η ψευδο-κυματοσυνάρτηση ταυτίζεται με την πραγματική κυματοσυνάρτηση για ακτίνες μεγαλύτερες της ακτίνας αποκοπής, η οποία θα οριστεί στη συνέχεια
- τα ολοκληρώματα της πραγματικής πυκνότητας και της ψευδο-πυκνότητας φορτίου πρέπει να είναι ίσα για ακτίνες μεγαλύτερες της ακτίνας αποκοπής (norm-conservation).

Τυπικά ψευδοδυναμικά κατασκευάζονται σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις με την μέθοδο που περιγράφεται στη συνέχεια [1]. Αρχικά για ένα άτομο επιλύεται το αυτοσυνεπές πρόβλημα για όλα τα ηλεκτρόνια σθένους και πυρήνα. Στη συνέχεια για κάθε κατάσταση σθένους κρατάμε την μορφή της ακτινικής κυματοσυνάρτησης από την θέση λίγο πριν την ακτίνα στην οποία αυτή εμφανίζει το τελευταίο ακρότατο (ουρά κυματοσυνάρτησης). Στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 5) η ακτίνα αυτή είναι η r_c και ονομάζεται ακτίνα αποκοπής. Το τμήμα αυτό της κυματοσυνάρτησης ($r > r_c$) είναι πολύ ουσιαστικό γιατί όταν βρεθεί το άτομο κοντά σε κάποιο άλλο είναι αυτό που δημιουργεί την αλληλεπίδραση και είναι υπεύθυνο για τον δεσμό μεταξύ των ατόμων. Για ακτίνες μικρότερες της αποκοπής βρισκόμαστε στην περιοχή του πυρήνα όπου η συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης δεν μας ενδιαφέρει τόσο πολύ και δεν επηρεάζει τη χημική συμπεριφορά του ατόμου.

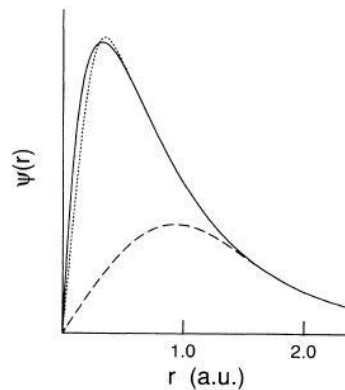


Εικόνα 5: Σύγκριση πραγματικής κυματοσυνάρτησης $\psi(r)$ με την ψευδο-κυματοσυνάρτηση $\phi(r)$ και αντίστοιχα του δυναμικού $V^{Coul}(r)$ με το ψευδοδυναμικό $V^{ps}(r)$. [1]

Με τα παραπάνω δεδομένα μπορούμε να ορίσουμε μια κανονικοποιημένη ψευδο-κυματοσυνάρτηση $\phi(r)$ χωρίς κόμβους από το συνδυασμό ομαλών συναρτήσεων, προσαρμοσμένων πολύ καλά στα πραγματικά δεδομένα για $r > r_c$, που για $r < r_c$ θα τείνει ομαλά στο μηδέν. Στη συνέχεια από την εξίσωση Schrödinger επιλύοντας με δεδομένη την ψευδο-κυματοσυνάρτηση υπολογίζεται το αντίστοιχο ψευδοδυναμικό $V^{ps}(r)$. Το ψευδοδυναμικό που θα προκύψει είναι εκ κατασκευής ακριβές για $r > r_c$ και θα τείνει ομαλά και χωρίς κόμβους στο μηδέν.

Τα ψευδοδυναμικά που κατασκευάζονται με αυτό τον τρόπο χρειάζονται παρά την απλοποίηση που έχει γίνει ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων βάσης απαιτώντας μεγάλη υπολογιστική ισχύ και μνήμη.

Ultrasoft: Το ζητούμενο είναι να μεγαλώσει η ακτίνα αποκοπής ώστε να μειωθεί ο απαιτούμενος αριθμός των στοιχείων της βάσης των κυματοσυναρτήσεων χωρίς όμως να μειωθεί η προσαρμοστικότητα του ψευδοδυναμικού στα διάφορα είδη ατόμων. Με διάφορες μεθόδους αυτό επιτυγχάνεται με τα ψευδοδυναμικά Ultrasoft που πρότεινε ο Vanderbilt [13] τα οποία προορίζονται για στοιχεία της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα και συστήματα με μέταλλα μετάπτωσης. Σε αυτή τη μέθοδο υπάρχει μια ελαστικότητα στην διατήρηση της πυκνότητας φορτίου για $r > r_c$ (non norm-conservative) και συνεπώς το συνολικό φορτίο για $r > r_c$ μπορεί να διαφέρει από το πραγματικό.



Εικόνα 6: Στο σχήμα παρουσιάζεται η κυματοσυνάρτηση του $2p$ ακτινικού τροχιακού του οξυγόνου (συνεχής γραμμή) και οι αντίστοιχες ψευδο-κυματοσυναρτήσεις που παράχθηκαν με τις μεθόδους non-conserving (γραμμή με τελείες) και Ultrasoft (διακεκομμένη γραμμή). Παρατηρούμε πως στην μέθοδο non-conserving η ψευδο-κυματοσυνάρτηση έχει κρατήσει το σχήμα της πραγματικής από τη θέση του μεγίστου και μετά ενώ στη μέθοδο Ultrasoft η ακτίνα αποκοπής είναι σχεδόν διπλάσια.

Τελικά αυτό που έχει επιτευχθεί με την χρήση των ψευδοδυναμικών, δηλαδή τη θεωρία ότι η ύλη αποτελείται από μια θάλασσα ηλεκτρονίων σθένους που κινούνται σε ένα περιβάλλον από σταθερά ιόντα, είναι ότι στην επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham μειώνεται ο αριθμός των ιδιοτιμών για τις οποίες επιλύονται. Επίσης, το μέγεθος της βάσης μειώνεται σημαντικά και δεν εμφανίζονται οι απειρισμοί του δυναμικού Coulomb καθώς πλησιάζουμε τον πυρήνα του ατόμου.

1.5 Επιλογή Βάσης Τροχιακών

Ένα σύνολο βάσης αποτελείται από διανύσματα τα οποία ορίζουν τον χώρο (συγκεκριμένα στην κβαντομηχανική μιλάμε για διανυσματικούς χώρους Hilbert) στον οποίο λύνεται ένα πρόβλημα. Εν προκειμένω το σύνολο της βάσης είναι ένα σύνολο μονοσωματιδιακών συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος ως γραμμικοί συνδυασμοί των πρώτων. Συνεπώς για την επίλυση του προβλήματος πρέπει να επιλεγεί καταρχήν μια βάση τροχιακών ψ .

Μερικά από τα πιο συνηθισμένα σύνολα βάσης που χρησιμοποιούνται είναι τα παρακάτω [14] [4]:

Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (LCAO): Η πιο απλή μέθοδος κατασκευής μοριακών τροχιακών για μια ποιοτική προσέγγιση είναι η μέθοδος σύμφωνα με την οποία το μοριακό τροχιακό είναι γραμμικός συνδυασμός των τροχιακών των ηλεκτρονίων. Εάν φ_1 και φ_2 είναι τα ατομικά τροχιακά των δυο ηλεκτρονίων τότε το μοριακό τροχιακό που προκύπτει έχει κυματοσυνάρτηση

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

Οι συντελεστές c_1 και c_2 περιγράφουν το ποσοστό συμμετοχής κάθε ατομικού τροχιακού και το τετράγωνό τους ορίζει την πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στην αντίστοιχη περιοχή.

Γκαουσιανά τροχιακά (GTO): Ο λόγος που ώθησε στη χρήση των GTO είναι το θεώρημα του γκαουσιανού γινομένου που κατοχυρώνει ότι το γινόμενο δυο γκαουσιανών τροχιακών με κέντρα σε δυο διαφορετικά άτομα είναι ένα πεπερασμένο άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων με κέντρο πάνω στον άξονα που τα συνδέει. Η μέθοδος αυτή απλοποιεί τις απαιτούμενες αριθμητικές πράξεις και δίνει αναλυτικές εκφράσεις.

Γραμμικά Muffin-Tin τροχιακά (LMTO): Η βάση τροχιακών αυτού του τύπου στοχεύει στην εύρεση της ελάχιστης δυνατής βάσης όπως και οι υπόλοιπες τοπικές προσεγγίσεις όμως έχει μεγαλύτερη ακρίβεια καθώς τα τροχιακά της προκύπτουν από την χαμιλτονιανή Kohn –Sham. Σε αυτή την προσέγγιση οι κυματοσυναρτήσεις και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα χωρίζονται σε ένα ομαλό «ψευδο» τμήμα το οποίο εκφράζεται με σφαιρικά κύματα (συναρτήσεις Bessel) και στα τοπικά μέρη τα οποία εκφράζονται ως σφαιρικές αρμονικές με τη βοήθεια των ιδιοτιμών της εξίσωσης Schrödinger [15]. Στον διαχωρισμό αυτό οφείλει και το όνομά της αφού η περιοχή κοντά στον πυρήνα είναι σφαιρική.

Οι παραπάνω βάσεις τροχιακών είναι τοπικές και έχουν το πλεονέκτημα ότι συγκλίνουν γρήγορα ανάλογα με το μέγεθος της βάσης και είναι εύχρηστες για πεπερασμένα συστήματα. Δεν υπάρχει όμως συστηματικός τρόπος αξιολόγησης της σύγκλισής τους, απαιτούν υπολογισμούς διπλών και τριπλών ολοκληρωμάτων και παρουσιάζουν δυσκολίες στον υπολογισμό των δυνάμεων (δυνάμεις Pulay) [14].

Επίπεδα κύματα (PW): Η κατασκευή της βάσης των επίπεδων κυμάτων [1] βασίζεται στο θεώρημα του Bloch, το οποίο ισχύει για κάθε σύστημα με περιοδικό δυναμικό, και θεωρεί κυματοσυναρτήσεις της μορφής

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (1.43)$$

όπου \mathbf{G} είναι διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος και \mathbf{k} τα σημεία του αντίστροφου χώρου. Για να περιορίσουμε τον αριθμό των επίπεδων κυμάτων, δηλαδή της βάσης, που θα χρησιμοποιηθούν για την επίλυση του προβλήματος ορίζουμε την ενέργεια αποκοπής E_{cut} για την οποία πρέπει να ισχύει

$$\frac{\hbar|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (1.44)$$

Προφανώς όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ενέργειας αποκοπής, τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια έχουν οι υπολογισμοί. Η βάση των επίπεδων κυμάτων δεν είναι τοπική και προσφέρει το πλεονέκτημα ότι η σύγκλιση επιβεβαιώνεται εύκολα απλά αυξάνοντας την ενέργεια αποκοπής μέχρι να μην μεταβάλλονται (σε σχέση με κάποια κριτήρια σύγκλισης) οι βασικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν, όπως για παράδειγμα, η ενέργεια ενός συγκεκριμένου συστήματος. Προσφέρει επίσης ευκολία στον υπολογισμό των δυνάμεων, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, σε αντίθεση με τις τοπικές μεθόδους και είναι συμβατή με τους μετασχηματισμούς Fourier που επιτρέπουν την εύκολη μετάβαση μεταξύ πραγματικού και αντίστροφου χώρου. Η φυσική περιοδικότητα της βάσης μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη σε περιοδικά συστήματα, αλλά θέλει ιδιαίτερο χειρισμό για πεπερασμένα συστήματα.

Τέλος οι δύο προσεγγίσεις που ακολουθούν αποτελούν μια μίξη των παραπάνω μεθόδων.

Επαυξημένα επίπεδα κύματα (APW): Στην προσέγγιση APW [16] το άτομο χωρίζεται σε δυο περιοχές όπως στην περίπτωση των muffin-tin τροχιακών. Κοντά στον πυρήνα οι κυματοσυναρτήσεις προσεγγίζονται ως γραμμικός συνδυασμός ιδιοσυναρτήσεων της εξίσωσης Schrödinger, ενώ μακριά από αυτόν προσεγγίζονται γενικευμένα ως επίπεδα κύματα η μορφή των οποίων προσαρμόζεται ανάλογα με την κρυσταλλική δομή. Όπως και στην μέθοδο LMTO στους υπολογισμούς λαμβάνονται υπόψη όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου. Στην περίπτωση των γραμμικά επαυξημένων κυμάτων (LAPW) για να εξασφαλιστεί η συνέχεια της βάσης στις δυο περιοχές επιβάλλεται ισοτιμία των τιμών τους και των παραγώγων στο όριο των περιοχών, δηλαδή μεταξύ των επίπεδων κυμάτων και των λύσεων της εξίσωσης Schrödinger μέσα στη σφαίρα

Προβεβλημένα επαυξημένα κύματα (PAW): Τέλος η μέθοδος PAW βασίζεται στην μέθοδο LAPW. Η διαφορά τους έγκειται στην οριακή συνθήκη μεταξύ των δυο περιοχών, μέσα και έξω από τη σφαίρα που χωρίζει τις καταστάσεις κοντά στον πυρήνα και τις καταστάσεις σθένους. Στην περίπτωση της PAW τα επίπεδα κύματα δεν ορίζονται από την τιμή και την παράγωγο στο όριο της σφαίρας αλλά από την επικάλυψη με τοπικές συναρτήσεις προβολής [17]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η βάση PAW, έτσι όπως προτάθηκε από τους Kresse και Joubert [18].

1.6 Εξισορρόπηση ατόμων

Για την εύρεση της δομής του πλέγματος ενός συστήματος ατόμων θα πρέπει παράλληλα με την αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham να επιλυθεί το επίσημο αυτοσυνεπές πρόβλημα προσδιορισμού των θέσεων ισορροπίας των ιόντων. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται αν ληφθεί υπόψη το θεώρημα Hellman-Feynman, και τότε η συνολική δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν στη θέση I μπορεί να γραφεί ως:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int \frac{\partial V_{nucI}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.45)$$

όπου $E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$ είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων και $V_{nucI}(\mathbf{r})$ το δυναμικό του πυρήνα. Ουσιαστικά οι δυνάμεις που ασκούνται προκύπτουν λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ιόντων-ηλεκτρονίων και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων, την οποία είχαμε αμελήσει για την επίλυση του αυτοσυνεπούς προβλήματος Kohn-Sham. Όπως σχολιάστηκε στις πρώτες παραγράφους του κεφαλαίου, τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν σαν κλασσικά σωματίδια και άρα μπορεί να εφαρμοστεί ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I \quad (1.46)$$

Για τον υπολογισμό της θέσης ισορροπίας πρέπει η συνολική επιτάχυνση $\ddot{\mathbf{R}}_I$ σε κάθε ιόν να είναι μηδενική. Έτσι ξεκινώντας από αρχικές θέσεις \mathbf{R}_I εκτελούμε τους αυτοσυνεπείς DFT υπολογισμούς για την εύρεση της πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Στη συνέχεια για την δεδομένη πυκνότητα υπολογίζεται η συνισταμένη δύναμη. Οι νέες θέσεις των ιόντων μπορούν να υπολογιστούν θεωρώντας την χρονική εξέλιξη της θέσης τους με τον αλγόριθμο Verlet. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η συνισταμένη δύναμη σε κάθε ιόν να πλησιάζει επαρκώς στο μηδέν.

1.7 Εφαρμογή θεωρίας DFT

Η επιτυχία της θεωρίας DFT με την προσέγγιση των Kohn και Sham ώθησε στην ανάπτυξη διάφορων κωδικών για την εκτέλεση των αντίστοιχων υπολογισμών. Στην παρούσα εργασία για τη μοντελοποίηση των δομών που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Quantum ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization).

1.7.1 Quantum Espresso Software

Το Quantum Espresso [14], βασισμένο στην θεωρία DFT, τα επίπεδα κύματα και τα ψευδοδυναμικά παρέχει τη δυνατότητα εκτέλεσης υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής και μοντελοποίησης υλικών. Ο κώδικάς του είναι γραμμένος κυρίως σε FORTRAN για γρηγορότερους υπολογισμούς και εν μέρει σε C++ για να είναι σπονδυλωτός και εύχρηστος, και έχει τη δυνατότητα να κάνει παραλληλοποίηση μέσω MPI αλλά και OpenMp.

Παραλληλοποίηση: Η επίλυση συστημάτων μέσω DFT είναι υπολογιστικά απαιτητική. Παράγοντες που καθορίζουν το υπολογιστικό κόστος για την εκτέλεση του αλγορίθμου είναι οι εξής:

- ο αριθμός των επιπέδων κυμάτων που χρησιμοποιούνται για την έκφραση μιας κυματοσυνάρτησης,
- ο αριθμός των διανυσμάτων \mathbf{G} του αντίστροφου πλέγματος,

- ο αριθμός των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα ή στην υπερκυψελίδα,
- ο αριθμός N_e των ηλεκτρονιακών καταστάσεων (bands),
- ο αριθμός των προβολών στα μη τοπικά ψευδοδυναμικά,
- ο αριθμός των \mathbf{k} -points στην μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin.

Με βάση τους παραπάνω παράγοντες οι διαδικασίες που απαιτούν μεγάλο χρόνο για να ολοκληρωθούν είναι

- η εφαρμογή FFT και ο πολλαπλασιασμός πινάκων για τον υπολογισμό της πυκνότητας $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$, την επαναληπτική διαγωνοποίηση για την αυτο-συνεπή επίλυση, τον υπολογισμό των δυνάμεων και τα γινόμενα $H\psi$,
- η εφαρμογή FFT και υπολογισμούς στον πραγματικό χώρο για τον υπολογισμό του δυναμικού $V(r) = V_{xc}[n(r)] + V_H[n(r)]$,
- η διαγωνοποίηση πινάκων $N_e \times N_e$ και ο πολλαπλασιασμός πινάκων για την ορθογωνιοποίηση των καταστάσεων Kohn-Sham.

Αντίστοιχα, οι πίνακες που απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλη μνήμη είναι τα τροχιακά Kohn-Sham, η πυκνότητα, το δυναμικό, οι προβολές των ψευδοδυναμικών, και διάφοροι πίνακες ενδιάμεσων πράξεων.

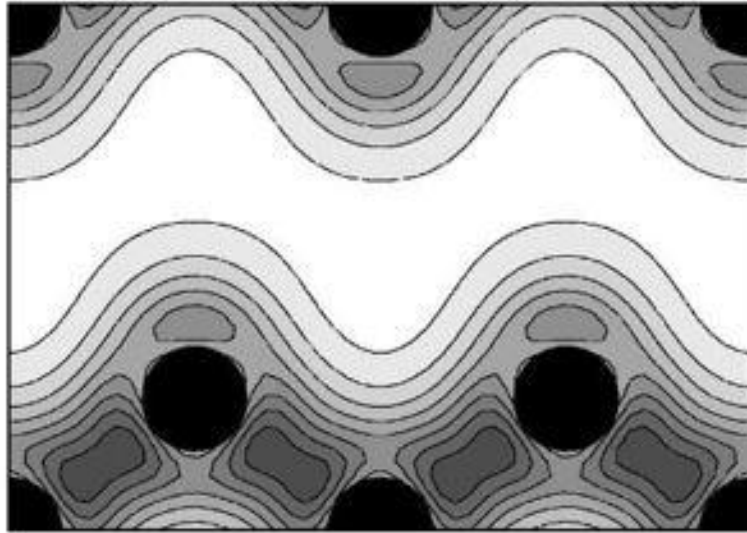
Για να μπορέσει ο χρήστης να πάρει τα αποτελέσματά του σε εύλογο χρονικό διάστημα γίνεται παραλληλοποίηση τόσο στο πλέγμα των επίπεδων κυμάτων, όσο και στο πλέγμα των μετασχηματισμών Fourier και στο πλέγμα των \mathbf{k} -points. Επίσης, παραλληλοποίηση γίνεται και κατά την εκτέλεση πράξεων γραμμικής άλγεβρας αλλά και στην παραγωγή εικόνων από κάποιους κώδικες για post-processing.

| group | distributed quantities | communications | performances |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>image</i> | NEB images, phonon modes | very low | linear CPU scaling, fair to good load balancing; does not distribute RAM |
| <i>pool</i> | \mathbf{k} -points | low | almost linear CPU scaling, fair to good load balancing; does not distribute RAM |
| <i>bands</i> | KS orbitals | high | improves scaling |
| <i>plane-wave</i> | PW, \mathbf{G} -vector coefficients, \mathbf{R} -space FFT arrays | high | good CPU scaling, good load balancing, distributes most RAM |
| <i>task</i> | FFT on electron states | high | improves load balancing |
| <i>linear-algebra</i> | subspace hamiltonians and constraints matrices | very high | improves scaling, distributes more RAM |
| <i>OpenMP</i> | FFT, libraries | intra-node | extends scaling on multicore machines |

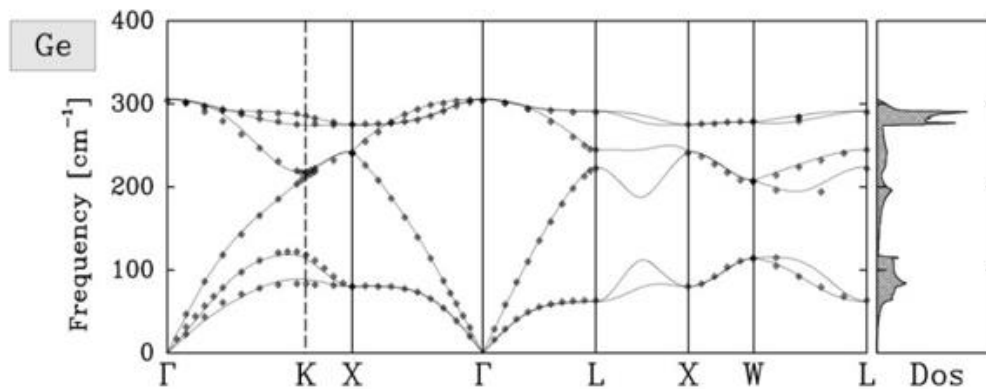
Εικόνα 7: Συνοπτικός πίνακας των ομάδων παραλληλοποίησης του Quantum Espresso και της απόδοσής τους [14].

Δυνατότητες: Διαθέτει σχεδόν όλους του τύπους συναρτησιοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης και πολλών ψευδοδυναμικών συμπεριλαμβανομένου και του τύπου Ultrasoft. Έχει επίσης τη δυνατότητα να εκτελέσει υπολογισμούς για spin τροχιακά, μαγνητισμό,

και φωνόνια αλλά και δυναμικές προσομοιώσεις Car-Parinello. Στη συνέχεια δίνονται μερικά παραδείγματα υπολογισμών που έχουν εκτελεστεί με τη βοήθεια του Quantum Espresso και είναι ενδεικτικά των δυνατοτήτων του.



Εικόνα 8: Υπολογισμός πυκνότητας φορτίου πλέγματος πυριτίου Si με το QE [14].



Εικόνα 9: Υπολογισμός φωνονακών ζωνών πλέγματος Ge με τη βοήθεια του QE [14].

1.7.2 Αρχεία Εισόδου

Ανάλογα με το είδος του υπολογισμού που θα εκτελεστεί διαφοροποιούνται και τα αρχεία εισόδου που απαιτούνται. Για τους υπολογισμούς της εν λόγω εργασίας χρησιμοποιείται το αρχείο εισόδου PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) το οποίο αντιστοιχεί στο ανάλογο εκτελέσιμο pw.x του Quantum Espresso το οποίο επιλύει το

αυτοσυνεπές πρόβλημα και εκτελεί υπολογισμούς χαλάρωσης της δομής. Μια τυπική δομή αυτού του αρχείου (το συγκεκριμένο παράδειγμα αναφέρεται σε ένα φύλλο γραφείου) είναι η παρακάτω:

Παράδειγμα αρχείου PWscf

```
&control
  calculation = 'relax'
! restart_mode = 'restart',
  nstep = 200, etot_conv_thr = 5.d-6, forc_conv_thr = 1.d-4,
  prefix='graphene', outdir = 'output'
/
&system
  ibrav = 0, nat = 2, ntyp = 1, ecutwfc = 50,
  occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',degauss=0.02,
  vdW_corr = 'grimme-d2', london_c6(1) = 45
/
&electrons
  diagonalization = 'david', mixing_beta = 0.7, conv_thr = 1.d-6
/
&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
&cell
  cell_dynamics = 'bfgs', press = 0
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.00 C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF

K_POINTS (automatic)
16 16 8 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)
1.231551530 -2.133108927 0.000000000
1.231551530 2.133108927 0.000000000
0.000000000 0.000000000 16.776344240

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
C 0.000000118 -0.000000118 0.250000000
C 0.333333874 0.666666126 0.250000000
```

Στο παραπάνω αρχείο μπορούμε να διακρίνουμε τα εξής 9 υποχρεωτικά πεδία εισόδου:

- ⇒ Στο πεδίο «control» ορίζονται οι μεταβλητές που καθορίζουν το είδος του υπολογισμού ελέγχουν τη ροή του και τα δεδομένα εισόδου και εξόδου. Για παράδειγμα εδώ ορίζεται ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων για την επίλυση του προβλήματος, καθώς και το κριτήριο σύγκλισης της ολικής ενέργειας και των δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα. Επίσης ορίζεται αν ο υπολογισμός που θα γίνει είναι απλός αυτοσυνεπής υπολογισμός, χαλάρωση της δομής ή υπολογισμός για τις ενεργειακές ζώνες καταστάσεων.
- ⇒ Στη συνέχεια τα χαρακτηριστικά του προς μελέτη συστήματος εισάγονται στο πεδίο «system». Εδώ ορίζεται ο τύπος bravais του πλέγματος, το πλήθος των ατόμων, χαρακτηριστικά που αφορούν το σπιν, το φορτίο και τις μαγνητικές

ιδιότητες του συστήματος. Επίσης ορίζεται η μέθοδος με την οποία θα ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals και η ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων.

- ⇒ Στο πεδίο «electrons» εισάγονται οι μεταβλητές που ελέγχουν την αυτοσυνεπή λύση των εξισώσεων Kohn-Sham όπως το κριτήριο σύγκλισης των τροχιακών και ο παράγοντας υποχαλάρωσης της επαναληπτικής διαδικασίας.
- ⇒ Το όνομα, η μάζα και το ψευδοδυναμικό που θα χρησιμοποιηθεί για κάθε είδος ατόμου ορίζεται στο πεδίο «atomic_species».
- ⇒ Το είδος και οι αρχικές θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα ορίζονται στο πεδίο «atomic_positions».
- ⇒ Αντίστοιχα τα k-points που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την ολοκλήρωση στη ζώνη Brillouin τοποθετούνται στη θέση «k-points».

Οι μονάδες του αρχείου εισόδου είναι σε Angstrom και Rydberg για αποστάσεις και ενέργειες αντίστοιχα. Εκτός από τα παραπάνω υποχρεωτικά πεδία υπάρχουν κι άλλες επιλογές ρύθμισης των υπολογισμών από τις οποίες στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι εξής

- ⇒ Το επονομαζόμενο πεδίο «ions» είναι απαραίτητο όταν ο υπολογισμός περιλαμβάνει μετακίνηση των αρχικών θέσεων των ατόμων όπως στην περίπτωση του υπολογισμού χαλάρωσης της δομής (relaxation) και ορίζει τον τρόπο αριθμητικής επίλυσης για την εύρεση της θέσης των ατόμων.
- ⇒ Αντίστοιχα όταν τα όρια της κυψελίδας είναι ελεύθερα, κάτι που και πάλι συμβαίνει σε υπολογισμούς χαλάρωσης της δομής, στο πεδίο «cell» καθορίζεται ο τρόπος με τον οποίο θα αλλάζει το σχήμα της κυψελίδας.

1.7.3 Αρχείο Εξόδου

Το αρχείο εξόδου που λαμβάνεται από τον κώδικα περιέχει αρχικά τα στοιχεία του αρχείου εισόδου και πληροφορίες για όλες τις αριθμητικές μεθόδους που χρησιμοποιεί ο κώδικας για την επίλυση του εκάστοτε προβλήματος. Επίσης δίνονται αναλυτικά στοιχεία για κάθε επανάληψη του αυτοσυνεπούς προβλήματος κι έτσι μπορεί κανείς να παρακολουθήσει τον τρόπο με τον οποίο αυτό συγκλίνει. Τέλος, όταν ολοκληρωθεί ο υπολογισμός τυπώνονται τα τελικά αποτελέσματα μαζί με πληροφορίες που αφορούν το υπολογιστικό κόστος του υπολογισμού σε μνήμη και σε χρόνο.

1.7.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Εφόσον έχει βρεθεί η τελική δομή, τα ιδιοδιανύσματα και οι ιδιοτιμές του συστήματος χρησιμοποιούνται κάποιοι επιπλέον κώδικες του Quantum Espresso για περετέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Με αυτό τον τρόπο παράγονται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων (dos.x) και τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών (bands.x). Επίσης, λαμβάνονται οι διακυμάνσεις διάφορων μεγεθών όπως η πυκνότητα φορτίου, αλλά και οι αναπαραστάσεις απεικονίσεων με μικροσκόπιο STM. Τα αρχεία

εξόδου του Quantum Espresso είναι συμβατά με τα προγράμματα προσομοίωσης δομών XCrySDen ((X-window) Crystalline Structures and Densities) [19] και VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [20].

1.8 Υπολογιστικό Σύστημα

1.8.1 Το σύστημα ARIS

Εξαιτίας της απαίτησης μεγάλης υπολογιστικής ισχύος για την εκτέλεση των υπολογισμών του Quantum Espresso σε εύλογο χρονικό διάστημα, χρησιμοποιήθηκαν οι παροχές του εθνικού υπερ-υπολογιστικού συστήματος το οποίο είναι υπό τη διαχείριση του δικτύου GRNET (Greek Research and Technology Network) [21]. Ο υπερ-υπολογιστής ARIS, όπως ονομάζεται, αποτελείται από 532 υπολογιστικούς κόμβους μοιρασμένους σε συνολικά τέσσερις νησίδες υπολογιστικών συστημάτων βασισμένων στην πλατφόρμα NeXtScale της IBM και τους επεξεργαστές Intel Xeon E5 v2 τεχνολογίας Ivy Bridge. Οι τέσσερις νησίδες είναι διασυνδεδεμένων σε ένα ενιαίο δίκτυο, ενώ η υποδομή ολοκληρώνεται από ένα αποθηκευτικό σύστημα υψηλών επιδόσεων, μεγέθους 1 Petabyte (τετράκις εκατομμύρια bytes), το οποίο βασίζεται στο IBM Elastic Cloud. Η υπολογιστική αυτή μονάδα προσφέρει τη δυνατότητα χρήσης πολλών υπολογιστικών πακέτων με ευρύ φάσμα εφαρμογών τόσο σε επιστήμονες και ερευνητές, όσο και σε ελληνικές και ευρωπαϊκές εταιρείες.

1.8.2 Η χρήση του ARIS

Το σύστημα διαθέτει σε κάθε χρήστη συγκεκριμένο χώρο αποθήκευσης δεδομένων και χώρο εκτέλεσης υπολογισμών. Η εκτέλεση ενός υπολογισμού γίνεται με βάση το περιεχόμενο ενός αρχείου batch file. Το batch file περιέχει τις οδηγίες για την ανάκληση των απαραίτητων πακέτων λογισμικού και επιτρέπει την ομαδοποίηση και σειριακή εκτέλεση υπολογισμών.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασία σε όλους τους υπολογισμούς που εκτελέστηκαν έγινε παράλληλη επεξεργασία σε 16 πυρήνες και μνήμη 56000 MB. Η παράλληλη επεξεργασία επιτυγχάνεται μέσω του περιβάλλοντος MPI (Message Passing Interface) το οποίο πραγματοποιεί την κατανομή των εργασιών. Ο χρόνος, που είναι επίσης απαραίτητο να προσδιοριστεί εκ των προτέρων, είναι διαφορετικός για τον εκάστοτε υπολογισμό ανάλογα με την πολυπλοκότητά του με μέγιστο όριο τις 48 ώρες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα με την απαιτούμενη υπολογιστική ισχύ ορίζεται η προτεραιότητα εκτέλεσης των υποβληθέντων υπολογισμών του εκάστοτε χρήστη του συστήματος.



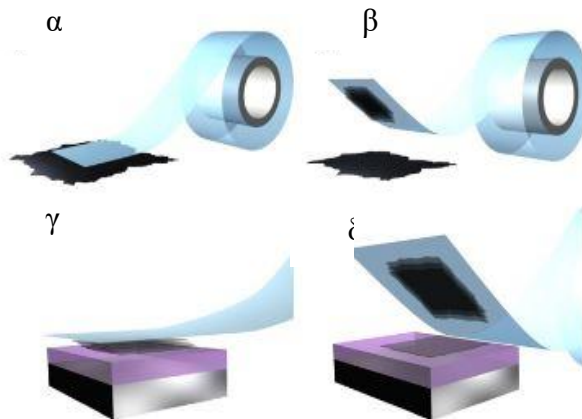
Εικόνα 10: Το υπερ-υπολογιστικό σύστημα ARIS που βρίσκεται στο υπόγειο του υπουργείου παιδείας [21].

Κεφάλαιο 2

2. Δισδιάστατα Υλικά

Παρά τις αρχικές αμφιβολίες της επιστημονικής κοινότητας για την δυνατότητα ύπαρξης δισδιάστατων υλικών, λόγω της εν γένει ασταθούς φύσης τους, τα υλικά αυτά είναι τα πλέον υποσχόμενα εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους και του μεγάλου εύρους εφαρμογών τους.

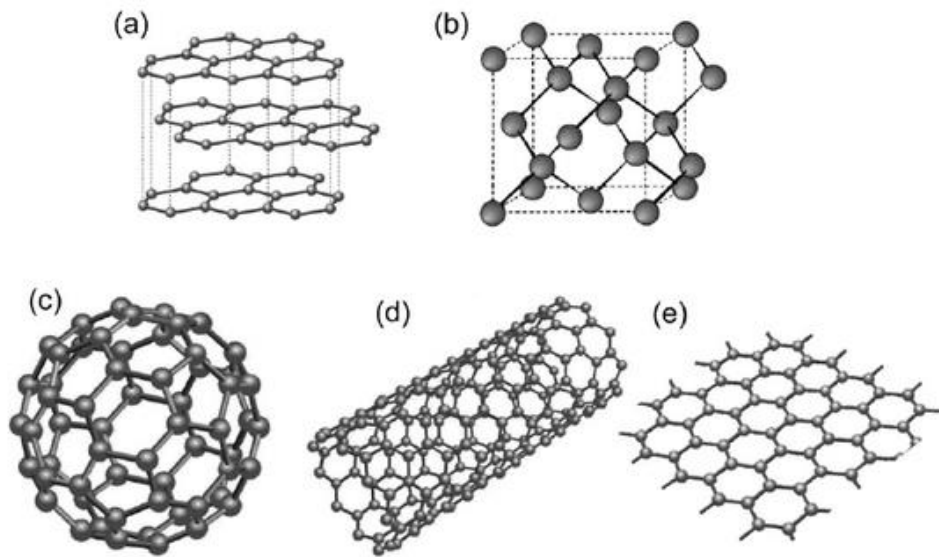
Το μεγάλο βήμα που κέντρισε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τα δισδιάστατα υλικά ήταν η απομόνωση φύλλων γραφενίου από γραφίτη από τους Novoselov και Geim το 2004 (Βραβείο Νόμπελ Φυσικής 2010). Οι Novoselov και Geim απέδειξαν την ύπαρξη του γραφενίου με τη βοήθεια με τη βοήθεια μια απλής κολλητικής ταινίας (εικόνα 12).



Εικόνα 11: Απομόνωση γραφενίου με κολλητική ταινία. (α) Κολλητική ταινία πιέζεται πάνω σε έναν κρύσταλλο γραφίτη ώστε (β) οι πάνω στρώσεις του υλικού να κολλήσουν στην ταινία. (γ) Η ταινία με τις στρώσεις του υλικού πιέζεται πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. (δ) Τραβώντας την ταινία η κατώτερη στρώση του υλικού μένει πάνω στο υπόστρωμα [22].

Το γραφένιο ήταν ήδη γνωστό από τις αρχές της δεκαετίας του 70', αλλά είχε μελετηθεί μόνο πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Άλλα αλλότροπα του άνθρακα ήταν επίσης γνωστά πριν την απομόνωση του γραφενίου, όπως το φουλερένιο που πρωτοκατασκευάστηκε το 1985 από τους Kroto, Curl, και Smalley (Νόμπελ Χημείας 1996) και οι νανοσωλήνες άνθρακα που είχαν μελετηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του 90' με πρώτο τον S. Iijima [23] (Εικόνα 13).

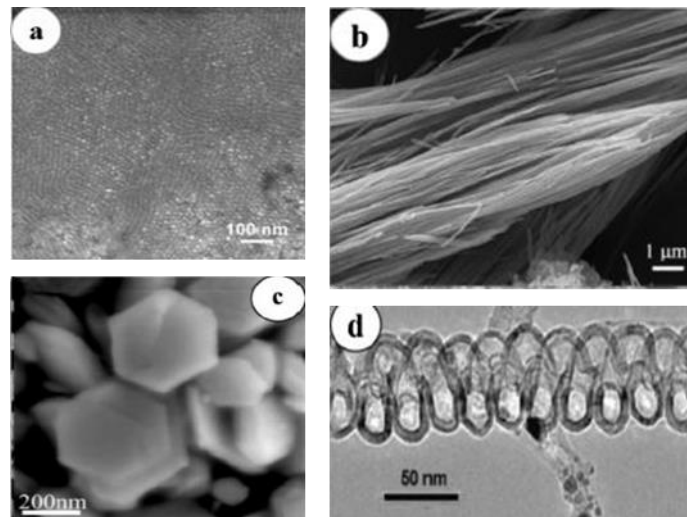
Η απομόνωση του γραφενίου απέδειξε την δυνατότητα ύπαρξης σταθερών δομών πάχους ενός ή μερικών ατόμων και πυροδότησε μια σειρά ανακαλύψεων και κατασκευής νέων δισδιάστατων υλικών.



Εικόνα 12: Αλλότροπα γραφενίου. (α) Γραφίτης. (β) Διαμάντι. (γ) Φουλερένιο. (δ) Νανοσωλήνας άνθρακα. (ε) Φύλλο γραφενίου. [24]

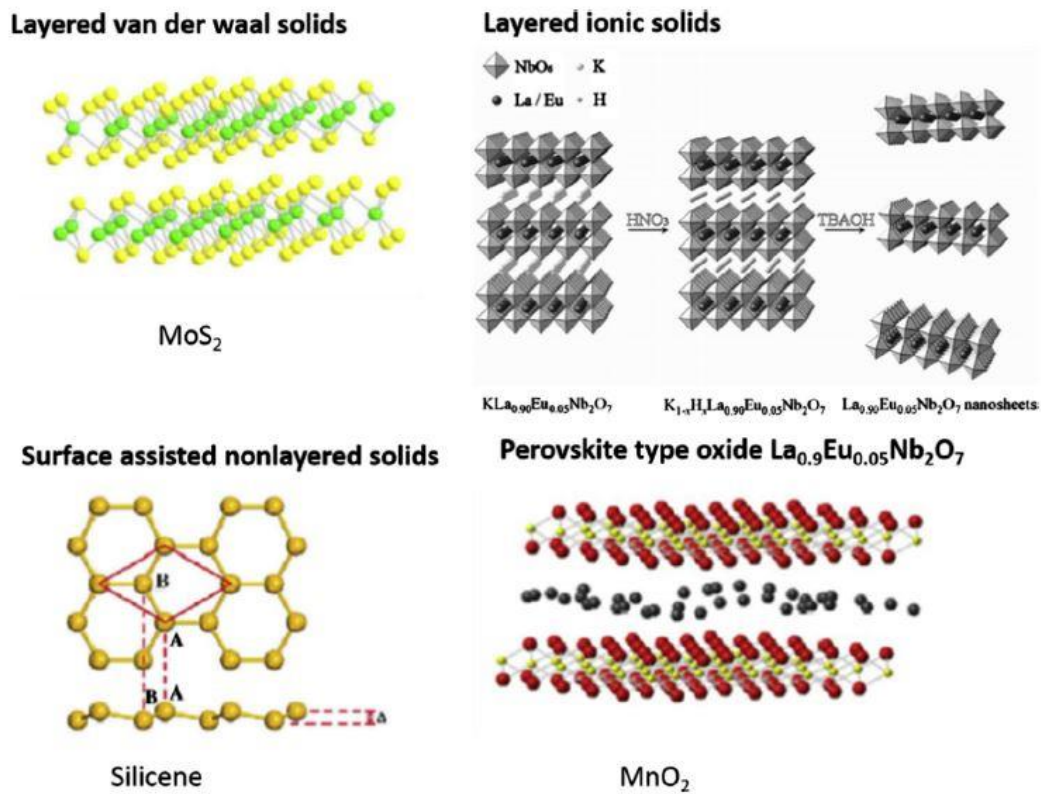
2.1 Ταξινόμηση

Τα δισδιάστατα υλικά ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των νανοϋλικών, δηλαδή υλικών που τουλάχιστον μια διάστασή τους είναι μικρότερη από 100nm. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι μηδενικής διάστασης (π.χ. quantum dots), μιας διάστασης (π.χ. νανοςύρματα, νανοσωλήνες), δύο διαστάσεων (π.χ. φύλλα, δίσκοι) ή και τριών διαστάσεων (π.χ. νανοσπείρες, νανοκώνοι). Ο περιορισμός κίνησης των ηλεκτρονίων σε κάποια διάσταση συντελεί στον εντοπισμό τους επιδρώντας δραστικά στα χαρακτηριστικά του υλικού.



Εικόνα 13: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (a) 0D quantum dot (b) 1D νανοράβδου (c) 2D νανοπιάτων (d) 3D νανοσπείρας [25]

Τα δισδιάστατα υλικά κατατάσσονται με τη σειρά τους σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους [25]. Στην πρώτη κατηγορία συναντώνται υλικά τα οποία έχουν μια ή περισσότερες στρώσεις, και εμφανίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο επίπεδο τους, και ασθενείς δεσμούς Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου κάθετα σε αυτό (layered Van der Waals solids). Οι ασθενείς δεσμοί επιτρέπουν την εύκολη απομόνωση φύλλων του υλικού από το αντίστοιχο στερεό, τα οποία έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με το πάχος τους. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και τα διχαλκογενίδια των μετάλλων μετάπτωσης (TDMs), στα οποία θα αναφερθούμε στο κεφάλαιο 4. Διαφορετική κατηγορία συνιστούν τα στερεά που αποτελούνται από φορτισμένες πολυεδρικές στρώσεις μεταξύ στρώσεων υδροξειδίου ή αλογόνων τα οποία συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (layered ionic solids). Τέτοια υλικά, στα οποία συγκαταλέγονται τα οξειδία με δομή περοβσκίτη και τα υδροξειδία των μετάλλων, παρουσιάζουν πλούσια δομική ποικιλία και ηλεκτρονική δομή. Τέλος, κάποια δισδιάστατα νανοϋλικά κατασκευάζονται τεχνητά πάνω σε υπόστρωμα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ή επιταξιακής ανάπτυξης (surface assisted nonlayered solids) με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη δομή silicene. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι πλεγματικές δομές χαρακτηριστικών παραδειγμάτων κάθε κατηγορίας.



Εικόνα 14: Ατομικές διατάξεις που εμπίπτουν στις διαφορετικές κατηγορίες δισδιάστατων υλικών [25].

Μια συνοπτική εικόνα των δισδιάστατων υλικών που είναι γνωστά έως τώρα δίνεται στον πίνακα της Εικόνας 16 ο οποίος τα κατατάσσει σε τρεις οικογένειες, αυτές του γραφενίου, των χαλκογενιδίων και των δισδιάστατων οξειδίων. Πολλά από τα υλικά αυτά δεν είναι ευстаθή σε τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ άλλα δεν έχουν μελετηθεί ακόμα επαρκώς. Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων των δισδιάστατων υλικών μπορεί να γίνει τόσο σε θεωρητικό επίπεδο με υπολογιστικές μελέτες, όσο και πειραματικά με την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό τους όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

| Graphene family | Graphene | | hBN “white graphene” | BCN | Fluorographene | Graphene oxide |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| 2D chalcogenides | MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂ | | Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ , and so on | Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ and so on | | |
| | Layered Semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ and so on | | | | | |
| 2D oxides | Micas, BSCCO | MoO ₃ , WO ₃ | Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on | Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on | | |
| | Layered Cu oxides | TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on | | others | | |

Εικόνα 15: Πίνακας δισδιάστατων υλικών. Τα υλικά που έχουν μπλε φόντο είναι σταθερά σε φύλλα πάχους ενός ατόμου και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το πράσινο υποδεικνύει υλικά που ίσως είναι ευσταθή στον αέρα, ενώ το πορτοκαλί υλικά που είναι ευσταθή μάλλον σε αδρανές περιβάλλον. Τα γκρι κουτάκια αναφέρονται σε υλικά που έχουν απομονωθεί, αλλά για τα οποία δεν γνωρίζουμε τίποτα παραπάνω από την παρατήρηση στο AFM. [25]

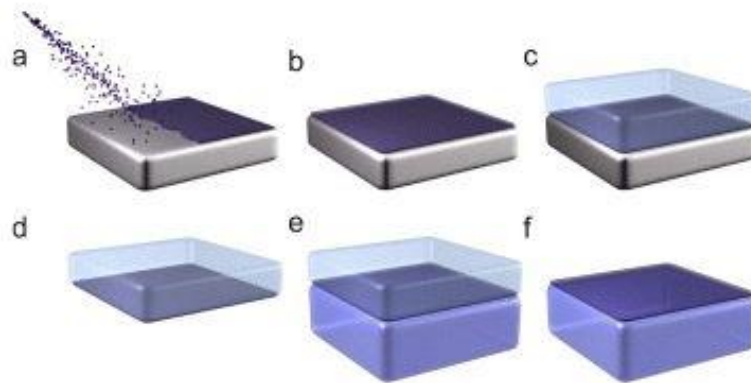
2.2 Απομόνωση και Χαρακτηρισμός

Απομόνωση Δισδιάστατων Υλικών

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι απομόνωσης δισδιάστατων υλικών η χρήση των οποίων εξαρτάται τόσο από το είδος του υλικού, όσο και από την εφαρμογή για την οποία θέλουμε να το δημιουργήσουμε. Στη συνέχεια θα αναφερθούν συνοπτικά οι βασικότερες από αυτές [26].

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την πρώτη απομόνωση του γραφενίου είναι αυτή του μικρομηχανικού διαχωρισμού (micromechanical cleavage) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υλικά με ασθενείς δεσμούς van der Waals. Περιλαμβάνει το επανειλημμένο τρίψιμο του τρισδιάστατου υλικού πάνω σε κολλητική ταινία η οποία τοποθετείται σε υπόστρωμα. Στη συνέχεια η κόλλα της ταινίας διαλύεται ώστε να παραμείνει στο υπόστρωμα μόνο η φλοίδα του, δισδιάστατου, πλέον, υλικού. Η μέθοδος αυτή δεν επηρεάζει καθόλου την κρυσταλλική δομή του υλικού, αλλά δεν μπορεί να γίνει μαζικά. Αντίθετα σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να εφαρμοστεί χημική αποφλοιώση (chemical exfoliation) σε υγρό περιβάλλον (strong polar solvents, reactive reagents, ion intercalation). Σε αυτή την περίπτωση ο διαλύτης εισχωρεί ανάμεσα στις στρώσεις του υλικού και εάν έχει την κατάλληλη ενέργεια διαχωρίζει τους δεσμούς μεταξύ των στρώσεων. Μια άλλη τεχνική είναι η χημική εναπόθεση (chemical deposition - CVD) όπου το υλικό ουσιαστικά χτίζεται πάνω σε μια επιφάνεια που λειτουργεί και ως καταλύτης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να δημιουργήσει δισδιάστατα υλικά μιας ή μερικών στρώσεων με το ακριβές ζητούμενο πάχος. Παρόλα αυτά

οι δύσκολες απαιτούμενες περιβαλλοντικές συνθήκες και η επιλογή του σωστού καταλύτη προκαλούν αρκετές πειραματικές δυσκολίες στην εφαρμογή της. Παρόμοια μέθοδος με τη χημική εναπόθεση είναι και η μέθοδος της επιταξιακής ανάπτυξης (surface-assisted epitaxial growth), με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η επιφάνεια του υποστρώματος χρησιμοποιείται σαν πυρήνας του πλέγματος του προς κατασκευή υλικού. Η τελευταία μέθοδος είναι πολλά υποσχόμενη για την κατασκευή της δομής silicene, στην οποία θα αναφερθούμε στη συνέχεια.



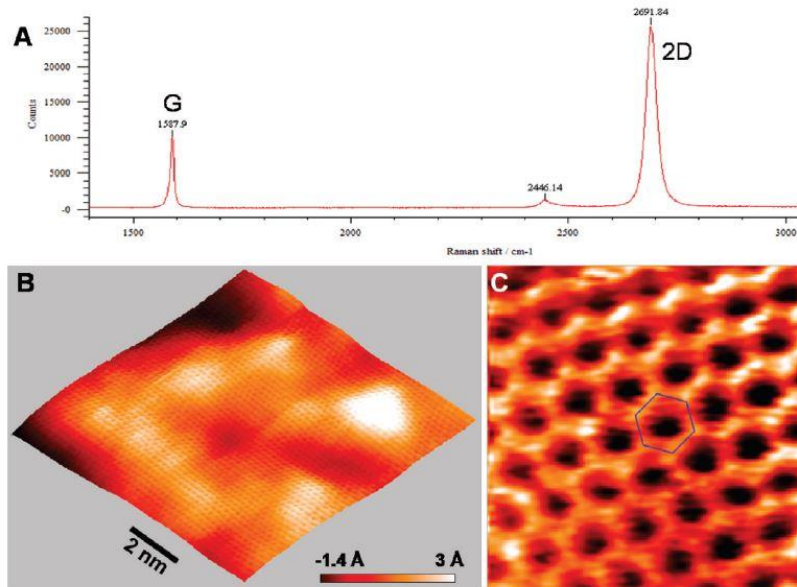
Εικόνα 16: Μέθοδος παρασκευής δισδιάστατων υλικών (α) Χημικής εναπόθεσης κρυστάλλων σε μεταλλική επιφάνεια (CVD). (β) Ανάπτυξη των κρυστάλλων πάνω στην επιφάνεια. (γ) Ένα στρώμα υλικού τοποθετείται πάνω στο δισδιάστατο υλικό. (δ) Το μεταλλικό υπόστρωμα αφαιρείται και το υλικό μένει κολλημένο στο πάνω στρώμα υλικού. (ε) Το στρώμα και το δισδιάστατο υλικό τοποθετούνται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα (στ) το στρώμα του υλικού αφαιρείται [22].

Χαρακτηρισμός Δισδιάστατων Υλικών

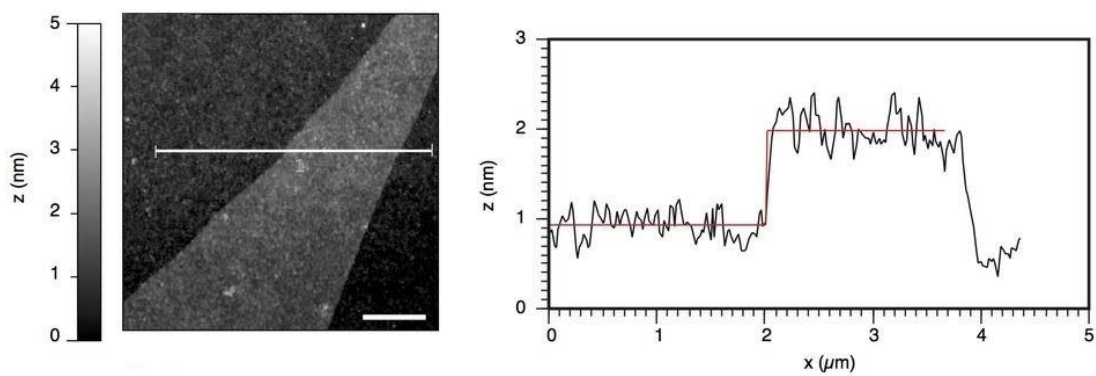
Τα δισδιάστατα υλικά, εφόσον παραχθούν, θα πρέπει να μελετηθούν ως προς τη δομή και τις ιδιότητές τους και για το λόγο αυτό υπάρχουν διάφορες τεχνικές ταυτοποίησης και χαρακτηρισμού τους .

Για την διερεύνηση του αριθμού των στρωμάτων του δισδιάστατου υλικού χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως η μικροσκοπία εμπόδισης φθορισμού (fluorescence quenching microscopy), η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και η φασματοσκοπία Raman. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) μπορεί να δώσει πληροφορίες για τα είδη ατόμων που το αποτελούν, το πάχος και τις συσχετίσεις των στρώσεων και την κρυσταλλικότητα του υλικού, ενώ με το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM) μπορούν να προσδιοριστούν οι ηλεκτρονιακές και τοπολογικές ιδιότητες υλικών πάχους ενός ατόμου. Το STM έχει επίσης την εντυπωσιακή ικανότητα να χειραγωγεί τα άτομα επιτρέποντας έτσι την τοποθέτησή τους σε συγκεκριμένες θέσεις. Τέλος, πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του δισδιάστατου νανοϋλικού,

αλλά και την διάταξη και το πάχος των στρώσεων που το αποτελούν, μπορούν να ληφθούν και από περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction) [27]



Εικόνα 17:Χαρακτηρισμός φύλλου γραφενίου πάχους ενός ατόμου με (A) φασματοσκοπία Raman και (B),(C) με μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας για εικόνα σταθερού ρεύματος. [28]



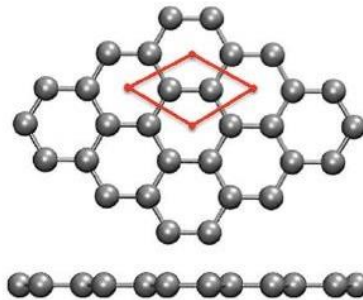
Εικόνα 18:Χαρακτηρισμός φύλλου γραφενίου πάχους ενός ατόμου με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Οι θέσεις του διαγράμματος στα δεξιά κινούνται πάνω στην άσπρη γραμμή. [29]

2.3 Δισδιάστατα Υλικά και Εφαρμογές

Εκτός από την μελέτη των πειραματικά υπαρκτών υλικών, μεγάλο ενδιαφέρον έχει και η μελέτη δομών οι οποίες, παρόλο που δεν έχουν κατασκευαστεί στο εργαστήριο, μπορούν να δώσουν μια κατεύθυνση για την δημιουργία νέων υλικών με βάση τις ιδιότητες που παρουσιάζουν. Σε αυτό το πνεύμα παρουσιάζονται στη συνέχεια κάποιες ήδη γνωστές δομές με τις εφαρμογές τους, αλλά και πρωτότυπες δομές που αξίζει να αναφερθούν γιατί ανοίγουν τον δρόμο για τη δημιουργία νέων οικογενειών δισδιάστατων υλικών

2.3.1 Γραφένιο

Το γραφένιο (Εικόνα 20) αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα και έχει μελετηθεί εκτενώς εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του. Οι εφαρμογές του γραφενίου καλύπτουν μια μεγάλη κλίμακα από ηλεκτρονικά έως μικρομηχανικά συστήματα.



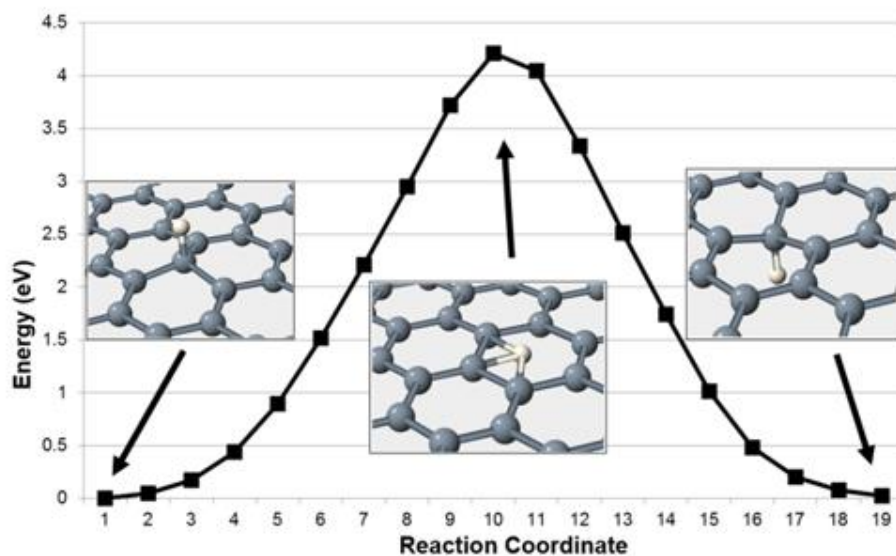
Εικόνα 19: Δομή γραφενίου. Τα άτομα του άνθρακα στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο [30].

Η υψηλή κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητάς του το καθιστά κατάλληλο για ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Έτσι το γραφένιο βρίσκει εφαρμογή σε τρανζίστορ (FET), σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, ως πυκνωτής ή ως ανιχνευτής. Για παράδειγμα, αν DNA οδηγηθεί μέσα από έναν συγκεκριμένο πόρο του γραφενίου με συγκεκριμένη τάση η μεταβολή του ρεύματος δια μέσω της τρύπα λόγω της παρεμβολής του DNA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της αλληλουχίας του. Η μικρή αλληλεπίδραση spin-στροφορμής επιτρέπει την χρήση του γραφενίου στην ανάπτυξη ηλεκτρονικών με βάση το spin (spintronics). Επίσης, το γραφένιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ηλεκτρονικών φακών, αλλά και σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές που απαιτούν τη χρήση διάφανου αγωγού, όπως για παράδειγμα στους ηλιακούς συλλέκτες [31] [31].

Το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Το μέτρο ελαστικότητας του χωρίς ατέλειες είναι $E=1.0 \text{ TPa}$, ενώ η αντοχή του φτάνει τα $\sigma=130 \text{ MPa}$. Με ειδική

διάταξη των φύλλων του μπορεί να προσφέρει είτε ευκαμψία είτε δυσκαμψία. Έτσι μπορεί να αναμειχθεί επιτυχώς με πολυμερή δημιουργώντας νανοσύνθετα υλικά γραφενίου τα οποία εκμεταλλεύονται τις μηχανικές ιδιότητες του, ή να χρησιμοποιηθεί σε μορφή ενισχυτικών ινών από τυλιγμένα φύλλα τα οποία συνδυάζουν υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα με τις μηχανικές ιδιότητες. Τέλος το γραφένιο χρησιμεύει και σαν υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων νανοϋλικών [31].

Ένα πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των φύλλων του γραφενίου είναι η διαπερατότητά τους. Το γραφένιο χωρίς ατέλειες και χωρίς την πρόσδοση εξωτερικής ενέργειας είναι αδιαπέραστο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συγκρατήσει διάφορες ουσίες. Με κατάλληλες, όμως, διαμορφώσεις, όπως εισαγωγή ελαττωμάτων ή διαστρωμάτωση των φύλλων του, το γραφένιο μπορεί να γίνει επιλεκτικά διαπερατό. Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο διαχωρισμού CO_2 και H_2 .

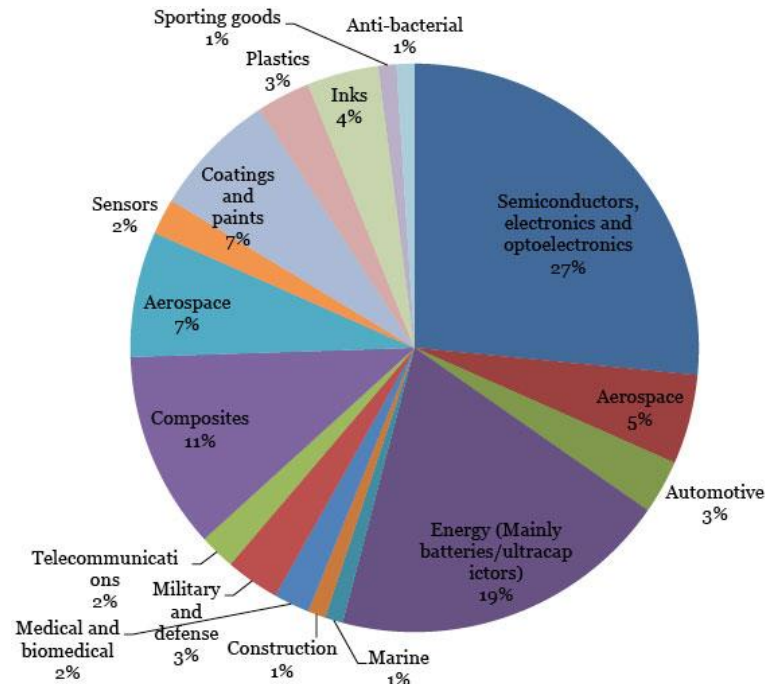


Εικόνα 20: Διαπερατότητα γραφενίου από υδρογόνο. Παρατηρούμε ότι το υδρογόνο δεν διαπερνά το φύλλο του γραφενίου γιατί αυτό απαιτεί πολύ μεγάλη ενέργεια.

Τέλος, οι σημειακές ατέλειες στο φύλλο του γραφενίου διαφοροποιούν σημαντικά τις ιδιότητές του και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν την χημική δραστηριότητα του γραφενίου, να δημιουργήσουν ατέλειες άλλης μορφής, ή και να ενισχύσουν την χρήση του γραφενίου ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων δισδιάστατων νανοϋλικών. Από την άλλη πλευρά, σημειακές ατέλειες μπορεί μέσω διάχυσης να μετακινηθούν στα άκρα του φύλλου και να εξαφανιστούν με αποτέλεσμα το υλικό να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση (self-healing) [32]. Η ιδιότητα αυτή θα μπορούσε να είναι πολύ χρήσιμη σε διάφορες εφαρμογές της μηχανικής.

Για την παραγωγή προϊόντων βασισμένων στο γραφένιο είναι απαραίτητη η βελτίωση των μεθόδων παραγωγής τόσο ως προς την ποιότητα του υλικού – να μην έχει

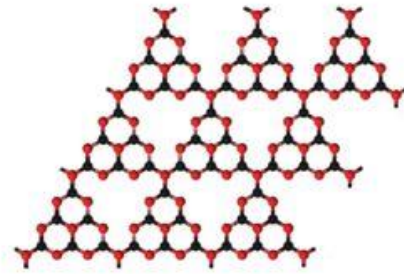
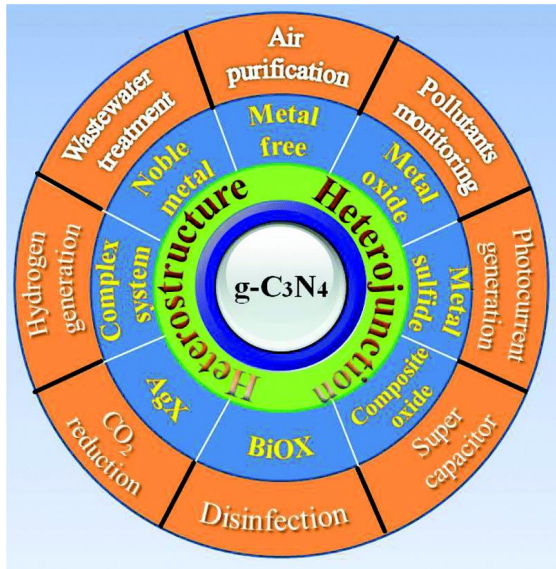
ατέλειες ή να τις εμφανίζει στο επιθυμητό ποσοστό – όσο και ως προς το κόστος παραγωγής του. Σύμφωνα με την Future Markets Incorporation [33], το παρακάτω γράφημα παρουσιάζει σε ποσοστά τους τομείς στους οποίους στοχεύουν οι εταιρείες να προωθήσουν εφαρμογές του γραφενίου.



Εικόνα 21: Τομείς στους οποίους στοχεύουν να εισάγουν προϊόντα γραφενίου διάφορες εταιρείες στο άμεσο μέλλον, σύμφωνα με έρευνα της Future Markets Incorporation [33].

2.3.2 Γραφικό καρβίδιο του αζώτου

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα πάνω σε δισδιάστατα υλικά έχει αναδείξει συχνά και σύνθετα συστήματα με αναπάντεχη, κατά μία έννοια, στοιχειομετρία. Μία τέτοια δομή που έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι το γραφικό καρβίδιο του αζώτου ($g-C_3N_4$). Συγκεκριμένα, το $g-C_3N_4$ διατηρεί την εξαγωνική μορφή του γραφενίου αλλά τρία από τα 6 άτομα άνθρακα έχουν αντικατασταθεί με άζωτο. Η δομή αυτή χρησιμοποιείται συζευγμένη με άλλες δομές, όπως οξειδία μετάλλων ή ευγενή μέταλλα, για την επίτευξη πολυμερικής φωτοκατάλυσης που βρίσκει εφαρμογές στην μείωση του CO_2 , την παραγωγή υδρογόνου, το φιλτράρισμα του αέρα και σε πολλούς άλλους τομείς (Εικόνα 23). [34]

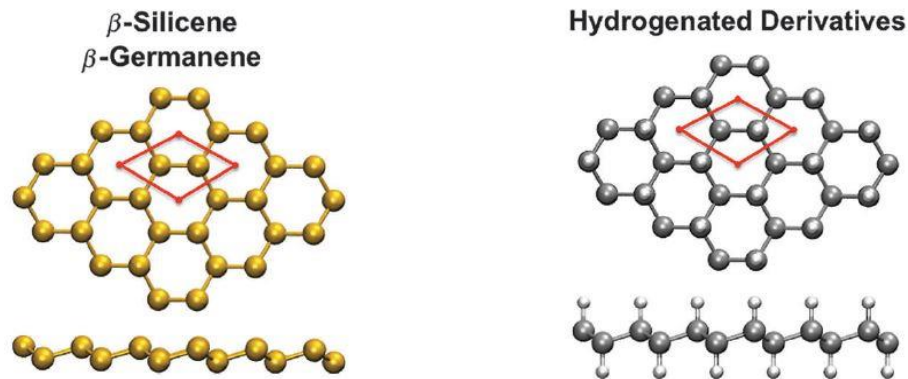


Εικόνα 22: Εφαρμογές γραφιτικού καρβιδίου του αζώτου - $g\text{-C}_3\text{N}_4$ – (αριστερά) και δισδιάστατη δομή (δεξιά). Στο σχήμα τα άτομα του άνθρακα είναι μαύρα, ενώ αυτά του αζώτου είναι κόκκινα [4].

2.3.3 Δομές με βάση το πυρίτιο και το γερμάνιο

Εξαιτίας των εντυπωσιακών ιδιοτήτων του γραφενίου και των πολλών εφαρμογών του, η επιστημονική κοινότητα ερευνά και τα χαρακτηριστικά άλλων στοιχείων της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα, όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge). Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν δομές σαν του γραφενίου, αλλά για λόγους ευστάθειας τα άτομα τους δεν βρίσκονται εξ' ολοκλήρου στο ίδιο επίπεδο (β-δομή), όπως φαίνεται και στην εικόνα 24. Και οι δύο δομές, γνωστές ως σιλικένιο (silicene) και γερμανένιο (germanene) αντίστοιχα, δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθερες αλλά μόνο πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα.

Το silicene παρόλο που ακόμα βρίσκεται στα πρώτα στάδια της μελέτης του φαίνεται να έχει προοπτικές για πολλές τεχνικές εφαρμογές ειδικά εφόσον το πυρίτιο είναι ήδη εδραιωμένο υλικό στη βιομηχανία. Silicene θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε νανοηλεκτρονικά, sprintronic, και συσκευές φωτονίων. Νανοκορδέλες silicene μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν θερμοηλεκτρικό υλικό υψηλής απόδοσης ενώ το silicene μπορεί επίσης να βρει εφαρμογή σαν μεμβράνη για το φιλτράρισμά του νερού αλλά και ως άνοδος συσσωρευτή εξαιτίας της μεγάλης ενεργειακής πυκνότητας. Η ύπαρξη Germanene δεν έχει αποδειχθεί πειραματικά αλλά οι υπολογισμοί υποδεικνύουν τις μεταλλικές ιδιότητές του. [30] [25]

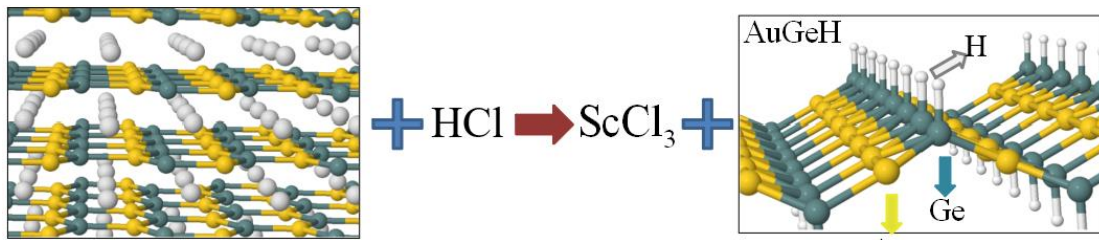


Εικόνα 23: (Αριστερά) Δομή σταθερότερης μορφής silicene και germanene τα άτομα των οποίων, σε αντίθεση με το γραφένιο, δεν βρίσκονται αυστηρά στο ίδιο επίπεδο. (Δεξιά) Υδρογονοποιημένες δομές graphane, silicane, germanane (δεξιά) [30].

2.3.4 Τοποτακτικοί μετασχηματισμοί

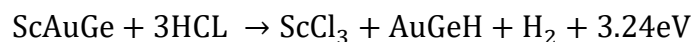
Η υδρογονοποίηση είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται σε υλικά με δομή γραφενίου, όπως graphene, silicene και germanene, με σκοπό να αλλάξουν τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Μια μέθοδος για την υδρογονοποίηση, που έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την παραγωγή germanane (εικόνα 24) είναι ο τοποτακτικός μετασχηματισμός του CaGe_2 ή CaSi_2 σε διάλυμα υδροχλωρίου. Ο κρύσταλλος του CaGe_2 μετατρέπεται σε GeH όταν εμβαπτιστεί σε διάλυμα HCl στους 40°C . Ο κρύσταλλος του CaGe_2 αποτελείται από επάλληλες στρώσεις φύλλων γερμανίου τα οποία χωρίζονται με άτομα ασβεστίου με τα οποία συνδέονται με ιοντικό δεσμό. Όταν έρθει σε επαφή με το HCl , το ασβέστιο που είναι ισχυρά ηλεκτροθετικό σχηματίζει κρυστάλλους CaCl_2 και το γερμάνιο σχηματίζει φύλλα GeH . Το germanane είναι ευσταθές στον αέρα για πάνω από πέντε μήνες και παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. [30]

Οι κρύσταλλοι CaGe_2 και CaSi_2 που δίνουν τις μορφές germanane και silicane αντίστοιχα ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των υλικών με δομή AlB_2 . Είναι λοιπόν εύλογο να εξεταστεί αν και άλλα υλικά της ίδιας κατηγορίας με διαφορετική στοιχειομετρία μπορούν να παραχθούν με αντίστοιχες τοποτακτικές διαδικασίες. Με βάση υπολογισμούς DFT έχει προταθεί ότι όντως αυτό ισχύει και για άλλα υλικά όπως τα δισδιάστατα AuGeH και AuGe_3H_3 που μπορούν να κατασκευαστούν από τον τοποτακτικό μετασχηματισμό των ScAuGe και Ca_2AuGe_3 όπως φαίνεται στην Εικόνα 25 [35].



Εικόνα 24: Τοποτακτικός μετασχηματισμός τρισδιάστατου κρυστάλλου ScAuGe σε δισδιάστατα φύλλα AuGeH σε διάλυμα HCL [35].

Η εξίσωση που περιγράφει τη εξώθερμη αντίδραση δημιουργίας του AuGeH είναι της μορφής:

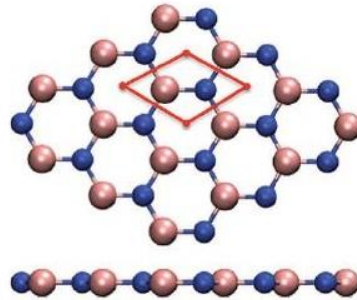


Οι υπολογισμοί DFT δείχνουν ότι τα δισδιάστατα αυτά υλικά είναι ευσταθή και ότι ανάλογα με την σύστασή τους μπορεί να είναι μεταλλικά (AuGeH) ή και ημιαγωγοί (AuGe₃H₃). Θα μπορούσαν λοιπόν, δεδομένου και του εύκολου τρόπου δημιουργίας τους, να αποτελέσουν μια νέα ενδιαφέρουσα οικογένεια υλικών για μελέτη, τόσο υπολογιστικά όσο και πειραματικά.

2.3.5 Βοριονιτρίδιο

Το βοριονιτρίδιο (BN) παρόλο που παρουσιάζει δομές ανάλογες του γραφενίου έχει πολύ διαφορετικές ιδιότητες [26]. Από τις δυνατές δομές του η θερμοδυναμικά σταθερότερη είναι η δομή h-BN, που αποκαλείται «λευκό γραφένιο», και η οποία σε όλες τις μορφές της (π.χ. φύλλα, νανοσωλήνες) είναι μονωτής με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Η δομή h-BN είναι χημικά και θερμικά πιο σταθερή από το γραφένιο, έχει καλές οπτικές και μηχανικές ιδιότητες, πολύ μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και εξαιρετική αντοχή στην οξείδωση μέχρι υψηλές θερμοκρασίες. Δεδομένων των ιδιοτήτων του, και με κατάλληλη επεξεργασία όταν χρειάζεται, το βοριονιτρίδιο έχει πάρα πολλές εφαρμογές. Για παράδειγμα τα φύλλα βοριονιτρίδιου χρησιμοποιούνται ως επομοί πεδίου, σε συσκευές υπεριώδους laser και ως υπόστρωμα για ηλεκτρονικά βασισμένα στο γραφένιο. Μπορεί, ακόμα, λόγω της θερμικής σταθερότητας που παρουσιάζει να χρησιμοποιηθεί σαν βάση για την επιφανειακή αυτοσυναρμολόγηση (self-assembly) διάφορων δομών. Έχει επίσης την προοπτική να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό ενίσχυσης πολυμερικών μητρών, λόγω των καλών μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του, αλλά και σε εφαρμογές κατάλυσης η ανίχνευσης [26].

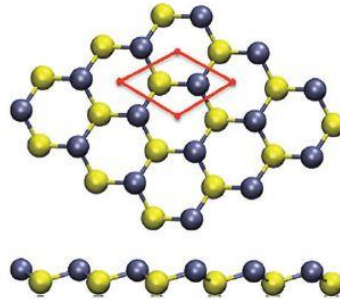
Hexagonal Boron Nitride



Εικόνα 25: Η κρυσταλλική δομή του δισδιάστατου βοριονιτρίδιου είναι ίδια με αυτήν του γραφενίου, μόνο που άτομα βορίου και αζώτου εναλλάσσονται στις κρυσταλλικές θέσεις [25]

2.3.6 Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης

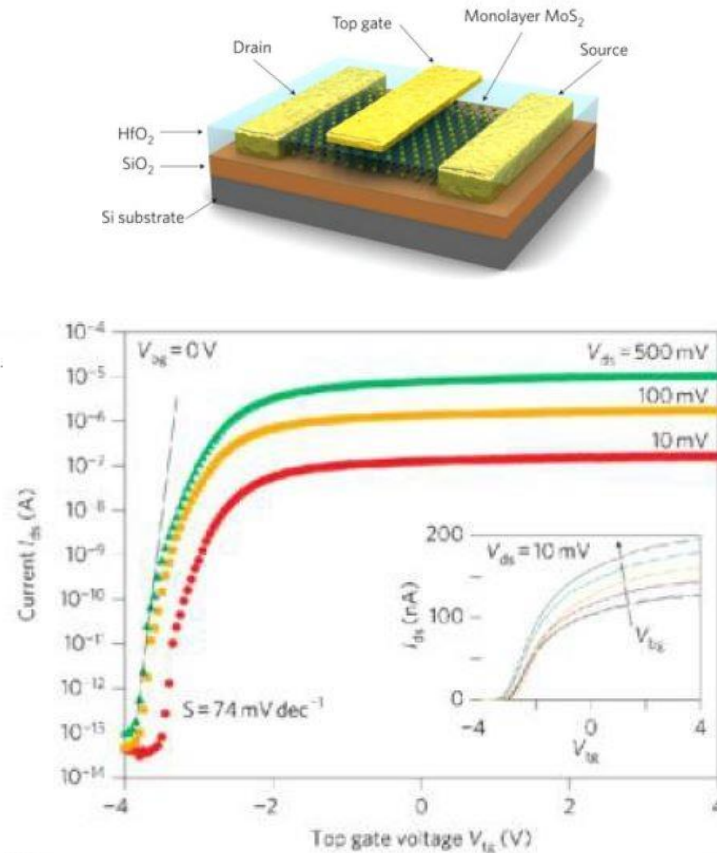
Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDCs) έχουν χημικό τύπο MX_2 , όπου Μ είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης (συνήθως Mo, W) και Χ κάποιο χαλκογενίδιο (συνήθως S, Se). Το πάχος τους δεν είναι της τάξης του ενός ατόμου, αφού ένα φύλλο διχαλκογενιδίου αποτελείται από τρεις στρώσεις ατόμων με το φύλλο του μετάλλου στο κέντρο και τα δυο φύλλα χαλκογενιδίου στα άκρα. Οι δεσμοί μεταξύ μετάλλου και χαλκογενιδίου είναι κατά κύριο λόγο ομοιοπολικοί, ενώ κάθε φύλλο συνδέεται με το επόμενο με ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals. Οι δομή και οι ιδιότητες των υλικών αυτών θα εξεταστούν εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα. Η χαλαρή σύνδεση μεταξύ των φύλλων των διχαλκογενιδίων επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό τους και για αυτό αρχικά τα διχαλκογενίδια χρησιμοποιήθηκαν σαν λιπαντικά υψηλής απόδοσης. Εκτός από τα διχαλκογενίδια πάχους τριών ατόμων, έχει επιτευχθεί η απομόνωση και ατομικά λεπτού χαλκογενιδίου το οποίο ανάλογα με τη σύνθεση του διατάσσεται είτε στη μορφή α (Εικόνα 26), όπως η δομή h-BN, όπου όλα τα άτομα είναι συνεπίπεδα, είτε σε μορφή β (Εικόνα 27) που είναι ελαφρά πτυχωτή. Οι δομές αυτές, προς το παρόν, δεν μπορούν να υπάρξουν ανεξάρτητα χωρίς υπόστρωμα, αλλά ερευνώνται εντατικά επειδή είναι πολλά υποσχόμενες δεδομένων και των εφαρμογών των χαλκογενιδίων με περισσότερα από ένα φύλλα [30].

β -Transition Metal Chalcogenides

Εικόνα 26: Ατομική διάταξη στο πλέγμα διχάλκογενιδίων μονοατομικού πάχους

Τα διχάλκογενίδια έχουν μοναδικές χημικές και φυσικές ιδιότητες που δεν συναντώνται σε άλλα δισδιάστατα υλικά. Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος από μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς, μονωτές ακόμα και υπεραγωγούς με άμεσο ή έμμεσο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν επίσης μεγάλο εύρος κινητικότητας ηλεκτρονίων ή οπών ανάλογα με τη σύστασή τους. Συνεπώς, τα υλικά αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που αξιοποιούν την ρύθμιση μεταφοράς φορτίων, τον μαγνητισμό, την παρεμβολή ιόντων και μικρών μορίων ανάμεσα στις στρώσεις τους, καθώς και τις οπτικές και καταλυτικές τους ιδιότητες. [28]. Ένα ακόμα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των υλικών είναι ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να ρυθμιστούν και να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής ανάλογα με τον αριθμό των στρώσεών τους. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι τα δισδιάστατα χάλκογενίδια έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα τρισδιάστατα ομόλογα τους κι έτσι σε ένα εύρος από 2 έως 10 στρώσεις μπορούμε να λάβουμε ενδιαμέσες ιδιότητες που δεν εμφανίζονται ούτε στα μονοατομικά φύλλα ούτε στα αντίστοιχα 3D στερεά. [36]

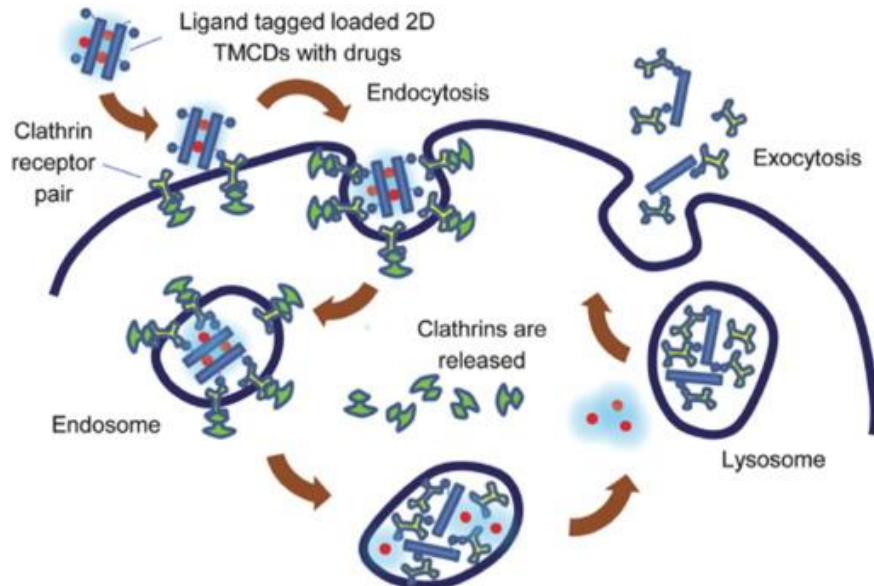
Σε πρακτικό επίπεδο τα διχάλκογενίδια, και ειδικά το MoS_2 [37], μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τρανζίστορ πεδίου (FET), φωτοδιόδων, λογικών τελεστών και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.



Εικόνα 27: Τα τρανζίστορ του MoS₂ (πάνω) είναι ευαίσθητα σε πολύ μικρές τάσεις μεταξύ υποδοχής (drain) και πηγής (source) της τάξης των mV όπως φαίνεται από την χαρακτηριστική καμπύλη του τρανζίστορ (κάτω) σε αντίθεση με τα τυπικά τρανζίστορ που είναι της τάξης των V [37].

Τέλος τα διχαλκογενίδια μπορούν να βρουν εφαρμογές και στο χώρο της βιοϊατρικής [38]. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και απεικόνιση βιοϋλικών καθώς η δράση τους είναι αποτελεσματική, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους, και στοχευμένη, λόγω της σταθερή δομής τους τόσο στον αέρα όσο και στο νερό, που δεν τους επιτρέπει να αντιδρούν με τα στοιχεία που περιβάλλουν το βιοϋλικό-στόχο. Η αύξηση του ενεργειακού χάσματος των TMDCs με τη μείωση των στρώσεων του επιτρέπει την κατασκευή τρανζίστορ πεδίου με την κατάλληλη ευαισθησία για την ανίχνευση του εκάστοτε στόχου. Επίσης, εξαιτίας της ηλεκτρονιακής τους δομής τα TMCs έχουν ισχυρή απορρόφηση κοντά στην υπέρυθη περιοχή κι έτσι τα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φωτοθερμικό μέσο για την μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό ή για άλλους θεραπευτικούς σκοπούς. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το ότι μπορούν να απελευθερώσουν τα φάρμακα που φέρουν κατευθείαν μέσα στο

κύτταρο λόγω του μικρού μεγέθους των διχαλκογενιδίων (Εικόνα 29). Άλλες πιθανές εφαρμογές είναι η καταγραφή της αλληλουχίας του DNA και η καταστροφή καρκινικών κυττάρων. [38]



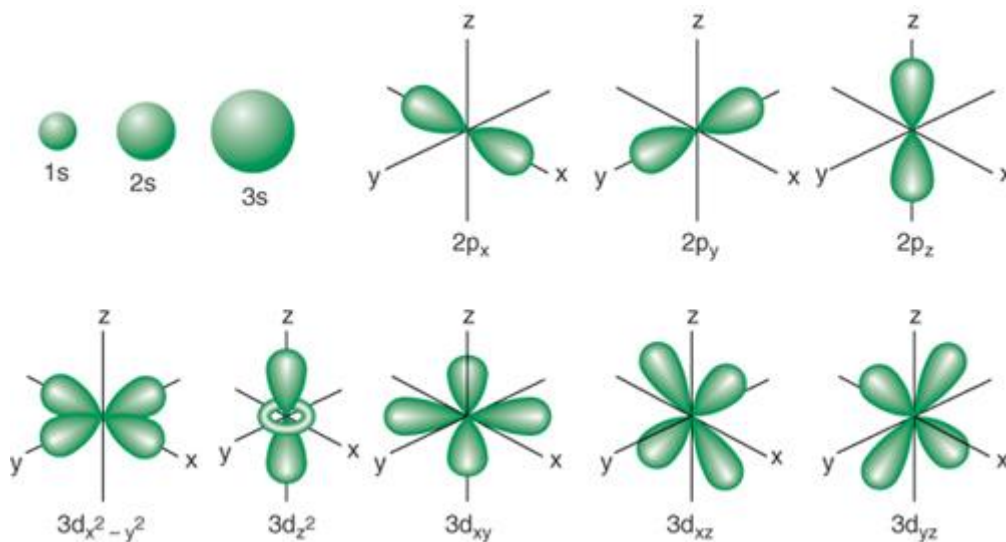
Εικόνα 28: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς φαρμάκων. Φάρμακα προσαρμόζονται στα φύλλα διχαλκογενιδίου μαζί με ένα μηχανισμό που επιτρέπει την είσοδό τους στο κύτταρο (μπλε γραμμή). Ο μηχανισμός συνδέεται στον κατάλληλο υποδοχέα και γίνεται η ενδοκύττωση του TDMC. Αφού αυτό μπει στο κύτταρο, κάποια στιγμή, το φάρμακο απελευθερώνεται στο κύτταρο. Τελικά οι άδειοι πλέον φορείς διχαλκογενιδίων βγαίνουν από το κύτταρο μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται εξωκύττωση. Το μεγάλο πλεονέκτημα του διχαλκογενιδίου σε αυτή τη διαδικασία είναι το πολύ μικρό του μέγεθος που του επιτρέπει να εισχωρήσει στο εσωτερικό του κυττάρου. [38]

Κεφάλαιο 3

3. Υπολογισμοί DFT στις δομές του άνθρακα

3.1 Ατομικά τροχιακά

Η έννοια τροχιακό είναι ισοδύναμη με την έννοια της κβαντικής κατάστασης ή αλλιώς της κυματοσυνάρτησης που την αντιπροσωπεύει. Για να αποκτήσει κανείς μια εποπτική εικόνα των ατομικών τροχιακών είναι χρήσιμη η σχηματική απεικόνισή τους. Τα σχήματα των τροχιακών, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 29, από τις ισοδυναμικές των κυματοσυναρτήσεων που αποτελούν την ακριβή λύση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου. Συνεπώς αντιπροσωπεύουν τις περιοχές στις οποίες έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο. Τα ατομικά τροχιακά μεγαλώνουν σε μέγεθος και εμφανίζουν όλο και περισσότερα πυκνώματα και αραιώματα καθώς αυξάνει ο κύριος κβαντικός αριθμός, αλλά συμβατικά τα σχεδιάζουμε όλα με τον ίδιο τρόπο.



Εικόνα 29: Απεικονίσεις των ατομικών τροχιακών για τους τρεις πρώτους κύριους κβαντικούς αριθμούς.

Τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση έχουν μέχρι τέσσερα διαφορετικά ατομικά τροχιακά τα s (sharp), p (principal), d (diffuse), f (fundamental), ενώ σε διεγερμένες καταστάσεις συνεχίζουν αλφαβητικά (g, h, i, k, ...). Για τα τροχιακά τύπου s η κυματοσυνάρτηση $\varphi(\mathbf{r})$ του ηλεκτρονίου εξαρτάται μόνο από την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα του ατόμου για αυτό και έχουν σφαιρικά συμμετρική μορφή. Όλα τα υπόλοιπα τροχιακά έχουν γωνιακή εξάρτηση και για αυτό εμφανίζουν χαρακτηριστικές κατευθύνσεις στην απεικόνισή τους.

3.2 Ο χημικός δεσμός στην περίπτωση του άνθρακα

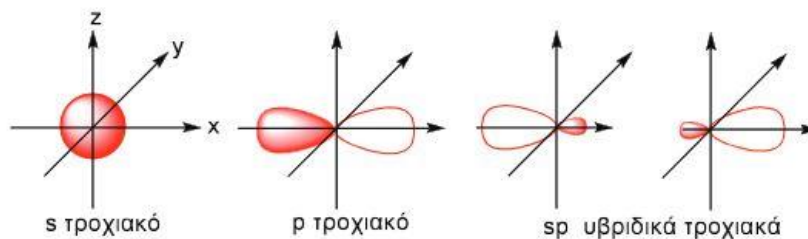
Τα μόρια σχηματίζονται καθώς αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων. Συνεπώς τα ατομικά τροχιακά συνδυάζονται για να δημιουργήσουν τα πιο σύνθετα μοριακά τροχιακά. Ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται όταν δυο άτομα πλησιάζουν αρκετά κοντά μεταξύ τους ώστε τα ηλεκτρόνια σθένους παύουν να είναι εντοπισμένα στο άτομό τους και αρχίζουν να κινούνται γύρω από τα δύο άτομα. Με αυτό τον τρόπο εκμεταλλεύονται την έλξη και των δύο πυρήνων και αποκτούν χαμηλότερη ενέργεια.

Στους χημικούς δεσμούς των περισσότερων ατόμων συμμετέχουν μόνο τα τροχιακά σθένους με μονήρη ηλεκτρόνια. Στον άνθρακα, όμως, που έχει δομή $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, η ενεργειακή στάθμη 2s είναι πολύ κοντά στην 2p και ένα από τα δύο 2s ηλεκτρόνια μπορεί να μεταβεί πολύ εύκολα στην θέση $2p_z$. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται διεγερμένη και επιτρέπει στον άνθρακα να κάνει έως και τέσσερις δεσμούς εφόσον έχει πλέον τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια. Η ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για την προώθηση του ηλεκτρονίου στο τροχιακό $2p_z$ εξοικονομείται από την ενέργεια που απελευθερώνεται από την ανάπτυξη των χημικών δεσμών.



Εικόνα 30: Θεμελιώδης (αριστερά) και διεγερμένη (δεξιά) κατάσταση του ατόμου του άνθρακα.

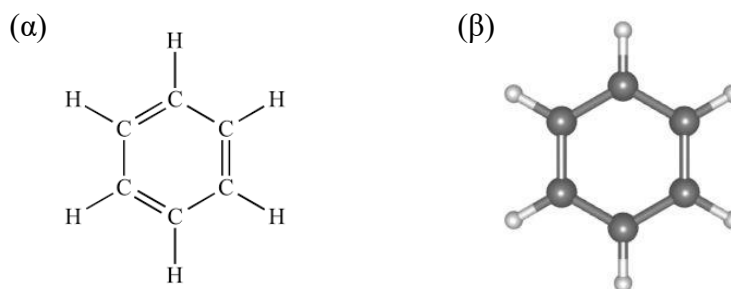
Επειδή ισχυρότεροι δεσμοί προκύπτουν από την μέγιστη δυνατή επικάλυψη των τροχιακών των συνδεόμενων ατόμων τα τροχιακά 2s, $2p_{x,y,z}$ συνδυάζονται σχηματίζοντας νέα τροχιακά που καλούνται υβριδικά. Τα υβριδικά τροχιακά οδηγούν τελικά το σύστημα σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη καθώς ο ένας λοβός τους γίνεται πολύ μεγαλύτερος και έχει ισχυρή κατευθυντικότητα.



Εικόνα 31: Συνδυασμός s και p τροχιακού για τον σχηματισμό sp τροχιακού. Το υβριδισμένο τροχιακό αποτελείται από ένα μεγάλο θετικό λοβό στη μια μεριά και ένα πολύ μικρό αρνητικό στην άλλη.

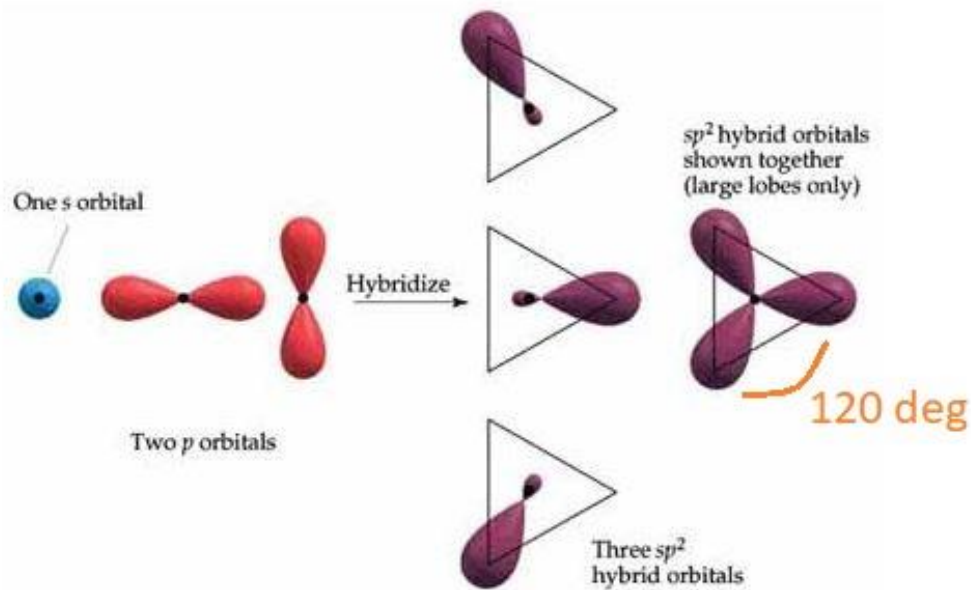
3.3 Βενζόλιο

Το βενζόλιο (C_6H_6) είναι ένας αρωματικός δακτύλιος με διακριτικό γνώρισμα την εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών κατά μήκος της κλειστή ανθρακικής αλυσίδας. Ο συντακτικός τύπος του βενζολίου, ο οποίος προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Kekule το 1865, έχει μορφή εξάγωνου με εναλλάξ απλούς και διπλούς δεσμούς.



Εικόνα 32: Το μόριο του βενζολίου (α) συντακτικός τύπος (β) ατομική αναπαράσταση.

Λόγω της ύπαρξης διπλών δεσμών, που αποτελούνται από ένα ασθενή και έναν ισχυρό δεσμό, ο υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα είναι της μορφής sp^2 . Τα τροχιακά s συνδυάζονται με τα τροχιακά p_x και p_y και σχηματίζουν τρία μονοκατευθυντικά τροχιακά. Έτσι ο άνθρακας διαθέτει τρία συνεπίπεδα υβριδισμένα τροχιακά που σχηματίζουν γωνία 120° , κι ένα τέταρτο p_z τροχιακό κάθετο στο επίπεδο που ορίζουν τα τρία προηγούμενα.

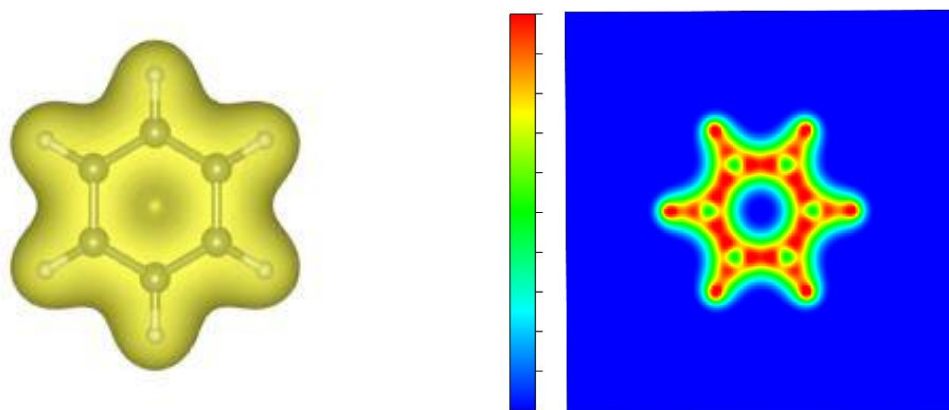


Εικόνα 33: Ο υβριδισμός sp^2 του άνθρακα. Ο συνδυασμός δυο p τροχιακών και ενός s δίνει τρία ισοδύναμα sp^2 τροχιακά που σχηματίζουν γωνία 120° και έχουν ισχυρή κατευθυντικότητα.

Τα τρία υβριδισμένα τροχιακά κάνουν ισχυρούς σ δεσμούς με τα δυο γειτονικά άτομα άνθρακα ($sp^2 - sp^2$) και το υδρογόνο ($sp^2 - s$), ενώ το p_z ενώνεται πλευρικά με τα αντίστοιχα γειτονικά ανυβριδιστα τροχιακά σχηματίζοντας έναν ασθενή π δεσμό. Άμεση συνέπεια της παραπάνω δομής είναι ο επίπεδος χαρακτήρας του μορίου του βενζολίου. Στη δομή του βενζολίου οι ασθενέστεροι π δεσμοί είναι απεντοπισμένοι και τα ηλεκτρόνια σθένους μπορούν να μεταπηδούν από το ένα άτομο άνθρακα στο άλλο.

Πυκνότητα φορτίου ηλεκτρονίων

Στην Εικόνα 34 παρουσιάζεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα έτσι όπως προέκυψε από τους αυτοσυνεπείς υπολογισμούς DFT με τη βοήθεια του Quantum Espresso. Παρατηρούμε ότι όντως η πυκνότητα των ηλεκτρονίων έχει κυκλική συμμετρία και δεν εμφανίζεται κάποιο διακριτικό ύπαρξης διπλού δεσμού σε συγκεκριμένη θέση.

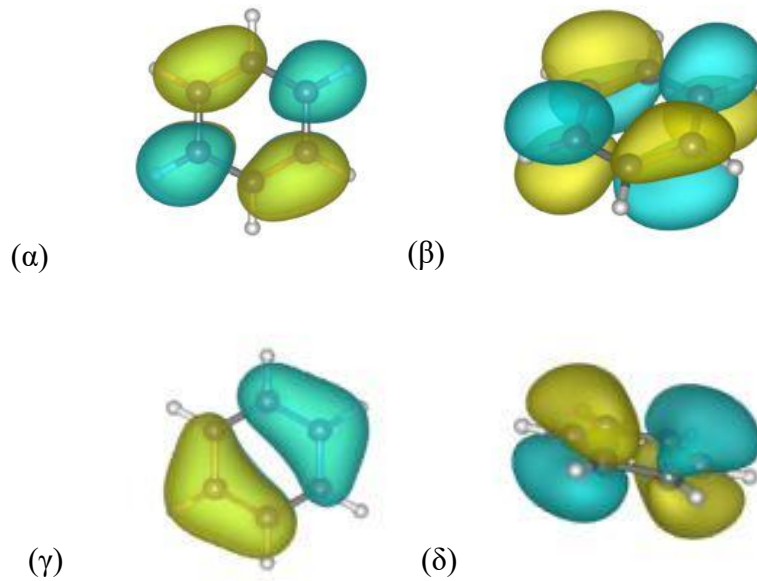


Εικόνα 34: Κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο άτομο του βενζολίου σε κάτοψη (αριστερά) και σε τομή στο επίπεδο του ατόμου (δεξιά)

Στα παραπάνω σχήματα το μπλε χρώμα συμβολίζει τις περιοχές με μικρή πυκνότητα και το κόκκινο αντιστοιχεί σε περιοχές με υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όπως ήταν αναμενόμενο, η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη πάνω στους μεγάλους λοβούς των υβριδισμένων τροχιακών γύρω από κάθε άτομο άνθρακα.

Τροχιακά σθένους

Στην Εικόνα 36 φαίνονται το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (highest occupied molecular orbital –HOMO) και το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (lowest unoccupied molecular orbit – LUMO) στο μόριο του βενζολίου. Τα δυο χρώματα αντιπροσωπεύουν τη διαφορά προσήμου μεταξύ διαφορετικών περιοχών. Με επικάλυψη των έξι p ανυβριδιστων μοριακών τροχιακών σχηματίζονται τρία δεσμικά και τρία αντιδεσμικά ατομικά τροχιακά, Στην κατάσταση HOMO το δεσμικό μοριακό τροχιακό με την υψηλότερη ενέργεια έχει ένα επίπεδο συμμετρίας, ενώ στην κατάσταση LUMO το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό με την χαμηλότερη ενέργεια έχει δυο επίπεδα συμμετρίας.



Εικόνα 35: Μοριακά τροχιακά χαμηλότερης μη-κατελημμένης ζώνης (α) σε κάτοψη (β) και σε τυχαία πλάγια όψη και μοριακά τροχιακά υψηλότερης κατελημμένης ζώνης (γ) σε κάτοψη και (δ) σε τυχαία πλάγια όψη.

Εντοπισμός των ηλεκτρονίων

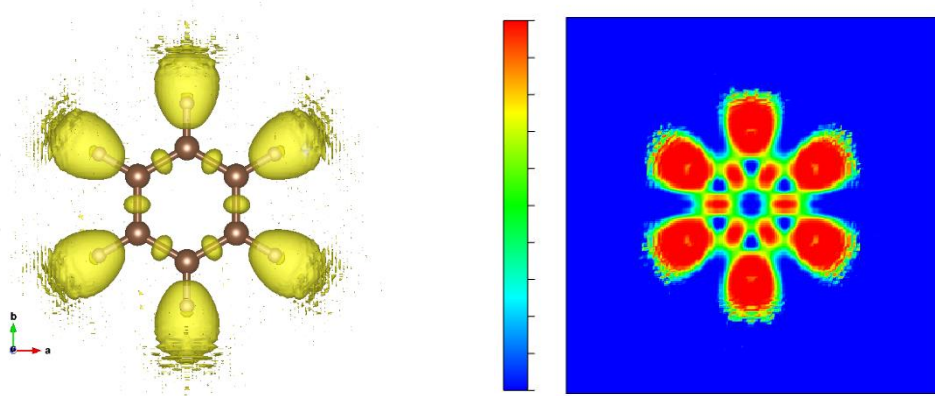
Η συνάρτηση εντοπισμού των ηλεκτρονίων (Electron Localization Function – ELF) προτάθηκε από τους Becke και Edgecombe [39] και εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στη γειτονιά ενός άλλου ηλεκτρονίου με το ίδιο σπίν. Συνεπώς αποτελεί ένα μέτρο της άπωσης των ηλεκτρονίων εξαιτίας της αρχής του Pauli.. Η συνάρτηση δίνεται από την εξίσωση

$$ELF = \left[1 + \left(\frac{K(r)}{K_h(n(r))} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1.47)$$

όπου K είναι η συνάρτηση της πυκνότητας ζεύγους ηλεκτρονίων ίδιου σπιν, $n(r)$ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και K_h η τιμή του K για ομογενές νέφος ηλεκτρονίων πυκνότητας n . Οι τιμές της συνάρτησης κυμαίνονται από 0 έως 1, όπου μικρές τιμές λαμβάνονται σε περιοχές ανάμεσα στα χωρικά όρια δυο γειτονικών ατόμων. Η τιμή της συνάρτησης πλησιάζει στη μονάδα όταν στην περιοχή κοντά σε ένα ηλεκτρόνιο δεν υπάρχουν πιθανότητες να βρεθεί άλλο ηλεκτρόνιο με το ίδιο σπιν. Είναι προφανές από την (1.47) ότι σε ένα ομογενές σύστημα η ELF παίρνει την τιμή 0.5.

Στην εικόνα 37 φαίνονται οι τιμές της συνάρτησης ELF για το άτομο του βενζολίου. Τα κόκκινα σημεία είναι τα σημεία με τις υψηλότερες τιμές της συνάρτησης και συνεπώς αντιπροσωπεύουν τις περιοχές των δεσμών. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται ομοι-

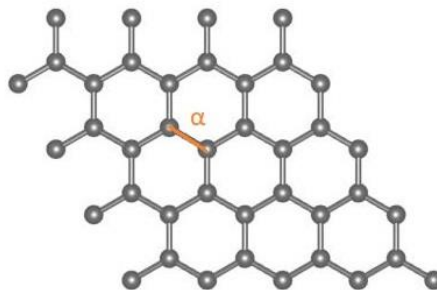
όμορφα υψηλές τιμές μεταξύ των ατόμων του άνθρακα (ομοιοπολικοί δεσμοί) και υψηλές τιμές σε οβάλ σχηματισμό μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου (πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός), όπως φαίνεται στην Εικόνα 36.



Εικόνα 36: (Αριστερά) Ισοδυναμικές καμπύλες της συνάρτησης για $ELF=0.85$. (Δεξιά) τιμές της συνάρτησης ELF στο μόριο του βενζολίου σε τομή στο επίπεδο του.

3.4 Γραφένιο

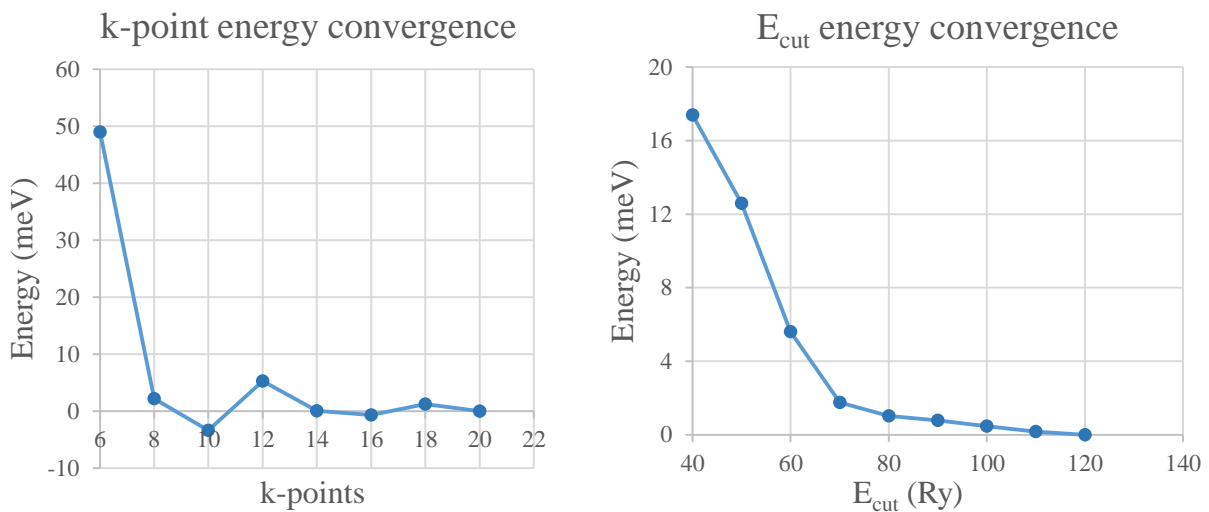
Το γραφένιο όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα είναι ένα δισδιάστατο αλλότροπο του άνθρακα που προκύπτει από το γραφίτη αν αποσχίσουμε ένα φύλλο ατόμων άνθρακα. Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο σχηματίζουν εξαγωνικό πλέγμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 38 και το μήκος του δεσμού μεταξύ τους είναι $a = 1.41\text{\AA}$.



Εικόνα 37: Πλέγμα γραφενίου όπου $a = 1.41\text{\AA}$ είναι το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.

Σύμφωνα με τη θεωρία του υβριδισμού που περιγράφηκε νωρίτερα για το μόριο του βενζολίου τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο, για να συνδεθούν με τρία γειτονικά άτομα C, θα εμφανίσουν sp^2 υβριδισμό. Τα υβριδικά τροχιακά των γειτονικών ατόμων έχουν μεγάλη επικάλυψη μεταξύ τους εξαιτίας του σχήματος των λοβών και σχηματίζουν ισχυρούς σ δεσμούς. Το μη υβριδισμένο p_z τροχιακό βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο των sp^2 τροχιακών και σχηματίζει με τα γειτονικά p_z τροχιακά ασθενείς πλευρικούς π δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια βρίσκονται έτσι σε πλήρη απεντοπισμό στο επίπεδο του γραφενίου. Το γραφένιο απομονώνεται εύκολα επειδή τα p_z τροχιακά σε ένα πλέγμα γραφίτη, που αποτελείται από επάλληλες στρώσεις γραφενίου, δεν έχουν τόσο ισχυρή μετωπική επικάλυψη όσο τα υβριδισμένα τροχιακά, και συνεπώς αναπτύσσουν ασθενείς δεσμούς van der Waals.

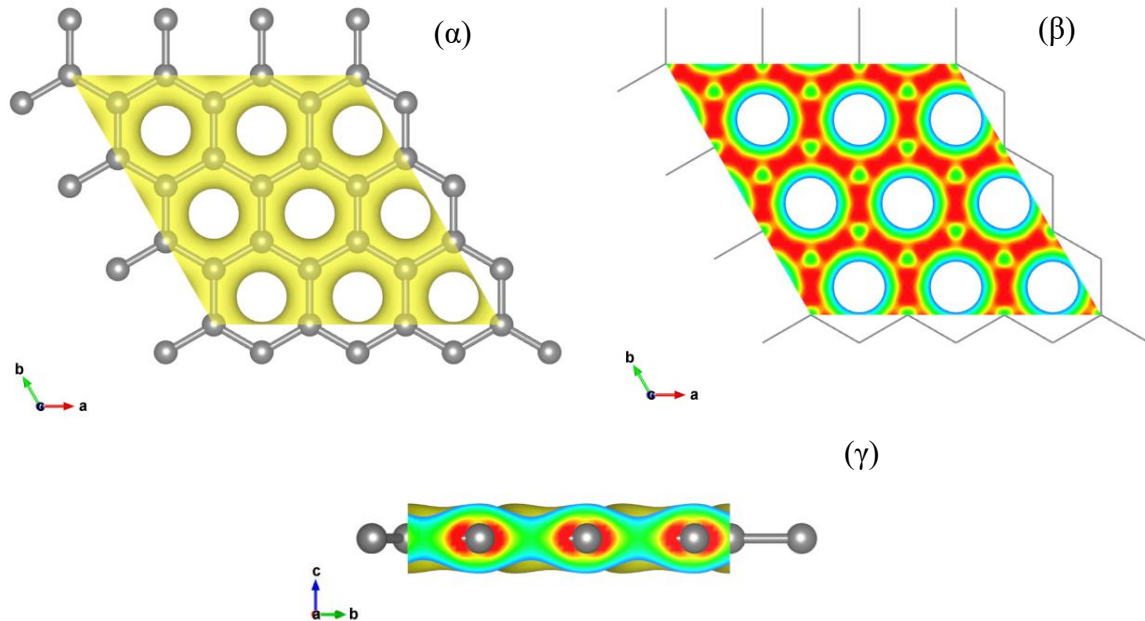
Για τον υπολογισμό των διαφορών χαρακτηριστικών του γραφενίου πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η δομή. Επειδή το αποτέλεσμα μεταβάλλεται ανάλογα με τον αριθμό των σημείων του αντιστρόφου χώρου και την ενέργεια αποκοπής πραγματοποιούνται υπολογισμοί ώσπου να επιτευχθεί η σύγκλιση των βασικών φυσικών ποσοτήτων της δομής, π.χ. της ενέργειάς της (Εικόνα 39). Η ίδια διαδικασία έγινε και για το βενζόλιο, αλλά και για κάθε δομή στη συνέχεια.



Εικόνα 38: Σύγκλιση της ολικής ενέργειας της μοναδιαίας κυψελίδας του γραφενίου ως προς τον αριθμό των σημείων του αντιστρόφου χώρου (αριστερά) και ως προς την ενέργεια αποκοπής (δεξιά).

Πυκνότητα φορτίου ηλεκτρονίων

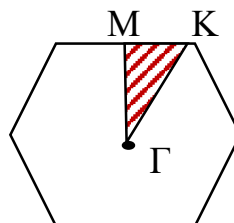
Όπως στο βενζόλιο, έτσι και στο γραφένιο, είναι φανερός ο απεντοπισμός στο επίπεδο του. Η ηλεκτρονιακή κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά είναι ομοιόμορφη σε κάθε κυψελίδα σύμφωνα με την Εικόνα 40. Επίσης όπως ήταν αναμενόμενο, η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι αυξημένη πάνω στον άξονα των sp^2 τροχιακών.



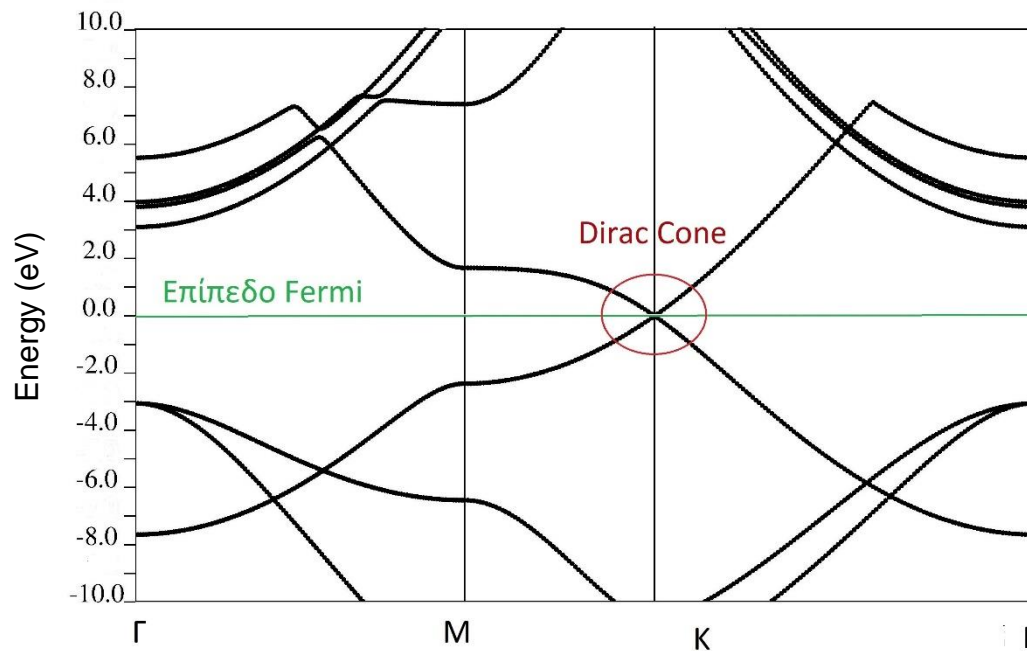
Εικόνα 39: Απεικόνιση πυκνότητας ηλεκτρονίων στο γραφένιο (α) σε κάτοψη (β) σε τομή παράλληλη στο επίπεδο (απεικόνιση σε wireframe) και (γ) σε τομή κάθετη στο επίπεδο.

Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών

Στην Εικόνα 42 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του γραφενίου (διάγραμμα-σπαγγέτι) κατά μήκος των ευθειών υψηλής συμμετρίας τη μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin που φαίνεται στην Εικόνα 41. Διακρίνονται οι τέσσερις ενεργειακές κατελιμμένες ζώνες κάτω από το επίπεδο Fermi και τέσσερις μη-κατελιμμένες ζώνες πάνω από αυτό. Στην κορυφή του εξαγώνου, δηλαδή στο σημείο K, η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας ακουμπάνε μεταξύ τους στο επίπεδο Fermi σχηματίζοντας τον λεγόμενο κώνο Dirac.



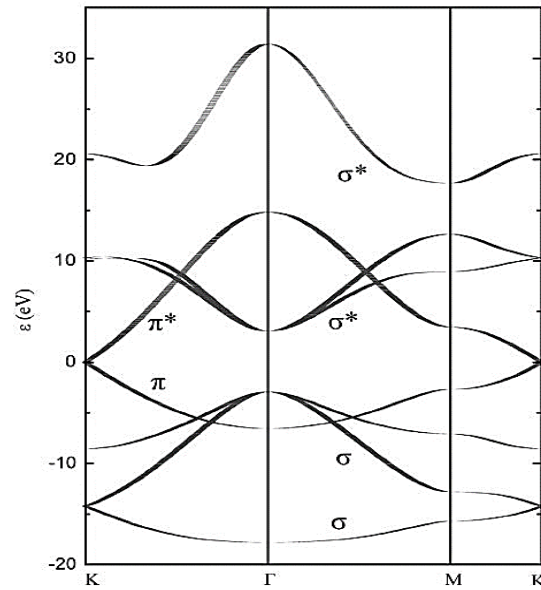
Εικόνα 40: Η μη αναγωγίσιμη ζώνη της πρώτης ζώνης Brillouin του γραφενίου (διαγραμμισμένη) ορίζεται από τις γραμμές υψηλής συμμετρίας ΓΜ και ΓΚ, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Εικόνα 41: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου όπου το επίπεδο Fermi (πράσινη γραμμή) έχει μεταφερθεί στο μηδέν.

Το μηδενικό αυτό ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας προσδίδει στο γραφένιο ημιμεταλλικό χαρακτήρα. Στην περιοχή του κώνου Dirac η σχέση διασποράς, δηλαδή η μεταβολή της ενέργειας του ηλεκτρονίου με τη θέση, είναι γραμμική υποδεικνύοντας ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως σχετικιστικά σωματίδια με μηδενική μάζα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι φορείς του φορτίου, ηλεκτρόνια και οπές, που αποκαλούνται φερμιόνια Dirac, να μεταπηδούν πολύ γρήγορα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ώστε το γραφένιο να παρουσιάζει πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η μικρή ηλεκτρική αντίσταση του γραφενίου οφείλεται επίσης στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στα p_z τροχιακά.

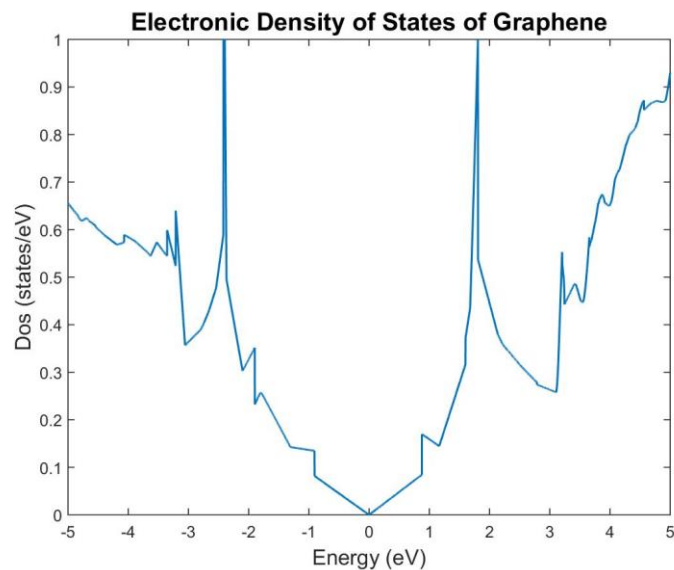
Αξίζει να συγκριθεί το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου που υπολογίστηκε με την μέθοδο DFT με εκείνο που προκύπτει από υπολογισμό σύμφωνα με τη μέθοδο tight-binding. Παρατηρούμε ότι στο επίπεδο Fermi και τα δύο συμφωνούν και παράγουν τους κώνους Dirac. Όσο απομακρυνόμαστε από αυτό όμως προς τις διεγερμένες καταστάσεις τα αποτελέσματα διαφέρουν και η μέθοδος DFT παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια.



Εικόνα 42: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου υπολογισμένο με τη μέθοδο tight-binding, όπου το επίπεδο Fermi έχει μεταφερθεί στο μηδέν [40].

Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων

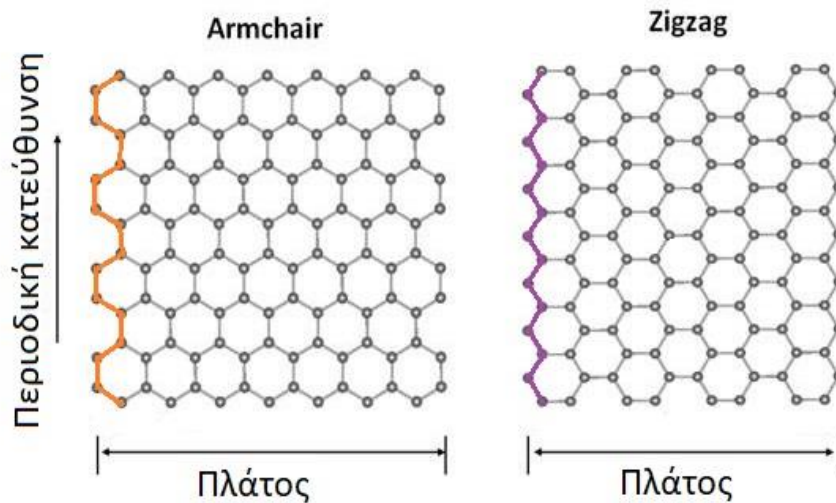
Από το διάγραμμα της Εικόνας 44 παρατηρούμε ότι η πυκνότητα καταστάσεων είναι συμμετρική ως προς το επίπεδο Fermi και γίνεται μηδενική ακριβώς πάνω σε αυτό. Επειδή, όμως, δεν υπάρχει ενεργειακή περιοχή όπου η πυκνότητα καταστάσεων να είναι μηδενική το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος.



Εικόνα 43: Διάγραμμα ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων του γραφενίου όπου και πάλι το επίπεδο Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

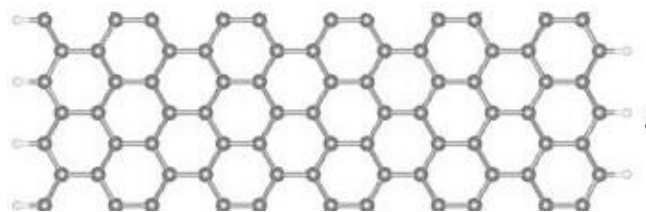
3.5 Νανολωρίδες γραφενίου

Οι νανολωρίδες προκύπτουν από το φύλλο του γραφενίου και ανάλογα με τη διάταξη των ατόμων του άνθρακα χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τις zig-zag και τις armchair. Οι νανολωρίδες έχουν μεγάλο λόγο μήκους προς πλάτος και ο διαχωρισμός τους προκύπτει από την τρόπο που διατάσσονται τα άτομα κατά τη διάσταση του μήκους, όπως φαίνεται και στην εικόνα

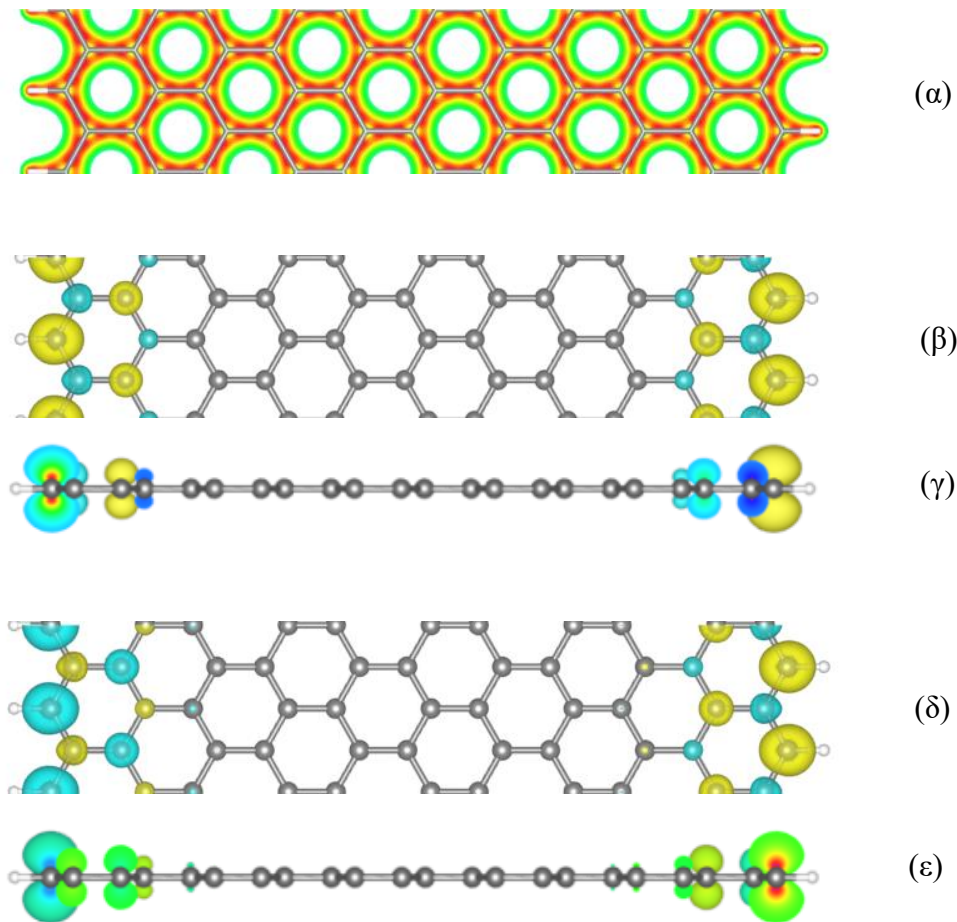


Εικόνα 44: Νανολωρίδες armchair (αριστερά) και zig-zag (δεξιά).

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με τα χαρακτηριστικά της νανολωρίδας zig-zag. Οι νανολωρίδες zig-zag, αντίθετα με αυτές του τύπου armchair, είναι τοπικά σιδηρομαγνητικές. Επειδή ο μαγνητισμός εμφανίζεται στα άκρα τους και σιγά σιγά μειώνεται στο κέντρο είναι δυνατόν να έχουν αντίθετη μαγνήτιση σε κάθε άκρο και συνολικά να παρουσιάζουν και αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα. Η σιδηρομαγνητική κατάσταση είναι όμως πιο σταθερή από την αντισιδηρομαγνητική. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων εξαρτάται από το πλάτος της νανολωρίδας και στην προκειμένη περίπτωση, που φαίνεται στην Εικόνα 46, είναι 0.2 meV. Για την μοντελοποίηση της νανολωρίδας προστίθενται άτομα υδρογόνου στα άκρα (Εικόνα 46) ώστε τα ακραία άτομα του άνθρακα να συμπληρώνουν τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς.



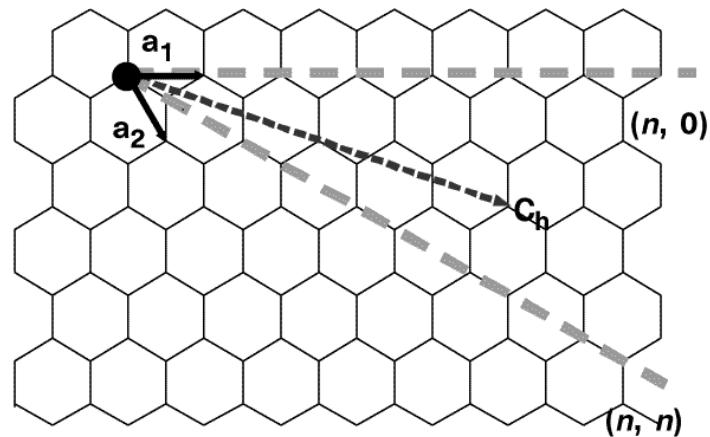
Εικόνα 45: Νανολωρίδα zig-zag οριοθετημένη κατά το πλάτος με άτομα υδρογόνου (άτομα C: γκρι, άτομα H: άσπρα).



Εικόνα 46: Χαρακτηριστικά νανολωρίδας zig-zag. (α) Ηλεκτρονιακή πυκνότητα. (β)-(ε) Απεικόνιση της πυκνότητας σπιν (που είναι ανάλογη της μαγνήτισης). Συγκεκριμένα: (β) Σιδηρομαγνητική κατάσταση. Κάτοψη όπου το διαφορετικό σπιν αναπαρίσταται με διαφορετικό χρώμα. Καθώς προχωράμε στα άκρα υπάρχει διαχωρισμός των χρωμάτων και τελικά επικρατεί το ένα χρώμα/σπιν. (γ) Σιδηρομαγνητική κατάσταση. Τομή κάθετα στο επίπεδο και πάνω στον άξονα συμμετρίας της δομής στο (β). (δ) Αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Καθώς προχωράμε στα άκρα τα χρώματα ξεχωρίζουν αλλά σε κάθε άκρο επικρατεί διαφορετικό χρώμα/σπιν. (ε) Αντιδηρομαγνητική κατάσταση. Τομή κάθετα στο επίπεδο και πάνω στον άξονα συμμετρίας της δομής στο (δ).

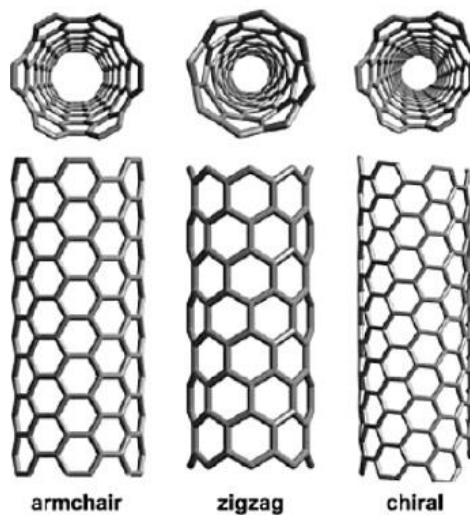
3.6 Νανოსωλήνες άνθρακα

Οι νανοςωλήνες άνθρακα προκύπτουν από την αναδίπλωση ενός φύλλου γραφενίου σε κύλινδρο. Μπορεί να έχουν, είτε μονό τοίχωμα, είτε περισσότερα. Οι νανοςωλήνες χαρακτηρίζονται από δυο δείκτες m, n που πολλαπλασιάζουν τα διανύσματα πλέγματος του γραφενίου ορίζοντας το διάνυσμα πλέγματος του νανοςωλήνα. Στην Εικόνα 48 ισχύει ότι $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, όπου \mathbf{C}_h είναι το κάθετο διάνυσμα στον άξονα του νανοςωλήνα.



Εικόνα 47: Διανύσματα πλέγματος γραφενίου a_1, a_2 και διάνυσμα πλέγματος νανοσωλήνα C_h . [41]

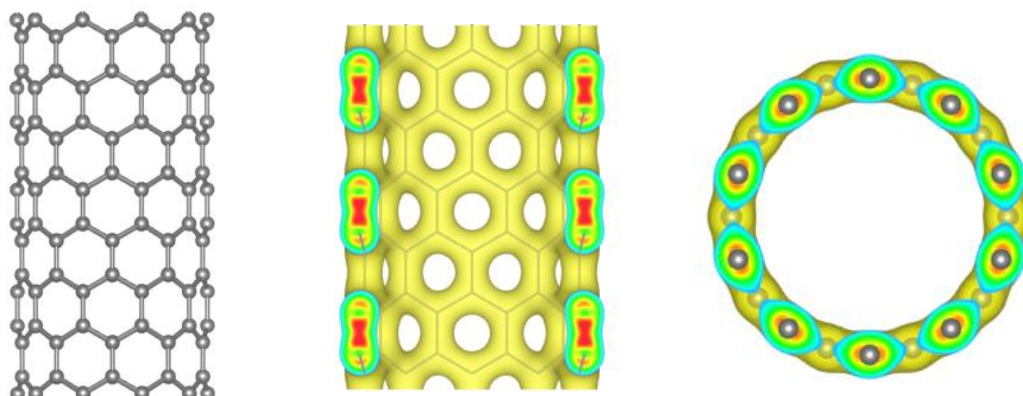
Ανάλογα με τις τιμές των συντελεστών m και n διακρίνονται τρεις τύποι νανοσωλήνων άνθρακα όπως φαίνονται στην εικόνα 49. Για $m = n$ προκύπτει νανοσωλήνας τύπου armchair, κατα αντιστοιχία και με τις νανολωρίδες, για $m = 0, n \neq 0$ νανοσωλήνας τύπου zig-zag, ενώ για $n > m$ λαμβάνουμε νανοσωλήνα τύπου chiral.



Εικόνα 48: Οι τρεις διαφορετικοί τύποι νανοσωλήνα άνθρακα armchair, zig-zag, chiral [24]

Τα διαφορετικά είδη νανοσωλήνων προκύπτουν από τον τρόπο που αναδιπλώνεται το φύλλο του γραφενίου, δηλαδή τη διεύθυνση του άξονα του σωλήνα πάνω στο φύλλο.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι πυκνότητες ηλεκτρονίων για τους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου zig-zag.



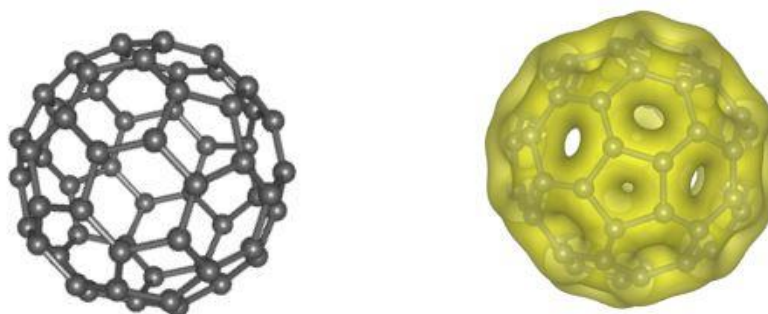
Εικόνα 49: (Αριστερά) Πλέγμα νανοσωλήνα τύπου zig-zag, (κέντρο) ηλεκτρονιακή κατανομή πυκνότητας σε τομή πάνω στον άξονα συμμετρίας και (δεξιά) τομή εγκάρσια στον νανοσωλήνα πάνω σε επίπεδο ατόμων άνθρακα.

3.7 Φουλερένιο

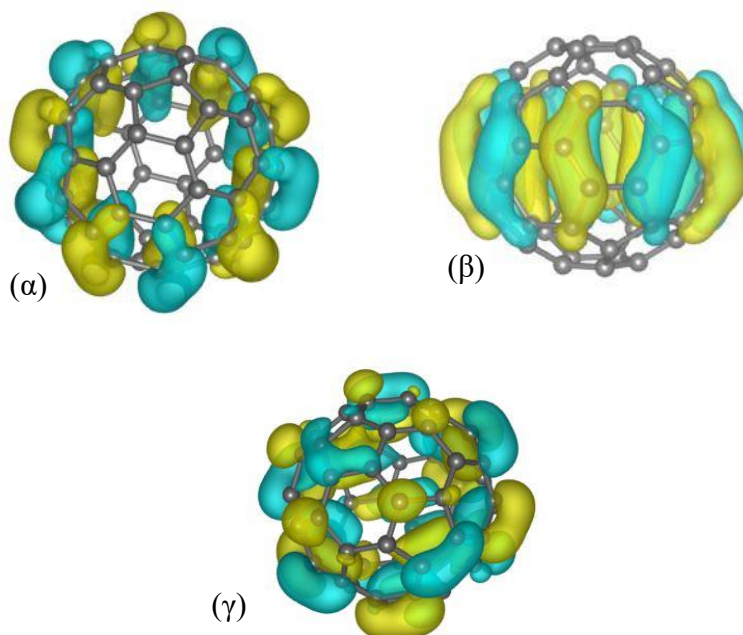
Η διαφορά των φουλερενίων από τα άλλα αλλότροπα του άνθρακα είναι ότι δεν είναι περιοδικά επαναλαμβανόμενες δομές, αλλά ξεχωριστά μόρια, τα οποία μπορούν να φτιάξουν και μοριακούς κρυστάλλους. Στο φουλερένιο C_{60} τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στις κορυφές ενός πολυέδρου που αποτελείται από 12 κανονικά πεντάγωνα και είκοσι κανονικά εξάγωνα. Ο υβριδισμός των ατόμων του άνθρακα είναι της μορφής sp^2 όπως άλλωστε και οι υπόλοιπες δομές του άνθρακα που έχουμε περιγράψει έως τώρα. Το ανυβριδιστο τροχιακό p είναι κάθετο προς τη νοητή σφαίρα του μορίου και σχηματίζει με τα υπόλοιπα ανυβριδιστά τροχιακά μια σφαίρα απεντοπισμού των ηλεκτρονίων.

Το σφαιρικό σχήμα του γραφενίου εγείρει ερωτήματα για το κατά πόσο ο υβριδισμός που προκύπτει είναι sp^2 μιας και τα τροχιακά δεν βρίσκονται πάνω στο ίδιο επίπεδο. Διαισθητικά αντιλαμβανόμαστε ότι στους δεσμούς που αναπτύσσονται θα συμμετέχει και το τροχιακό p συνεπώς ο υβριδισμός του φουλερενίου είναι κάτι μεταξύ sp^2 και sp^3 .

Στις εικόνες που ακολουθούν απεικονίζονται η ατομική δομή του φουλερενίου, η ομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρονιακού φορτίου και τα μοριακά τροχιακά των καταστάσεων HOMO και LUMO. Παρατηρούμε ότι στην κατάσταση HOMO τροχιακά εμφανίζουν μια γωνιακή συμμετρία ως προς κάποιο άξονα που διέρχεται από τα κέντρα δύο αντικρυστών πενταγώνων, ενώ στην κατάσταση LUMO δεν εμφανίζεται κάποια κανονικότητα στην μορφή των τροχιακών.



Εικόνα 50: Η ατομική διάταξη του φουλερενίου C_{60} (αριστερά) και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων (δεξιά)



Εικόνα 51: Μοριακά τροχιακά φουλερενίου C_{60} χαμηλότερης μη-κατελιμμένης ζώνης (α),(β) σε τυχαίες όψεις και (γ) μοριακά τροχιακά υψηλότερης κατελιμμένης ζώνης σε τυχαία πλάγια όψη.

Κεφάλαιο 4

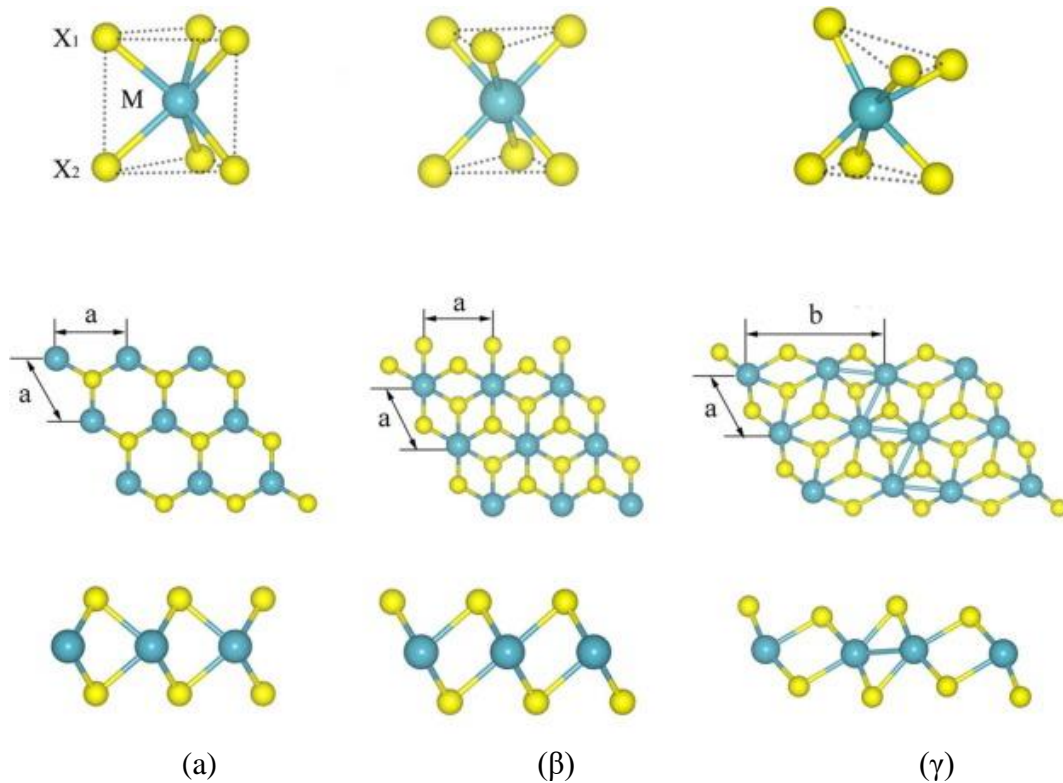
4. Διχαλκογενίδια και Δικυανίδια

Όπως σχολιάστηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης έχουν προξενήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους. Ειδικά τα διχαλκογενίδια της ομάδας 6 του περιοδικού πίνακα (MX_2 : $M = Mo, W$: $X = S, Se$) μελετώνται εκτενώς καθώς είναι ημιαγωγοί και προφέρονται για χρήση σε ηλεκτρονικά συστήματα. Αρχικά θα αναφερθούμε στα διχαλκογενίδια $MoS_2, MoSe_2, WS_2, WSe_2$ και στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε τους πρωτότυπους υπολογισμούς για τα αντίστοιχα διχαλκογενίδια της ομάδας θείο-κυανιδίου (SCN) και σελήνιο-κυανιδίου (SeCN).

4.1 Δισδιάστατα Διχαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης

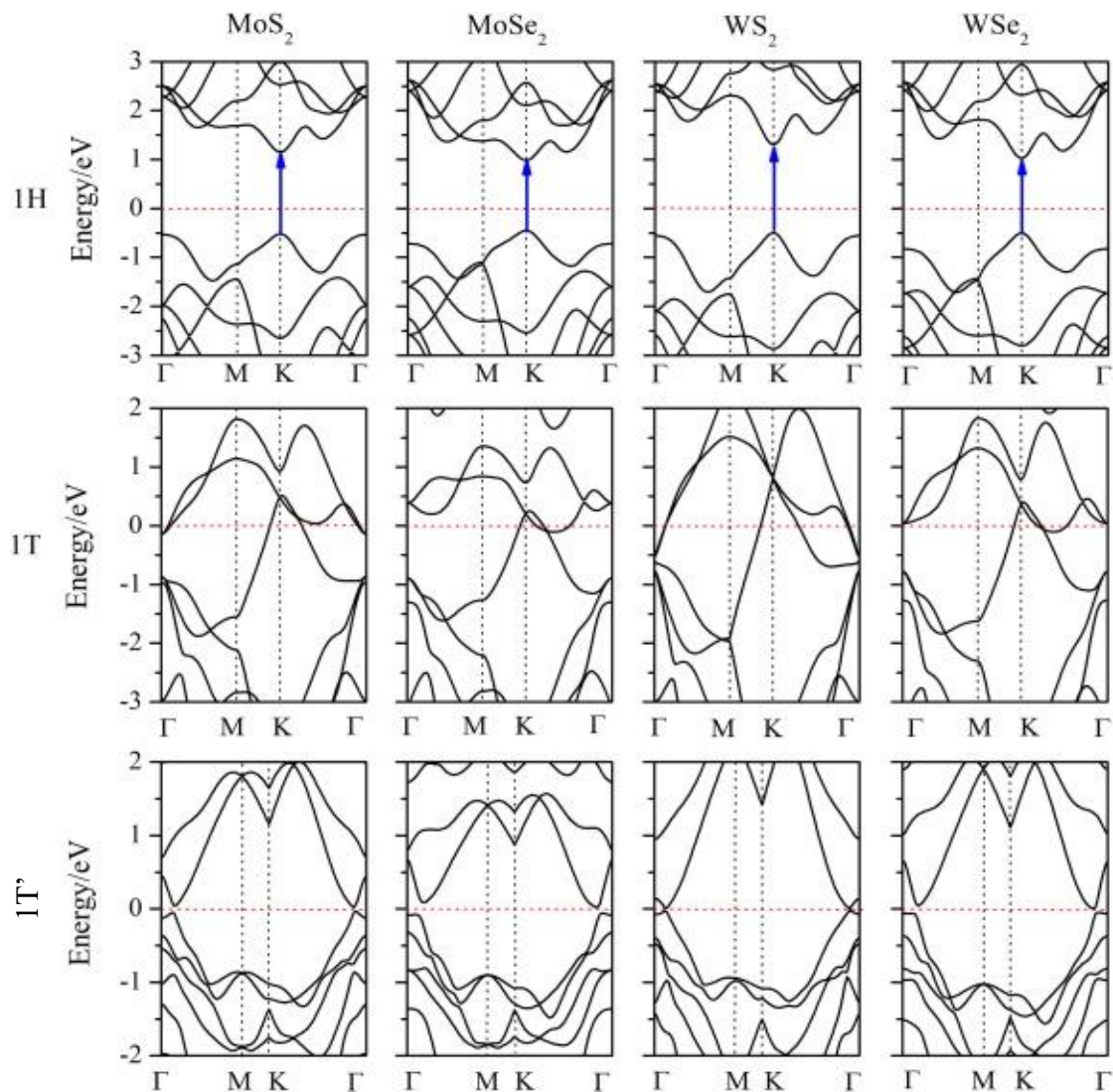
Τα διχαλκογενίδια στην τρισδιάστατη δομή τους αποτελούνται από επάλληλα φύλλα τριών στρώσεων της μορφής X-M-X, όπου X χαλκογενίδιο και M μέταλλο. Στη δομή αυτή τα μέταλλα συγκρατούνται με τα διχαλκογενίδια με ομοιοπολικούς δεσμούς και τα φύλλα μεταξύ τους με δεσμούς van der Waals. Τα φύλλα μπορούν να απομονωθούν από το στερεό, είτε με μηχανικές, είτε με χημικές μεθόδους και τα άτομα τους μπορεί να είναι οργανωμένα σε τρεις διαφορετικές δομές όπως φαίνονται στην Εικόνα 54 [42]. Ο εύκολος αποχωρισμός των φύλλων οφείλεται στην μικρή δύναμη μεταξύ των δεσμών που είναι της τάξης των $20meV/\text{\AA}^2$. Η σταθερότητα των δομών αυτών οφείλεται στο ότι τα άτομα του θείου και του σεληνίου εγκλωβίζουν το δισδιάστατο φύλλο του εκάστοτε μετάλλου και δεν επιτρέπουν την έκθεση των δραστικών δεσμών του στο περιβάλλον του.

Η δομή 1H έχει μορφή τριγωνικού πρίσματος όπου τα άτομα του χαλκογενιδίου (X) στις δυο πλευρές του μετάλλου (M) είναι ευθυγραμμισμένα σχηματίζοντας τη δομή Bernal (ABA). Στη δομή 1T τα άτομα διχαλκογενιδίου στη μια πλευρά του μετάλλου είναι ελαφρώς μετατοπισμένα σε σχέση με την άλλη σχηματίζοντας δομή Rhombohedral (ABC). Τέλος το πολύμορφο 1T' αποτελεί μια υπερκυψελίδα του πολύμορφου 1T. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 54 (γ), η κυψελίδα του 1T' αποτελείται από δύο κυψελίδες 1T η μια εκ των οποίων όμως είναι παραμορφωμένη λόγω των δυο δεσμών που σχηματίζονται απευθείας μεταξύ των ατόμων του μετάλλου.



Εικόνα 52: Οι τρεις δομές των διχαλκογενιδίων μετάπτωσης (α) πλέγμα 2H (β) πλέγμα 1T (γ) πλέγμα 1T' [42].

Στην εικόνα 54 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τα παραπάνω διχαλκογενίδια. Παρατηρούμε ότι τα πολύμορφα 1H και στις τέσσερις δομές εμφανίζουν ενεργειακό κενό μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους, συνεπώς είναι ημιαγωγοί. Επειδή η τιμή της μέγιστης ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας και της ελάχιστης ενέργειας της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια θέση, και συγκεκριμένα στις κορυφές K της εξαγωνικής πρώτης ζώνης Brillouin, είναι ημιαγωγοί με άμεσο ενεργειακό χάσμα. Ημιαγωγοί με άμεσο ενεργειακό χάσμα είναι επίσης οι δομές 1T' των MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , ενώ όλες οι υπόλοιπες περιπτώσεις έχουν μεταλλικό χαρακτήρα.



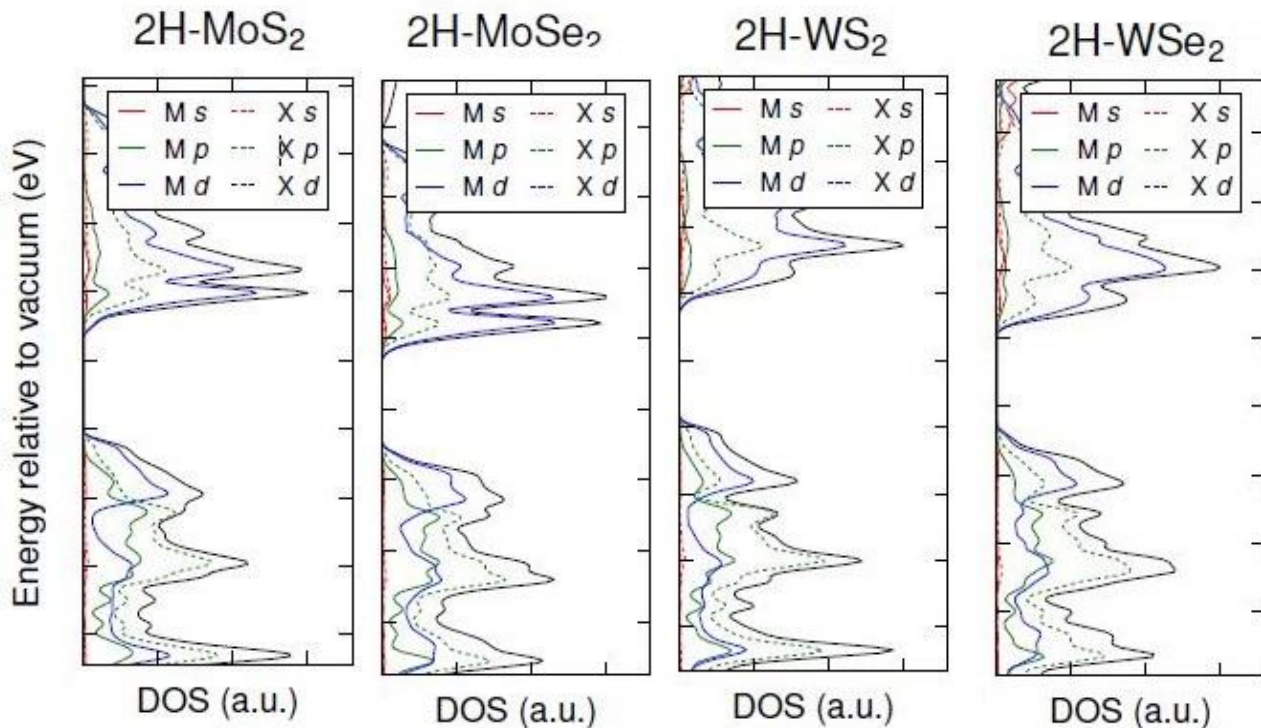
Εικόνα 53: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις δομές MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 . Με κόκκινη γραμμή συμβολίζεται το επίπεδο Fermi και τα σημεία Γ , M, K είναι κορυφές στη μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin [42].

Τα διανύσματα πλέγματος των κυψελίδων των TDMCs καθώς και το ενεργειακό χάσμα για τις μη μεταλλικές δομές παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

| MX ₂ | 1H | | 1T | | 1T' | | |
|-------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| | <i>a</i> (Å) | <i>E_g</i> (eV) | <i>a</i> (Å) | <i>E_g</i> (eV) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>E_g</i> (eV) |
| MoS ₂ | 3.18 | 1.68 | 3.18 | Metallic | 3.16 | 6.55 | 0.09 |
| MoSe ₂ | 3.32 | 1.43 | 3.29 | | 3.29 | 6.80 | 0.08 |
| WS ₂ | 3.18 | 1.82 | 3.23 | | 3.19 | 6.54 | Metallic |
| WSe ₂ | 3.31 | 1.53 | 3.31 | | 3.30 | 6.79 | 0.11 |

Πίνακας 1: Διανύσματα πλέγματος *a*, *b* (όπως φαίνονται στην εικόνα 53) και ενεργειακό χάσμα για τα πολύμορφα όλων των δομών [42].

Τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζουν την προβολή της πυκνότητας καταστάσεων στα τροχιακά των αντίστοιχων μετάλλων και χαλκογενιδίων για το πολύμορφο 2H. [43]. Εδώ να διευκρινίσουμε ότι συχνά χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία η ονομασία 2H αντί της 1H για το αντίστοιχο πολύμορφο, ενώ κανονικά το 2H αναφέρεται στην τρισδιάστατη δομή του διχαλκογενιδίου. Όπως και στα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών και εδώ φαίνεται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του 1H.



Εικόνα 54: Διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων των πολυμόρφων 2H για τις MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τη συνεισφορά των καταστάσεων του χαλκογενιδίου ενώ οι συνεχείς αυτές του μετάλλου. Επίσης με τα χρώματα κόκκινο, πράσινο και μπλε συμβολίζονται αντίστοιχα οι προβολές πάνω στις καταστάσεις s, p, d αντίστοιχα [43].

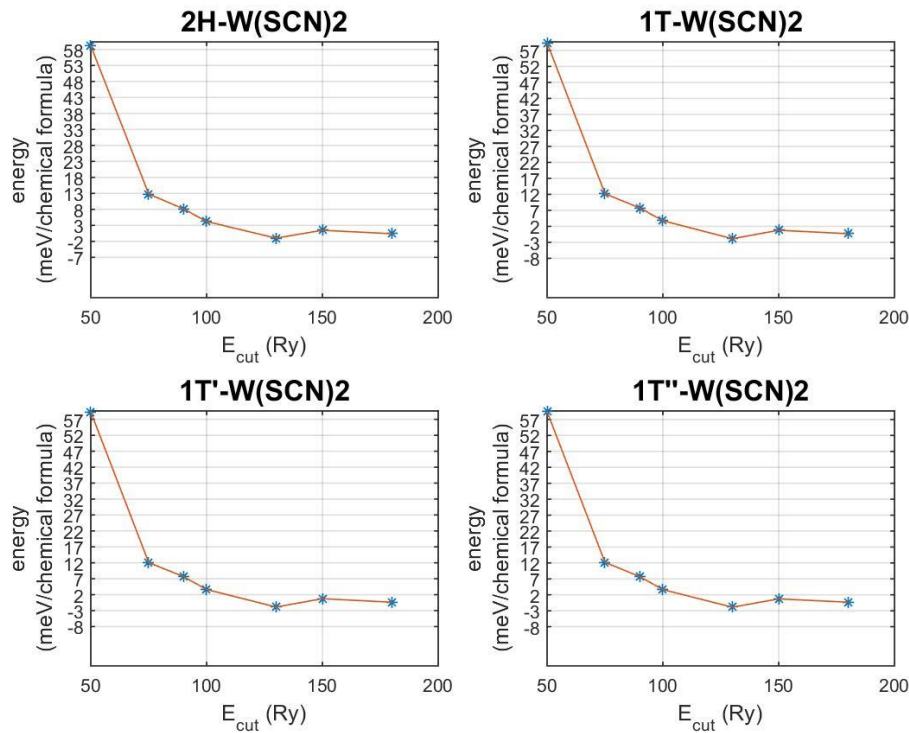
4.2 Δισδιάστατα Δικυανίδια Μετάλλων Μετάπτωσης

Με αφορμή τις αξιόλογες ιδιότητες των διχαλκογενιδίων ερευνάται και η παραλλαγή τους με αντικατάσταση της ομάδας των χαλκογενιδίων από τις ομάδες των θειοκυανιδίου και σελήνιο-κυανιδίου. Συγκεκριμένα στη συνέχεια θα μελετηθούν οι δομές $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SeCN})_2$ και $\text{W}(\text{SCN})_2$.

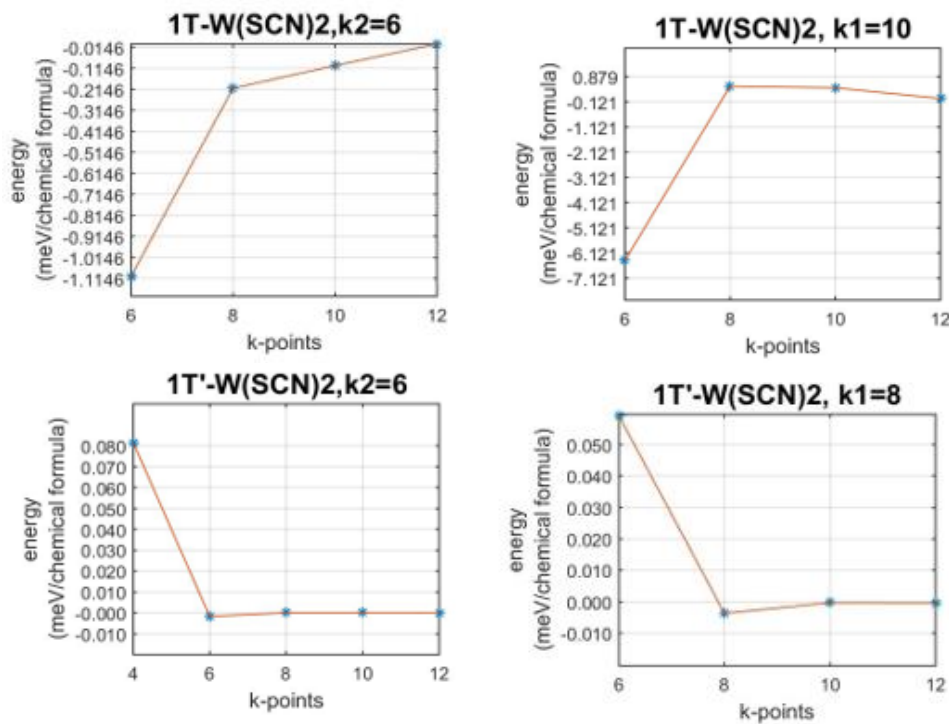
Το θείο είναι ένα στοιχείο το οποίο παρουσιάζει έντονη χημική δραστηριότητα και συνεπώς συμμετέχει σε πολλούς χημικούς σχηματισμούς. Ειδικότερα, η ομάδα των θειο-κυανιδίων, όπου τα άτομα του θείου, του άνθρακα και του αζώτου διατάσσονται σε σειρά, συναντάται σε πάρα πολλά οργανικά μόρια αλλά και σε ανόργανους κρυστάλλους όπως τα θειο-κυανίδια του χαλκού (CuSCN) και του καλίου (KSCN) [44]. Επιπλέον, επειδή οι χημικές ιδιότητες του σεληνίου είναι παρόμοιες με αυτές του θείου, είναι αναμενόμενο οι περισσότερες ενώσεις που περιέχουν SCN να εμφανίζονται επίσης και με τη μορφή σελήνιο-κυανιδίου SeCN . Τα παραπάνω δικαιολογούν το ενδιαφέρον για τη μελέτη εκτός από των διχαλκογενιδίων και των δικυανιδίων.

Μελέτη των δομών CuSCN και KSCN έχει υποδείξει τη σταθερότητά τους [45]. Επίσης, πρόσφατη μελέτη [46] έχει διερευνήσει με υπολογισμούς DFT τη δομή $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, εντοπίζοντας τέσσερα πολύμορφα εκ' των οποίων η δομή 1T είναι μεταλλική, όπως και η αντίστοιχη των διχαλκογενιδίων, και η δομή 1T' είναι η σταθερότερη. Επεκτείνοντας την μελέτη πάνω στα δικυανίδια, θα παρουσιαστούν στη συνέχεια οι υπολογισμοί για τα δισδιάστατα πολύμορφα των $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SeCN})_2$ και $\text{W}(\text{SCN})_2$.

Το πρώτο βήμα για την μελέτη των δομών είναι η εύρεση της κατάστασης ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα και των κυματοσυναρτήσεων στην κατάσταση αυτή. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των ιόντων μοντελοποιήθηκε με τη μέθοδο PAW, ενώ τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχέτισης με το συναρτησιοειδές GGA-Perdew-Wang, όπως αυτά περιγράφηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια. Η επιλογή των σημείων k-points στον αντίστροφο χώρο έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο Monkhorst-Pack ενώ το όριο σύγκλισης τέθηκε στα 10^{-7} Ry και 10^{-6} Ry για την σύγκλιση της αυτοσυνεπούς λύσης και της ολικής ενέργειας αντίστοιχα. Στη συνέχεια οι υπολογισμοί έγιναν για διάφορα πλέγματα σημείων (k-points) στον αντίστροφο χώρο και για διάφορες ενέργειες αποκοπής ώστε να επιβεβαιωθεί η σύγκλιση των χαρακτηριστικών της δομής, όπως η ολική ενέργεια. Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα απόλυτης σύγκλισης για την περίπτωση της δομής 1H του $\text{W}(\text{SCN})_2$ όπου παρατηρούμε ότι από 100Ry και μετά μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η δομή έχει συγκλίνει (Εικόνα 56). Επίσης το πλέγμα των k-points ελέγχεται ξεχωριστά σε κάθε κατεύθυνση δεδομένου ότι οι διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων διαφέρουν σε κάθε κατεύθυνση (Εικόνα 57). Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διάσταση στον πραγματικό χώρο τόσο λιγότερα k-points απαιτούνται στον αντίστροφο.

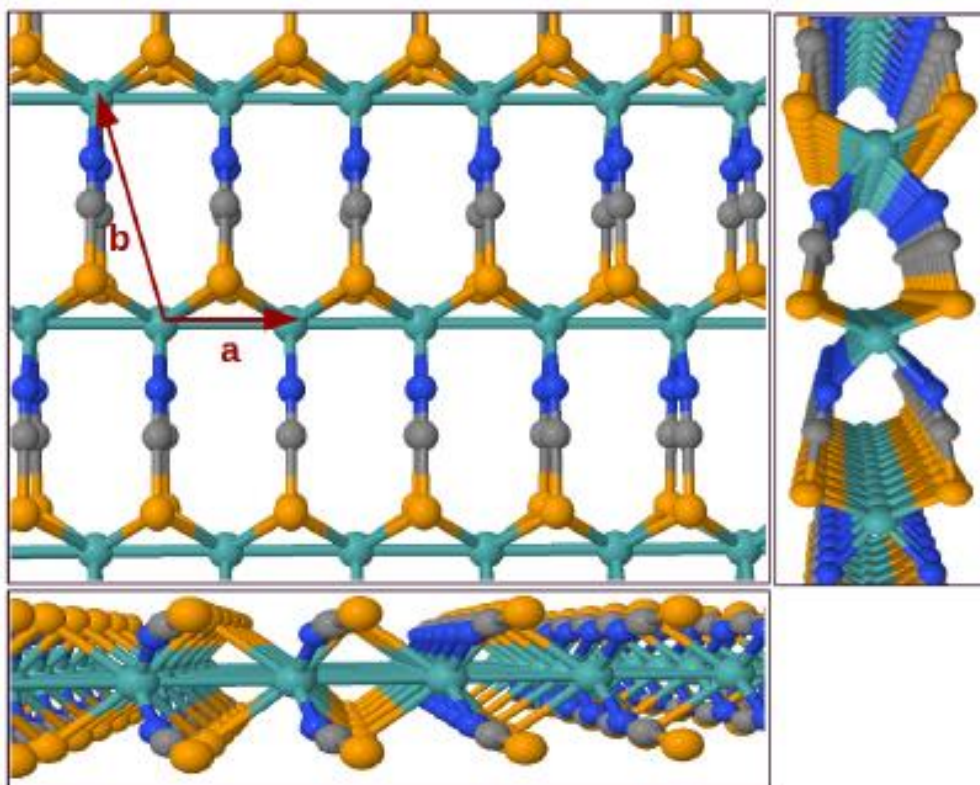


Εικόνα 55: Διαγράμματα σύγκλισης ως προς την ενέργεια αποκοπής E_{cut} για τη δομή $W(SCN)_2$.



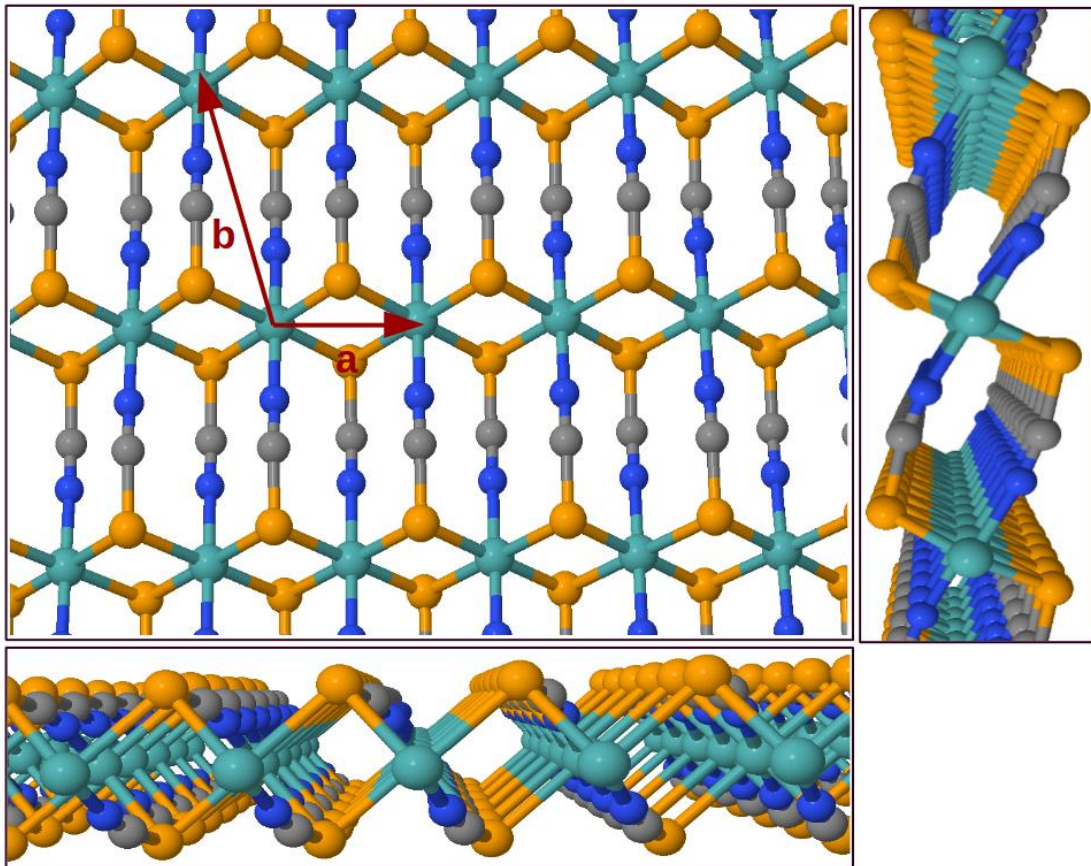
Εικόνα 56: Διαγράμματα σύγκλισης των δομών $1T - W(SCN)_2$ και $1T' - W(SCN)_2$ ως προς το πλέγμα των k-points ξεχωριστά σε κάθε κατεύθυνση.

Τα πολύμορφα που προκύπτουν από την εξισορρόπηση των δομών βρίσκονται σε αντιστοιχία με τα πολύμορφα των διχαλκογενιδίων, μόνο που παρουσιάζουν λίγο διαφορετικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες. Στη συνέχεια θα φέρουμε σαν παράδειγμα τη δομή του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, αλλά και οι υπόλοιπες δομές προκύπτει ότι διατάσσονται κατά αντίστοιχο τρόπο. Στην Εικόνα 57 παρατηρούμε τη δομή του πολύμορφου 1H όπου το φύλλο του μολυβδαινίου εγκλωβίζεται από τις σεληνοκυανομάδες. Όπως περιγράφηκε και στα διχαλκογενίδια, οι ομάδες στις δυο πλευρές του μετάλλου βρίσκονται αντικριστά και σχηματίζουν δεσμούς με δυο άτομα μολυβδαινίου στα δύο άκρα τους, δηλαδή με το σελήνιο και άζωτο.



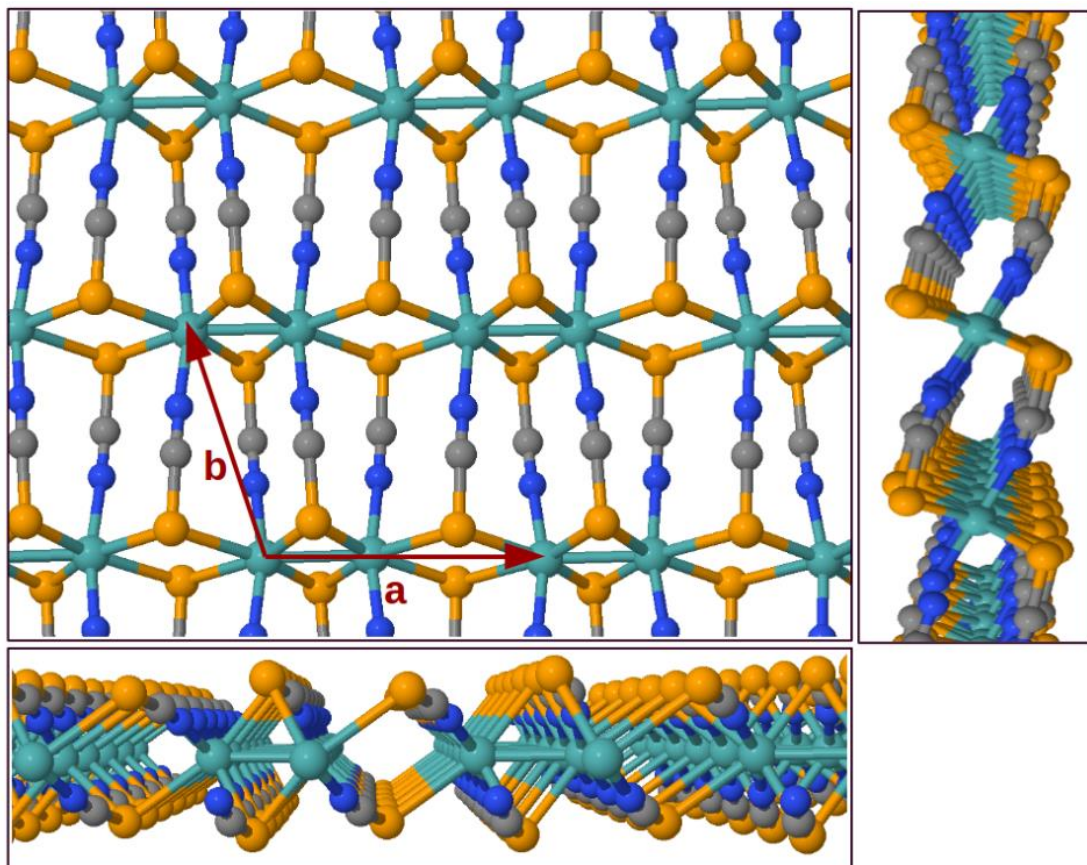
Εικόνα 57: Κάτοψη (πάνω αριστερά) και πλάγιες όψεις (δεξιά και κάτω) του πολυμόρφου 1H του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$. Τα διανύσματα a , b είναι τα διανύσματα πλέγματος της κυψελίδας (Mo: ανοιχτό μπλε, Se: πορτοκαλί, C: γκρί, N: σκούρο μπλε).

Με παρόμοιο τρόπο όπως φαίνεται και στην Εικόνα 58 διατάσσονται και τα άτομα στο πολύμορφο 1T', με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση οι σεληνοκυανομάδες δεν είναι αντικριστά, αλλά είναι ελαφρώς μετατοπισμένες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα διανύσματα πλέγματος να είναι μεγαλύτερα από του 1H.



Εικόνα 58: Κάτοψη (πάνω αριστερά) και πλάγιες όψεις (δεξιά και κάτω) του πολυμόρφου 1T του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$. Τα διανύσματα a , b είναι τα διανύσματα πλέγματος της κυψελίδας (Mo: μπλε, Se: πορτοκαλί, C: γκρί, N: άζωτο).

Όπως και στα περισσότερα διχαλκογενίδια, η δομή 1T είναι μετασταθής και μπορεί να ισορροπήσει αυθόρμητα στο πολύμορφο 1T', το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 59 για το $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$. Σε αυτή την περίπτωση σε κάθε κυψελίδα περιλαμβάνονται δύο άτομα μολυβδαινίου αντί για ένα και υπάρχει ένας δεσμός μεταξύ δυο εξ αυτών. Τελικά στην αλυσίδα των ατόμων του μετάλλου εμφανίζεται εναλλάξ ένας μεταλλικός δεσμός και για αυτό η δομή καλείται διμερής.

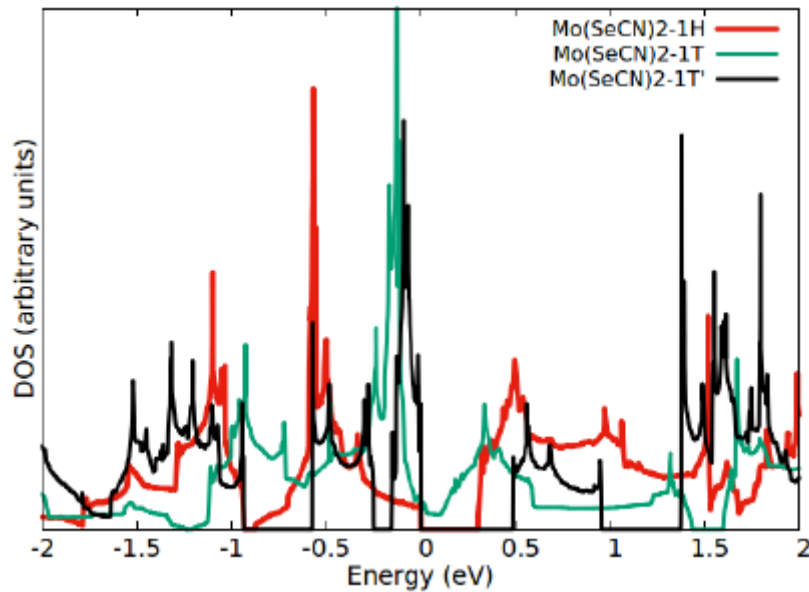


Εικόνα 59: Κάτοψη (πάνω αριστερά) και πλάγιες όψεις (δεξιά και κάτω) του πολυμόρφου 1T' του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$. Τα διανύσματα a, b είναι τα διανύσματα πλέγματος της κυψελίδας (Mo: μπλε, Se: πορτοκαλί, C: γκρί, N: άζωτο).

Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ένα πολύμορφο που συσχετίζεται με το 1T', το πολύμορφο 1T'', το οποίο δημιουργεί μια μορφή zig-zag μεταξύ των ατόμων του μολυβδαινίου. Η δομή αυτή έχει τη μεγαλύτερη μοναδιαία κυψελίδα και έχει ενέργεια σχηματισμού πολύ κοντά σε αυτή του 1T'.

Δομή $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$

Στην Εικόνα 3 φαίνεται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τα τρία πολύμορφα του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$. Είναι φανερό από τη μορφή των διαγραμμάτων, ότι τα $1\text{H} - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$ και $1\text{T}' - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$ είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα 0.30 eV και 0.49 eV αντίστοιχα. Αντίθετα το $1\text{T} - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$ είναι μεταλλικό και εμφανίζει μια πτώση στην πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi.



Εικόνα 60: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τα πολύμορφα 1H (κόκκινη γραμμή), 1T (πράσινη γραμμή) και $1\text{T}'$ (μαύρη γραμμή) του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$. Στη θέση μηδενικής ενέργειας έχουν μεταφερθεί οι ζώνη σθένους των πολυμόρφων $1\text{H} - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$ και $1\text{T}' - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$, καθώς και το επίπεδο Fermi για το μεταλλικό $1\text{T} - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$.

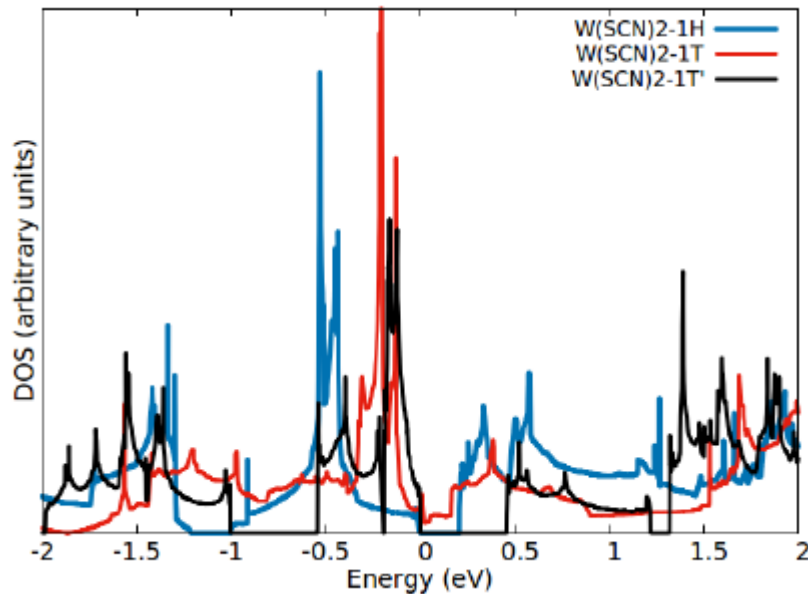
Αντίστοιχα, αλλά λεπτομερέστερα συμπεράσματα προκύπτουν και από τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών τα οποία φαίνονται στις Εικόνα 66-68. Στα διαγράμματα αυτά το επίπεδο Fermi έχει μετατοπιστεί στο μηδέν. Παρατηρούμε, ότι για οι δομές $1\text{T}'$ και 1H είναι ημιαγωγοί μικρού και έμμεσου ενεργειακού χάσματος, με το ελάχιστο ενεργειακό χάσμα εμφανίζεται κοντά στις θέσεις K και K' πάνω στις γραμμές υψηλής συμμετρίας για το 1T . Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του $1\text{T} - \text{Mo}(\text{SeCN})_2$ έχει την ιδιαιτερότητα να εμφανίζει κώνους Dirac κοντά στη ζώνη Fermi στις γραμμές συμμετρίας που ορίζονται από τα σημεία MK και $\text{K}'\Gamma$. Επίσης, ως προς την σταθερότητά τους τα πολύμορφα του $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$ κατατάσσονται με σειρά $1\text{T}'$, 1T και 1H και οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ τους φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί μαζί με τις διαστάσεις των διανυσμάτων του πλέγματος.

| Πολύμορφα | a (Å) | b (Å) | E (meV) |
|--------------------|---------|---------|-----------|
| $Mo(SeCN)_2 - 1T'$ | 6.94 | 5.89 | 0 |
| $Mo(SeCN)_2 - 1T$ | 3.41 | 5.86 | 350 |
| $Mo(SeCN)_2 - 1H$ | 3.32 | 5.87 | 1061 |

Πίνακας 2: Διανύσματα πλέγματος a , b (όπως φαίνονται στις Εικόνες 57-59) για όλα τα πολύμορφα του $Mo(SeCN)_2$. Στην τελευταία στήλη φαίνονται οι ενέργειες των πολυμόρφων ανά χημική φόρμουλα (η ενέργεια του πιο ευσταθούς πολυμόρφου έχει τεθεί ίση με το μηδέν).

Δομή $W(SCN)_2$

Όσον αφορά στη δομή $W(SCN)_2$, το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων δίνεται στην Εικόνα 63. Τα πολύμορφα 1H και 1T' είναι ημιαγωγοί με μικρό ενεργειακό χάσμα, 0.32 eV και 0.46 eV αντίστοιχα, ενώ το πολύμορφο 1T έχει μεταλλικό χαρακτήρα, εμφανίζει όμως ελαττωμένη πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Από το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών στις Εικόνες 66 και 68 προκύπτει ότι το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και στις δυο περιπτώσεις. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς ολικής ενέργειας, το πολύμορφο 1T' είναι και σε αυτή τη δομή το σταθερότερο με ενεργειακή διαφορά 286 meV από την δομή 1T', ενώ η ενέργεια σχηματισμού του 1H είναι αρκετά υψηλότερη με διαφορά 1031 meV από το 1T'. Στον Πίνακα 3 δίνονται οι ενέργειες των πολυμόρφων με βάση αναφοράς την ευσταθέστερη (1T') καθώς και τα διανύσματα πλέγματος για το $W(SCN)_2$.



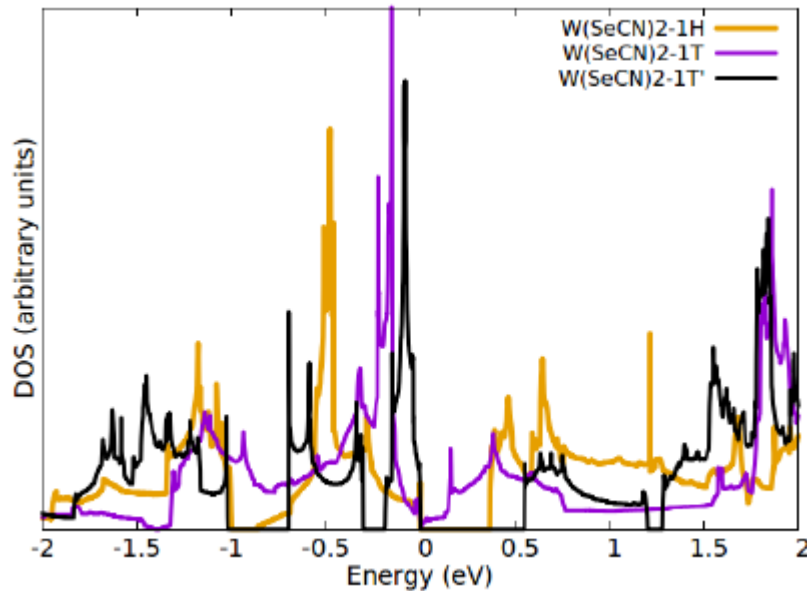
Εικόνα 61: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τα πολύμορφα 1H (κόκκινη γραμμή), 1T (πράσινη γραμμή) και 1T' (μαύρη γραμμή) του $W(SCN)_2$. Στη θέση μηδενικής ενέργειας έχουν μεταφερθεί οι ζώνη σθένους των πολυμόρφων 1H – $W(SCN)_2$ και 1T' – $W(SCN)_2$, καθώς και το επίπεδο Fermi για το μεταλλικό 1T – $W(SCN)_2$.

| Πολύμορφα | a (Å) | b (Å) | E (meV) |
|------------------|---------|---------|-----------|
| $W(SCN)_2 - 1T'$ | 6.65 | 5.68 | 0 |
| $W(SCN)_2 - 1T$ | 3.23 | 5.68 | 286 |
| $W(SCN)_2 - 1H$ | 3.17 | 5.67 | 1031 |

Πίνακας 3: Διανύσματα πλέγματος a , b για όλα τα πολύμορφα του $W(SCN)_2$. Στην τελευταία στήλη φαίνονται οι ενέργειες των πολυμόρφων ανά χημική φόρμουλα (η ενέργεια του πιο ευσταθούς πολυμόρφου έχει τεθεί ίση με το μηδέν).

Δομή $W(SeCN)_2$

Τέλος, η μορφή $W(SeCN)_2$ ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με τις προηγούμενες δομές όπως φαίνεται από το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων της Εικόνας 64 αλλά και από τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών όλων των πολυμόρφων στις Εικόνες 66-68 . Τα $1T'$ και $1H$ είναι ημιαγωγοί έμμεσου ενεργειακού χάσματος στα 0.55 eV και 0.41 eV και η σταθερότερη δομή, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4, είναι η $1T'$. Στην προκειμένη περίπτωση, όμως, η ενεργειακή διαφορά του $1T'$ από της αμέσως επόμενη ευσταθέστερη δομή, την $1H$ (που είναι 409 meV), έχει σημαντικά μεγαλύτερη διαφορά από τους υπόλοιπους συνδυασμούς που εξετάστηκαν.

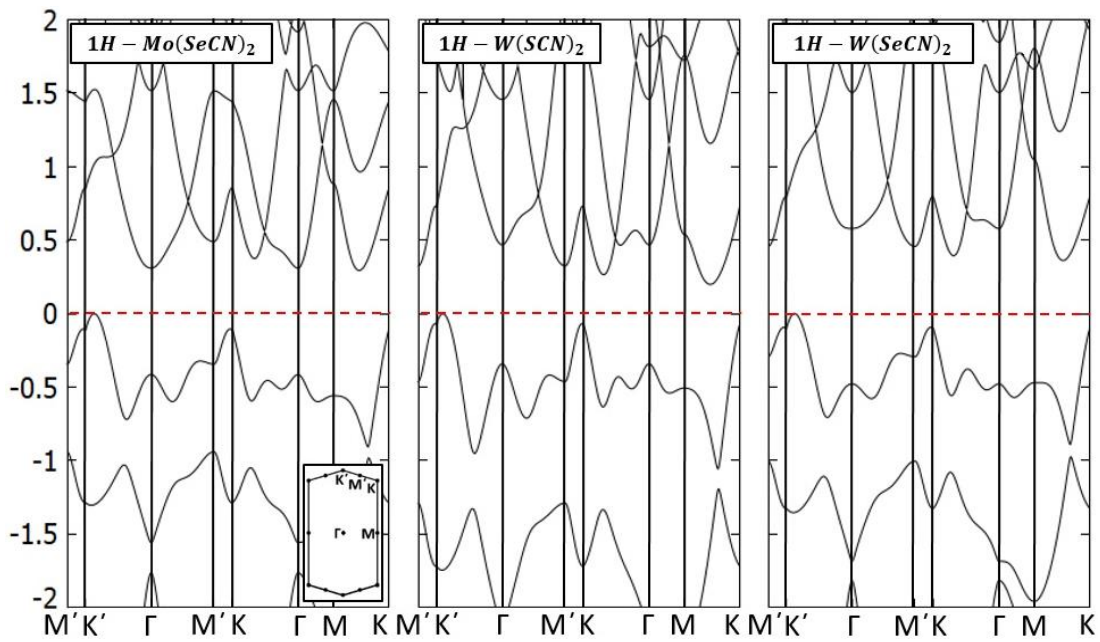


Εικόνα 62: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τα πολύμορφα $1H$ (κόκκινη γραμμή), $1T$ (πράσινη γραμμή) και $1T'$ (μαύρη γραμμή) του $W(SeCN)_2$. Στη θέση μηδενικής ενέργειας έχουν μεταφερθεί οι ζώνη σθένους των πολυμόρφων $1H - W(SeCN)_2$ και $1T' - W(SeCN)_2$, καθώς και το επίπεδο Fermi για το μεταλλικό $1T - W(SeCN)_2$.

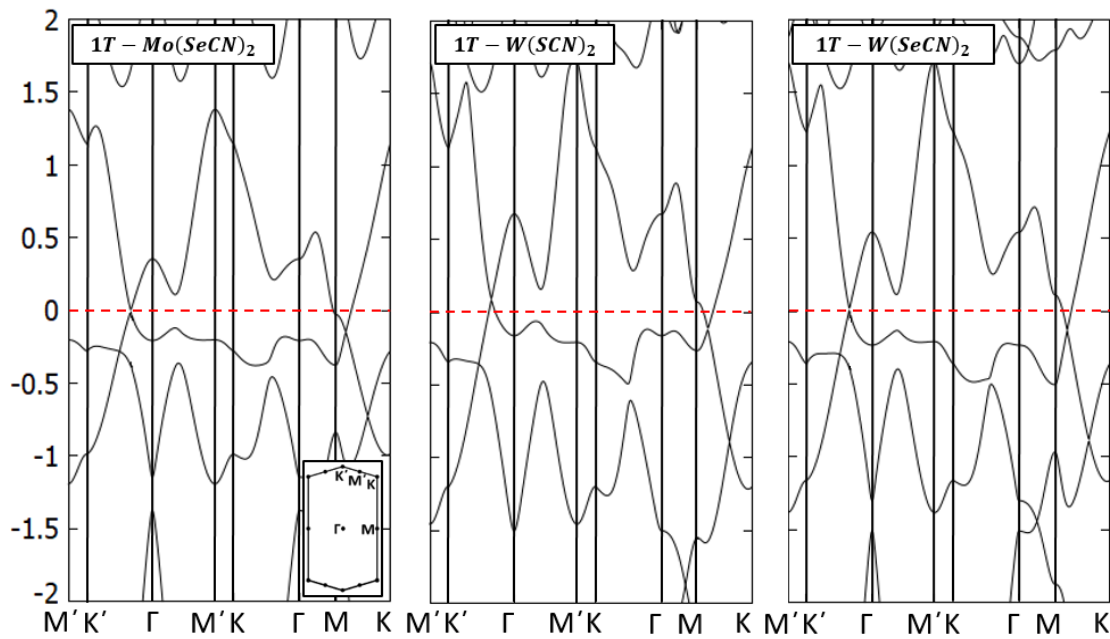
| Πολύμορφα | a (Å) | b (Å) | E (meV) |
|--------------------------|---------|---------|-----------|
| $W(\text{SeCN})_2 - 1T'$ | 6.92 | 5.89 | 0 |
| $W(\text{SeCN})_2 - 1T$ | 3.37 | 5.87 | 409 |
| $W(\text{SeCN})_2 - 1H$ | 3.29 | 5.88 | 1107 |

Πίνακας 4: Διανύσματα πλέγματος a , b για όλα τα πολύμορφα του $W(\text{SeCN})_2$. Στην τελευταία στήλη φαίνονται οι ενέργειες των πολυμόρφων ανά χημική φόρμουλα (η ενέργεια του πιο ευσταθούς πολύμορφου έχει τεθεί ίση με το μηδέν).

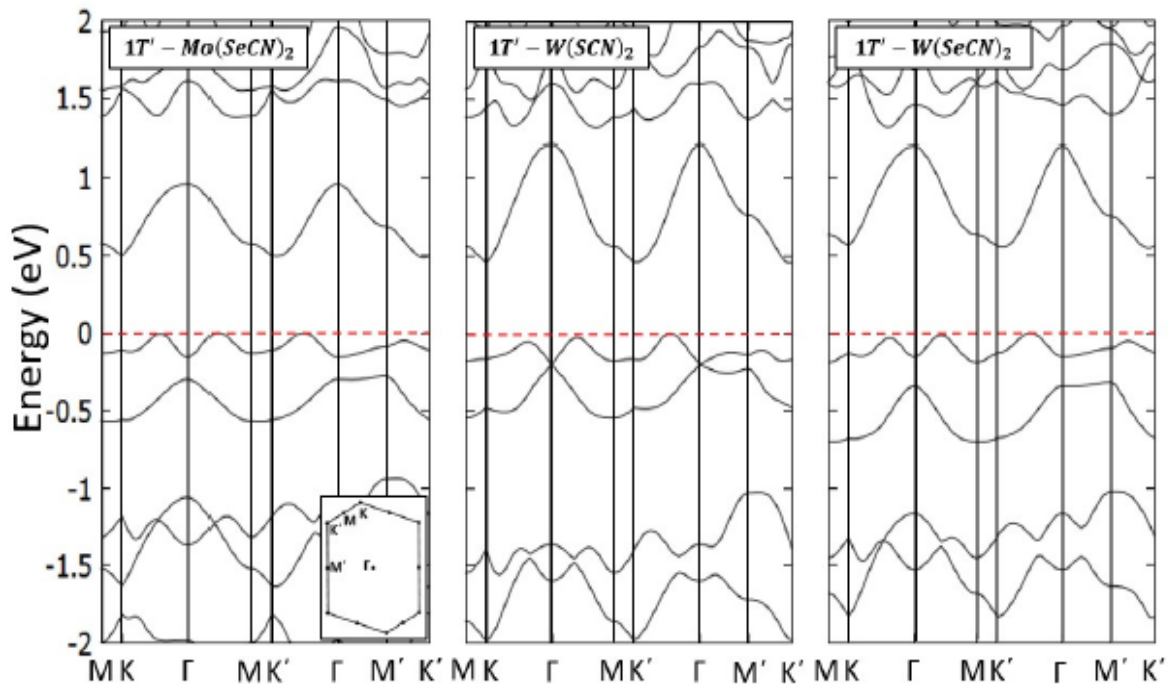
Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων (DOS) για όλα τα πολύμορφα των δομών που αναφέρθηκαν. Η υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη είναι σε όλες τις περιπτώσεις μετατοπισμένη στο μηδέν ενώ σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται και η πρώτη ζώνη Brillouin, πάνω στις ζώνες υψηλής συμμετρίας της οποίας υπολογίστηκαν τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών



Εικόνα 64: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις δομές 1H των πολυμόρφων $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $W(\text{SCN})_2$ και $W(\text{SeCN})_2$. Η υψηλότερη ζώνη σθένους έχει μετατοπιστεί στο σημείο μηδέν. Το ένθετο δείχνει την πρώτη ζώνη Brillouin και τα σημεία υψηλής συμμετρίας.



Εικόνα 65: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις δομές 1T των πολυμόρφων $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$ και $\text{W}(\text{SeCN})_2$. Η υψηλότερη ζώνη σθένους έχει μετατοπιστεί στο σημείο μηδέν. Το ένθετο δείχνει την πρώτη ζώνη Brillouin και τα σημεία υψηλής συμμετρίας.

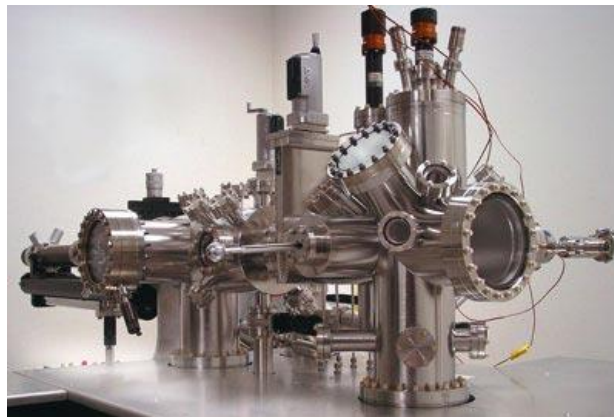


Εικόνα 66: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις δομές σταθερότερες δομές (1T') των πολυμόρφων $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$ και $\text{W}(\text{SeCN})_2$. Η υψηλότερη ζώνη σθένους έχει μετατοπιστεί στο σημείο μηδέν. Το ένθετο δείχνει την πρώτη ζώνη Brillouin και τα σημεία υψηλής συμμετρίας.

Κεφάλαιο 5

5. Scanning Tunneling Microscopy

Το Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM-Scanning Tunneling Microscope) είναι ένα εργαλείο το οποίο έχει παίξει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2 αποτελεί ένα από τα μέσα χαρακτηρισμού των νανοϋλικών. Εφευρέθηκε από τους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer [47] στο IBM Research Laboratory της Ζυρίχης το 1981 (βραβείο Νόμπελ Φυσικής 1986) και λόγω της μεγάλης διακριτικής του ικανότητας επέτρεψε τις πρώτες απεικονίσεις νανοδομών σε ατομική κλίμακα. Η ανάπτυξη του μικροσκοπίου προχώρησε πέρα από την απλή απεικόνιση και κατέστησε εφικτή την χειραγώγηση των ατόμων αλλά και τη διερεύνηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών.

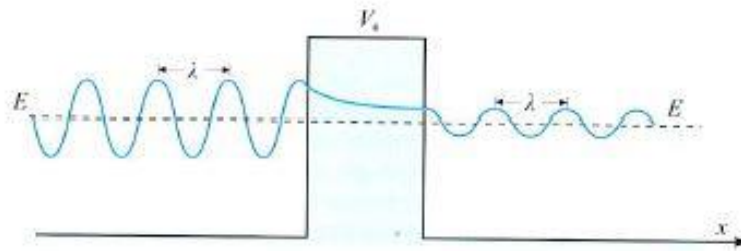


Εικόνα 67: Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM). Πηγη: UTA NanoFab

5.1 Αρχή Λειτουργίας STM

Το STM βασίζεται στο κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην κυματική φύση των ηλεκτρονίων τα οποία μπορούν με κάποια πιθανότητα να διέλθουν από κάποιο εμπόδιο-δυναμικό, το οποίο στην περίπτωση του STM

είναι το κενό μεταξύ της ακίδας του μικροσκοπίου και της επιφάνειας του δείγματος. Η εφαρμογή του STM, συνοπτικά, περιλαμβάνει μια αιχμηρή αγώγιμη ακίδα η οποία πλησιάζει το δείγμα σε απόσταση ικανή ώστε να εκφράζεται το φαινόμενο σήραγγας το οποίο σκιαγραφείται στην εικόνα που ακολουθεί.



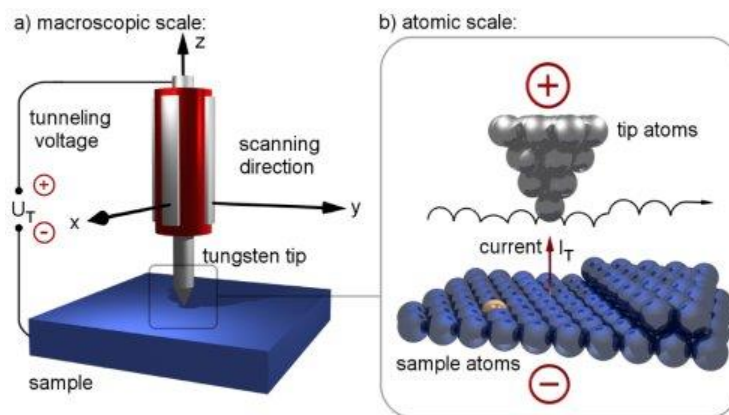
Εικόνα 68: Γενική μορφή σωματιδίου που διασχίζει μια κλασικά απαγορευμένη περιοχή. Στην περιοχή του φράγματος η κυματοσυνάρτηση υφίσταται μια εκθετική μείωση του πλάτους της που αφήνει όμως μια μικρή πιθανότητα στο σωματίδιο να φτάσει ως την άλλη πλευρά και να συνεχίσει την κίνησή του ως ένα κύμα με αισθητά μειωμένο πλάτος [48].

Η επαλληλία της κυματοσυνάρτησης του δείγματος και της κυματοσυνάρτησης της ακίδας επιτρέπουν στο ηλεκτρόνιο να διέλθει από το κενό. Για να έχουμε ροή ηλεκτρονίων είτε από το δείγμα στην ακίδα είτε, αντίστροφα, από την ακίδα στο δείγμα πρέπει να εφαρμοστεί ένα δυναμικό το οποίο μεταβάλλει το επίπεδο Fermi του δείγματος. Εάν το δυναμικό (V_{bias}) είναι θετικό το επίπεδο Fermi αυξάνεται κατά την ποσότητα V_{bias} με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων του δείγματος να μπορούν να καταλάβουν τις μη κατειλημμένες θέσεις του ατόμου της ακίδας. Εάν το δυναμικό είναι αρνητικό το επίπεδο Fermi μειώνεται κατά την ποσότητα V_{bias} επιτρέποντας τη ροή των ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές στιβάδες της ακίδας στις μη κατειλημμένες θέσεις του δείγματος.

5.2 Περιγραφή του STM

Τα βασικά στοιχεία του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας είναι η μεταλλική ακίδα, ο πιεζοηλεκτρικός σαρωτής, ο ενισχυτής ρεύματος, ο ρυθμιστής πόλωσης τάσης και ο βρόχος ανάδρασης του ρεύματος. Η ακίδα είναι προσαρμοσμένη σε πιεζοηλεκτρικό σύστημα οδήγησης το οποίο αποτελείται από τρεις, κάθετους μεταξύ τους, πιεζοηλεκτρικούς μεταλλάκτες, έναν για κάθε κάθε κατεύθυνση κίνησης. Με την εφαρμογή τάσης οι μεταλλάκτες συστέλλονται ή διαστέλλονται μετακινώντας αντίστοιχα την ακίδα. Επειδή η ακίδα δεν ακουμπάει την επιφάνεια του υλικού το ρεύμα που δημιουργείται με εφαρμογή δυναμικού μεταξύ της ακίδας και του δείγματος είναι, σύμφωνα με το φαινόμενο σήραγγας (tunnelling effect), πολύ μικρό. Η ένταση του ρεύματος είναι

ευαίσθητη στην αλλαγή του δυναμικού και στην απόσταση ακίδας δείγματος και η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την αποτύπωση της επιφανειακής τοπογραφίας του υλικού με δυο διαφορετικές τεχνικές. Η «εικόνα ρεύματος» λαμβάνεται μετρώντας την μεταβολή του ρεύματος ως συνάρτηση της θέσης της ακίδας κρατώντας σταθερή την απόσταση της από το δείγμα. Πιο συνηθισμένη όμως είναι η «εικόνα σταθερού ρεύματος» η οποία σχηματίζεται μεταβάλλοντας την απόσταση ακίδας δείγματος μέσω του βρόχου ανάδρασης, ώστε να παραμένει σταθερή η τιμή του ρεύματος σήραγγας. Σε αυτή την περίπτωση για την δημιουργία της εικόνας καταγράφεται η τάση που εφαρμόζεται στον πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο που κινεί την ακίδα στην επιθυμητή θέση σταθερού ρεύματος. Τέλος, το STM χρησιμοποιείται για φασματοσκοπία ρεύματος-τάσης σήραγγας. Στην πιο απλή περίπτωση το φάσμα ρεύματος σήραγγας λαμβάνεται τοποθετώντας την ακίδα του STM πάνω σε μια συγκεκριμένη θέση στο δείγμα. Με σταθερό το ύψος της ακίδας, το ρεύμα μετριέται σαν συνάρτηση της ενέργειας του e^- μεταβάλλοντας το δυναμικό μεταξύ της ακίδας και του δείγματος. Το φάσμα που λαμβάνεται είναι γνωστό ως καμπύλη I-V.



Εικόνα 69: (α) σχηματική αναπαράσταση του STM και των βαθμών ελευθερίας της ακίδας (β) σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας του δείγματος, της ακίδας και της κίνησης της για την δημιουργία εικόνας σταθερής απόστασης.

5.3 Υπολογιστική Προσέγγιση STM

Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις της υπολογιστικής προσομοίωσης της απεικόνισης που λαμβάνουμε μέσω του STM, μεταξύ άλλων και οι προσεγγίσεις διαταραχών Bardeen [49] και Tersoff – Hamann [50]. Ο υπολογιστικός κώδικας του Quantum Espresso εφαρμόζει την δεύτερη προσέγγιση των Tersoff και Hamann, σύμφωνα με τους οποίους η άγνωστη ηλεκτρονική δομή της ακίδας περιγράφεται από ένα απλό μοντέλο. Εφόσον το ρεύμα της σήραγγας εξαρτάται από την επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων της ακίδας και του δείγματος, το οποίο ελαττώνεται εκθετικά στο κενό, μόνο τα τροχιακά του ακραίου ατόμου έχουν σημασία για το φαινόμενο της σήραγγας. Στην προσέγγιση αυτή οι Tersoff και Hamann θεώρησαν ότι τα τροχιακά του ατόμου

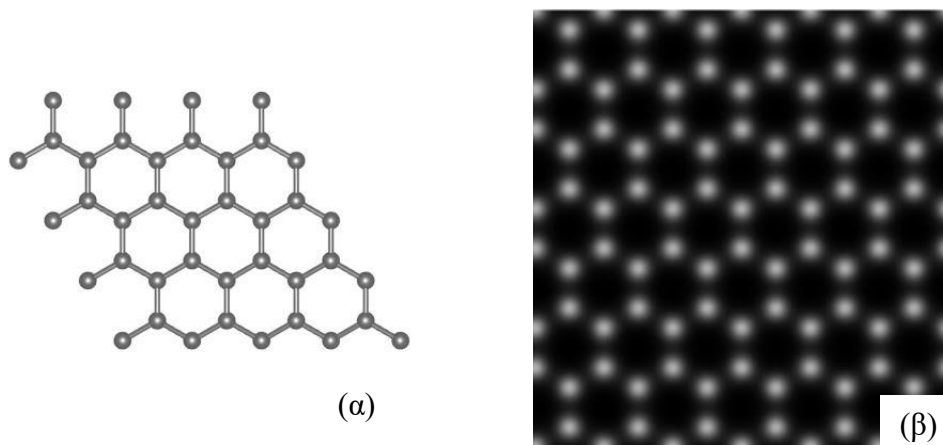
αυτού είναι τύπου s . Από την θεώρηση αυτή προκύπτει ότι το ρεύμα σήραγγας μεταξύ άλλων είναι ανάλογο της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων του δείγματος. Η μέτρηση του ρεύματος με STM μπορεί να οδηγήσει στην πειραματική κατασκευή του διαγράμματος τοπικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων.

5.4 Προσομοίωση απεικονίσεων STM με το Quantum Espresso

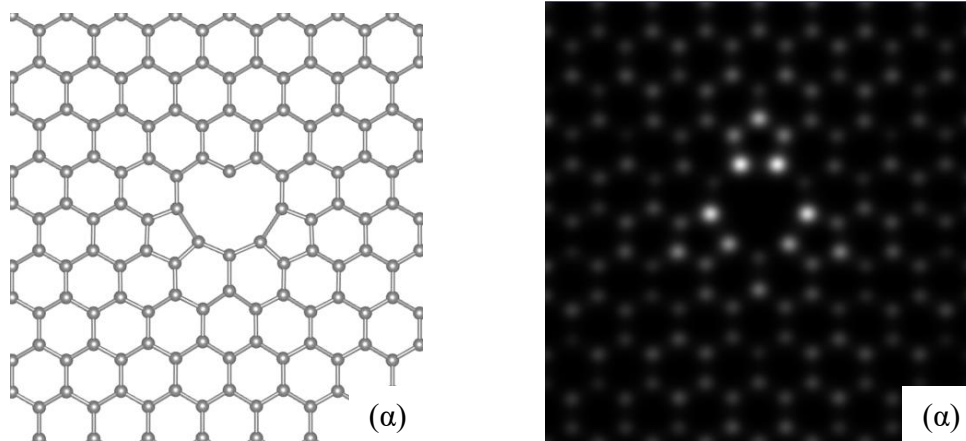
Οι υπολογιστικές απεικονίσεις STM είναι χρήσιμες γιατί περιγράφουν την αναμενόμενη εικόνα ενός υλικού από το STM. Επειδή το STM δεν δίνει τοπογραφική πληροφορία μερικές φορές η εικόνα του μπορεί να διαφέρει από το πλέγμα του υλικού που μελετάται. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που δίνει ο κώδικας του Quantum Espresso για τα κάποια από τα Δικτυακίδια και για κάποιες ατέλειες του γραφενίου.

5.4.1 Προσομοιώσεις Γραφενίου

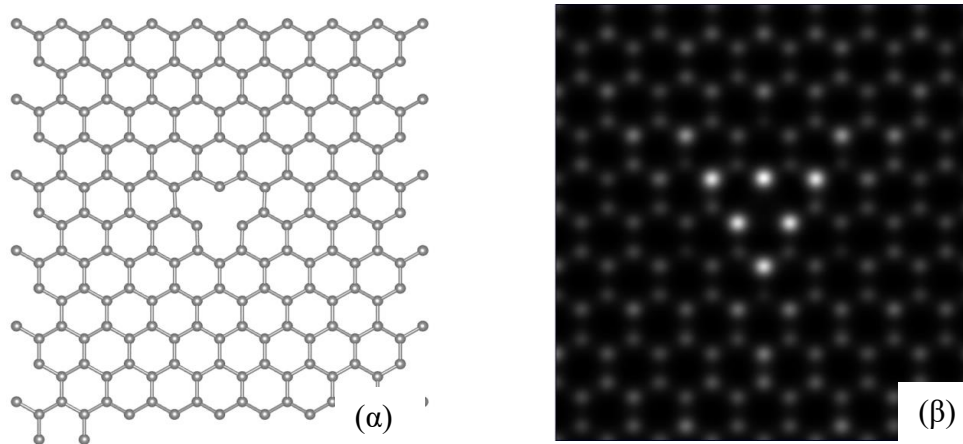
Η απεικόνιση STM μπορεί να αποδειχτεί χρήσιμη για τον εντοπισμό ατελειών στη δομή του γραφενίου. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι απεικονίσεις STM όπως προκύπτουν για τάση $V_{bias} = 1eV$. Παρατηρούμε ότι η τοπική πυκνότητα καταστάσεων γύρω από τις ατέλειες αυξάνεται



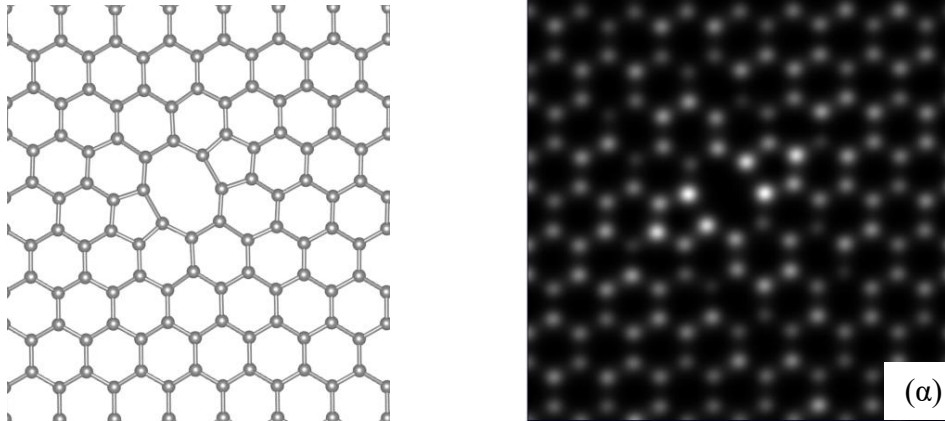
Εικόνα 70: (α) Φύλλο γραφενίου χωρίς ατέλειες και (β) αντίστοιχη εικόνα STM προσομοίωσης ($V_{bias} = +1eV$).



Εικόνα 71: (α) Φύλλο γραφενίου με σημειακή ατέλεια τύπου 5-9 και (β) αντίστοιχη εικόνα STM προσομοίωσης ($V_{bias} = +1eV$)



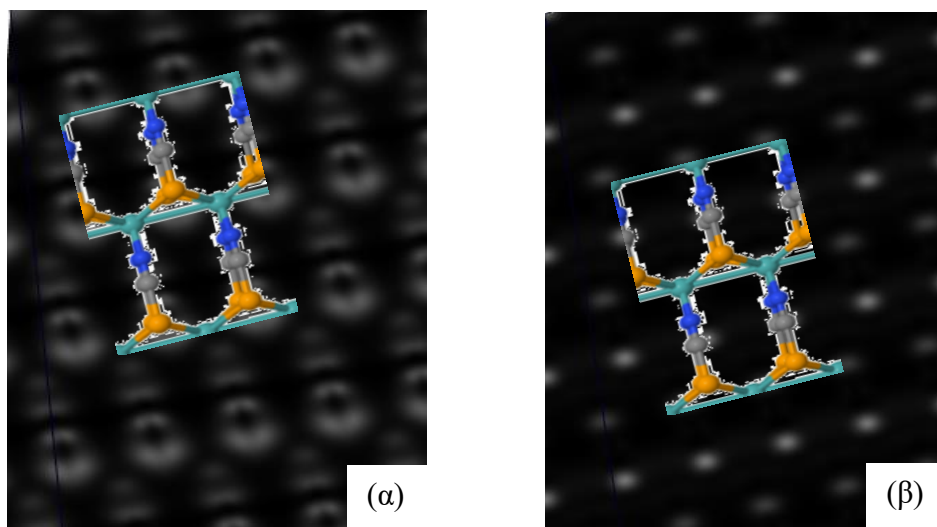
Εικόνα 72: (α) Φύλλο γραφενίου με σημειακή ατέλεια κενού και (β) αντίστοιχη εικόνα STM προσομοίωσης ($V_{bias} = +1eV$)



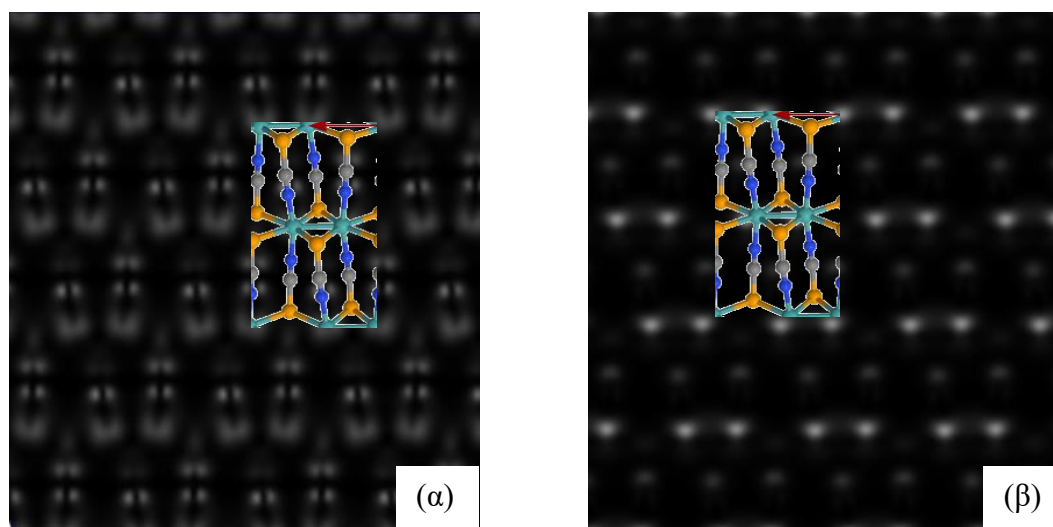
Εικόνα 73: (α) Φύλλο γραφενίου με σημειακή ατέλεια τύπου 5-7 (β) αντίστοιχη εικόνα STM προσομοίωσης ($V_{bias} = +1eV$)

5.4.2 Προσομοιώσεις Δικυανιδίων

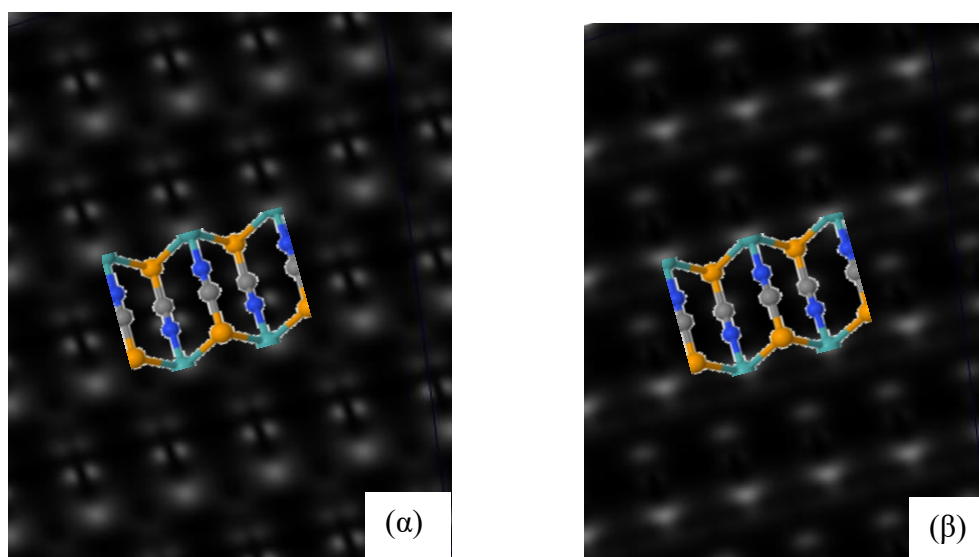
Δεδομένου ότι οι διαφορές μεταξύ των Δικυανιδίων είναι αρκετά μικρές εδώ θα παρουσιαστούν οι απεικονίσεις STM για τη δομή $W(SCN)_2$ οι οποίες είναι και αντιπροσωπευτικές για τις υπόλοιπες δομές. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει για $V_{bias} = \pm 1eV$ οπότε για τις θετικές τιμές αυτό που «βλέπουμε» είναι η πυκνότητα καταστάσεων για $1eV$ κάτω από την ενέργεια Fermi (κατειλημμένες θέσεις) ενώ για τις αρνητικές τιμές $-1eV$ «βλέπουμε» την πυκνότητα καταστάσεων πάνω από την ενέργεια Fermi (κενές θέσεις για το δείγμα). Όλες οι απεικονίσεις έχουν γίνει σε σταθερή απόσταση από το επίπεδο των πλεγμάτων. Προφανώς όσο αυτή η απόσταση αλλάζει, αλλάζει και ο συσχετισμός ρεύματος-πυκνότητας καταστάσεων.



Εικόνα 74: STM απεικονήσεις $1H - W(SCN)_2$ (α) σε κατειλημμένη ζώνη ($V_{bias} = +1eV$) και (β) σε κενή ζώνη ($V_{bias} = -1eV$).



Εικόνα 75: STM απεικονήσεις $1T' - W(SCN)_2$ (α) σε κατειλημμένη ζώνη ($V_{bias} = +1eV$) και (β) σε κενή ζώνη ($V_{bias} = -1eV$)



Εικόνα 76: STM απεικονίσεις $1T - W(SCN)_2$ (α) σε κατειλημμένη ζώνη ($V_{bias} = +1eV$) και (β) σε κενή ζώνη ($V_{bias} = -1eV$).

Σε όλες τις παραπάνω απεικονίσεις STM όσο πιο έντονο είναι το άσπρο χεώμα τόσο πιο μεγάλη είναι και η πυκνότητα καταστάσεων σε αυτή τη θέση. Αυτό εξαρτάται από το είδος των ατόμων, τους δεσμούς τους με τα υπόλοιπα άτομα και από την απόσταση του από την ακίδα, εφόσον όλα τα άτομα δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Έτσι, σε αντίθεση με το επίπεδο φύλλο γραφενίου χωρίς ατέλειες τα δικυανίδια εμφανίζουν αισθητή διακύμανση στις ενεργειακές ζώνες που απεικονίζονται στα παραπάνω σχήματα.

Κεφάλαιο 6

6. Ανακεφαλαίωση

Η υπολογιστική μελέτη των δισδιάστατων υλικών αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού τους. Η μέθοδος DFT μας επιτρέπει να μελετήσουμε με ακρίβεια ήδη υπάρχουσες δομές, όπως τα αλλότροπα του άνθρακα, και να προσδιορίσουμε τις ιδιότητές τους. Αυτές μπορεί να αφορούν τις ηλεκτρικές, μαγνητικές και μηχανικές τους ιδιότητες.

Από την άλλη η θεωρία DFT επιτρέπει την πρόβλεψη νέων δομών που δεν έχουν αποδειχθεί πειραματικά. Στην προύσα εργασία τα διχαλκογενίδια μετάπτωσης (TDMC) έδωσαν την αφορμή για την πρωτότυπη μελέτη των δικυανιδίων μετάλλων μετάπτωσης. Η σταθερότητα των διχαλκογενιδίων επιτυγχάνεται με την σύνδεση του θείου ή του σεληνίου σε ένα φύλλο δισδιάστατου μετάλλου μετάπτωσης καλύπτοντας τους αλλιώς ενεργούς δεσμούς του. Αντίστοιχα, δείξαμε ότι δισδιάστατα υλικά με βάση το Mo ή το W μπορούν να σταθεροποιηθούν, επίσης, από θείο- ή σεληνιο-κυανομάδες. Συγκεκριμένα, δείχθηκε ότι είναι εφικτή η διαμόρφωση φύλλων $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$ και $\text{W}(\text{SeCN})_2$ σε διάφορες μορφές αντίστοιχες με αυτές των διχαλκογενιδίων. Μάλιστα, σε όλες τις περιπτώσεις η σταθερότερη δομή είναι αυτή του 1T'. Οι ενεργειακά χαμηλότερες δομές, είναι ημιαγωγοί μικρού ενεργειακού χάσματος ενώ κάποια πολύμορφα εμφανίζουν κώνους Dirac κοντά στο επίπεδο Fermi, ιδιότητες που καθιστούν τις νέες δομές υποψήφιες για διάφορες εφαρμογές σε σύγχρονα ηλεκτρονικά συστήματα.

Τέλος, η προσομοίωση πειραματικών μεθόδων, όπως εν' προκειμένω η μικροσκοπία σήραγγας, είναι ένα εργαλείο που επιτρέπει την άμεση σύγκριση θεωρητικών υπολογισμών και πειραματικών μετρήσεων (θα μπορούσε να γίνει μια σύγκριση μεταξύ πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων DFT για τις ατέλειες γραφενίου σε δεδομένες συνθήκες – απόσταση από το δείγμα και V_{bias}). Όσο για την περίπτωση νέων δομών, όπως τα δικυανίδια, η προσομοίωση πειραματικών εικόνων μπορεί να δώσει μια σωστή κατεύθυνση για την εκτέλεση κάποιου ενδεχόμενου πειράματος χαρακτηρισμού.

7. Βιβλιογραφία

- [1] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, New York: Cambridge University Press, 2003.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864-871, 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-1138, 1965.
- [4] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [5] V. E. Van Doren, K. Van Alsenoy and P. Geerlings, "J. P. Perdew and K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*," in *American Institute of Physics*, Melville, NY, 2001.
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244-13249, 1992.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [8] S. D. Chao and A. H.-T. Li, "Comparative Performance of Exchange and Correlation Density Functionals in Determining Intermolecular Interaction Potentials of the Methane Dimer," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 9586-9590, 2007.
- [9] "Institute of Theoretical Physics," [Online]. Available: <http://th.physik.uni-frankfurt.de/~engel/ncpp.html>.
- [10] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, "Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures," *Physical Review*, vol. 141, pp. 789-796, 1966.

- [11] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, "Self-Consistent Pseudopotentials for Si," *Physical Review B*, vol. 8, no. 4, 1973.
- [12] R. D. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 1494-1497, 1979.
- [13] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892-7895, 1990.
- [14] "Quantum Espresso," [Online]. Available: <http://www.quantum-espresso.org/>.
- [15] K. H. Weyrich, "Full-potential linear muffin-tin-orbital method," *Physical Review B*, vol. 37, no. 17, pp. 10269-10282, 1988.
- [16] J. C. Slater, "An Augmented Plane Wave Method for the Periodic Potential Problem," *Physical Review*, vol. 92, no. 3, pp. 603-608, 1953.
- [17] P. E. Blöchl, "Projector Augmented-Wave Method," *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953-17979, 1994.
- [18] G. Kresse and D. Joubert, "From Ultrasoft pseudopotentials to the projected augmented-wave method," *The American Physical Society*, vol. 59, no. 3, pp. 1758-1775, 1999.
- [19] A. Kokalj, "Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at atomic scale," *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 155-168, 2003.
- [20] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr*, vol. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [21] "grnet," [Online]. Available: <https://hpc.grnet.gr>.
- [22] K. S. Novoselov and C. A. H. Neto, "Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties," *Physica Scripta*, vol. 2012, no. T146, pp. 1-6, 2012.
- [23] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [24] M. Scarcelli, P. Castrucci and M. D. Crescenzi, "Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 3132202, pp. 1-36, 2012.
- [25] A. Gupta, T. Sakhivel and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene," *Progress in Material Science*, vol. 73, pp. 44-126, 2015.

- [26] O. Tang and Z. Zhou, "Graphene-analogous low-dimensional materials," *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 1244-1315, 2013.
- [27] S. Z. Butler, "Progress, Challenges, and Opportunities in Two Dimensional Materials Beyond Graphene," *American Chemical Society*, vol. 7, no. 4, pp. 2898-2926, 2013.
- [28] K. Xu, P. Cao and J. Health, "Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers," *Nanoletters*, vol. 9, no. 12, pp. 4446-4451, 2009.
- [29] M. K. Blees, "Graphene Kirigami," *Nature*, vol. 524, no. 7564, pp. 204-207, 2015.
- [30] P. Miro, M. Audiffred and T. Heine, "An atlas of two-dimensional material materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 6537-6554, 2014.
- [31] Y. Zhong, Z. Zhen and H. Zhu, "Graphene: Fundamental research and potential applications," *FlatChem*, vol. 4, pp. 20-32, 2017.
- [32] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Adatom complexes and self-healing mechanisms on graphene and single-wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 47, pp. 901-908, 2009.
- [33] "Nanowerk News: Application charts for nanoclays, graphene and nanocoatings," 18 November 2011. [Online]. Available: <http://www.nanowerk.com>.
- [34] Z. Zhao, Y. Sun and F. Dong, "Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 15-37, 2015.
- [35] L. Tsetseris, "Novel Au- and Ge-based two-dimensional materials formed through topotactic transitions of AIB₂ - like structures," *Nanoscale*, vol. 8, no. 28, pp. 13558-13561, 2016.
- [36] S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones and M. Terrones, "Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 45, pp. 1-27, 2015.
- [37] R. Ganatra and Q. Zhang, "Few-Layer MoS₂: A promising Layered Semiconductor," *American Chemical Society*, vol. 8, no. 5, pp. 4074-4099, 2014.
- [38] L. Zhibiao and S. L. Wong, "Functionalization of 2D transition metal dichalcogenides for biomedical applications," *Materials Science and Engineering C*, vol. 70, pp. 1095-1106, 2016.
- [39] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss and H. G. von Schnering, "Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements:

- the Diamond Structure," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 31, pp. 187-188, 1992.
- [40] E. Faizabadi and E. Mostaani, "Density of states of magnetic substitutional impurity-doped graphene in the paramagnetic and ferromagnetic phases," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 342, pp. 54-60, 2013.
- [41] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes," *Nature*, vol. 391, pp. 62-64, 1998.
- [42] R. Pan, X.-L. Fan, H. Zhang and Y. Yang, "First-principles investigation on the interface of transition metal dichalcogenides MX₂ monolayer on Al₂O₃," *Computational Materials Science*, vol. 122, pp. 118-125, 2016.
- [43] F. A. Rasmussen and K. S. Thygesen, "Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 13169-13183, 2015.
- [44] J. Bermeister, "Ambidentate ligands, the schizophrenics of coordination chemistry," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 105, pp. 77-133, 1990.
- [45] L. Tsetseris, "Two dimensional copper thio- and seleno-cyanates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 11, pp. 7837-7840, 2016.
- [46] D. Kaltsas and L. Tsetseris, "Two-dimensional Mo(SCN)₂: a novel MoS₂-variant," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 8, pp. 1-5, 2017.
- [47] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum," *Applied Physics Letters*, vol. 40, p. 178, 1982.
- [48] Σ. Α. Τραχανάς, Κβαντομηχανική Ι, Ηράκλειο Κρήτης: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2005.
- [49] J. Bardeen, "Tunnelling from a Many-Particle Point of View," *Physical Review Letters*, vol. 6, no. 2, pp. 57-59, 1961.
- [50] J. Tersoff and D. R. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope," *Physical Review B*, vol. 31, no. 2, pp. 798-804, 1985.