



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΑΡΧΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Μπούτα Δημήτριου

Επιβλέπων: Λεωνίδας Τσέτσερης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα

2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΑΡΧΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
Μπούτα Δημήτριου

Επιβλέπων: Λεωνίδας Τσέτσερης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

Αθήνα

2017

.....

Δημήτριος Μπούτας

© (2017) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	4
Κεφάλαιο 1 Θεωρία : Το κβαντομηχανικό πρόβλημα στο στερεό σώμα.	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.1.1 Η Χαμιλτονιανή ενός στερεού	5
1.1.2 Προσέγγιση Hartree.....	7
1.1.3 Προσέγγιση Hartree – Fock	8
1.2 Density functional theory.....	9
1.2.1 Εισαγωγή.....	9
1.2.2 Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ως βασική μεταβλητή.....	11
1.2.3 Εξισώσεις Kohn-Sham.....	12
1.2.4 Local Density Approximation (LDA)	14
1.2.5 Generalized Gradient Approximation (GGA)	14
1.2.6 Υβριδικά Συναρτησιοειδή (Hybrid Functionals)	17
1.2.7 Όρια και περιορισμοί της DFT	18
1.3 Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham . Η μέθοδος με επίπεδα κύματα και ψευδοδυναμικά	19
1.3.1 Ψευδοδυναμικά.....	19
1.3.2 Επίπεδα κύματα.....	20
1.3.3 Projector Augmented Waves	21
1.3.4 Αυτοσυνεπής κύκλος	23
1.4 Υπολογισμοί μεγεθών. Δειγματοληψία στον αντίστροφο χώρο.....	24
1.4.1 Υπολογισμός δυνάμεων . Θεώρημα Hellman-Feynman	25
1.5 Quantum Espresso	27
Κεφάλαιο 2 Δισδιάστατα Υλικά	30
2.1 Covalent Organic Frameworks (COFs).....	30
2.1.1 Εφαρμογές των COFs	31
2.2 Φθάλο-καρβονιτρίδιο C_3N_2	36
2.2.1 Υπολογισμοί στο $pc-C_3N_2$. Επίδειξη εργαλείων Quantum Espresso.	37
Κεφάλαιο 3 Μελέτη λειτουργικοποίησης φθαλοκαρβονιτρίδιου C_3N_2 με Λίθιο.	42
3.1 Μέθοδος και αποτελέσματα	42
3.2 Συμπεράσματα	49
Κεφάλαιο 4 Μαγνητικά δισδιάστατα καρβονιτρίδια C_3N_2	50
4.1 Μέθοδος.....	50
4.2 Αποτελέσματα.....	51
4.3 Συμπεράσματα.....	60
Κεφάλαιο 5 Πολυμερική μεταλλο-φθαλοκυανίνη. Διερεύνηση μαγνητικής συμπεριφοράς.....	61
5.1 Μέθοδος.....	62
5.2 Αποτελέσματα.....	63

5.3	Συμπεράσματα.....	67
Κεφάλαιο 6	Μελέτη δομής υπέρθεσης πολυμερικής Φθαλοκυανίνης και Φθαλο- Καρβονιτριδίου C ₃ N ₂	68
6.1	Εισαγωγή.....	68
6.2	Μέθοδος και αποτελέσματα.....	69
Κεφάλαιο 7	Συμπεράσματα.....	75
Βιβλιογραφία.....		78

Περίληψη

Η εργασία αυτή καταπιάνεται με την υπολογιστική μελέτη δισδιάστατων υλικών με την θεωρία του συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory ακρωνύμιο DFT). Αρχικά παρουσιάζεται το κβαντομηχανικό πρόβλημα στο στερεό σώμα και οι δυσκολίες που καθιστούν την αναλυτική επίλυση αδύνατη. Παρατίθεται η αντιμετώπιση του προβλήματος από την DFT, με αναφορά στα βασικά σημεία της θεωρίας, των προσεγγίσεων και μεθόδων που εισάγονται για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης και τον υπολογισμό βασικών μεγεθών. Τα συστήματα που εξετάζονται αποτελούν δισδιάστατα οργανικά πλέγματα που ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των Covalent Organic Frameworks (COFs). Τα COFs έχουν τραβήξει το ερευνητικό ενδιαφέρον για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών λόγω των ιδιοτήτων της πορώδους φύσης τους, της σταθερότητάς τους και άλλων. Μεταξύ αυτών εξετάζεται το φθαλοκαρβονιτρίδιο C_3N_2 , λειτουργικοποιημένο με άτομα μεταβατικών μετάλλων καθώς και με λίθιο. Ανάλογα τον τύπο του μετάλλου που ενσωματώνεται στον φθαλοπόρο είναι δυνατόν να προκύψουν σιδηρομαγνητικά, αντισιδηρομαγνητικά ή μη μαγνητικά συστήματα, αγωγίμα, ημιαγωγίμα, μισομεταλλικά ή ημιμεταλλικά. Εξετάζεται επίσης το δισδιάστατο δίκτυο πολυμερικής φθαλοκυανίνης καθώς και μια δομή συνδυασμός του φθαλοκαρβονιτρίδιου και της φθαλοκυανίνης. Τα χαρακτηριστικά της λειτουργικοποίησης μεταβάλλονται με την αλλαγή του μετάλλου λειτουργικοποίησης.

Λέξεις Κλειδιά

Density Functional Theory, Covalent Organic Frameworks, δισδιάστατα υλικά

Abstract

In this thesis we demonstrate the use of Density Functional Theory for studying two-dimensional materials. DFT's approach to the quantum mechanical problem of the solid is presented and the methods being used to determine the electronic structure of matter are described. The systems under investigation in this study fall under the so called covalent organic frameworks, a family of porous, lightweight, high surface materials that have attracted attention for use in various applications. Functionalized with transition metals, phthalocarbonitride and phthalocyanine two-dimensional networks are studied for their magnetic and electronic properties. The resulting systems can be spin polarized or not, with ferromagnetic and antiferromagnetic configurations as well as metals, semiconductors and half/semi metals, depending on the atom of functionalization. We also demonstrate DFT calculations on a phthalocyanine-like two-dimensional structure, combination of the phthalocarbonitride and phthalocyanine with similar findings.

Keywords.

Density Functional Theory, two-dimensional materials, covalent organic frameworks, electronic structure, phthalocarbonitride, phthalocyanine

Κεφάλαιο 1

Θεωρία : Το κβαντομηχανικό πρόβλημα στο στερεό σώμα^[1].

1.1 Εισαγωγή

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της ύλης καθορίζονται σε μεγάλο μέρος τους από την ηλεκτρονιακή δομή των υλικών και επομένως η γνώση από μέρους μας της δομής αυτής είναι σημαντική για την κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών καθώς και για την εκμετάλλευσή τους στην τεχνολογία.

Με την θεμελίωση της κβαντικής θεωρίας στις αρχές του 20ου αιώνα, εισήχθησαν τα βασικά εργαλεία και εξισώσεις για την κατανόηση των ιδιοτήτων της ύλης στην ατομική κλίμακα. Τα ικανοποιητικά αποτελέσματα από τη μελέτη απλούστερων συστημάτων όπως το άτομο του υδρογόνου κ.ά. δημιούργησαν την ανάγκη να μελετηθούν πιο πολύπλοκα συστήματα όπως τα στερεά σώματα. Επομένως η κβαντική μελέτη της δομής των στερεών αναδείχθηκε σε σημαντικό στόχο για τη φυσική και τη χημεία και την πρόοδο στην τεχνολογία.

Σε αντίθεση με τα απλούστερα στερεά από ευγενή στοιχεία ή από συνδυασμούς ιόντων που μπορούν να περιγραφούν σχεδόν με κλασικούς όρους, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις πρέπει να λάβουμε υπ'όψιν μας τα ηλεκτρόνια, ή έστω τα ηλεκτρόνια σθένους και έτσι έχουμε ένα πρόβλημα πολλών σωμάτων μπροστά μας που είναι εν γένει άλυτο αναλυτικά. Επομένως καθίσταται αναγκαίο να βρεθεί τρόπος, το πρόβλημα πολλών σωμάτων να αναχθεί σε ένα επιλύσιμο πρόβλημα με μονοσωματιδικές εξισώσεις. Παρακάτω παρουσιάζονται οι προσεγγίσεις που εισάγονται στο πρόβλημα για την επίλυσή του.

1.1.1 Η Χαμιλτονιανή ενός στερεού

Η εξίσωση που έχουμε να λύσουμε δεν είναι άλλη από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger, δηλαδή το πρόβλημα ιδιοτιμών της ενέργειας

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

όπου H η χαμιλτονιανή του συστήματος που μελετάμε, E η ενέργεια του συστήματος και Ψ η κυματοσυνάρτηση που εξαρτάται από τους ιοντικούς βαθμούς ελευθερίας \mathbf{R}_I και τους ηλεκτρονιακούς \mathbf{r}_i .

Η χαμιλτονιανή ενός στερεού έχει την παρακάτω μορφή.

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

Ο πρώτος όρος αποτελεί την κινητική ενέργεια των ιόντων (πυρήνες και εσωτερικά ηλεκτρόνια), ο δεύτερος όρος είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων (ηλεκτρόνια σθένους), ο τρίτος όρος αποτελεί την έλξη Coulomb μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων, ο τέταρτος και ο πέμπτος όρος αποτελούν την άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων αντίστοιχα.

Στην παραπάνω χαμιλτονιανή μπορούμε να εισάγουμε κάποιες παραδοχές προκειμένου να απλουστευθεί. Έτσι μπορούμε να παραλείψουμε τον όρο της κινητικής ενέργειας για τα ιόντα. Η κίνηση αυτή που είναι γνωστή σαν προσέγγιση Born-Oppenheimer δικαιολογείται από το γεγονός ότι η μάζα των ιόντων (πυρήνες και εσωτερικά ηλεκτρόνια) είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων (τρεις τάξεις μεγέθους) επομένως η συνεισφορά αυτή μπορεί να παραλειφθεί. Η προσέγγιση αυτή έχει δώσει γενικά πολύ καλά αποτελέσματα.

Μια δεύτερη παραδοχή που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι ο όρος της άπωσης μεταξύ των πυρήνων είναι μια σταθερά όσον αφορά τους ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας (γνωστή και ως ενέργεια Madelung) και επομένως μπορεί να παραλειφθεί.

Έχουμε καταλήξει λοιπόν για τη Χαμιλτονιανή στην παρακάτω μορφή

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{I,i} \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

όπου τώρα στην Χαμιλτονιανή έχουμε τον όρο κινητικής ενέργειας για τα ηλεκτρόνια, το δυναμικό Coulomb και τον όρο άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Ακόμα και με αυτές τις παραδοχές η εξίσωση Schrödinger είναι αδύνατο να λυθεί αναλυτικά και να βρεθεί η σωστή κυματοσυνάρτηση Ψ που περιγράφει το σύστημα. Η αλληλεπίδραση κάθε ηλεκτρονίου με όλα τα υπόλοιπα, όπως περιγράφεται στον τρίτο όρο της παραπάνω Χαμιλτονιανής, είναι αυτή που καθιστά το πρόβλημα μη επιλύσιμο. Η εξάρτηση κάθε ηλεκτρονίου από την κίνηση των υπολοίπων αναφέρεται ως η ιδιότητα του συσχετισμού. Επιπλέον έχουμε και την ιδιότητα της ανταλλαγής για τα ηλεκτρόνια καθώς λόγω της φερμιονικής φύσης τους και σύμφωνα με την αρχή του Pauli θα πρέπει να έχουμε εναλλαγή του προσήμου της κυματοσυνάρτησης για κάθε εναλλαγή μεταξύ δύο ηλεκτρονίων.

Τίθεται λοιπόν το ερώτημα αν μπορούμε με κάποιο τρόπο να περιγράψουμε το σύστημα σαν μια συλλογή από κλασσικά ιόντα και μεμονωμένα κβαντομηχανικά σωματίδια, που θα αναπαράγουν τις ιδιότητες της ανταλλαγής και του συσχετισμού των κανονικών ηλεκτρονίων, και που θα χρησιμοποιείται όταν θέλουμε να περιγράψουμε φαινόμενα για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχετισμού δεν είναι ζωτικής σημασίας. Δεν χρειάζεται δηλαδή να αγνοήσουμε τελείως την ανταλλαγή-συσχετισμό, αλλά να την συμπεριλάβουμε με έναν αθροιστικό τρόπο. Φαινόμενα όπως οπτικές διεγέρσεις, αγωγιμότητα στερεών (μακροσκοπικά) και μηχανικές ιδιότητες μπορούν να περιγραφούν με αυτό το τρόπο. Φαινόμενα όπως το κβαντικό φαινόμενο Hall, η υπεραγωγιμότητα κ.ά. δεν

μπορούν να περιγραφούν καθώς οι ιδιότητες ανταλλαγής-συσχετισμού είναι καθοριστικής σημασίας για την επεξήγησή τους.

1.1.2 Προσέγγιση Hartree

Ο πιο απλός τρόπος για να περάσουμε σε μονοσωματιδιακές εξισώσεις είναι να υποθέσουμε ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ του συστήματος έχει τη μορφή που θα είχε σε ένα πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

Έχουμε επομένως

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\mathbf{r}_N)$$

όπου φ_i είναι καταστάσεις στις οποίες θα βρίσκονταν τα ηλεκτρόνια αν αυτή ήταν μια ακριβής παραδοχή και είναι κανονικοποιημένες στη μονάδα.

Η ολική ενέργεια ενός τέτοιου συστήματος θα είναι :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle$$

που με χρήση μεθόδου μεταβολών μας οδηγεί στις εξισώσεις Hartree

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

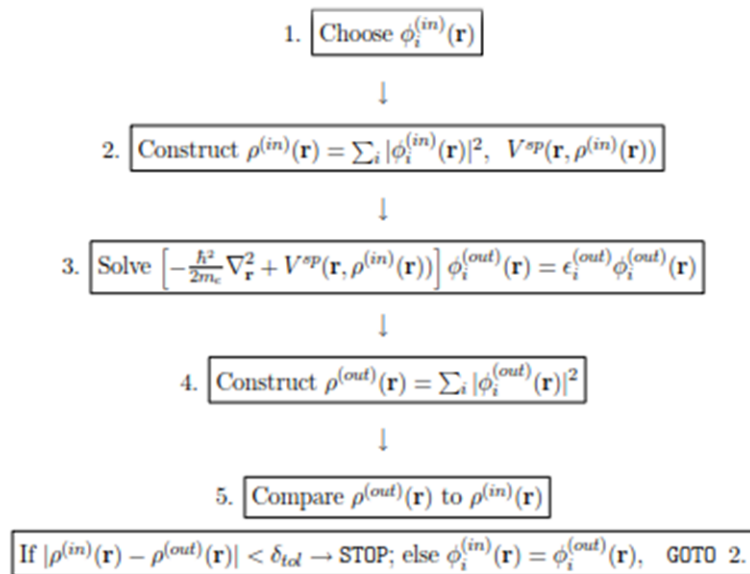
όπου ε_i είναι πολλαπλασιαστές Lagrange που εισάγονται για να λαβουμε υπ' όψιν τη κανονικοποίηση των μονοσωματιδιακών καταστάσεων φ_i .

Κάθε κατάσταση φ_i μπορεί να υπολογισθεί γνωρίζοντας τις υπόλοιπες φ_j . Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί αυτοσυνεπώς. Διαλέγουμε ένα σύνολο απο τροχιακά φ_i από τα οποία κατασκευάζουμε τη μονοσωματιδιακή χαμιλτονιανή, που μας επιτρέπει να λύσουμε προκειμένου να βρούμε καινούργιες καταστάσεις φ_i . Μπορούμε λοιπόν να συγκρίνουμε τις αρχικές καταστάσεις φ_i με αυτές που καταλήξαμε μετά του υπολογισμούς και να τροποποιήσουμε κατάλληλα το σύνολο των αρχικών τροχιακών ώστε να προσομοιάζει περισσότερο με τα τελικά. Αυτός ο κύκλος μπορεί να συνεχιστεί μέχρι τα αρχικά και τελικά τροχιακά να ταυτισθούν μέσα στα όρια κάποιας συγκεκριμένης ανοχής δ_{tol} .

Το σημαντικό εδώ είναι να κατανοήσουμε πόσο ρεαλιστική είναι αυτή λύση. Μπορούμε να κατασκευάσουμε έτσι τα τροχιακά ώστε να είναι ορθογώνια και να διατηρηθεί αυτή η ορθογωνιότητα κατά τη διάρκεια του αυτοσυνεπούς υπολογισμού και να καταλήξουμε με ένα σύνολο τροχιακών που θα δείχνουν μονοσωματιδικά και καθένα από αυτά θα αντιλαμβάνεται το ιοντικό δυναμικό $V_{ion}(\mathbf{r})$ καθώς και το δυναμικό λόγω των υπόλοιπων ηλεκτρονίων

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_j \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle$$

Αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό Hartree, είναι διαφορετικό για κάθε ηλεκτρόνιο και αποτελεί μια προσέγγιση μέσου πεδίου για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο το ηλεκτρονιακό φορτίο το οποίο αποτελεί μια σημαντική απλοποίηση του προβλήματος.



Εικόνα 1.1 Αυτοσυνεπής κύκλος για την εύρεση των καταστάσεων Hartree. (Από το βιβλίο του κ. Καζίρα [1])

1.1.3 Προσέγγιση Hartree – Fock

Ένα βήμα παραπέρα στην προσέγγιση Hartree είναι να λάβουμε υπ' όψιν και τη φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων και να την ενσωματώσουμε στην εκδοχή της κυματοσυναρτήσεως. Αυτό γίνεται διαλέγοντας την Ψ να έχει τη μορφή μίας ορίζουσας Slater

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

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων και φ_i οι κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις για τις καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου. Παρατηρούμε ότι με την εναλλαγή δύο στηλών στην ορίζουσα θα υπάρξει αλλαγή του προσήμου της Ψ όπως

μας ορίζει η απαγορευτική αρχή του Pauli με την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης.

Η ολική ενέργεια θα είναι

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \varphi_j \varphi_i | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \varphi_i \rangle$$

όπου $V_{ion}(\mathbf{r})$ το ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων.

Εισάγοντας έναν πολλαπλασιαστή Lagrange καταλήγουμε στις εξισώσεις Hartree-Fock

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

όπου το δυναμικό Hartree-Fock είναι

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}') - n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

και

$$n(\mathbf{r}') = \sum_i \langle \varphi_i(\mathbf{r}') | \varphi_i(\mathbf{r}') \rangle$$

$$n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{|\langle \varphi_i(\mathbf{r}') | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle \langle \varphi_j(\mathbf{r}) | \varphi_j(\mathbf{r}') \rangle|}{\langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle}$$

Ο πρώτος όρος στο δυναμικό Hartree-Fock είναι η συνολική άπωση Coulomb των ηλεκτρονίων του συστήματος, ενώ ο δεύτερος όρος, γνωστός και σαν όρος ανταλλαγής (exchange), είναι αποτέλεσμα της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων.

1.2 Density functional theory^{[1][4]}

1.2.1 Εισαγωγή

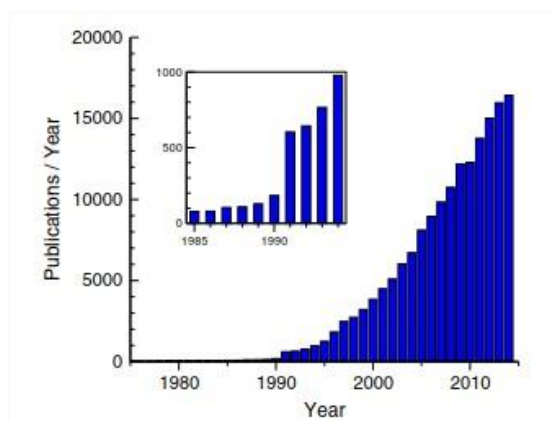
Σε αντίθεση με την προσέγγιση των Hartree και Fock όπου κύρια ποσότητα υπό εξέταση είναι η κυματοσυνάρτηση, κάποιος μπορεί να προσεγγίσει το

πρόβλημα από διαφορετική σκοπιά έχοντας σαν κεντρική ποσότητα την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η προσέγγιση αυτή θεμελιώθηκε τη δεκαετία του '60 στις δημοσιεύσεις των Hohenberg και Kohn (Inhomogeneous Electron Gas, 1964)^[2] και των Kohn και Sham (Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, 1965)^[3] και έμεινε γνωστή ως Density Functional Theory. Η σπουδαιότητα της DFT αναγνωρίστηκε, μεταξύ άλλων, με την απονομή του βραβείου Νόμπελ Χημείας το 1998 στους W. Kohn και J.A. Pople. Σήμερα η DFT θεωρείται η πιο επιτυχημένη και η περισσότερα υποσχόμενη θεωρία για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης.

Table 1. Physical Review Articles with more than 1000 Citations Through June 2003				
Publication	# cites	Av. age	Title	Author(s)
PR 140, A1133 (1965)	3227	26.7	Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects	W. Kohn, L. J. Sham
PR 136, B864 (1964)	2460	28.7	Inhomogeneous Electron Gas	P. Hohenberg, W. Kohn
PRB 23, 5048 (1981)	2079	14.4	Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems	J. P. Perdew, A. Zunger
PRL 45, 566 (1980)	1781	15.4	Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method	D. M. Ceperley, B. J. Alder
PR 108, 1175 (1957)	1364	20.2	Theory of Superconductivity	J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer
PRL 19, 1264 (1967)	1306	15.5	A Model of Leptons	S. Weinberg
PRB 12, 3060 (1975)	1259	18.4	Linear Methods in Band Theory	O. K. Anderson
PR 124, 1866 (1961)	1178	28.0	Effects of Configuration Interaction of Intensities and Phase Shifts	U. Fano
RMP 57, 287 (1985)	1055	9.2	Disordered Electronic Systems	P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan
RMP 54, 437 (1982)	1045	10.8	Electronic Properties of Two-Dimensional Systems	T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern
PRB 13, 5188 (1976)	1023	20.8	Special Points for Brillouin-Zone Integrations	H. J. Monkhorst, J. D. Pack

PR, Physical Review; PRB, Physical Review B; PRL, Physical Review Letters; RMP, Reviews of Modern Physics.

Εικόνα 1.2 Λίστα των δημοσιεύσεων με περισσότερες από χίλιες ετεροανφορές. Οι δημοσιεύσεις που σχετίζονται με την DFT επισημαίνονται σε μπλε πλαίσιο^[4].



Εικόνα 1.3 Δημοσιεύσεις σχετιζόμενες με την DFT. Παρατηρούμε μεγάλη αύξηση με την πάροδο του χρόνου στη χρήση της θεωρίας για τη μελέτη υλικών^[4].

Ο μετασχηματισμός του προβλήματος από τη DFT με το βάρος να πέφτει στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα αντί της κυματοσυνάρτησης αποτελεί μια σημαντική απλοποίηση του προβλήματος καθώς δεν χρειάζεται να υποθέσουμε εξ' αρχής τη μορφή της κυματοσυνάρτησης του συστήματος περιορίζοντας δραστικά την κατάστασή του. Στην πραγματικότητα η κυματοσυνάρτηση δεν θα χρειασθεί να βρεθεί. Έτσι γίνεται δυνατό να οδηγηθούμε σε μονοσωματιδιακές εξισώσεις και μετά να κάνουμε κατάλληλες παραδοχές όπου χρειάζεται.

1.2.2 Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ως βασική μεταβλητή

Ο μετασχηματισμός του προβλήματος γίνεται δυνατός καθώς οι Hohenberg και Kohn απέδειξαν ότι υπάρχει μια μονοσήμαντη σχέση μεταξύ εξωτερικού δυναμικού και της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του συστήματος. Με απλά λόγια, δύο διαφορετικά, με μη τετριμμένο τρόπο, δυναμικά οδηγούν σε διαφορετικές ηλεκτρονιακές πυκνότητες. Υποθέτουμε ότι τα $V(r)$ και $V'(r)$ ορίζουν την ίδια ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(r)$. Έστω τώρα δύο συστήματα με Χαμιλτονιανές H και H' που περιέχουν τα $V(r)$ και $V'(r)$, με ολικές ενέργειες E και E' και κυματοσυναρτήσεις Ψ και Ψ' αντίστοιχα.

Θα έχουμε:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$
$$E' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$$

Με χρήση μεθόδου μεταβολών θα έχουμε

$$E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H + V' - V' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H + V - V' | \Psi' \rangle$$
$$= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle$$
$$= E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle$$

και αντίστοιχα

$$E' < E - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle$$

καθώς τα δυο δυναμικά δεν διαφέρουν κατά κάποια σταθερά. Προσθέτοντας κατά μέλη θα έχουμε

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

Η διαφορά στο δεξί μέλος της ανίσωσης μας δίνει

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

Καθώς ξεκινήσαμε με την υπόθεση ότι οι δύο πυκνότητες $n(\mathbf{r})$ και $n'(\mathbf{r})$ είναι η ίδια πυκνότητα και επομένως θα έχουμε

$$E + E' < E + E'$$

που είναι προφανέστα λάθος.

Αυτό αποδεικνύει την ένα προς ένα σχέση μεταξύ εξωτερικού δυναμικού και ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Το δυναμικό όμως είναι αυτό που καθορίζει την κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος και αφού μπορεί να συσχετιστεί με μια μόνο πυκνότητα, τότε η κυματοσυνάρτηση μπορεί να συσχετιστεί με την ίδια πυκνότητα μέσω κάποιου συναρτησιοειδούς.

Αν λοιπόν στην Χαμιλτονιανή ενός συστήματος συμβολίσουμε με T τον κινητικό όρο και W τον όρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η έκφραση

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle$$

είναι ένα καθολικό συναρτησιοειδές κοινό για όλα τα στερεά καθώς οι όροι T και W δεν διαφέρουν από σύστημα σε σύστημα και επομένως το συναρτησιοειδές αυτό εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ (που καθορίζεται αποκλειστικά από το δυναμικό).

Φτάνουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η ολική ενέργεια ενός συστήματος αποτελεί ένα συναρτησιοειδές της πυκνότητας ως :

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

Για την σωστή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ που αντιστοιχεί στο δυναμικό $V(\mathbf{r})$ το παραπάνω συναρτησιοειδές θα μας δίνει την τιμή της ενέργειας στην βασική κατάσταση του συστήματος καθώς για οποιαδήποτε άλλη πυκνότητα $n'(\mathbf{r})$ θα έχουμε:

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

Αν το $F[n(\mathbf{r})]$ ήταν ένα γνωστό συναρτησιοειδές της πυκνότητας τότε το πρόβλημα εύρεσης της ενέργειας της βασικής κατάστασης θα ήταν επιλύσιμο ακολουθώντας μια μέθοδο ελαχιστοποίησης για την πυκνότητα. Η δυσκολία έγκειται λοιπόν στο να προσδιοριστεί αυτό το συναρτησιοειδές.

1.2.3 Εξισώσεις Kohn-Sham

Υπό αυτό το πρίσμα οι Kohn-Sham διατύπωσαν ένα μοντέλο, το οποίο αντικαθιστά το σύστημα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, είναι αναμενόμενο ότι τα δύο αυτά συστήματα (μοντέλο και πραγματικό) θα χτίζονται από διαφορετικές σε κάθε περίπτωση κυματοσυναρτήσεις. Η ιδέα είναι να δημιουργηθεί ένα ιδεατό σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, το οποίο όμως μας ορίζει την ολική πυκνότητα σε κάθε σημείο να είναι ίδια με αυτή του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Με αυτό το τρόπο,

παρακάμπτεται το πρόβλημα επίλυσης του συστήματος των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων.

Οι Kohn και Sham χώρισαν το συναρτησιοειδές $F[n(\mathbf{r})]$ σε τρία μέρη.

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

όπου

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

Ο πρώτος όρος αποτελεί τον όρο κινητικής ενέργειας για ανεξάρτητα σωματίδια. Ο δεύτερος όρος αποτελεί την αλληλεπίδραση Coulomb που διαχωρίζεται από το όρο ανταλλαγής-συσχετισμού. Αναφέρεται πολλές φορές και ως ενέργεια Hartree, ενέργεια που θα είχαν τα ηλεκτρόνια εάν κινούνταν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο το οποίο δεν ισχύει, καθώς και εάν κάθε ηλεκτρόνιο απωθούσε τον εαυτό του το οποίο επίσης δεν ισχύει. Ο τρίτος όρος αποτελεί το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού που εμπεριέχει μέσα του όλη τη φύση του πραγματικού συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Αν θεωρήσουμε μια μικρή μεταβολή $\delta n(\mathbf{r})$ για τη πυκνότητα με τον περιορισμό ο ολικός αριθμός σωματιδίων να παραμένει σταθερός τότε μπορούμε να περάσουμε σε μονοσωματιδιακές εξισώσεις της μορφής:

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

όπου

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Το $V(\mathbf{r})$ αποτελεί το εξωτερικό δυναμικό λόγω των ιόντων και ο τελευταίος όρος αποτελεί την παράγωγο του συναρτησιοειδούς της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού. Οι εξισώσεις αυτές ονομάζονται εξισώσεις Kohn-Sham και οι λύσεις τους φ_i ονομάζονται καταστάσεις/τροχιακά Kohn-Sham. Οι εξισώσεις Kohn-Sham μπορούν να λυθούν αυτοσυνεπώς με μια διαδικασία όπως αυτή που περιγράψαμε παραπάνω για τις εξισώσεις Hartree. Το μόνο που πρέπει να προσδιοριστεί είναι το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού που παρουσιάζεται μέσα στον όρο του ενεργού δυναμικού V^{eff} . Ο τρόπος που προσδιορίζεται η εξάρτηση αυτού του συναρτησιοειδούς από την πυκνότητα γεννά πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις.

1.2.4 Local Density Approximation (LDA)

Ένας τρόπος να προσεγγιστεί αυτό το συναρτησιοειδές είναι μέσω της τιμής της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού ανά σωματίδιο σε ένα ομογενές σύστημα αερίου ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη προσέγγιση το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού θα γράφεται :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

όπου η ε_{XC} είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού ενός ηλεκτρονίου σε ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού μπορεί να διαχωριστεί σε ενέργεια ανταλλαγής και ενέργεια συσχετισμού :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$$

Ο όρος της ενέργειας ανταλλαγής του ενός ηλεκτρονίου σε ένα τέτοιο σύστημα είχε εξαχθεί αναλυτικά από τους Bloch και Dirac ως:

$$\varepsilon^X[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

Η ενέργεια συσχετισμού από την άλλη, ως συνάρτηση της πυκνότητας, δεν μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά. Παρόλα αυτά, έχουν εκτιμηθεί διαφορές εκφράσεις από τους Wigner^[5], Gellman και Breuckner^[6], Hedin-Lundqvist^[7], Perdew-Zunger^[8] καθώς και μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo. Η μορφή για το συναρτησιοειδές E_{XC} που παρουσιάζεται εδώ αποτελεί την πλέον απλή μορφή και δεν συμπεριλαμβάνει παραμέτρους όπως το spin.

Η LDA αποτελεί την πιο απλή προσέγγιση αλλά συνάμα και την αρχή για κάθε άλλη προσέγγιση. Η LDA προσέγγιση έχει δώσει αποτελέσματα με σφάλμα 10-20% για ενέργειες ιονισμού σε άτομα και ενέργειες σύνδεσης σε μόρια που είναι ένα αποτέλεσμα το οποίο μπορεί να ληφθεί σαν δείκτης για κάποια μέτρηση. Η LDA δίνει μήκη δεσμών με σφάλμα ~2% που είναι πολύ ακριβές και την καθιστά αξιόπιστη σε αυτό το τομέα. Εκεί που δε μπορεί να δώσει καθόλου καλά αποτελέσματα είναι "βαριά" φερμιονικά συστήματα τα οποία κυριαρχούνται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων.

1.2.5 Generalized Gradient Approximation (GGA)

Η LDA είναι μια προσέγγιση βασισμένη στο ομογενές αέριο. Ως εκ τούτου, αντιμετωπίζει όλα τα συστήματα ως τέτοιο. Καθώς τα πραγματικά συστήματα δεν είναι ομογενή και υπάρχουν μεταβλητά ηλεκτρικά πεδία στο χώρο, είτε λόγω των πυρήνων, είτε λόγω της θωράκισης των ηλεκτρονίων, μια καινούργια προσέγγιση ήταν αναγκαία. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, έπρεπε να εισαχθεί η πληροφορία της "βάθμωσης" στην εξίσωση του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού. Ένας

τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι η χρήση βαθμίδων της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μέσα στη προσέγγιση. Η απλούστερη και γενικότερη μορφή ενός τέτοιου συναρτησιοειδούς είναι :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla(n(\mathbf{r}))) d\mathbf{r}$$

Δύο συναρτησιοειδή αυτής της προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι τα PW91^[9] και PBE^[10] functionals.

Το PW91 συναρτησιοειδές προτάθηκε από τους Perdew και Wang και ήρθε σαν βελτίωση προηγούμενων προσπαθειών τους να προσεγγίσουν το συναρτησιοειδές ανταλλαγής- συσχετισμού. Οι Perdew και Wang προσάρμοσαν το συναρτησιοειδές τους μέσω μιας συνάρτησης f , να αναπαράγει τα αποτελέσματα ενός αριθμητικά υλοποιημένου GGA συναρτησιοειδούς. Ένα τέτοιο συναρτησιοειδές μπορεί να κατασκευαστεί ξεκινώντας από μια δεύτερης τάξης βαθμίδα της πυκνότητας σε ένα σύστημα με πολύ αργά κυμαινόμενη πυκνότητα, κόβοντας στη συνέχεια τους όρους μακριάς εμβέλειας. Το PW91 εμπεριέχει πληροφορία για ανομοιογενή συστήματα και κρατά όλα τα καλά της Local Spin Density προσέγγισης. Η μέθοδος εξαγωγής του PW91 είναι αρκετά πολύπλοκη, πράγμα που οδήγησε τους εμπνευστές του να το αναθεωρήσουν.

Η μέθοδος για την κατασκευή του PBE functional από τους Perdew-Burke-Ernzerhof περιγράφεται αναλυτικά στο Generalized Gradient Approximation Made Simple. Η βασική ιδέα και στόχος της παρούσας μεθόδου είναι η βελτίωση του PW91. Οι βελτιώσεις που επιτεύχθηκαν ήταν η βελτίωση στη γραμμική συμπεριφορά της Local Spin Density, σωστή διαβάθμιση μεγέθους, και πιο ομαλά δυναμικά. Τα προβλήματα που παρουσίαζε το PW91 και ήρθε να βελτιώσει το PBE ήταν :

1. Η συνάρτηση, η οποία προσαρμόζεται αριθμητικά στα πειραματικά δεδομένα, ήταν πολύπλοκη και μη κατανοητή.
2. Έχει πολλές υπό προσαρμογή παραμέτρους.
3. Δεν υπάρχει συνοχή στις παραμέτρους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται περίεργες ανομοιογένειες σε ακραίες τιμές της βαθμίδας πυκνότητας.
4. Επειδή αναγάγει τη πυκνότητα σε μέχρι δεύτερης τάξης ανάπτυγμα, παρουσιάζει λιγότερο ικανοποιητικά τη γραμμική απόκριση όσον αφορά περιπτώσεις που υπάρχουν μικρές μεταβολές στη πυκνότητα.

Για την ανάπτυξη ενός συνεπούς συναρτησιοειδούς, ο στόχος που τέθηκε ήταν να χρησιμοποιηθούν, όπου είναι εφικτό, θεμελιώδεις παράμετροι, αντί για ελεύθερες μεταβλητές.

Αρχικά, έγινε πάλι ο διαχωρισμός $E_{XC} = E_X + E_C$. Ξεκινώντας με το συναρτησιοειδές για την ενέργεια συσχετισμού, έχουμε :

$$E_{XC}^{PBE} [n_{\downarrow}, n_{\uparrow}] = \int n \left[\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t) \right] d\mathbf{r}$$

όπου r_s η ακτίνα Seitz όπως ορίζεται στο ομογενές αέριο, ζ η ανηγμένη κατανομή spin, t μια αδιάστατη βαθμίδα της πυκνότητας, ϕ μια συνάρτηση του ζ και τέλος k_f .

Θα πρέπει να καλύπτονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

1. Για το όριο $t \rightarrow 0$ (δηλαδή αργές μεταβολές της πυκνότητας) έχουμε ότι $H \rightarrow (e^2/\alpha_0)\beta\phi^3 t^2$ όπου $\beta \approx 0.066725$ και η H προκύπτει ως προσέγγιση δευτέρου βαθμού.
2. Για το όριο όπου $t \rightarrow \infty$, έχουμε ότι $H \rightarrow -\epsilon_{c,uniform}$ εξαφανίζοντας τον συσχετισμό.
3. Για ομοιόμορφη κλιμάκωση στο όριο υψηλής πυκνότητας ($n(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3 n(\lambda\mathbf{r})$ για $\lambda \rightarrow \infty$), η ενέργεια συσχετισμού πρέπει να κλιμακώνεται σε μια σταθερά και πιο συγκεκριμένα πρέπει $H \rightarrow (e^2/\alpha_0)\gamma\phi^3 \ln(t^2)$.

Έτσι οδηγούμαστε στη σχέση:

$$H = \left(\frac{e^2}{\alpha_0} \right) \gamma \phi^3 \times \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{\alpha + At^2 + A^2 t^4} \right] \right)$$

όπου έχουμε σταθερή τιμή για το $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2$ και

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\exp \left[\frac{-\epsilon_c^{unif} \alpha_0}{\gamma \phi^3 e^2} \right] - 1}$$

Για την κατασκευή του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής πρέπει να ικανοποιηθούν οι παρακάτω συνθήκες:

1. Για ομοιόμορφη κλιμάκωση στο όριο υψηλής πυκνότητας ($n(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3 n(\lambda\mathbf{r})$ για $\lambda \rightarrow \infty$), η ενέργεια ανταλλαγής πρέπει να κλιμακώνεται μαζί με το λ . Για να υπάρχει αντιστοιχία στο όριο του ομογενούς αερίου ($\zeta = 0$), πρέπει

$$E_X^{GGA} = \int n \epsilon_X^{unif}(n) F_X(s) d\mathbf{r}$$

όπου έχουμε ότι

$$\epsilon_X^{unif} = -3e^2 k_f / 4\pi$$

και η s είναι άλλη μια αδιάστατη βαθμίδα της πυκνότητας η οποία εξαφανίζεται όσο η GGA τείνει στην LSDA. Για να ισχύει το παραπάνω πρέπει $F_X(0) = 1$.

2. Πρέπει να ισχύει η σχέση

$$E_X[n_\downarrow, n_\uparrow] = \left(\frac{E_X[2n_\downarrow] + E_X[2n_\uparrow]}{2} \right)$$

3. Για τη γραμμική απόκριση του μη πολωμένου spin του ομογενούς αερίου, πρέπει να δίνει ίδια αποτελέσματα με το LSDA, οπότε για $s \rightarrow 0$ πρέπει να έχουμε $F_X(s) \rightarrow 1 + \mu s^2$, όπου $\mu = \beta(\pi^2/3) \approx 0.21951$.
4. Πρέπει να πληρείται το Lieb-Oxford όριο για το οποίο ισχύει :

$$E_x [n_\downarrow, n_\uparrow] \geq E_{xc} [n_\downarrow, n_\uparrow] \geq -1.679e^2 \int n^{4/3} d\mathbf{r}$$

το οποίο συμβαίνει όταν το $F_x(\zeta=1, s) = 2^{1/3} F_x(s^{1/3})$ αυξάνεται σταδιακά με το s μέχρι μια τιμή μικρότερη ή ίση του 2.273.

Όλα τα παραπάνω μας οδηγούν στη παρακάτω συνάρτηση

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\frac{\mu s^2}{\kappa} + 1}$$

με $\kappa=0.804$.

Σε μια πιο γενική εικόνα, η βασική βελτίωση που επιτεύχθηκε με το παρόν συναρτησιοειδές ήταν να γίνει μια πιο φυσική προσέγγιση της κλίσης της πυκνότητας των ηλεκτρονίων, χωρίς να χάνεται το πνεύμα και τα σωστά στοιχεία του LSDA. Σε αυτή τη προσέγγιση, ο όρος ανταλλαγής κυριαρχεί στο όριο υψηλής πυκνότητας, με την αύξηση της βαθμίδας πυκνότητας ενισχύεται ακόμα περισσότερο, ενώ ο όρος συσχετισμού εξασθενεί. Ο όρος συσχετισμού ενισχύεται μόνο στο όριο χαμηλής πυκνότητας και εκεί γίνεται συγκρίσιμος με τον όρο ανταλλαγής. Τα σωστά πλην λιγότερο σημαντικά χαρακτηριστικά του PW91 μοντέλου, τα οποία θυσιάστηκαν ήταν οι σωστοί προσεγγιστικοί όροι δεύτερης τάξης των EC και EX στο όριο μικρής μεταβολής, καθώς και η σωστή μη ομοιόμορφη κλιμάκωση του EX στο όριο όπου η ανηγμένη βαθμίδα s τείνει στο άπειρο.

Υπάρχουν πολλά διαφορετικά συναρτησιοειδή αυτής της προσέγγισης που έχουν προταθεί και σε γενικές γραμμές η GGA έρχεται να βελτιώσει τα αποτελέσματα της LDA.

Ένα βήμα πιο πέρα για να γίνει πιο αναλυτική η περιγραφή του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής και συσχετισμού είναι η χρήση και δεύτερης τάξης βαθμίδας, δηλαδή της Λαπλασιανής. Τότε έχουμε τα λεγόμενα meta-GGA functionals. Μπορούμε να βρούμε ένα τέτοιο συναρτησιοειδές στο άρθρο των Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria^[11].

1.2.6 Υβριδικά Συναρτησιοειδή (Hybrid Functionals)^[12]

Οι προσεγγίσεις των LDA και GGA δεν είναι οι μόνες δυνατές για τον προσδιορισμό του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής και συσχετισμού. Μπορούν να αντλήσουν πληροφορία για χρήσιμες παραμέτρους και από άλλες μεθόδους που μπορούν να ξεφεύγουν της DFT.

Αρκετά συνηθισμένη πρακτική είναι η χρήση της ενέργειας ανταλλαγής και συσχετισμού από την προσέγγιση των Hartree-Fock αναμεμειγμένη με την

προσέγγιση της DFT. Ένα τέτοιο συναρτησιοειδές έχει μια μορφή σαν την παρακάτω :

$$E_{XC}^{hybrid}[\rho] = \alpha E_X^{HF}[\{\psi_i\}] + (1-\alpha) E_X^{DFT}[\rho] + E_C^{DFT}[\rho]$$

όπου μέσω της παραμέτρου α μπορούμε και διαλέγουμε τι ποσοστό από κάθε προσέγγιση κρατάμε για τον προσδιορισμό του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής και συσχετισμού.

Το παραπάνω συναρτησιοειδές δεν είναι το μοναδικό και παρουσιάζεται σαν παράδειγμα. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά τέτοια συναρτησιοειδή που αντλούν πληροφορία από μια πληθώρα άλλων μεθόδων. Στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιήθηκαν hybrid functionals και επομένως δε γίνεται εκτενής αναφορά, ούτε παρουσιάζονται αναλυτικά.

1.2.7 Όρια και περιορισμοί της DFT

Η Density Functional Theory δεν είναι παντοδύναμη, έχει περιορισμούς και αδυναμίες στην σωστή περιγραφή ορισμένων συστημάτων. Η περιγραφή με επίκεντρο την ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ισοδύναμη με αυτή της κυματοσυνάρτησης, αλλά από τη στιγμή που τα συναρτησιοειδή της πυκνότητας δεν είναι γνωστά και η Χαμιλτονιανή έχει τον πεπλεγμένο όρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, χρειάζεται να γίνουν προσεγγίσεις. Οι πηγές των περιορισμών αυτών επομένως, είναι τα συναρτησιοειδή που χρησιμοποιούνται και η θεώρηση φανταστικών μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που αντικαθιστούν τα πραγματικά ηλεκτρόνια στην περιγραφή. Άλλωστε η DFT άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως από τις αρχές της δεκαετίας του '90, όταν και έγινε δυνατό να κατασκευαστούν καλύτερα συναρτησιοειδή.

Ένα σταθερό σφάλμα της DFT είναι η εκτίμηση του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών. Η πηγή του σφάλματος έγκειται στη μονοηλεκτρονιακή προσέγγιση. Οι καταστάσεις Kohn-Sham ορίζουν μια πυκνότητα η οποία αναπαράγει την βασική κατάσταση ενός συστήματος χωρίς να ταυτίζονται με τις καταστάσεις των πραγματικών ηλεκτρονίων. Οι ενεργειακές ζώνες περιλαμβάνουν και τις διεγερμένες καταστάσεις ενός συστήματος, όχι μόνο τη βασική κατάσταση, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να προσδιοριστεί το ενεργειακό χάσμα επακριβώς.

Μία άλλη αδυναμία της DFT είναι η περιγραφή συστημάτων με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μακρινής εμβέλειας. Αυτής της φύσης η αλληλεπίδραση, που οφείλεται στον ηλεκτρονιακό συχετισμό δεν μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από τα κλασσικά συναρτησιοειδή, καθώς προσεγγίζουν τον συχετισμό τοπικά, μέσω της τοπικής πυκνότητας ηλεκτρονίων (LDA functionals) και της βαθμίδας της (GGA functionals). Οι αλληλεπιδράσεις αυτής της φύσης, όπως είναι οι δυνάμεις van der

Waals, έχουν καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά συστημάτων βιομορίων όπως το DNA κ.ά.

1.3 Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham . Η μέθοδος με επίπεδα κύματα και ψευδοδυναμικά

Για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham χρειαζόμαστε μία βάση τροχιακών για να ξεκινήσουμε. Τέτοιες βάσεις τροχιακών μπορούν να είναι τα επίπεδα κύματα (Plane Waves –PWs), τα ατομικά τροχιακά (AO), τροχιακά muffin-tin (MTO), γκαουσιανές (GTO) ή οποιαδήποτε άλλη βάση βολεύει ανάλογα με τον υπολογισμό. Κάθε μέθοδος έχει τα δικά της θετικά και αρνητικά και απαιτεί ανάλογο χειρισμό.

Τα επίπεδα κύματα αποτελούν μια πλήρη βάση για την περιγραφή ενός κβαντομηχανικού προβλήματος, λόγω όμως της μορφής τους απαιτείται πολύ μεγάλος αριθμός από αυτά προκειμένου να περιγραφεί το δυναμικό Coulomb ιδιαίτερα στην περιοχή κοντά στον πυρήνα όπου η $1/r$ εξάρτηση είναι πολύ ισχυρή.

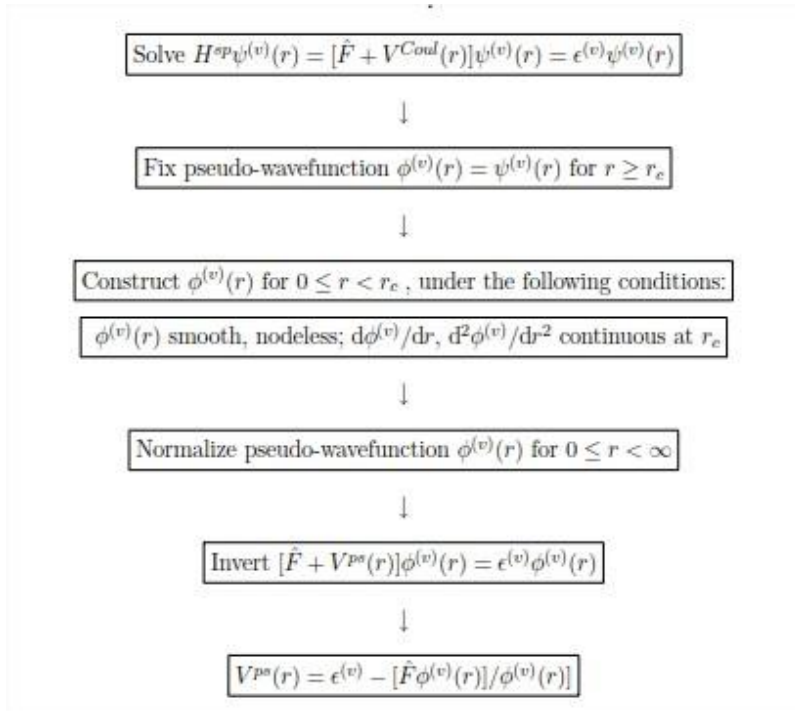
Επομένως πρέπει να γίνει μια τροποποίηση του προβλήματος προκειμένου η χρήση επίπεδων κυμάτων να είναι αποδοτική. Η τροποποίηση αυτή είναι η εισαγωγή ενός ψευδοδυναμικού στην θέση του δυναμικού Coulomb που αποτελεί το πραγματικό δυναμικό που βιώνουν τα ηλεκτρόνια λόγω της ύπαρξης του πυρήνα και θα μας επιτρέψει να αδράξουμε όλα τα πλεονεκτήματα της χρήσης των επιπέδων κυμάτων.

1.3.1 Ψευδοδυναμικά

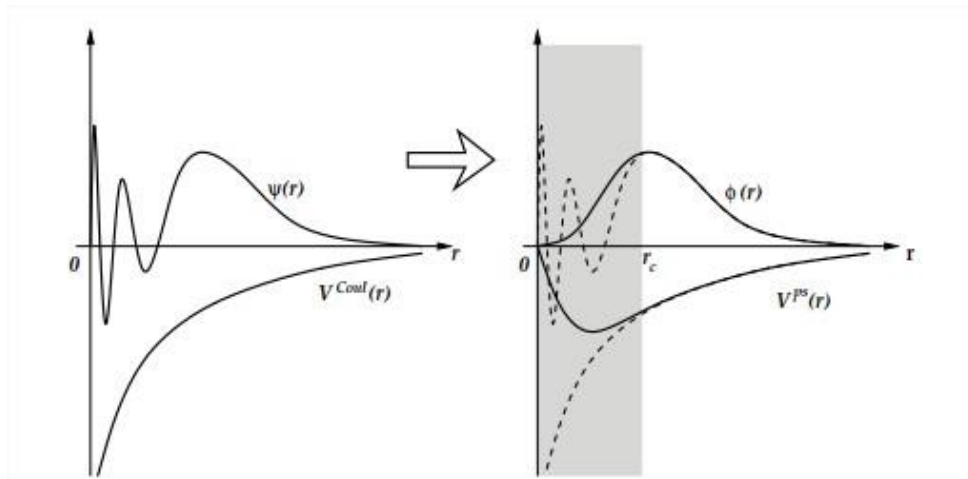
Το ψευδοδυναμικό θα πρέπει να ταυτίζεται σε περιοχές μακριά από τον πυρήνα με το πραγματικό δυναμικό και να είναι πιο ομαλό και εύκολο να περιγραφεί με επίπεδα κύματα στις περιοχές κοντά στο πυρήνα. Η εισαγωγή του ψευδοδυναμικού λοιπόν δεν θα επηρεάζει την εικόνα καθώς τα ηλεκτρόνια σθένους που μας ενδιαφέρουν περιγράφονται επακριβώς, ενώ το δυναμικό έχει τροποποιηθεί σημαντικά μόνο στην περιοχή των εσωτερικών ηλεκτρονίων που σε ένα στερεό μένουν σχεδόν ανεπηρέαστα από την εγγύτητα μεταξύ των ατόμων.

Η κατασκευή ψευδοδυναμικών αποτελεί από μόνη της ένα μεγάλο κεφάλαιο της υπολογιστικής φυσικής και χημείας. Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία κατασκευής ενός ψευδοδυναμικού χωρίς όμως να γίνεται λεπτομερής αναφορά καθώς δεν είναι και το αντικείμενο αυτής της εργασίας.

Η κατασκευή ξεκινά θεωρώντας το άτομο απομονωμένο και λύνοντας την αντίστοιχη εξίσωση. Η κυματοσυνάρτηση που προκύπτει επιλέγεται ώστε να πληροί τις προϋποθέσεις που θέσαμε παραπάνω για τις περιοχές κοντά και μακριά από τον πυρήνα. Τότε αντιστρέφοντας το πρόβλημα μπορούμε να βρούμε το δυναμικό αυτό που θα δημιουργούσε μια τέτοια κυματοσυνάρτηση σαν και αυτή που κατασκευάσαμε.



Εικόνα 1.4 Η διαδικασία κατασκευής ενός ψευδοδυναμικού



Εικόνα 1.5 Το πραγματικό ιοντικό δυναμικό σε σύγκριση με το ψευδοδυναμικό και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις.

1.3.2 Επίπεδα κύματα.

Τα επίπεδα κύματα αποτελούν μια οικογένεια συναρτήσεων με τη γενική μορφή

$$\{e^{ikr}\}$$

Στην κβαντομηχανική αποτελούν τις ιδιοσυναρτήσεις στο πρόβλημα ιδιοτιμών του ελεύθερου σωματιδίου και είναι μια πολύ χρήσιμη βάση στη μελέτη περιοδικών δομών λόγω της ύπαρξης του θεωρήματος Bloch που υπαγορεύει

περιοδική συμπεριφορά στις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα το σύνολο επίπεδων κυμάτων που απαιτείται να είναι διακριτό.

Τα επίπεδα κύματα αποτελούν μια βάση αρκετά δημοφιλή σε πακέτα που υλοποιούν την DFT λόγω των πλεονεκτημάτων τους. Αυτά είναι:

1. Ευκολία στον χειρισμό τους λόγω της απλής μαθηματικής τους μορφής. Το πέρασμα από τον ευθύ στον αντίστροφο χώρο γίνεται με έναν μετασχηματισμό Fourier (FFT), κίνηση που είναι από τις πλέον καλά εφαρμοσμένες στην επιστήμη των υπολογιστών και επομένως καθιστούν και τον προγραμματισμό πιο εύκολο.
2. Είναι αποεντοπισμένα και επομένως δεν κάνουμε κάποια εκτίμηση για το που βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Αυτό έχει και άλλες συνέπειες όπως ότι οι δυνάμεις από το θεώρημα Hellman – Feynman ταυτίζονται με τις πραγματικές.
3. Το μέγεθος της βάσης επιπέδων κυμάτων καθορίζεται μόνο με μια μεταβλητή και επομένως καθιστά πιο εύκολη την διεξαγωγή υπολογισμών. Επίσης η σύγκλιση της ενέργειας των συστημάτων με το μέγεθος της βάσης έχουν 1:1 σχέση.

Κάποια μειονεκτήματα των επίπεδων κυμάτων ως βάση είναι:

1. Το σύνολο από επίπεδα κύματα που χρειαζόμαστε είναι διακριτό μόνο όταν το σύστημα που θέλουμε να μελετήσουμε είναι περιοδικό.
2. Κυματοσυναρτήσεις με απότομες εναλλαγές και κόμβους απαιτούν μεγάλο αριθμό επίπεδων κυμάτων για να περιγραφούν.

Στους υπολογισμούς χρησιμοποιούμε μια μονάδα μέτρησης ενέργειας για να προσδιορίσουμε το μέγεθος της βάσης. Αν δούμε κάθε επίπεδο κύμα στον αντίστροφο χώρο, θα είναι ένα σημείο τοποθετημένο ανάλογα με το διάνυσμα αντίστροφου χώρου του \mathbf{G} στους άξονες k_x, y, z . Κάθε \mathbf{G} διάνυσμα όμως μπορούμε να το εκφράσουμε σε ενέργεια μέσω της σχέσης

$$E(\mathbf{G}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$$

Δηλώνοντας μια τιμή ενέργειας ως μέγεθος βάσης, διαλέγουμε όλα εκείνα τα επίπεδα κύματα, τα οποία αναπαρίστανται από διανύσματα \mathbf{G} που αντιστοιχούν σε ενέργειες $E(\mathbf{G})$ μικρότερης ή ίσης της τιμής που δηλώσαμε.

1.3.3 Projector Augmented Waves

Η μέθοδος Projector Augmented Waves (PAW)^{[13][14]} αποτελεί μια γενίκευση της τεχνικής επίλυσης με χρήση επίπεδων κυμάτων και ψευδοδυναμικών που δίνει τη δυνατότητα να διενεργούμε πιο αποδοτικούς υπολογισμούς.

Η μέθοδος PAW αντιμετωπίζει το πρόβλημα των μη ομαλών κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων σθένους κοντά στους πυρήνες μετασχηματίζοντάς τις σε ομαλές κυματοσυναρτήσεις και παρέχει έναν τρόπο να βρεθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες από αυτές τις νέες κυματοσυναρτήσεις.

Έστω ένας μετασχηματισμός \mathbf{T} που μετασχηματίζει τη ψευδοκυματοσυνάρτηση ψ στην κυματοσυνάρτηση Ψ όλων των ηλεκτρονίων. Η κυματοσυνάρτηση αυτή δεν είναι η κυματοσυνάρτηση λύση του πολυσωματιδιακού προβλήματος της εξίσωσης Schrödinger, αλλά η μονοσωματιδιακή κατάσταση Kohn-Sham. Προκειμένου να έχουμε τις ψ, Ψ να είναι διαφορετικές στη περιοχή κοντά στους πυρήνες γράφουμε

$$\mathbf{T} = 1 + \sum_R \mathbf{T}_R$$

όπου ο \mathbf{T}_R δεν είναι μηδενικός στη περιοχή Ω_R που περικλείει το άτομο R . Στη περιοχή κάθε ατόμου Ω_R μπορούμε να γράψουμε την ψευδοκυματοσυνάρτηση σε συνδυασμό ψευδο-ιδιοκαταστάσεων

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle$$

και επειδή ο \mathbf{T} είναι γραμμικός οι συντελεστές c_i μπορούν να γραφούν

$$c_i = \langle p_i | \tilde{\Psi} \rangle$$

με

$$\langle p_i | \tilde{\varphi}_i \rangle = \delta_{ij}$$

Οι ιδιοκαταστάσεις του προβλήματος Kohn-Sham με τις ψευδο-ιδιοκαταστάσεις που θεωρήσαμε παραπάνω θα σχετίζονται ως

$$|\varphi_i\rangle = \mathbf{T} |\tilde{\varphi}_i\rangle$$

Επομένως έχουμε καταφέρει να περιγράψουμε το τελεστή-μετασχηματισμό \mathbf{T} με τρεις ποσότητες:

1. Ένα σετ ιδιοκαταστάσεων Kohn-Sham
2. Ένα σετ ψευδο-ιδιοκαταστάσεων (της επιλογής μας ώστε να έχουμε ομαλή ψευδοκυματοσυνάρτηση)
3. Ένα σετ προβολικών συναρτήσεων p_i .

Γράφουμε για τον \mathbf{T} επομένως:

$$\mathbf{T} = 1 + \sum_i (|\varphi_i\rangle - \langle \tilde{\varphi}_i|) \langle p_i|$$

Στην περιοχή κοντά στους πυρήνες μπορούμε να έχουμε τις ϕ' να είναι οποιοδήποτε σεν ομαλών συναρτήσεων (πολυώνυμα, συναρτήσεις Bessel) και έξω από αυτή την περιοχή οι ϕ' και ϕ ταυτίζονται.

Έστω τώρα ένα μέγεθος A που θέλουμε να υπολογίσουμε. Η αναμενόμενη τιμή του A θα είναι :

$$a_i = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

Αντικαθιστώντας την κυματοσυνάρτηση με την ψευδοκυματοσυνάρτηση μέσω του μετασχηματισμού T που εισάγαμε παραπάνω θα έχουμε:

$$a_i = \langle \tilde{\Psi} | \mathbf{T}^\dagger \hat{A} \mathbf{T} | \tilde{\Psi} \rangle$$

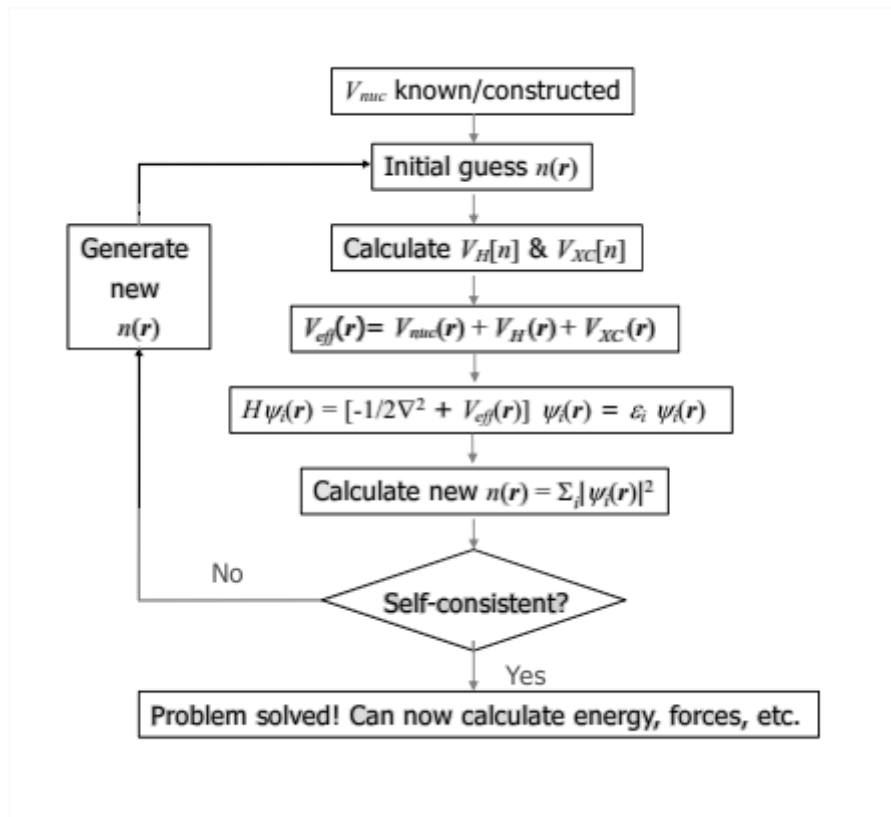
από την οποία σχέση μπορούμε να θέσουμε το $\mathbf{T}^\dagger \hat{A} \mathbf{T}$ σαν το ψευδομέγεθος (τελεστής). Για αυτόν το τελεστή θα ισχύει:

$$\tilde{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}} + \sum_{i,j} |p_i\rangle \left(\langle \varphi_i | \hat{\mathbf{A}} | \varphi_j \rangle - \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{\mathbf{A}} | \tilde{\varphi}_j \rangle \right) \langle p_j|$$

1.3.4 Αυτοσυνεπής κύκλος

Οι εξισώσεις Kohn-Sham, από τη στιγμή που έχουμε διαλέξει τη μορφή του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής- συσχετισμού, μπορούν να λυθούν αυτοσυνεπώς. Η αυτοσυνέπεια είναι βασική καθώς η Χαμιλτονιανή του συστήματος εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από τις κυματοσυναρτήσεις που αποτελούν λύσεις των εξισώσεων αυτών. Άρα η αναλυτική λύση αυτών των εξισώσεων είναι αδύνατη ακόμα και για πολύ απλά συστήματα. Ο μόνος τρόπος για να τις λύσουμε είναι η αυτοσυνέπεια. Θεωρούμε μία αρχική πυκνότητα ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$ (ή το αντίστοιχο ηλεκτροστατικό δυναμικό που δημιουργεί αυτή η πυκνότητα) που ισούται με την επαλληλία λύσεων για τα ελεύθερα άτομα και γράφουμε την Χαμιλτονιανή του προβλήματος. Αναπτύσσουμε τις κυματοσυναρτήσεις του προβλήματος σε μία βάση (επίπεδα κύματα) που επιλέγονται ώστε να αναπαριστούν τα κυριότερα φυσικά χαρακτηριστικά του προβλήματος. Επιλύουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham και υπολογίζουμε τις καταστάσεις Kohn-Sham και στη συνέχεια μία καινούρια πυκνότητα. Χρησιμοποιούμε αυτήν την καινούρια πυκνότητα για να επιλύσουμε εκ νέου τις εξισώσεις Kohn-Sham και συνεχίζουμε αυτό το σχήμα μέχρι η μεταβολή στην πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου να είναι μικρότερη από μία προεπιλεγμένη τιμή. Η πυκνότητα φορτίου στην οποία έχουμε συγκλίνει είναι η πραγματική του συστήματος, για τη συγκεκριμένη βάση και για την συγκεκριμένη προσέγγιση στο συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού που θεωρήσαμε στην αρχή, και την

χρησιμοποιούμε για να υπολογίσουμε τις διάφορες ιδιότητες του συστήματος που μελετάμε.



Εικόνα 1.6 Ο αυτοσυνεπής κύκλος για τη λύση των εξισώσεων Kohn-Sham και την εύρεση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της βασικής κατάστασης

1.4 Υπολογισμοί μεγεθών. Δειγματοληψία στον αντίστροφο χώρο.

Προκειμένου να υπολογίσουμε βασικά μεγέθη όπως η ολική ενέργεια, η πυκνότητα καταστάσεων κ.ά. είμαστε υποχρεωμένοι να λύσουμε ολοκληρώματα πάνω στη ζώνη Brillouin της μορφής:

$$I(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} F(\varepsilon) \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon) d\mathbf{k}$$

όπου Ω_{BZ} είναι ο όγκος της ζώνης και \mathbf{k} το διάνυσμα του αντίστροφου χώρου που πρέπει να βρίσκεται εντός της πρώτης ζώνης Brillouin.

Υπολογιστικά τα ολοκληρώματα μετατρέπονται σε αθροίσματα πάνω σε επιλεγμένα σημεία του αντίστροφου χώρου (k points). Έτσι για παράδειγμα για τον υπολογισμό της πυκνότητας καταστάσεων θα έχουμε:

$$g(E) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{n, \mathbf{k} \in \text{BZ}} \delta(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}})$$

Το πως επιλέγονται τα k points αυτά προκειμένου να γίνουν οι υπολογισμοί αποτελεί ένα άλλο πεδίο μελέτης από μόνο του. Έχουν υπάρξει πολλοί διαφορετικοί τρόποι δειγματοληψίας που έχουν προταθεί. Ο ίσως πιο διαδεδομένος είναι η μέθοδος των Monkhorst-Pack^[16] όπου έχουμε το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου τετραγωνικού πλέγματος από k points μέσα στα όρια της πρώτης ζώνης Brillouin. Σε κάθε περίπτωση βέβαια η συμμετρία της κυψελίδας μας επιτρέπει να μειώσουμε και να τροποποιήσουμε τον αριθμό των k points που κρατάμε για τον υπολογισμό. Σε μια γενική προσέγγιση, όσο μεγαλώνει η δομή, τόσο λιγότερα k points χρειάζονται για τη σύγκλιση των αθροισμάτων σε μια τιμή.

Ένα άλλο ζήτημα που αντιμετωπίζουμε στον υπολογισμό μεγεθών, σε μεταλλικά κυρίως συστήματα, είναι ότι πρέπει να ολοκληρώσουμε συναρτήσεις που έχουν ασυνέχειες στο επίπεδο Fermi. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με το λεγόμενο smearing, δηλαδή με την αντικατάσταση της βηματικής συνάρτησης με μία πιο ομαλή ώστε να προσεγγίσουμε αυτές τις ασυνέχειες. Για παράδειγμα, σε ένα υπολογισμό ενεργειακών ζωνών το άθροισμα

$$\sum_{n,k} \varepsilon_{nk} \Theta(\varepsilon_{nk} - \mu)$$

όπου Θ η βηματική συνάρτηση, μετατρέπεται σε

$$\sum_{n,k} \varepsilon_{nk} f\left(\frac{\varepsilon_{nk} - \mu}{\sigma}\right)$$

Υπάρχουν πολλές επιλογές για την μορφή που πρέπει να έχει η συνάρτηση f που αντικαθιστά την βηματική στο παραπάνω άθροισμα. Κάποιες επιλογές είναι η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και η κανονική (Γκαουσιανή) κατανομή. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Methfessel-Paxton^[17]. Για τους υπολογισμούς πυκνοτήτων καταστάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τετραέδρων^[18]. Η μέθοδος αυτή αντιμετωπίζει το πρόβλημα της ολοκλήρωσης κοντά στο επίπεδο Fermi διαιρώντας την ζώνη Brillouin σε τετράεδρα, με τα ολοκληρώματα (σταθμισμένα αθροίσματα) να υπολογίζονται πάνω στις ακμές των τετραέδρων. Η μέθοδος αυτή προτιμάται σε υπολογισμούς πυκνοτήτων καταστάσεων καθώς το smearing είναι πηγή εισαγωγής σφαλμάτων στα ατνίστοιχα διαγράμματα.

1.4.1 Υπολογισμός δυνάμεων . Θεώρημα Hellman-Feynman

Το θεώρημα Hellman-Feynman^[15] μας παρέχει έναν τρόπο να υπολογίζουμε τις δυνάμεις που δρουν στα άτομα στα πλαίσια της κβαντομηχανικής. Ο υπολογισμός των δυνάμεων είναι απαραίτητος σε υπολογισμούς εφησυχασμού όπου θέλουμε να βρούμε τη μορφή της δομής που μας ενδιαφέρει όταν οι δυνάμεις στα άτομα είναι μηδενικές.

Έστω $H(\lambda)$ η χαμιλτονιανή ενός συστήματος που εξαρτάται από μια παράμετρο λ . Αν $\psi(\lambda)$ είναι ιδιοσυνάρτηση με ιδιοτιμή $E(\lambda)$ θα έχουμε:

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$$

Υποθέτοντας ότι η $\psi(\lambda)$ είναι κανονικοποιημένη θα έχουμε:

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1$$

και επομένως

$$\frac{d}{d\lambda}\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 0$$

Το θεώρημα Hellman-Feynman δηλώνει ότι η παράγωγος της ολικής (μέσης) ενέργειας ως προς την παράμετρο λ ισούται με την αναμενόμενη τιμή της κλίσης της χαμιλτονιανής, δηλαδή:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle\psi(\lambda)|\frac{dH}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle$$

Ξεκινώντας από την έκφραση για την μέση τιμή της ενέργειας και παραγωγίζοντας έχουμε:

$$E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|H|\psi(\lambda)\rangle$$

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle\psi(\lambda)|\frac{dH}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle + \left\langle\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}\right|H|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|H\left|\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}\right\rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\lambda} &= \langle\psi(\lambda)|\frac{dH}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle + E(\lambda)\left\langle\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}\right|\psi(\lambda)\rangle + E(\lambda)\left\langle\psi(\lambda)\left|\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}\right.\right\rangle \\ &= \langle\psi(\lambda)|\frac{dH}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle + E(\lambda)\left[\left\langle\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}\right|\psi(\lambda)\right\rangle + \left\langle\psi(\lambda)\left|\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}\right.\right\rangle\right] \end{aligned}$$

όπου ο όρος μέσα στην αγκύλη μηδενίζεται λόγω της κανονικοποίησης και επομένως έχουμε την απόδειξη του θεωρήματος.

Αν τώρα συσχετίσουμε την παράμετρο λ με τις θέσεις των ατόμων \mathbf{R}_i θα μπορούμε να υπολογίσουμε τις δυνάμεις ως :

$$\mathbf{F}_i = \nabla_i \varepsilon(\mathbf{R}) = \langle\psi_0|\nabla_i H(\mathbf{R})|\psi_0\rangle$$

Ο μόνος όρος στην χαμιλτονινή που εξαρτάται από τις θέσεις των ατόμων είναι το εξωτερικό δυναμικό, επομένως θα έχουμε:

$$\mathbf{F}_I = -\int \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

1.5 Quantum Espresso

Το Quantum Espresso^[19] αποτελεί μια διανομή λογισμικού για προσομοίωση ηλεκτρονιακής δομής βασισμένη στην DFT με χρήση βάσης επίπεδων κυμάτων και ψευδοδυναμικών. Αναπτύχθηκε από το ιταλικό ινστιτούτο INFM DEMOCRITOS με τη συμμετοχή ερευνητών από άλλα ερευνητικά ιδρύματα (ICTP, CINECA Bologna, EPF Lausanne, Princeton University, MIT, Paris VI, Oxford University, IJS Ljubljana). Το Quantum Espresso αποτελεί συντόμευση για το **Quantum** opEn-Source Package for **R**esearch in **E**lectronic **S**tructure, **S**imulation, and **O**ptimization και αποτελεί ελεύθερο λογισμικό που διανέμεται κάτω από την γενική άδεια GPL GNU. Βασικά πακέτα αποτελούν τα :

- PWscf (self consistent electronic structure, relaxation)
- CP/FPMD (variable cell Car- Parrinello molecular dynamics)
- Phonon (phonons, dielectric properties)
- PostProc (γραφήματα και post processing)
- atomic (γεννήτρια ψευδοδυναμικών)
- PWGui (γραφικό περιβάλλον)

Με το Q.E. είναι δυνατή η διενέργεια υπολογισμών :

- Στο σημείο Γ αλλά και σε οποιαδήποτε k points
- Σε μονωτές αλλά και σε μέταλλα (smearing)
- Σε οποιαδήποτε κρυσταλλική δομή, κυψελίδα ή υπερκυψελίδα
- Με χρήση norm-conserving ψευδοδυναμικών, ultrasoft, PAW
- Με προσεγγίσεις LDA, GGA, DFT+U, Hybrid Functionals, meta GGA, exact exchange, Van der Waals corrected functionals
- Spin-polarized συστήματα, μη συγραμμικός μαγνητισμός, αλληλεπιδράσεις τροχιάς-σπιν.
- Nudged Elastic Band για την εύρεση σαγματικών σημείων.

Η εισαγωγή των δεδομένων και των παραμέτρων για την εκτέλεση ενός υπολογισμού γίνεται με ένα αρχείο input το οποίο περιεχει όλα τα παραπάνω οργανωμένα σε ενότητες. Οι ενότητες αυτές χωρίζονται σε υποχρεωτικές σε προαιρετικές ανάλογα με το σύστημα που εισάγουμε αλλά και το είδος του υπολογισμού. Σε κάθε ενότητα δηλώνονται οι μεταβλητές και οι παράμετροι που επιθυμούμε.

Σε κάθε υπολογισμό οι ενότητες: &CONTROL, &SYSTEM, &ELECTRONS, ATOMIC_SPECIES, ATOMIC_POSITIONS, K_POINTS είναι υποχρεωτικές καθώς

περιέχουν μεταβλητές και παραμέτρους που είναι απαραίτητες για οποιοδήποτε υπολογισμό.

```

Structure of the input data:
=====

&CONTROL
  ...
/

&SYSTEM
  ...
/

&ELECTRONS
  ...
/

[ &IONS
  ...
/ ]

[ &CELL
  ...
/ ]

ATOMIC_SPECIES
X Mass_X PseudoPot_X
Y Mass_Y PseudoPot_Y
Z Mass_Z PseudoPot_Z

ATOMIC_POSITIONS { alat | bohr | crystal | angstrom | crystal_sg }
X 0.0 0.0 0.0 {if_pos(1) if_pos(2) if_pos(3)}
Y 0.5 0.0 0.0
Z 0.0 0.2 0.2

K_POINTS { tpiba | automatic | crystal | gamma | tpiba_b | crystal_b | tpiba_c | crystal_c }
if (gamma)
  nothing to read
if (automatic)
  nk1, nk2, nk3, k1, k2, k3
if (not automatic)
  nks
  xk_x, xk_y, xk_z, wk

[ CELL_PARAMETERS { alat | bohr | angstrom }
  v1(1) v1(2) v1(3)
  v2(1) v2(2) v2(3)
  v3(1) v3(2) v3(3) ]

[ OCCUPATIONS
  f_inp1(1) f_inp1(2) f_inp1(3) ... f_inp1(10)
  f_inp1(11) f_inp1(12) ... f_inp1(nbnd)
[ f_inp2(1) f_inp2(2) f_inp2(3) ... f_inp2(10)
  f_inp2(11) f_inp2(12) ... f_inp2(nbnd) ] ]

[ CONSTRAINTS
  nconstr { constr_tol }
  constr_type(.) constr(1,.) constr(2,.) [ constr(3,.) constr(4,.) ] { constr_target(.) } ]

[ ATOMIC_FORCES
  label_1 Fx(1) Fy(1) Fz(1)
  .....
  label_n Fx(n) Fy(n) Fz(n) ]

```

Εικόνα 1.7 Η γενική μορφή του αρχείου εισόδου στο Quantum Espresso

Στην ενότητα `&control` δηλώνονται γενικά στοιχεία για τον υπολογισμό όπως όνομα, είδος (`relaxation, bands, dos` κτλ), αρχεία εισόδου/εξόδου, κριτήρια έναρξης/τερματισμού.

Στην ενότητα `&system` δηλώνονται όλες εκείνες οι μεταβλητές που είναι απαραίτητες για την περιγραφή του συστήματος υπό μελέτη όπως αριθμός/τύπος ατόμων, πλέγμα Bravais/άλλο, μέγεθος βάσης, μαγνητικές ροπές, συνολικό φορτίο, καταλήψεις, DFT+U υπολογισμός και παράμετροι.

Στην ενότητα `&electrons` δηλώνονται οι παράμετροι για την επίλυση του ηλεκτρονικού προβλήματος- εξισώσεων Kohn-Sham. Τέτοιες είναι το κριτήριο σύγκλισης για την πυκνότητα της βασικής κατάστασης, ο αλγόριθμος διαγωνοποίησης των πινάκων, η μίξη πυκνότητας εισόδου/εξόδου για την επίτευξη σύγκλισης.

Στην ενότητα `&ions` δηλώνουμε τον τρόπο με τον οποίο θέλουμε να περιγραφεί η δυναμική των ιόντων σε υπολογισμούς `relaxation`. Η ενότητα είναι προαιρετική καθώς μπορούμε να αγνοήσουμε τελείως την κίνηση των ιόντων (υπολογισμοί `bands, dos` δεν απαιτούν καθόλου τέτοια δήλωση).

Στην ενότητα `&cell` δηλώνουμε τον τρόπο που θέλουμε να περιγραφεί η δυναμική της κυψελίδας για υπολογισμούς `vc-relax` (`variable cell relaxation`).

Στην ενότητα `ATOMIC_SPECIES` δηλώνουμε το αναγνωριστικό του κάθε ατόμου (συνήθως το σύμβολο του αντίστοιχου στοιχείου) ακολουθούμενο από την μάζα του και το αρχείο που περιέχει τα στοιχεία για την περιγραφή του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-σχετισμού και της αλληλεπίδρασης πυρήνα ηλεκτρονίων (ψευδυναμικό, μέθοδος PAW).

Στην ενότητα `ATOMIC_POSITIONS` δηλώνουμε τη θέση κάθε ατόμου.

Η ενότητα `CELL_PARAMETERS` είναι υποχρεωτική μόνο όταν στην ενότητα `&system` δεν προσδιορίσουμε πλήρως τη γεωμετρία της κυψελίδας (π.χ. `ibrav=0`).

Στην ενότητα `K_POINTS` δηλώνεται ο τρόπος που δειγματοληπτούνται τα `kpoints`. Για Monkhorst-Pack δηλώνουμε `automatic` και από κάτω το μέγεθος του `grid`, διαφορετικά μπορούμε να δηλώσουμε ένα- ένα τα `kpoints` με τις συντεταγμένες τους.

Κεφάλαιο 2

Δισδιάστατα Υλικά

Τα δισδιάστατα υλικά αποτελούν μια κατηγορία κρυσταλλικών υλικών με πάχος ενός ή μερικών ατόμων. Η έρευνα για την απομόνωσή τους και τη μελέτη τους ξεκίνησε συστηματικά έπειτα από την ανακάλυψη του γραφενίου^[20], λόγω των πολλά υποσχόμενων ιδιοτήτων τους σε τομείς όπως η αποθήκευση ενέργειας, απομάκρυνση ρύπων, ηλεκτρονική κ.ά.

Τα δισδιάστατα υλικά χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. Τα 2D υλικά ατόμων του ίδιου στοιχείου (graphene, silicene, germanene) που ονοματοδοτούνται από το στοιχείο με την κατάληξη –ένιο (-ene).
2. Σύνθετα από δύο ή περισσότερα είδη ατόμων που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς (MXenes^[21], COFs, MOFs^[22]) που παίρνουν καταλήξεις –άνιο (-ane) και –ίδιο (-ide).

Το πρώτο δισδιάστατο υλικό που ανακαλύφθηκε ήταν το γραφένιο το 2004 αλλά από τότε μέχρι και σήμερα πάνω από 700 δισδιάστατα υλικά έχουν προβλεφθεί ότι είναι σταθερά και κάποια από αυτά έχουν κατασκευασθεί στο εργαστήριο.

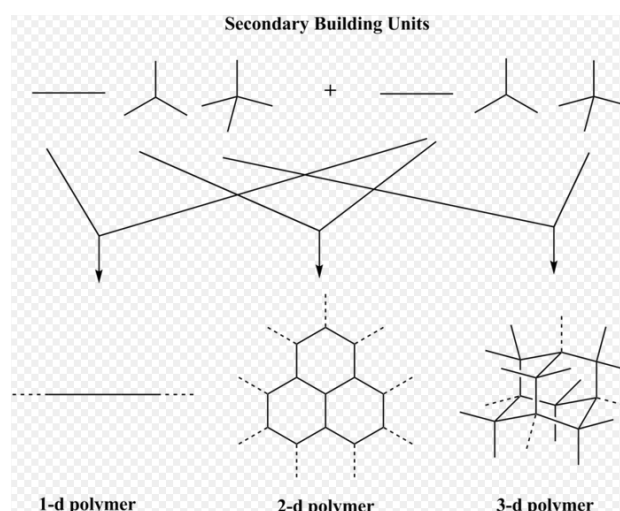
Μέχρι και σήμερα κανένα από αυτά τα δισδιάστατα υλικά δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας. Παρόλα αυτά τα δισδιάστατα υλικά βρίσκονται κάτω από εντατική έρευνα καθώς προβάλλουν σαν ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά σε τομείς όπως της ηλεκτρονικής- οπτοηλεκτρονικής, αισθητήρων, φωτοβολταϊκών, βιολογικών συστημάτων, νανοϊατρικής, κρυπτογραφίας, αποθήκευση ενέργειας κ.ά.

2.1 Covalent Organic Frameworks (COFs)

Τα Covalent Organic Frameworks^[23] είναι μια οικογένεια δισδιάστατων και τρισδιάστατων στερεών με εκταταμένη δομή, δημιουργούμενη από άτομα που συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα COFs είναι κρυσταλλικά, πορώδη υλικά που χτίζονται αποκλειστικά από άτομα ελαφρών στοιχείων (H, B, C, N και O). Τα άτομα αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς σε κάποιες άλλες από τις πιο σταθερές και χρήσιμες δομές που υπάρχουν (διαμάντι, γραφίτης-γραφένιο, νιτρίδιο του Βορίου κ.ά.). Σκοπός της ανάπτυξης των COFs είναι να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ελαφρών και πολύ ανθεκτικών υλικών.

Όπως σε κάθε πορώδες κρυσταλλικό υλικό (π.χ. ζεόλιθοι), έτσι και στα COFs μπορούμε να τα δούμε να χτίζονται από δευτερεύουσες δομικές μονάδες (Secondary Building Units-SBUs) , με την έννοια των βασικών γεωμετρικών μονάδων, που σχηματίζουν τα εκτεταμένα δίκτυα με πόρους είτε σε μια

δισδιάστατη είτε σε μια τρισδιάστατη δομή. Ένα βασικό χαρακτηριστικό των COFs είναι ότι η γεωμετρία τους (μέγεθος πόρων, κρυσταλλική δομή) είναι ελεγχόμενη από εμάς μέσω της επιλογής των SBUs από τα οποία χτίζονται^[24].



Εικόνα 2.1 Συνδυασμοί από SBUs μας δίνουν πολλές διαφορετικές γεωμετρίες^[23]

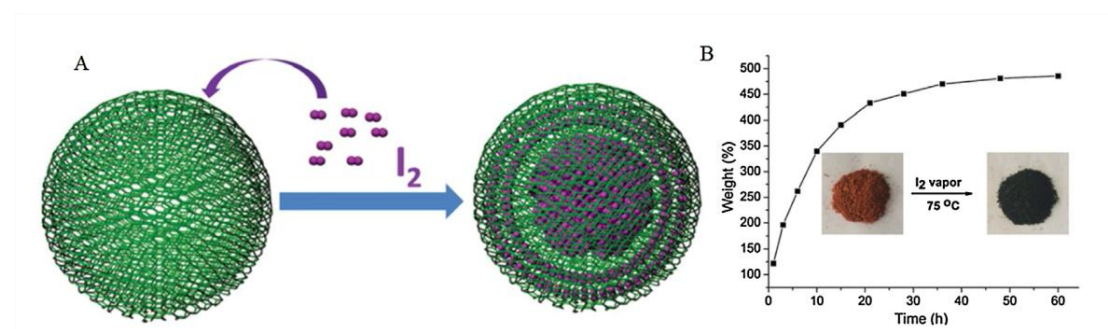
2.1.1 Εφαρμογές των COFs

Τα COFs παρουσιάζουν κάποιες πολύ επιθυμητές ιδιότητες όπως η εγγενής πορώδης φύση τους, το πολύ καλά ορισμένο σχήμα των πόρων τους, η μεγάλη τους επιφάνεια συνδυασμένη με τη χαμηλή πυκνότητά τους, η σταθερότητά τους και η εύκολα σχεδιάσιμη λειτουργικότητά τους, τα καθιστούν πολλά υποσχόμενα υλικά για εφαρμογές σε τομείς όπως η αποθήκευση και διαχωρισμός αερίων, κατάλυση αντιδράσεων, οπτοηλεκτρονική, αισθητήρες, απορρόφηση μικρών μορίων και στοχευμένη μεταφορά φαρμάκου.

Αποθήκευση και διαχωρισμός αερίων

Τα COFs έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον στον τομέα του διαχωρισμού και αποθήκευσης αερίων λόγω της πορώδους φύσης τους και της μεγάλης επιφάνειάς τους. Πολλές μελέτες έχουν επισημάνει την ανώτερης τάξης χωρητικότητά τους για αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, το μεθάνιο^[25-28]. Τα τρισδιάστατα COFs με μεγαλύτερη επιφάνεια και όγκο πόρων φαίνεται να είναι καλύτερα από τα δισδιάστατα σε αυτόν τον τομέα. Για παράδειγμα^[29] το COF-102, μια τρισδιάστατη δομή, με επιφάνεια 4650 m²/g έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα στην αποθήκευση μεθανίου με χωρητικότητα 25% wt (203 cm³/cm³) σε θερμοκρασία 298 K και πίεση 80 bar, συγκρινόμενο με το COF-320, ένα 2D αναδιπλωμένο δίκτυωμα, όπου έχει χωρητικότητα 15% wt κάτω από τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Τα COFs εμφανίζουν αξιόλογες χωρητικότητες αποθήκευσης υδρογόνου όπως για παράδειγμα 72.4 και 70.5 mg/g των COF-102 και COF-103 αντίστοιχα.

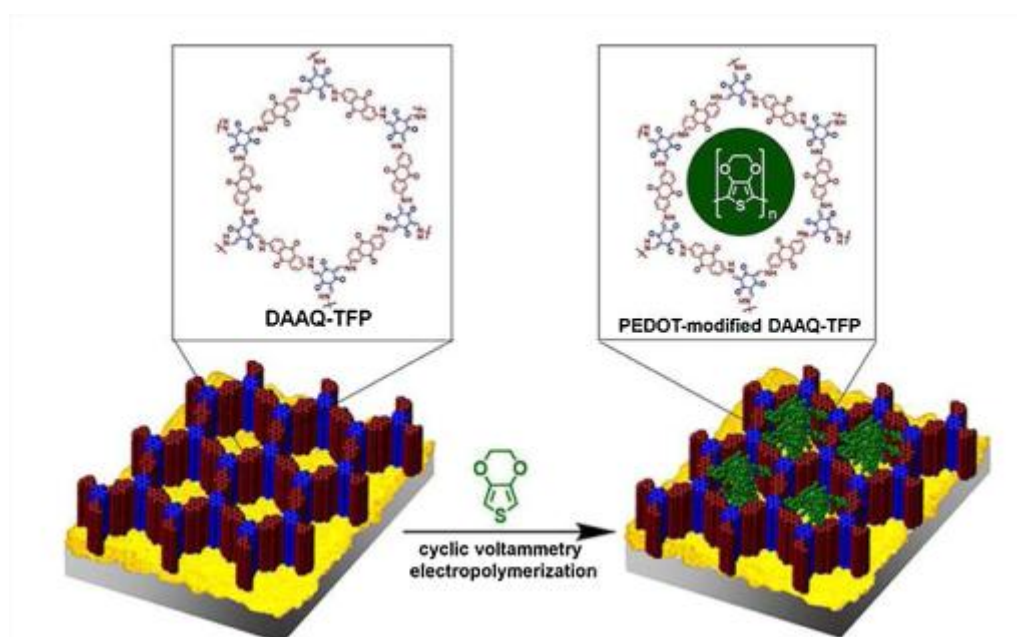
Η ομάδα του Gascon προετοίμασε μια μεμβράνη βασισμένη σε COF με υψηλή επιλεκτικότητα απορρόφησης του CO₂ από ένα μείγμα CO₂-CH₄ σε ίσες ποσότητες^[31]. Στην μελέτη των Zhao et al^[32] βλέπουμε τη σύνθεση ενός COF με επιθυμητή αποθήκευση ιωδίου (βλ. Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 Το COF ενθλακώνει το ιώδιο και μέσω των πόρων το αποθηκεύει στο εσωτερικό μιας σφαίρας φτιαγμένης από δισδιάστατο COF.

Αποθήκευση ενέργειας

Τα ημιαγωγικά COFs λόγω διαμόρφωσης των πόρων τους διευκολύνουν τις εφαρμογές για αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας^[33]. Οι DeBlase et al αναφέρουν την σύνθεση ενός δισδιάστατου COF που παρουσιάζει αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές διεργασίες^[34]. Επιπλέον τα ηλεκτρόδια από το COF αυτό παρουσιάζουν αυξημένη χωρητικότητα και αμελητέες διαφορές ύστερα από 5000 κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης. Οι ίδιοι συνέθεσαν ένα οξειδοαναγωγικό ενεργό δισδιάστατο COF μέσω ηλεκτροπολυμερισμού του 3,4-αιθυλενιοδιοξυθειοφένιο, του οποίου ο πόρος ήταν γεμισμένος με πολυμερικό υλικό PEDOT για ενισχυμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και σταθερές χωρητικότητες (βλ. Εικόνα 2.3)^[35].



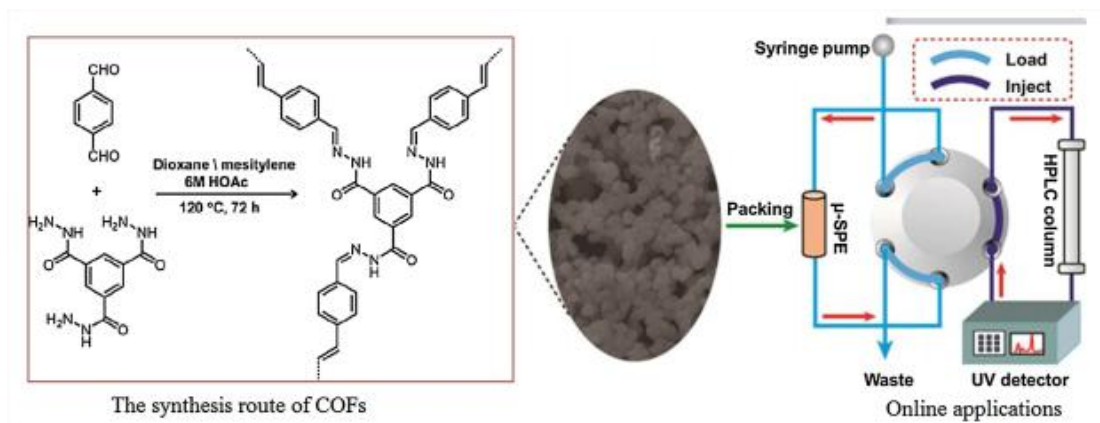
Εικόνα 2.3 Στοιβαγμένα φύλλα δισδιάστατου COF οι πόροι του οποίου έχουν λειτουργικοποιηθεί με πολυμερές για καλύτερα αποτελέσματα στην αποθήκευση ενέργειας^[35].

Οπτοηλεκτρονική

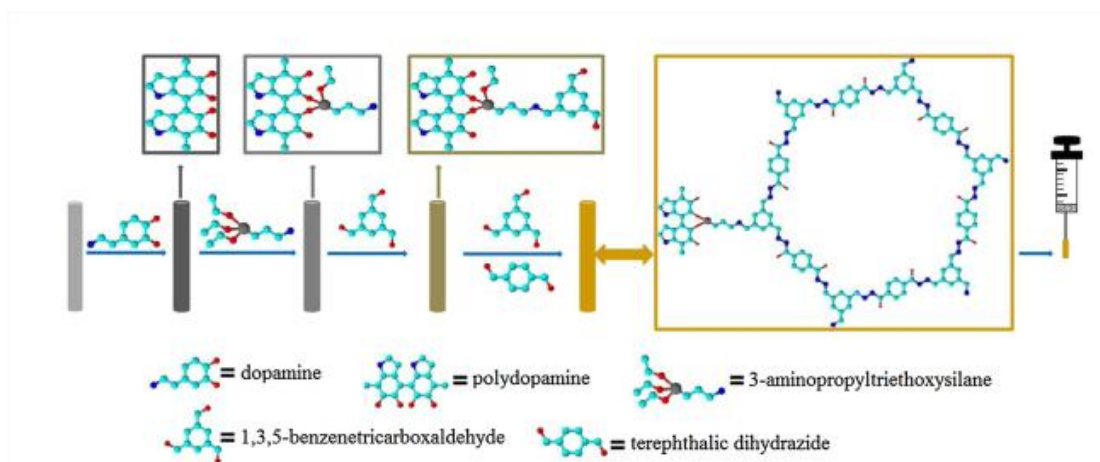
Τα COFs που συντίθενται από αρωματικά δομικά στοιχεία σε περιοδικές συστοιχίες παρουσιάζουν επιθυμητές ημιαγωγικές και φωτοαγωγικές συμπεριφορές, επομένως οι φωτοηλεκτρονικές εφαρμογές των COFs αποκτούν ενδιαφέρον και πολλά καλά αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί^[36-38]. Τα COFs 66 και 366, βασισμένα αμφότερα στην πορφυρίνη, παρουσιάζουν υψηλές ευκινησίες φορέων με τιμές 3.0 και 8.1 cm²/V/s αντίστοιχα^[39]. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και για COFs βασισμένα σε φθαλοκυανίνη^[40,41].

Προσρόφηση μικρών μορίων

Τα COFs έχουν προκαλέσει την προσοχή στον τομέα της προσρόφησης μικρών μορίων λόγω των καταπληκτικών ιδιοτήτων τους όσον αφορά τον διαχωρισμό και τον εμπλουτισμό. Το 2015 αναπτύχθηκε ένα νέο 2D COF λειτουργικοποιημένο με βενζιμιδαζόλιο που περιείχε έναν αριθμό καρβοξυλικών ομάδων και εφαρμόστηκε ως μήτρα εκχύλισης στερεάς φάσης για τον διαχωρισμό και τον εμπλουτισμό του ουρανίου^[42]. Τέτοιες μήτρες εκχύλισης στερεάς φάσης βασισμένες σε COFs έδειξαν υψηλή εκλεκτικότητα στο ουράνιο συγκρίνοντας με 11 είδη ανταγωνιστικών ιόντων και όλα αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υλικά με COFs θα μπορούσαν να είναι δυνητικά λειτουργικές μήτρες στερεάς φάσης. Παρομοίως, παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε ένα νέο «στερεοσκοπικό» 2D υπερμικροπορώδες COF με βάση το φωσφαζένιο με σύνδεση εξαχωροκυκλοτριφωσφαζενίου και p-φαινυλενοδιαμίνης για εκλεκτική προσρόφηση ουρανίου^[43]. Επιπλέον, η ομάδα του Zhang σχεδίασε μια μήτρα εκχύλισης μικρο-στερεάς φάσης από COF-υδραζόνη (βλ. Εικόνα 2.4) για εμπλουτισμό και ανάλυση ιχνοστοιχείων βαφής Sudan σε δείγματα σκόνης τσίλι και λουκάνικου με κάτω όριο ανίχνευσης 0.03–0.15 g/L, υποδεικνύοντας ότι τα COFs είναι πολλά υποσχόμενα μέσα προετοιμασίας δειγμάτων για σκοπούς δειγματοληψίας, εμπλουτισμού και διαχωρισμού^[44]. Επιπλέον κατασκευάστηκαν δύο είδη προσροφητικών μέσων COFs μικροεκχύλισης στερεάς κατάστασης για τον εμπλουτισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων με επιθυμητούς ενισχυτικούς παράγοντες και με χαμηλά όρια ανίχνευσης, επιβεβαιώνοντας ότι τα COFs είναι πολλά υποσχόμενα προσροφητικά μέσα για την τεχνολογία προεπεξεργασίας (βλ. Εικόνα 2.5)^[45,46]. Ομοίως οι Yan et. al. ανέφεραν ένα σφαιρικό COF για χρωματογραφία διαχωρισμού υψηλής ανάλυσης διαφόρων σημαντικών βιομηχανικών αναλυτών^[47]. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υλικά COF παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση μικρών μορίων.



Εικόνα 2.4 Διαδικασία σύνθεσης του COF υδραζόνης και η χρησιμοποίησή του σε συσκευή ανίχνευσης^[44].

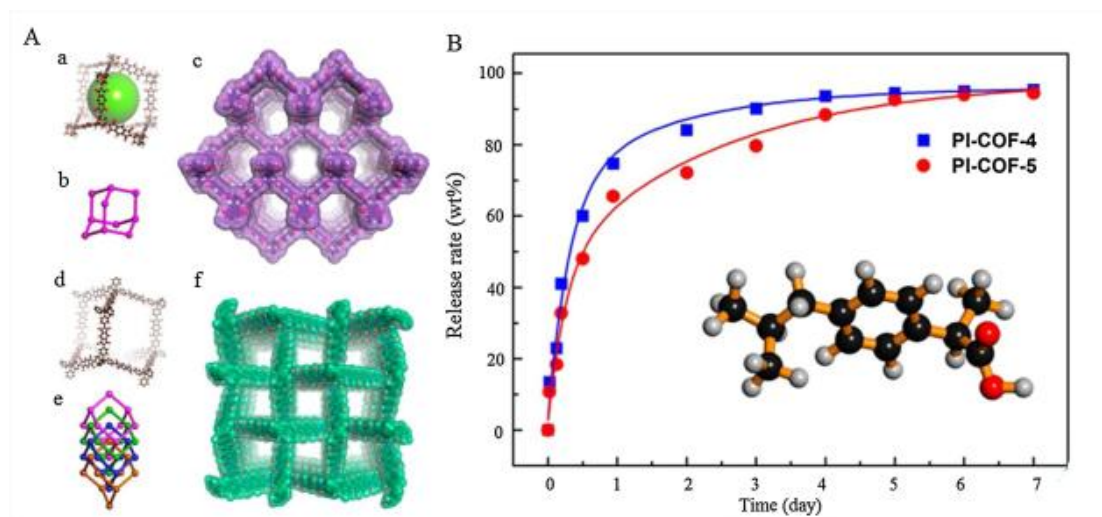


Εικόνα 2.5 Η διαδικασία σύνθεσης διαδιάστατου COF για την ανίχνευση και διαχωρισμό μικρών μορίων^[46].

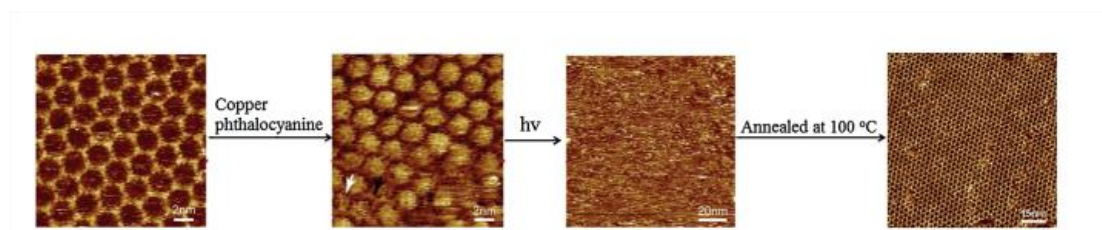
Μεταφορά φαρμάκων

Σε σύγκριση με τα MOFs, η εφαρμογή των COFs στον τομέα της χορήγησης φαρμάκων βρίσκεται ακόμη στα αρχικά της στάδια, αλλά είναι αδιαμφισβήτητο ότι η χρήση COFs για μεταφορά φαρμάκων κερδίζει ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον και γίνονται μεγάλες προσπάθειες για την κατασκευή συστημάτων χορήγησης φαρμάκων με βάση τα COFs. Για παράδειγμα, οι Yan et. al. κατασκεύασαν δύο 3D πολυϊμιδικά COFs τα οποία αποτελούνται από πυρομεταλλικό διανυδρίτη και 1,3,5,7-τετρααμινοαδαμαντάνιο για το PI-COF-4 και τετρα(4-αμινοφαινυλ) μεθάνιο για PI-COF-5 αντίστοιχα^[48]. Είναι σημαντικό ότι αυτό ήταν το πρώτο παράδειγμα εφαρμογής COF στην μεταφορά φαρμάκων και αμφότερα τα PI-COFs εμφάνισαν υψηλή φόρτωση ιβουπροφαίνης και καλά ελεγχόμενο προφίλ απελευθέρωσης (βλ. Εικόνα 2.6). Όλα αυτά τα αποτελέσματα άνοιξαν ένα νέο δρόμο για την περαιτέρω ανάπτυξη των COFs για φαρμακευτικές εφαρμογές. Το 2016, κατασκευάστηκε μια φωτοευαίσθητη μονοστοιβάδα επιφάνειας, στην οποία εισήχθη μια ομάδα αζωβενζενίου στο πίσω μέρος της αλυσίδας του διβορονικού οξέος. Η επιφάνεια COF μπορούσε να καταστραφεί υπό υπεριώδη ακτινοβολία μέσω ισομερισμού και κατόπιν η αποσυντιθεμένη επιφάνεια μπορούσε να ανακτηθεί μετά από ανόπτηση λόγω της αναστρεψιμότητας της συμπύκνωσης του βορονικού οξέος. Αυτή η αναστρέψιμη φωτοευαίσθητη

αποσύνθεση-ανάκτηση της επιφάνειας COF έδειξε και ελεγχόμενη φόρτωση και απελευθέρωση φθαλοκυανίνης χαλκού (Εικόνα 2.7), ανοίγοντας ένα νέο δρόμο στην ανάπτυξη φωτοευαίσθητων COF που μπορούν να εφαρμοσθούν στον τομέα της μεταφοράς φαρμάκων^[49]. Περαιτέρω, οι Zhao et. al. συνέθεσαν δυο COFs νανοκλίμακας με αντίδραση συμπύκνωσης ενώσεων αλδεΐδης και αμίνης και επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά μόρια φαρμάκου, 5-FU, καπτοπρίλη και ιβουπροφαίνη για να μελετηθεί περαιτέρω η δυναμική των COF ως φορείς φαρμάκων^[50]. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτά τα COFs παρουσίαζαν υψηλή ικανότητα φόρτωσης φαρμάκου και αξιοσημείωτη απόδοση απελευθέρωσης με χαμηλή κυτταροτοξικότητα, προωθώντας περαιτέρω μελέτες συστημάτων βασισμένων σε COF για θεραπεία ασθενειών. Επιπλέον, συντέθηκε ένα ομοιοπολικό πολυμερές τριαζίνης νανοκλίμακας μέσω της αντίδρασης Friedel-Crafts ως ένας δυνητικός νανοφορέας για τη θεραπεία του καρκίνου καθώς και για απεικόνιση^[51]. Στο υλικό φορτώθηκε δοξορουβικίνη, ένα αντικαρκινικό φάρμακο και μπορούσε να ελεγχθεί η απελευθέρωση σε pH 4.8 και 7.4 με την κατάλληλη τοξικότητα. Τα πειράματα κυτταρικής απεικόνισης έδειξαν ότι ένα τέτοιο υλικό θα ήταν κατάλληλο για βιοαπεικόνιση αλλά και για συνδυασμένη διάγνωση με θεραπεία (theranostics).



Εικόνα 2.6 Τρισιδιάστατα COFs για μεταφορά φαρμάκων με τους αντίστοιχους ρυθμούς απελευθέρωσης^[48].



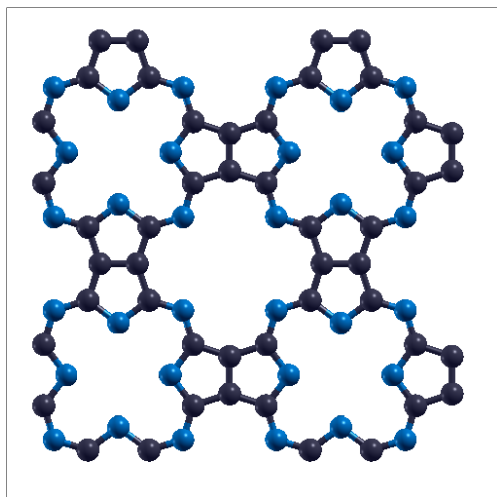
Εικόνα 2.7 Δίκτυο φθαλοκυανίνης με χαλκό. Το αρχικό δικτύωμα ακτινοβολείται με αποτέλεσμα να καταστραφεί και με ανόπτηση ανακτεείται^[49].

2.2 Φθάλο-καρβονιτρίδιο C_3N_2 .

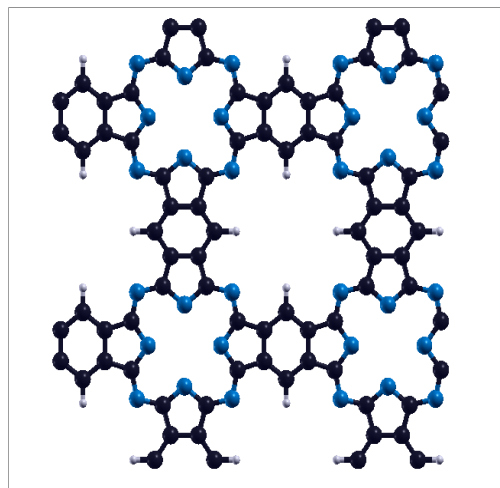
Το φθάλο-καρβονιτρίδιο $pc-C_3N_2$ ^{[52][53]} αποτελεί μια θεωρητική πρόβλεψη ενός δισδιάστατου COF, εξαγμένη από υπολογισμούς DFT, που μπορεί να προκύψει από πολυμερισμό του τετρακυανοαιθυλενίου (TCNE).

Το τετρακυανοαιθυλένιο είναι ένα μονομερές που ομοιάζει στο αιθυλένιο (αιθένιο) με τη διαφορά ότι τα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από κυανοομάδες (άνθρακας-άζωτο). Το TCNE κρυσταλλώνεται σε ένα κυβικό πλέγμα κάτω από συνθήκες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας όπου με θέρμανση το κυβικό πλέγμα γίνεται μονοκλινές. Με την εφαρμογή πίεσης το TCNE πολυμερίζεται σε διάφορες τρισδιάστατες και δισδιάστατες δομές με γεωμετρίες αντίστοιχες του γραφίτη και υβριδισμούς sp^2 , sp^3 και σύνθετο sp^2-sp^3 . Μια εξ' αυτών είναι και το $pc-C_3N_2$ ως η πιο σταθερή δομή.

Τα μόρια του TCNE σχηματίζουν ένα δισδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα ακμής 8.30 Å με πόρους που ομοιάζουν σε αυτούς των φθαλοκυανών (pc-cores). Τα φύλλα αυτά μπορούν δημιουργούν στρώσεις με την απόσταση από φύλλο σε φύλλο να είναι 3.2 Å. Οι αποστάσεις αυτές είναι σε συμφωνία με μετρήσεις από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που διενεργήθηκαν σε ένα graphite-like πολυμερές του TCNE, δεν έχει όμως ερευνηθεί αν πρόκειται για το ίδιο υλικό. Δεδομένου τώρα ότι το $pc-C_3N_2$ είναι το πιο σταθερό από τα πολυμερή του TCNE μπορεί να βρεθεί κατάλληλη διαδικασία παραγωγής του στο εργαστήριο.



Εικόνα 2.8 Το φθαλοκαρβονιτρίδιο C_3N_2 . Οι τέσσερις φθαλοπυρήνες (μικροί πόροι) ενωμένοι σχηματίζουν έναν μεγαλύτερο πόρο. Με μαύρο χρώμα τα άτομα του άνθρακα και μπλε τα άτομα του άζωτου. Η σύμβαση αυτή ακολουθείται και σε όλες τις επόμενες εικόνες.



Εικόνα 2.92 Το δίκτυο πολυμερικής φθαλοκυανίνης. Οι τέσσερις φθαλοπυρήνες είναι όμοιοι αυτών του φθαλοκαρβονιτρίδιου αλλά η δομή διαφέρει στη σύνδεση τους σε εκτεταμένο δίκτυο.

Τα φύλλα του $pc-C_3N_2$ είναι μη μαγνητικά και μεταλλικά. Το προφίλ τους (μαγνητικό και ηλεκτρονικό) δύναται να τροποποιηθεί με την πρόσθεση άλλων ατόμων (μετάλλων) στους πόρους/πυρήνες (pc-cores).

2.2.1 Υπολογισμοί στο $pc-C_3N_2$. Επίδειξη εργαλείων Quantum Espresso.

Παρακάτω παρουσιάζονται υπολογισμοί επιβεβαίωσης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων καθώς και της γεωμετρίας της δομής.

Η δομή του input file είναι η ακόλουθη.

```
&control
  calculation = 'relax'
  !restart_mode = 'restart',
  nstep = 200, etot_conv_thr = 1.d-6, forc_conv_thr = 1.d-4,
  prefix='c3n2', outdir = 'output'
/
&system
 ibrav = 0,
  nat = 20, ntyp = 2, ecutwfc = 150,
  occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',degauss=0.02,
/
&electrons
  diagonalization = 'david', mixing_beta = 0.7, conv_thr = 1.d-7
/
&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.00 C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
N 14.00 N.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF

K_POINTS (automatic)
1 1 1 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)
8.31337 0.00 0.00
0.00 8.31337 0.00
0.00 0.00 20.00

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
C      0.913872450  0.607806224  0.228963002
C      0.913866706  0.874584201  0.229005624
C      0.715903167  0.409836768  0.231871286
C      0.664372070  0.241193231  0.227569579
C      0.449119015  0.409839880  0.231868907
C      0.500642715  0.241196092  0.227567581
C      0.449113726  0.072565303  0.231932084
C      0.715895938  0.072559386  0.231933498
C      0.251136753  0.874595321  0.229004310
C      0.082503060  0.823062082  0.233330250
C      0.251145587  0.607812376  0.228961030
C      0.082507255  0.659333340  0.233297752
N      0.868954590  0.454753047  0.230415590
N      0.296069661  0.027636210  0.230475354
N      0.868938614  0.027626198  0.230474559
N      0.296072140  0.454760458  0.230412460
N      0.819449285  0.741197091  0.222444155
N      0.582511926  0.504262203  0.238384824
N      0.582501146  0.978149180  0.238497734
N      0.345558557  0.741208746  0.222439647
```

Στην ενότητα &control έχουμε δηλώσει τον τύπο του υπολογισμού που επιθυμούμε (calculation='relax') και έχουμε δηλώσει στο πρόγραμμα ότι είναι ένας

νέος υπολογισμός από την αρχή κάνοντας `comment out` τη γραμμή `restart_mode='restart'`. Με την δήλωση `nstep=200` δηλώνουμε ότι επιθυμούμε το πολύ 200 βήματα (μετακινήσεις ατόμων) για την εύρεση των θέσεων των ατόμων. Οι δηλώσεις `etot_conv_thr = 1.d-6` και `forc_conv_thr = 1.d-4` θέτουν το κριτήριο για την επιθυμητή σύγκλιση στην ολική ενέργεια και τις δυνάμεις σε κάθε άτομο. Με τις δηλώσεις `prefix='c3n2'` `outdir='output'` δηλώνουμε το όνομα που θέλουμε να έχουν τα αρχεία που δημιουργούνται και το `directory` που αποθηκεύονται αντίστοιχα.

Στην ενότητα `&system` δηλώνουμε ότι το πλέγμα μας δεν είναι καποιο από τα 14 πλέγματα Bravais οπότε θα εισάγουμε τη γεωμετρία με το χέρι αργότερα σε άλλη ενότητα (`ibrav=0`), τα άτομα είναι 20 συνολικά από 2 τύπους ατόμων (`nat=20`, `ntyp=2`). Ορίζουμε το μέγεθος της βάσης με την μεταβλητή `ecutwfc` που τη θέτουμε σε 150 Ry. Με τις δηλώσεις `occupations='smearing'`, `smearing='Methfessel-Paxton'`, `degauss=0.02` λέμε στο πρόγραμμα πως να αντιμετωπίσει το μεταλλικό σύστημα κοντά στο επίπεδο Fermi με τις μη κατειλημένες στάθμες με βάση τα όσα αναφέραμε στο κεφάλαιο 1.3.6.

Στην ενότητα `&electrons` ορίζουμε τον αλγόριθμο διαγωνοποίησης της χαμιλτονιανής (`diagonalization='david'`, αλγόριθμος Davidson^[54]), το ποσοστό μίξης της πυκνότητας εισόδου και εξόδου σε κάθε νέο βήμα του αυτοσυνεπούς κύκλου (`mixing_beta=0.7`) καθώς και το κριτήριο λήξης του αυτοσυνεπούς κύκλου (`conv_thr=1.d-7`). Εδώ τώρα να τονίσουμε ότι το QE επιτρέπει μόνο 100 βήματα αυτοσυνεπούς κύκλου και δε δύναται να αλλάξει μέσα από το `input` καθώς το όριο αυτό είναι `hardcoded`. Για να γίνει αλλαγή του ορίου πρέπει κάποιος να αλλάξει τον πηγαίο κώδικα (εφικτό καθώς μιλάμε για GPL λογισμικό) και να τον μεταγλωττίσει ξανά. Οι δημιουργοί προτρέπουν να μην το επιχειρήσει κάποιος αυτό καθώς το γεγονός ότι ένας αυτοσυνεπής κύκλος δεν επιτυγχάνει να λύσει το πρόβλημα σε 100 βήματα (`iterations`) σημαίνει ότι το σύστημα δεν έχει προετοιμαστεί σωστά και όχι ότι χρειάζεται παραπάνω βήματα.

Στην ενότητα `&ions` περιγράφουμε τη δυναμική με την οποία περιγράφουμε τις μετακινήσεις των ιόντων στο `relaxation` (`ion_dynamics = 'bfgs'`).

Στην ενότητα `ATOMIC_SPECIES` ορίζουμε τους δύο τύπους ατόμων που έχουμε δηλώσει προηγουμένως στο πρόγραμμα, ένα σε κάθε γραμμή. Δίνουμε το διακριτικό κάθε τύπου (C, N, συνήθως το σύμβολο του στοιχείου), μετά τη μάζα κάθε τύπου (12.00, 14.00) και στη συνέχεια το αρχείο του ψευδοδυναμικού. Το QE τα ονομάζει αυτά τα αρχεία ψευδοδυναμικά αλλά επί της ουσίας πρόκειται για ένα αρχείο που περιέχει την πληροφορία για το `exchange and correlation functional` και την `αλληλεπίδραση ιόντων- ηλεκτρονίων` (ψευδοδυναμικό-`raw`). Εδώ το όνομα του αρχείου μας φανερώνει ότι μιλάμε για ένα `gga exchange-correlation functional` της προσέγγισης Perdew, Burke, Erzerhof (`pbe`) και ότι η `αλληλεπίδραση ιόντων- ηλεκτρονίων` περιγράφεται με τη μέθοδο Projector Augmented Waves (`kjraw`). Να παρατηρήσουμε ότι και για τους δύο τύπους έχουμε θέσει το ίδιο `functional` και ίδια `αλληλεπίδραση`. Το QE δεν θα μας επιτρέψει να διενεργήσουμε υπολογισμό με

διαφορετικά functionals (π.χ. pbe για τον άνθρακα και pw91 για το άζωτο) και διαφορετική περιγραφή της αλληλεπίδρασης. Δε θα είχε βέβαια και νόημα να κάνουμε κάτι τέτοι από φυσικής άποψης.

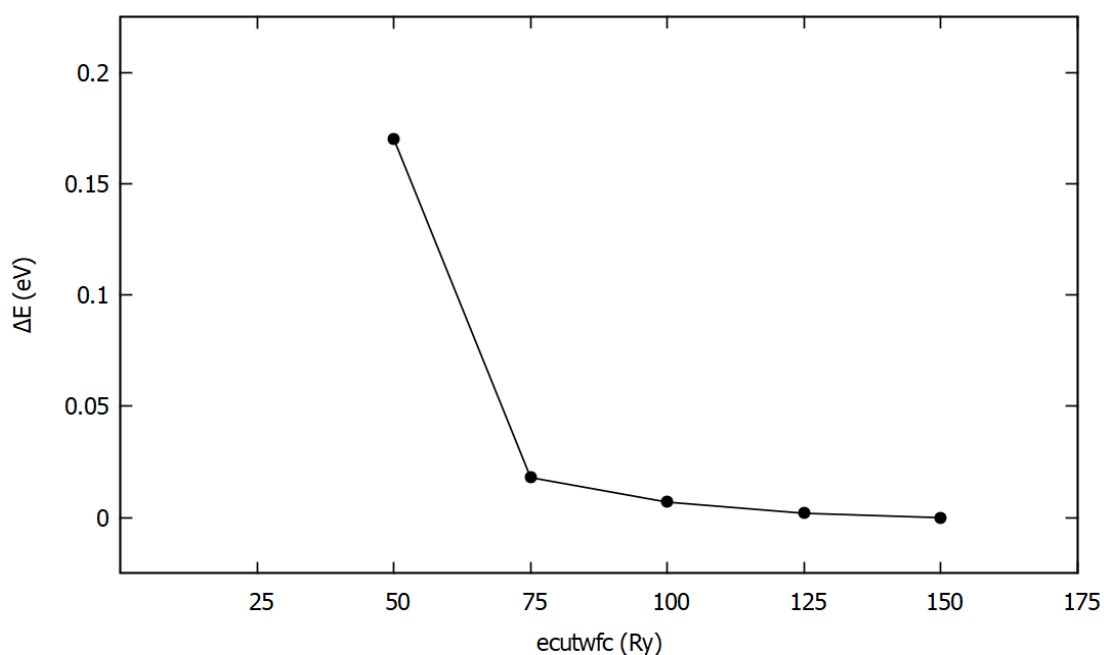
Στην ενότητα K_POINTS με τη λέξη automatic δηλώνουμε ότι κάνουμε δειγματοληψία με βάση το Monkhorst-Pack σχήμα και το μέγεθος του grid είναι 1 k point σε κάθε κατεύθυνση (1 1 1) με offset 0 σε κάθε κατεύθυνση (0 0 0).

Έχοντας θέση ibran=0 προηγουμένως στο input δεν έχουμε καθορίσει τη γεωμετρία της κυψελίδας. Έτσι τώρα στην ενότητα CELL_PARAMETERS δίνουμε τα τρία διανύσματα της κυψελίδας και στην ενότητα ATOMIC_POSITIONS δίνουμε τη θέση κάθε ατόμου μέσα στη κυψελίδα.

Το κατάλληλο μέγεθος της βάσης προσδιορίζεται με τη σύγκλιση της ολικής ενέργειας του συστήματος σε μία τιμή. Για το παραπάνω σύστημα μεταβάλλοντας το ecutwfc από 25 Ry μέχρι 150 Ry με βήμα 25 Ry πήραμε τον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα.

Πίνακας 2-1 Πίνακας σύγκλισης της ολικής ενέργειας με το μέγεθος της βάσης.

Ecutwfc (Ry)	Total Energy (Ry)	ΔE (eV)
50	-446.402332	0.170
75	-446.413552	0.018
100	-446.414377	0.007
125	-446.414810	0.002
150	-446.414979	0.000



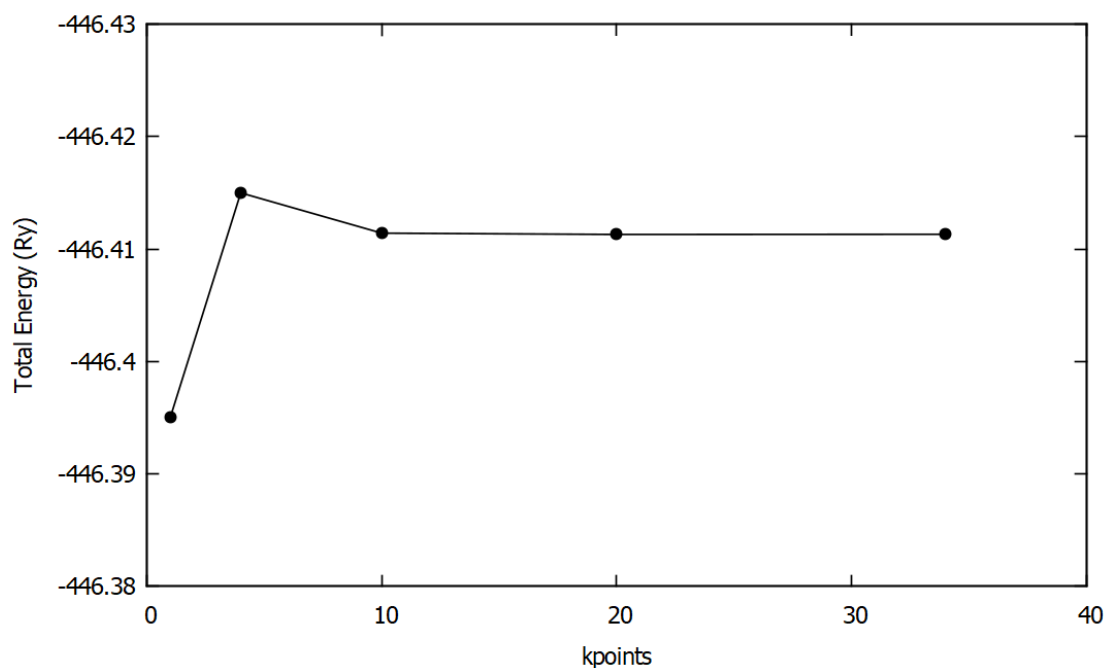
Εικόνα 2.10 Διάγραμμα σύγκλισης από τα δεδομένα του πίνακα 2-1

Βλέπουμε ότι η μεταβολή της ενέργειας από βήμα σε βήμα ελαττώνεται και ότι για μέγεθος βάσης 150 Ry πέφτει κάτω από 0.0001 eV/άτομο, οπότε τα 150 Ry είναι ικανοποιητικό μέγεθος βάσης.

Στη συνέχεια μπορούμε να ελέγξουμε τη σύγκλιση ως προς τα kpoints. Κρατώντας σταθερό το `ecutwfc` μεταβάλλουμε τον αριθμό των kpoints. Ο πίνακας και το διάγραμμα φαίνεται παρακάτω.

Πίνακας 2-2 Πίνακας σύγκλισης της ολικής ενέργειας με τον αριθμό των σημείων της δειγματοληψίας στον αντίστροφο χώρο.

kpoints	Total Energy (Ry)
1	-446.395010
4	-446.414979
10	-446.411401
20	-446.411284
34	-446.411305



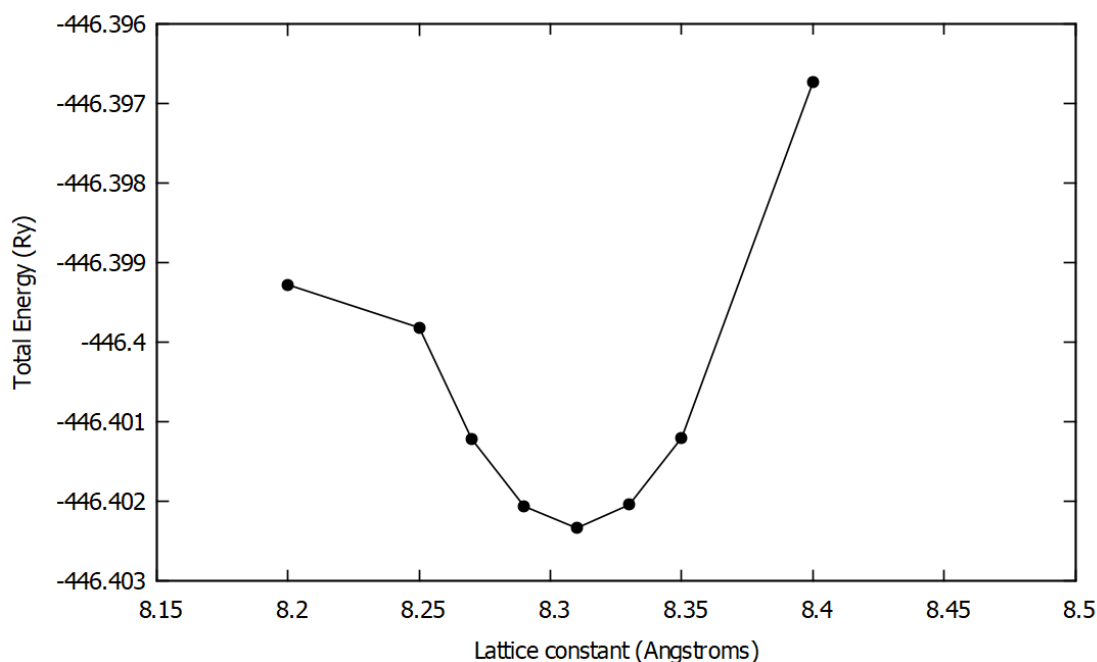
Εικόνα 2.11 Το διάγραμμα από τα δεδομένα του πίνακα 2-2. Η σύγκλιση με τον αριθμό των σημείων του αντίστροφου χώρου που περιέχονται στον υπολογισμό δεν είναι μονοτονική καθώς δε προκύπτει από κάποια αρχή ελαχιστοποίησης.

Βλέπουμε ότι μια δειγματοληψία με 10 k points (4x4x1 πλέγμα) είναι ικανοποιητική.

Αυτή η διαδικασία σύγκλισης ως προς το μέγεθος της βάσης και τον αριθμό των k points πρέπει να ακολουθείται σε κάθε υπολογισμό.

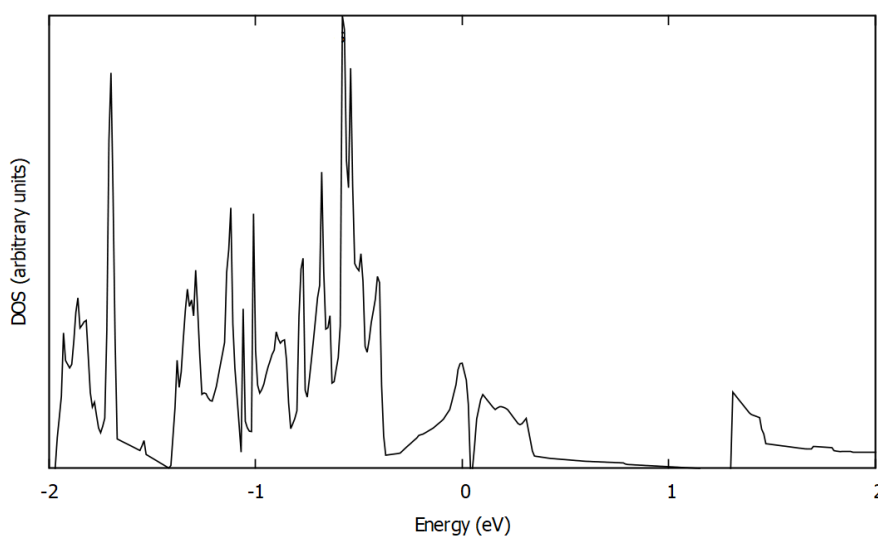
Παρακάτω υπολογίζεται η σταθερά πλέγματος για την καθαρή μορφή του $\text{rc-C}_3\text{N}_2$. Διενεργούμε διαδοχικούς εφησυχασμούς (relaxations) μεταβάλλοντας την σταθερά πλέγματος σε κάθε υπολογισμό. Το μέγεθος της βάσης ορίστηκε σε 150

Ry και με πλέγμα 4x4x1 kpoints. Παρακάτω φαίνεται το αντίστοιχο διάγραμμα. Παρατηρούμε ότι για σταθερά πλέγματος 8.31 Å έχουμε ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του συστήματος.



Εικόνα 2.12 Διάγραμμα της ολικής ενέργειας με την σταθερά πλέγματος. Παρατηρούμε ότι η ολική ενέργεια παρουσιάζει ελάχιστο για κάποια τιμή της σταθεράς πλέγματος. Παρατηρούμε ότι για το φθαλοκαρβονιτρίδιο αυτή η τιμή είναι 8.31 Å.

Σε υπολογισμό πυκνότητας καταστάσεων (DOS-Density Of States) επιβεβαιώνεται ο μεταλλικός χαρακτήρας του υλικού. Το διάγραμμα παρατίθεται παρακάτω.



Εικόνα 2.13 Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων (DOS) για το φθαλοκαρβονιτρίδιο. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο 0. Παρατηρούμε την ύπαρξη καταστάσεων πάνω στο επίπεδο Fermi επομένως το σύστημα μας είναι μεταλλικό.

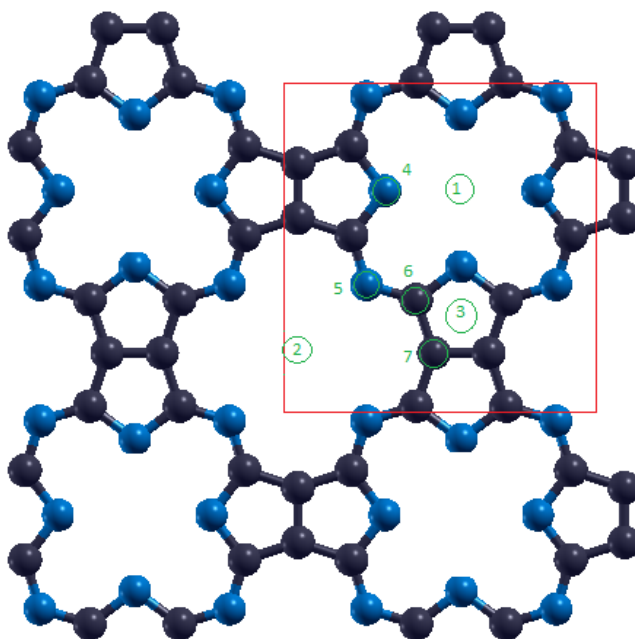
Κεφάλαιο 3

Μελέτη λειτουργικοποίησης φθαλοκαρβονιτριδίου C_3N_2 με Λίθιο.

Όπως έχουμε δει το $pc-C_3N_2$ σχηματίζει δύο πόρους, στους οποίους μπορεί να ενσωματώσει κάποιο άλλο άτομο ή άτομα. Παρακάτω διενεργήσαμε υπολογισμούς για το κατά πόσο είναι δυνατή η δέσμευση ατόμων Λιθίου στη δομή του $pc-C_3N_2$. Το Λίθιο ως ένα αρκετά ηλεκτροθετικό άτομο είναι το πιο διαδεδομένο στοιχείο σε διατάξεις αποθήκευσης χημικής ενέργειας (μπαταρίες).

3.1 Μέθοδος και αποτελέσματα

Οι πιθανές μη ισοδύναμες θέσεις για την εισαγωγή ενός ατόμου στον κρύσταλλο του $pc-C_3N_2$ φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.1 Όλες οι μη ισοδύναμες θέσεις για την εισαγωγή ενός ατόμου στον κρύσταλλο του C_3N_2 . Με κόκκινο οριοθετείται η μοναδιαία κυψελίδα.

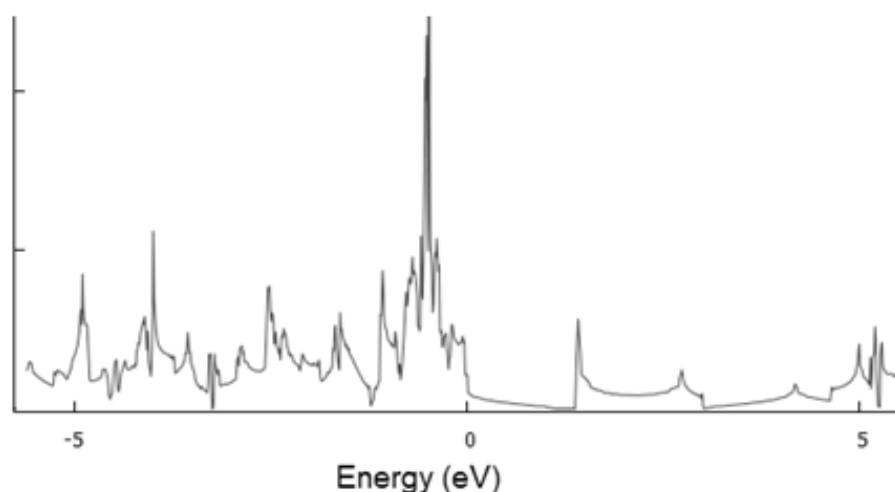
Οι θέσεις 1 και 2 είναι τα κέντρα των δύο πόρων, μικρού και μεγάλου αντίστοιχα. Θέση 3 είναι πάνω (ή κάτω) από κάποιο από τα πεντάγωνα που σχηματίζονται. Οι θέσεις 4 και 5 αντιστοιχούν σε θέσεις πάνω από άτομα N (δύο μη ισοδύναμοι τύποι ατόμων N) και οι θέσεις 6, 7 σε θέσεις πάνω από άτομα C (δύο μη ισοδύναμοι τύποι ατόμων C).

Τοποθετήσαμε λοιπόν ένα άτομο Li σε κάθε θέση και διενεργήσαμε έναν υπολογισμό εφησυχασμού σε κάθε περίπτωση. Στις περιπτώσεις 1 και 2 το άτομο

τοποθετήθηκε στο κέντρο του πόρου στο ίδιο επίπεδο με τα υπόλοιπα άτομα. Στις περιπτώσεις 3-7 το άτομο Li τοποθετήθηκε σε απόσταση 2 Å πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα υπόλοιπα άτομα. Η απόσταση αυτή επιλέχθηκε έτσι καθώς ο δεσμός C-Li^[55] και N-Li^[55] είναι αντίστοιχου μήκους (1.900 Å για τον C-Li και 1.700 Å για τον N-Li). Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση 150 Ry και δειγματοληψία 4x4x1 kpoints, exchange-correlation functional της προσέγγισης Generalized Gradient (PBE) και η αλληλεπίδραση ιόντων-ηλεκτρονίων σθένους περιγράφηκε από τη μέθοδο PAW.

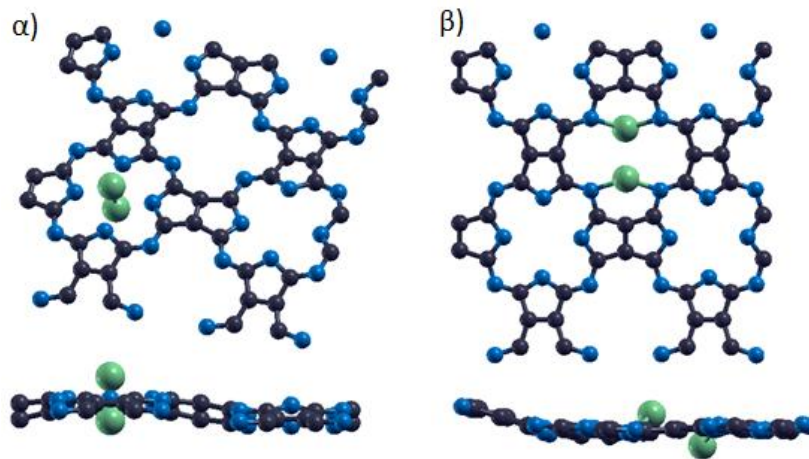
Στις περιπτώσεις των θέσεων 1 και 2 το άτομο Li παρέμεινε στην αρχική του θέση, ενώ στις περιπτώσεις 3-7 το άτομο μετακινήθηκε σε έναν από τους δύο διαθέσιμους πόρους. Η περίπτωση της θέσης 1 είναι ενεργειακά η χαμηλότερη (1.128 eV) και επομένως η πιο σταθερή.

Η πυκνότητα καταστάσεων του συστήματος υπολογίστηκε με χρήση της μεθόδου των τετραέδρων και με δειγματοληψία 8x8x1 kpoints. Το διάγραμμα φαίνεται παρακάτω.

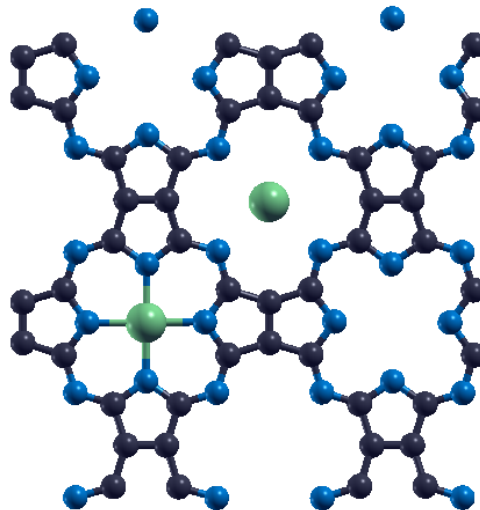


Εικόνα 3.2 Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για σύστημα με ένα άτομο λιθίου προσροφημένο. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο 0.

Με την εισαγωγή και δεύτερου ατόμου λιθίου έχουμε την εμφάνιση τριών περιπτώσεων. Πρώτη περίπτωση είναι το δύο άτομα να καλύψουν από ένα πόρο τον καθένα, δεύτερη περίπτωση είναι να δημιουργήσουν ένα συσσωμάτωμα στον μικρό πόρο (dumbell) και τρίτη περίπτωση να καλύψουν τον μεγάλο πόρο (dimer).

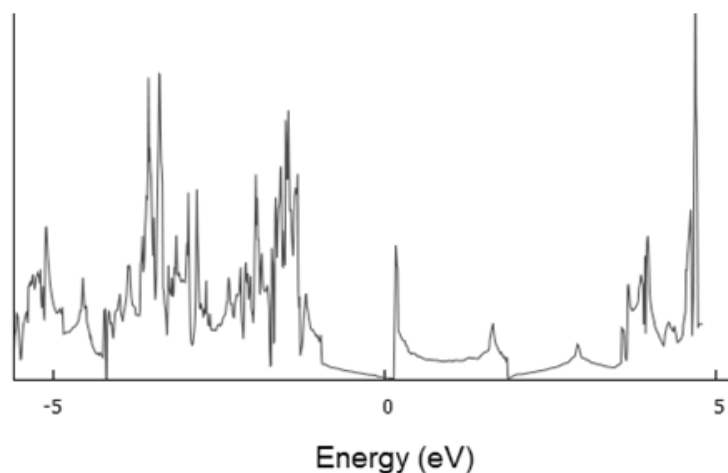


Εικόνα 3.3 Οι περιπτώσεις του dumbbell (α) και dimer (β).



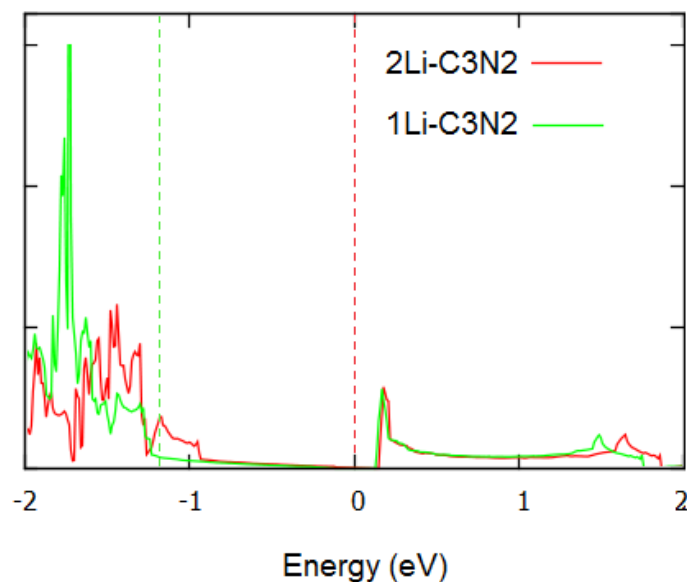
Εικόνα 3.4 Τα προσροφημένα άτομα καταλαμβάνουν διαφορετικούς πόρους.

Από τις τρεις περιπτώσεις η πρώτη έχει τη χαμηλότερη ενέργεια και ακολουθούν η περίπτωση με το dumbbell (+0.900 eV) και η περίπτωση του dimer (+1.390 eV). Το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3.5 Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων με δύο άτομα λιθίου προσροφημένα στη μοναδιαία κυψελίδα.

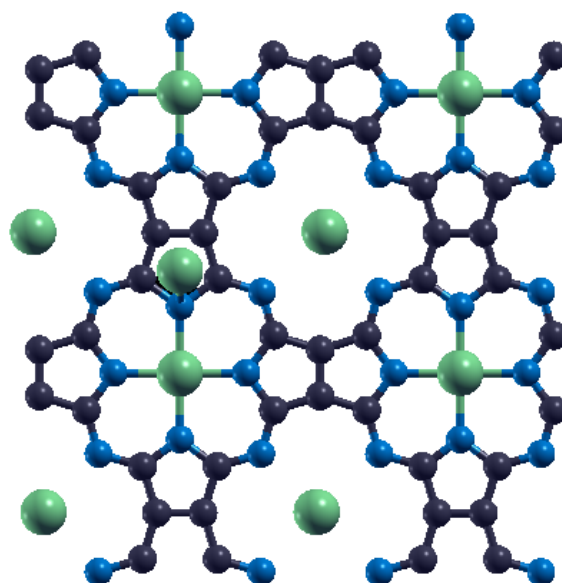
Συγκρίνοντας τις δύο πυκνότητες καταστάσεων (εικόνες 3.2 και 3.5) παρατηρούμε ότι η εισαγωγή κάθε φορά ενός ατόμου Li αυξάνει τη στάθμη Fermi του συστήματος. Το Li προσφέρει το ηλεκτρόνιο σθένους του στο σύστημα. Αυτό οπτικά επιβεβαιώνεται στο διάγραμμα καθώς το προφίλ της πυκνότητας καταστάσεων παραμένει το ίδιο και μετατοπίζεται ως προς τον άξονα της ενέργειας.



Εικόνα 3.6 Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για μοναδιαία κυψελίδα με ένα άτομο προσροφημένο (πράσινο χρώμα) και με δύο άτομα λιθίου προσροφημένα (κόκκινο χρώμα). Βλέπουμε τη ταύτιση των προφίλ των δύο πυκνοτήτων καταστάσεων. Με τις διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται τα επίπεδα Fermi.

Έχουμε δει λοιπόν ότι αν εισάγουμε Li σε ένα φύλλο $rc-C_3N_2$ αυτό θα καλύψει πρώτα όλους τους πόρους. Η περαιτέρω εισαγωγή Li στο σύστημα θα οδηγήσει στην εμφάνιση των περιπτώσεων του dumbbell και του dimer που είδαμε παραπάνω. Σε υπολογισμούς που έγιναν σε πλήρως κατειλημμένα unitcell/supercell

φανερώθηκε άλλη μια περίπτωση σταθερής θέσης για άτομο Li αυτή πάνω από ένα πεντάγωνο.



Εικόνα 3.7 Όταν όλοι οι πόροι είναι κατειλημμένοι από άτομα τότε μπορούμε να έχουμε ένα άτομο να "σταθεί" πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα υπόλοιπα άτομα. Κοιτάζοντας αυτή τη δομή από θέση πάνω από το επίπεδο το άτομο φαίνεται να βρίσκεται ακριβώς πάνω από το πεντάγωνο.

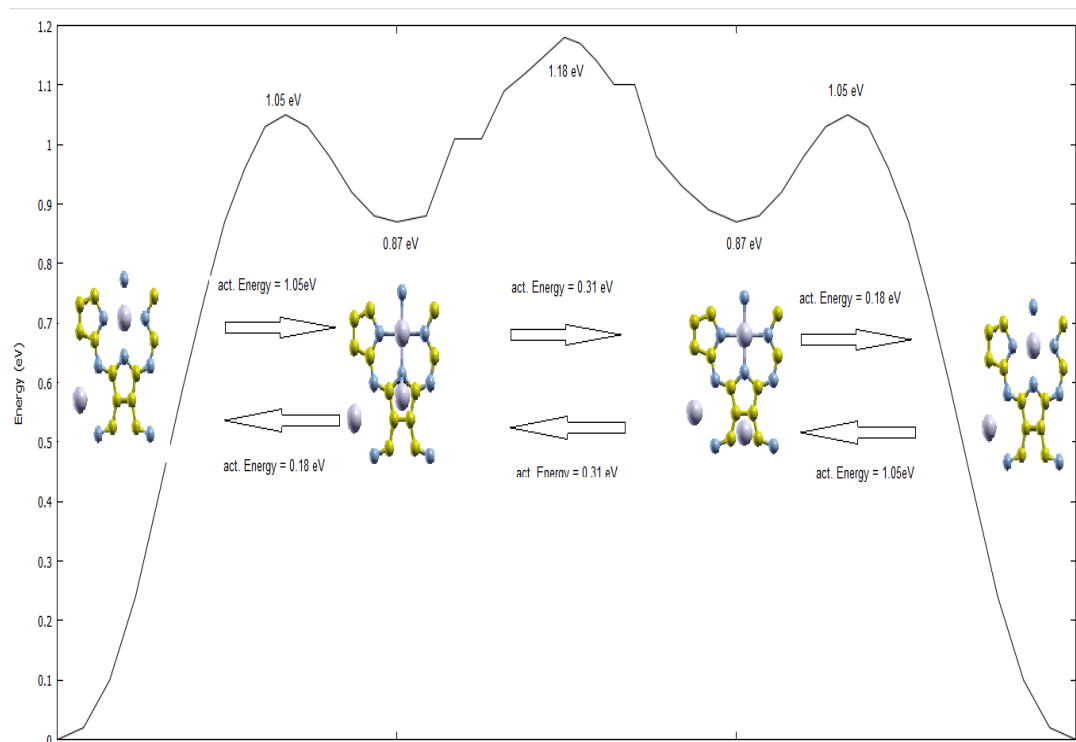
Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των τριών αυτών περιπτώσεων για ένα Li-atom φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-1 Πίνακας σχετικής σταθερότητας των τριών σχηματισμών. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από υπολογισμούς σε supercell και unitcell

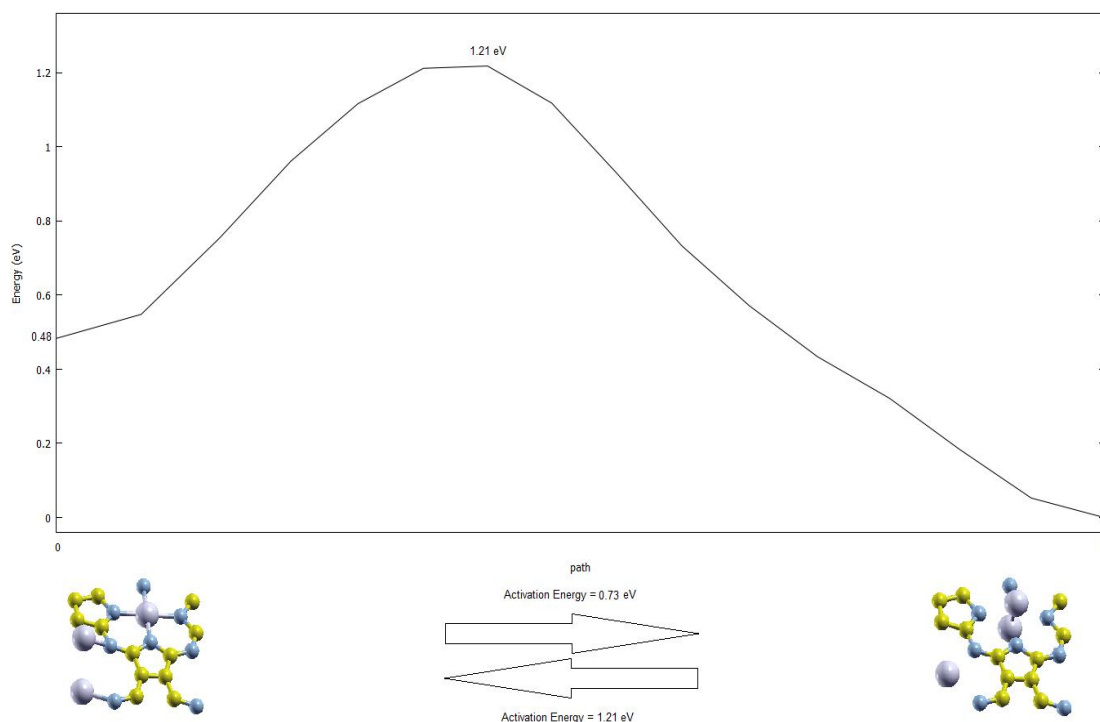
configuration	Energy (eV) unitcell	Energy (eV) supercell
Dumbbell	0.00	0.00
Dimer	0.48	0.56
Πεντάγωνο	0.87	0.94

Βλέπουμε μια μικρή διαφορά για τις ενεργειακές διαφορές από unitcell σε supercell. Αυτό οφείλεται στη δειγματοληψία των kpoints που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς. Οι υπολογισμοί στο unitcell έγιναν με πλέγμα kpoints 4x4x1 ενώ στο supercell με πλέγμα 2x2x1. Αυτό γιατί καθώς μεγαλώνουμε τη διάσταση του cell στον ευθύ χώρο η αντίστοιχη διάσταση στον αντίστροφο χώρο μικραίνει και επομένως τα kpoints πλησιάζουν μεταξύ τους και έτσι απαιτούνται λιγότερα για την σύγκλιση των υπολογισμών. Ένα πλέγμα 2x2x1 όμως δεν αποτελείται από τα μισά kpoints από ότι ένα πλέγμα 4x4x1, καθώς το πρώτο περιέχει 4 σημεία και το δεύτερο 10. Αυτό πιθανότατα οδηγεί σε αυτή τη μικρή διαφορά που δεν αλλάζει όμως την ουσία καθώς διατηρείται η σειρά σταθερότητας μεταξύ των configurations και μπορούμε να πούμε ότι η διαφορά dumbbell-dimer είναι 0.5 eV και η διαφορά dumbbell-πεντάγωνο 0.9 eV.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα σαγματικά σημεία με τη μέθοδο Nudged Elastic Band^[56,57] για να βρεθούν τα ενεργειακά φράγματα που πρέπει να υπερπηδήσει ένα Li adatom για να περάσει από ένα configuration σε ένα άλλο. Τα διαγράμματα δείχνουν τα πιθανά paths για ένα Li adatom.

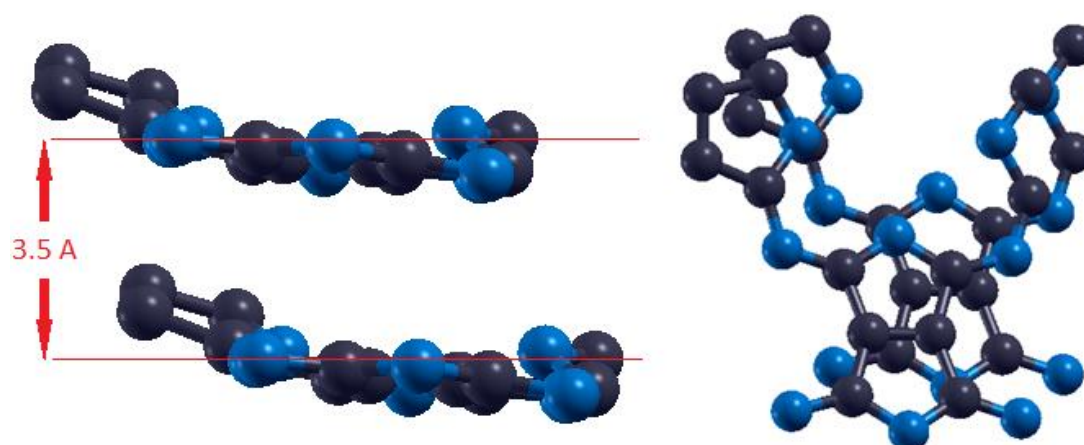


Εικόνα 3.8 Διάγραμμα ενεργειακών φραγμάτων για τη μετακίνηση ενός ατόμου από τον έναν φθαλοπόρο στον γειτονικό διαμέσου των μετασταθών θέσεων των πενταγώνων.



Εικόνα 3.9 Διάγραμμα ενεργειακού φράγματος για την μετακίνησης ενός ατόμου από σχηματισμό dumbbell σε σχηματισμο dimer.

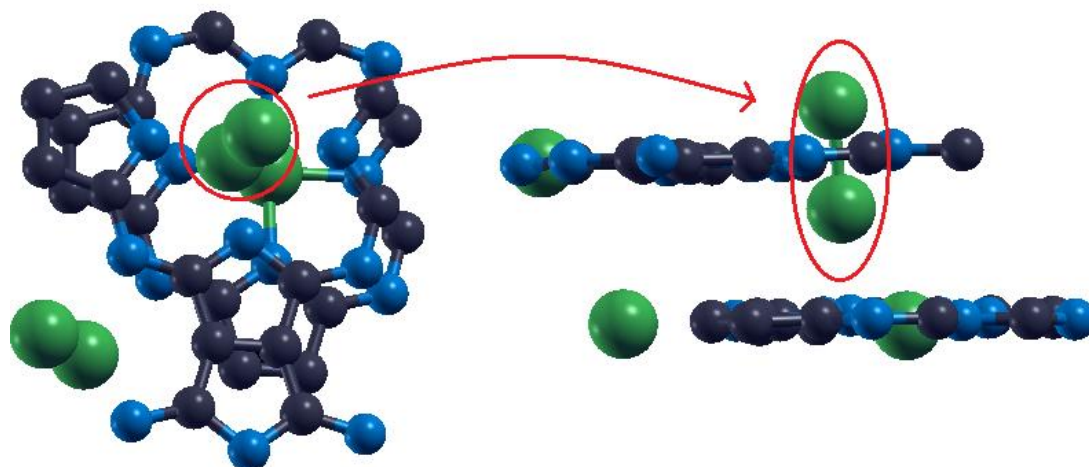
Στη συνέχεια ερευνήσαμε την περίπτωση όπου θα έχουμε δύο φύλλα από C_3N_2 στα οποία θα έχει προσροφηθεί Li. Οι υπολογισμοί έγιναν με τις ίδιες παραμέτρους και επιπλέον συμπεριλήφθησαν αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ των δύο φύλλων με τη μέθοδο DFT-D2 (Grimme)^[58]. Οι συντελεστές C6 για τον άνθρακα και το άζωτο ορίστηκαν σε $36.426 \text{ eV}\text{\AA}^6$ και $25.602 \text{ eV}\text{\AA}^6$ αντίστοιχα. Τα δύο φύλλα τοποθετούνται στο χώρο μετατοπισμένο το ένα σε σχέση με το άλλο στο επίπεδο xy και έχουν απόσταση μεταξύ τους 3.5 Å.



Εικόνα 3.10 Δύο φύλλα του φθαλοκαρβονιτριδίου. Η απόσταση μεταξύ τους είναι 3.5 Å.

Η εισαγωγή Λιθίου στο σύστημα οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα που είχαμε πάρει και στη περίπτωση ενός μεμονωμένου φύλλου. Έχουμε δηλαδή την κάλυψη

του μικρού πόρου και του μεγάλου πόρου καθώς και την εμφάνιση των περιπτώσεων dumbbell και dimer.



Εικόνα 3.11 Βλέπουμε την εμφάνιση των ίδιων σχηματισμών και στο σωρό από φύλλα καρβονιτριδίου όπως και στη περίπτωση των μεμονωμένων φύλλων. Εδώ έχουμε την περίπτωση του dumbbell σχηματισμού.

3.2 Συμπεράσματα

Η δομή του φθαλοκαρβονιτριδίου δίνει τη δυνατότητα να ενσωματώσουμε άτομα λιθίου στο δισδιάστατο πλέγμα. Το κέντρο του φθαλοπυρήνα είναι η θέση αυτή στην οποία η ολική ενέργεια του πλέγματος ελαχιστοποιείται με άλλες πιθανές θέσεις για την προσρόφηση ατόμου λιθίου να είναι το κέντρο του μεγαλύτερου πόρου καθώς και σε απόσταση από το πλέγμα πάνω από τα πεντάγωνα που ενώνουν τους φθαλοπυρήνες. Η ίδια εικόνα διατηρείται και όταν έχουμε πολλαπλά φύλλα που συσσωρεύονται εγκάρσια. Το μέγεθος του μικρού πόρου είναι τέτοιο που ενσωματώνει ένα άτομο στο κέντρο του ή δύο άτομα σε έναν σχηματισμό dumbbell με τον άξονα του κάθετο στο πλεγματικό επίπεδο και διερχόμενο από το κέντρο του πόρου. Ο άλλος πόρος είναι τόσο μεγάλος όπου μπορεί να ενσωματώσει πολλαπλά άτομα και έτσι λειτουργεί σαν μια «παγίδα».

Κεφάλαιο 4

Μαγνητικά δισδιάστατα καρβονιτρίδια C_3N_2 .

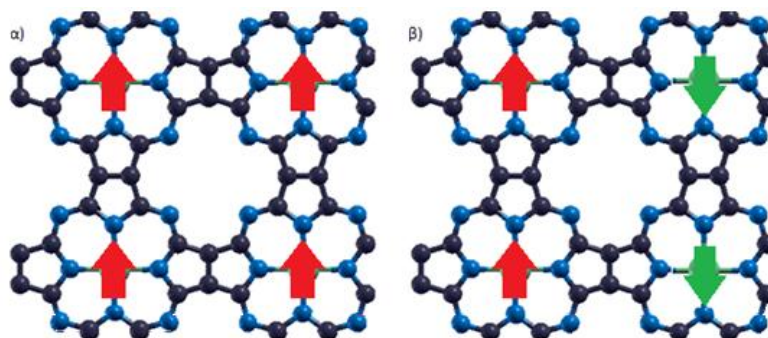
Όπως έχουμε δει παραπάνω ο εμπλουτισμός ενός COF με άτομα μετάλλων δύναται να τροποποιήσει το προφίλ ιδιοτήτων του αρχικού ανόθευτου υλικού και να προσδώσει νέες επιθυμητές από εμάς ιδιότητες. Στην περίπτωση του $pc-C_3N_2$ είδαμε ότι το λίθιο τροποποιεί το ηλεκτρονικό προφίλ του υλικού (ντοπάρει με έξι ηλεκτρόνια). Είδαμε επίσης ποιες είναι οι πιθανές θέσεις για την εισαγωγή ενός ατόμου στο φύλλο του $pc-C_3N_2$ και καταλήξαμε ότι το κέντρο του μικρού πόρου είναι η πιο σταθερή από αυτές. Παρακάτω ερευνούμε τις περιπτώσεις όπου στο κέντρο του μικρού πόρου έχει προστεθεί μεταλλικό άτομο (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni) και εξετάζουμε τον μαγνητισμό που εμφανίζει (ή όχι) το εκάστοτε σύστημα.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής διενεργήθηκαν υπολογισμοί DFT για τις πυκνότητες καταστάσεων, τις ενεργειακές ζώνες και την πυκνότητα σπιν στα προαναφερθέντα συστήματα όπου και παρουσιάζονται. Επίσης παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα υπολογισμών της προσέγγισης DFT+U και έχουν δημοσιευτεί στο άρθρο *Magnetic two-dimensional C_3N_2 carbonitrides: semiconductors, metals and half-metals*^[59].

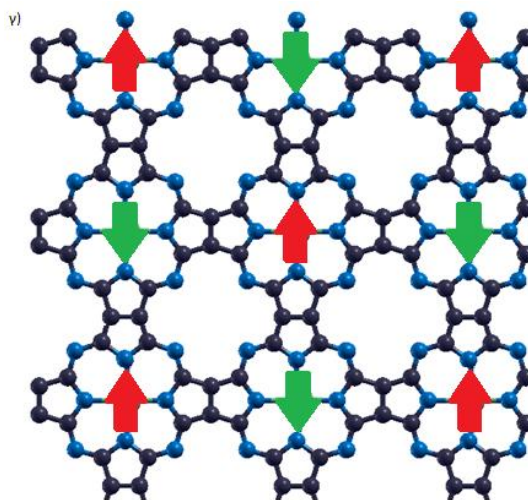
4.1 Μέθοδος

Για την διενέργεια των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιοειδές PW91 των Perdew και Wang της GGA προσέγγισης, η αλληλεπίδραση πυρήνων-ηλεκτρονίων σθένους περιγράφηκε με την μέθοδο Projector Augmented Waves (PAW), η βάση επίπεδων κυμάτων ορίστηκε σε 75 Ry και η δειγματοληψία στον αντίστροφο χώρο έγινε με τη μέθοδο Monkhorst-Pack και $8 \times 8 \times 1$ πλέγμα. Για την εξαγωγή των πυκνοτήτων καταστάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τετραέδρων και δειγματοληψία αντίστροφου χώρου $16 \times 16 \times 1$ kpoints.

Κοιτώντας ένα supercell $pc-C_3N_2$ με κάποιο μέταλλο προσαρτημένο στο κέντρο του μικρού πόρου μπορούμε να διακρίνουμε τρεις βασικές περιπτώσεις για τον αρχικό μαγνητισμό (λόγω σπιν) των μετάλλων που φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 4.1 α) Ο σιδηρομαγνητικός σχηματισμός (FM) - όλες οι μαγνητικές ροπές είναι συγραμμικές, β) Ο αντισιδηρομαγνητικός σχηματισμός AF1 - οι μαγνητικές ροπές είναι συγραμμικές στη μια κατεύθυνση και αντίρροπες εναλλάξ στην έτερη.



Εικόνα 4.2 Ο δεύτερος αντισιδηρομαγνητικός σχηματισμός (AF2) - κάθε μαγνητική ροπή είναι αντίρροπη με τις τέσσερις γειτονικές της.

Η πρώτη περίπτωση είναι επί της ουσίας όλες οι μαγνητικές ροπές να είναι συγραμμικές. Οι περιπτώσεις β' και γ' είναι οι δύο δυνατοί τρόποι που έχουμε προκειμένου να επιτύχουμε μηδενική συνολική μαγνητική ροπή στην κυψελίδα. Η περίπτωση β' έχει τις μαγνητικές ροπές να εναλλάσσονται από άτομο σε άτομο καθώς διατρέχουμε τον κρύσταλλο προς τη μια κατεύθυνση και να είναι συγραμμικές όταν διατρέχουμε την άλλη κατεύθυνση. Η γ' περίπτωση είναι κάθε άτομο να έχει αντίθετη μαγνητική ροπή από τα τέσσερα γειτονικά του άτομα. Για συντομία θα αναφερόμαστε στις περιπτώσεις α', β' και γ' ως FM, AF1 και AF2 περιπτώσεις. Ο αρχικός μαγνητισμός σε κάθε άτομο επιλέχθηκε να προέρχεται από τα μισά ηλεκτρόνια και το πρόσημο επιλέχθηκε ανάλογα την περίπτωση κάθε φορά.

4.2 Αποτελέσματα

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4-1) φαίνεται η σχετική σταθερότητα ανά τύπο μέταλλου για κάθε περίπτωση καθώς και η μαγνήτιση. Έχει επίσης συμπεριληφθεί η ενέργεια για κάθε σύστημα σε προσέγγιση DFT+U^[60] με παράμετρος $U=4$ eV και $J=1$ eV. Ο λόγος που η παραπάνω προσέγγιση είναι απαραίτητη, οφείλεται στα d τροχιακά των μεταβατικών μετάλλων που παρουσιάζουν ισχυρές on-site αλληλεπιδράσεις Coulomb και δεν περιγράφονται

επαρκώς από τα συναρτησιοειδή γενικευμένης βαθμίδας. Η διόρθωση γίνεται με την πρόσθεση ενός όρου στο συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού που ορίζεται από δύο συντελεστές U και J οι οποίοι ακολουθούν το μοντέλο του Hubbard. Ο συντελεστής U αντιπροσωπεύει την επί τόπου (on-site) αλληλεπίδραση Coulomb και ο J τον επί τόπου συσχετισμό.

Παρακάτω, θα συμβολίζουμε το καρβονιτρίδιο που έχει λειτουργικοποιηθεί με το M μέταλλο ως $M@C_3N_2$. Για παράδειγμα το καρβονιτρίδιο C_3N_2 που έχει λειτουργικοποιηθεί με σίδηρο στο κέντρο του φθαλοπόρου θα συμβολίζεται ως $Fe@C_3N_2$. Ο συμβολισμός αυτός γίνεται για λόγους ευκολίας και δεν αποτελεί χημικό τύπο σε καμία περίπτωση.

Όπως βλέπουμε στον πίνακα 4-1 οι υπολογισμοί DFT και DFT+U δεν «συμφωνούν» πάντοτε για το ποιος μαγνητικός σχηματισμός είναι ο πιο σταθερός σε κάθε περίπτωση μετάλλου. Τα $Cr@C_3N_2$ και $Cu@C_3N_2$ είναι αντισιδηρομαγνητικά (AF1) και το $Co@C_3N_2$ είναι σιδηρομαγνητικό (FM). Στην περίπτωση του $Fe@C_3N_2$ οι υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι είναι σιδηρομαγνητικό αλλά όταν συμπεριλήφθηκαν οι επί τόπου αλληλεπιδράσεις Coulomb με την προέγγιση DFT+U πιο σταθερό configuration φάνηκε να είναι το AF2. Στην περίπτωση του $Mn@C_3N_2$ οι υπολογισμοί DFT μας δίνουν δύο περιπτώσεις μη διακρίσιμες μεταξύ τους (FM-AF1) με διαφορά 1 meV. Οι υπολογισμοί DFT+U δίνουν σαν πιο σταθερό σχηματισμό τον σιδηρομαγνητικό FM.

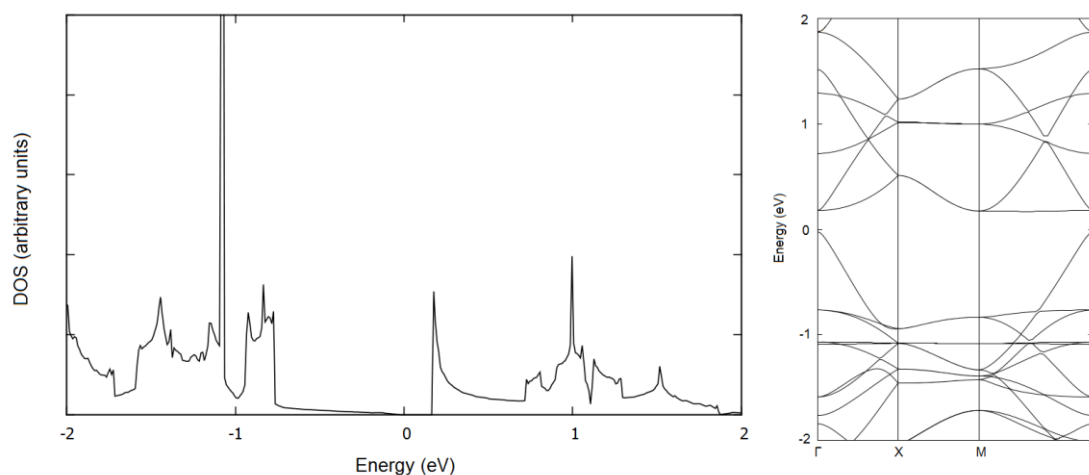
Πίνακας 4-1 Πίνακας σχετικής σταθερότητας για τις τρεις περιπτώσεις μαγνητικών σχηματισμών και για κάθε περίπτωση μετάλλου.^[59]

Metal	Configuration	E (meV)	M (μ_B)	E_{DFT+U} (meV)
Cr	FM	44	7.5	13
	AF1	0	0.0	0
	AF2	105	0.0	140
Co	FM	0	1.9	0
	AF1	52	0.0	168
	AF2	25	0.0	69
Cu	FM	21	2.0	14
	AF1	0	0.0	0
	AF2	9	0.0	6
Fe	FM	0	3.9	60
	AF1	33	0.0	45
	AF2	8	0.0	0
Mn	FM	1	6.3	0
	AF1	0	0.0	14
	AF2	25	0.0	7

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών.

$Ni@C_3N_2$

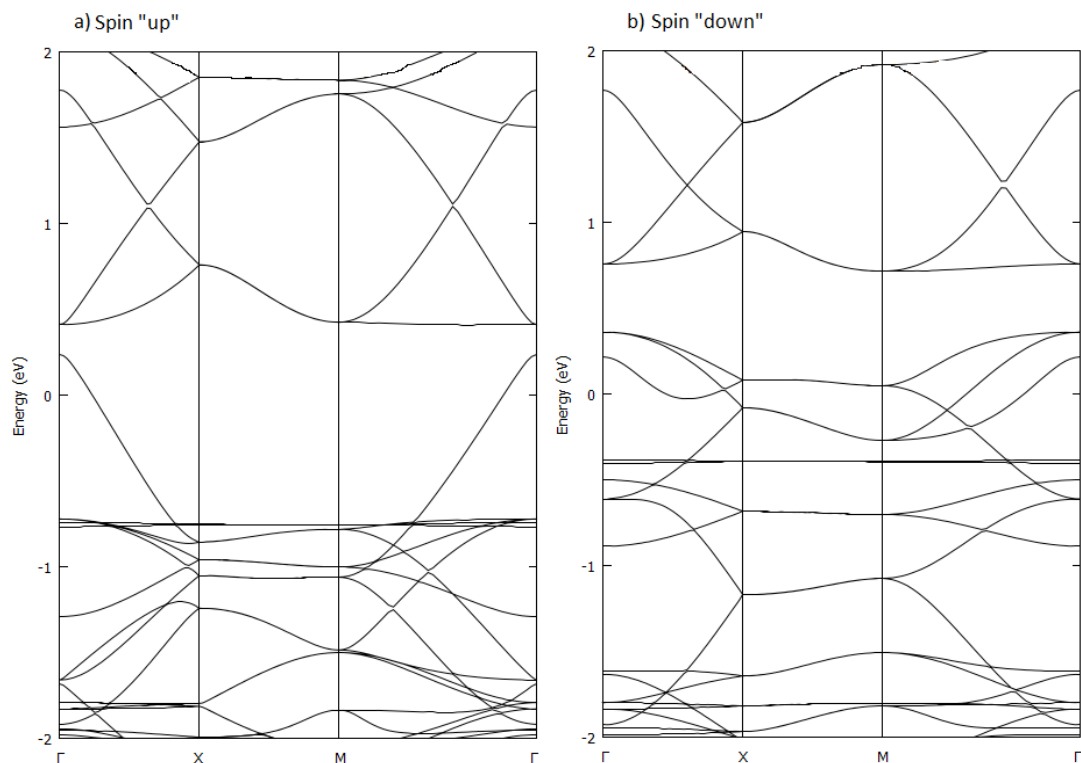
Στη περίπτωση του $Ni@C_3N_2$ και οι τρεις μαγνητικοί σχηματισμοί κατέληξαν σε ένα μη μαγνητικά πολωμένο σύστημα. Το σύστημα αυτό φαίνεται να είναι ένας ημιαγωγός μικρού έμμεσου χάσματος. Στα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω το επίπεδο Fermi έχει τοποθετηθεί στο μηδέν του άξονα των ενεργειών. Παρατηρούμε ότι το ενεργειακό χάσμα είναι μεταξύ των σημείων Γ και M . Το σημείο Γ είναι το $(0,0,0)$ ενώ το M είναι το $(0.5, 0.5, 0)$ στη πρώτη ζώνη Brillouin. Το εύρος του χάσματος είναι 0.18 eV, ενώ για το χάσμα Γ με Γ είναι 0.21 eV. Οι τιμές αυτές για το χάσμα είναι ενδεικτικές για την ύπαρξη του, αλλά η πραγματική τους τιμή μπορεί να διαφέρει σημαντικά καθώς η DFT τείνει να υποεκτιμά το χάσμα των ημιαγωγών σχεδόν στο μισό. Για τον καθορισμό της ακριβούς τιμής μπορούν γίνουν διορθώσεις σε προσέγγιση DFT+U. Στο $Ni@C_3N_2$ δεν διενεργήθηκαν καθώς και το μαγνητικό του προφίλ δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον.



Εικόνα 4.3 Τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων και σχέσεων διασποράς για την περίπτωση του $Ni@C_3N_2$. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μηδέν του άξονα των ενεργειών.

$Co@C_3N_2$

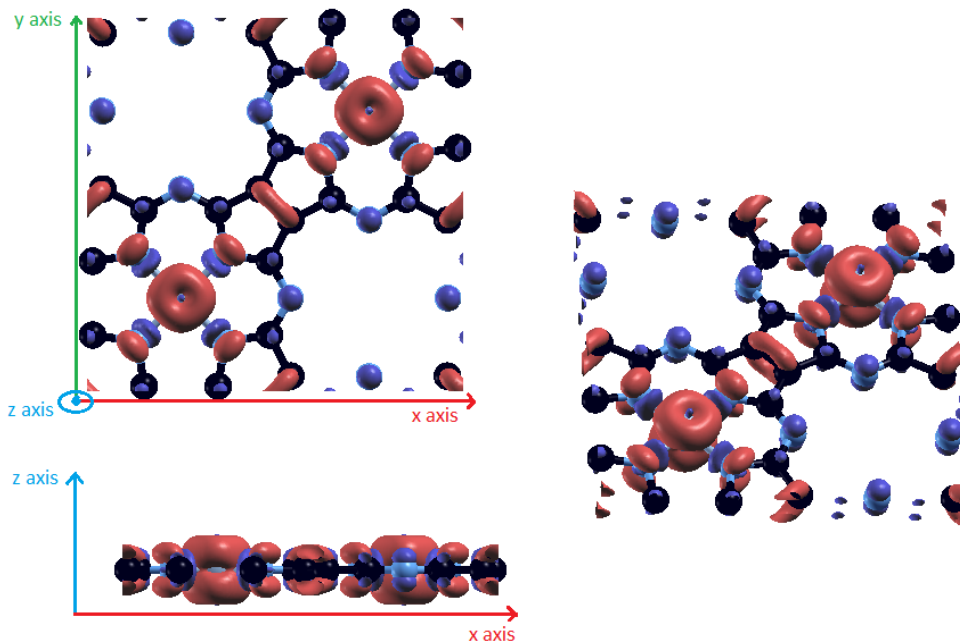
Το $Co@C_3N_2$ φαίνεται βάσει των υπολογισμών να είναι πιο σταθερό στον FM σχηματισμό. Οι υπολογισμοί πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών στα πλαίσια της DFT μας δείχνουν ότι πρόκειται για ένα μεταλλικό σύστημα.



Εικόνα 4.4 Διαγράμματα σχέσεων διασποράς για τους δύο πληθυσμούς σπιν του FM Co@C₃N₂. Το επίπεδο Fermi είναι στο 0. Οι ενεργειακές ζώνες και των δύο πληθυσμών σπιν «κόβουν» το επίπεδο Fermi.

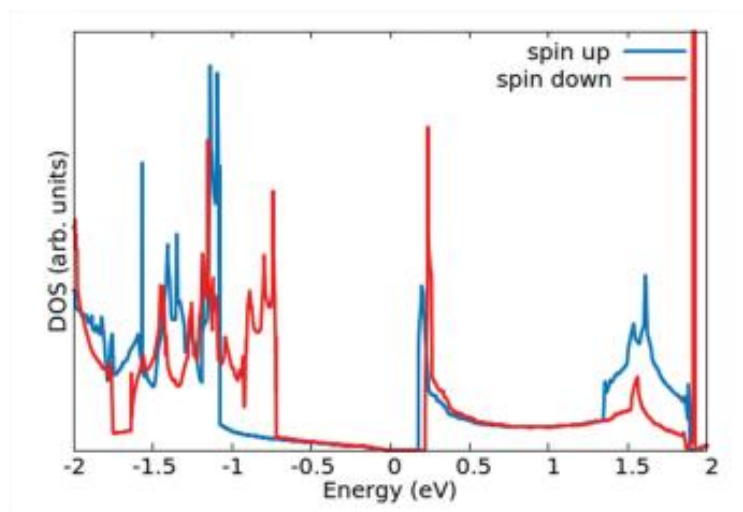
Παρατηρούμε (Εικόνα 4.4) ότι και για τους δύο πληθυσμούς σπιν οι ζώνες διασχίζουν το επίπεδο Fermi το οποίο στο συγκεκριμένο διάγραμμα βρίσκεται στο μηδέν του άξονα των ενεργειών.

Παρακάτω βλέπουμε (Εικόνα 4.5) τη πυκνότητα του spin για το Co@C₃N₂. Με διαφορετικά χρώματα αναπαρίστανται τα δύο πρόσημα «πάνω» και «κάτω». Παρατηρούμε την εμφάνιση δυο λοβών γύρω από το άτομο του Co καθώς και ότι η πυκνότητα σπιν είναι μια πιο πολύπλοκη συνάρτηση από αυτήν που υποθέσαμε εμείς σχηματικά στην αρχή για να διαχωρίσουμε τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις.



Εικόνα 4.5 Η πυκνότητα σπιν για το FM Co@C₃N₂. Η πυκνότητα σπιν αποτελεί μια πιο πολύπλοκη συνάρτηση από την απλή μορφή που δείξαμε στην εικόνα 4.1 . Η συνάρτηση της πυκνότητας σπιν σχηματίζει δύο λοβούς γύρω από το κεντρικό άτομο.

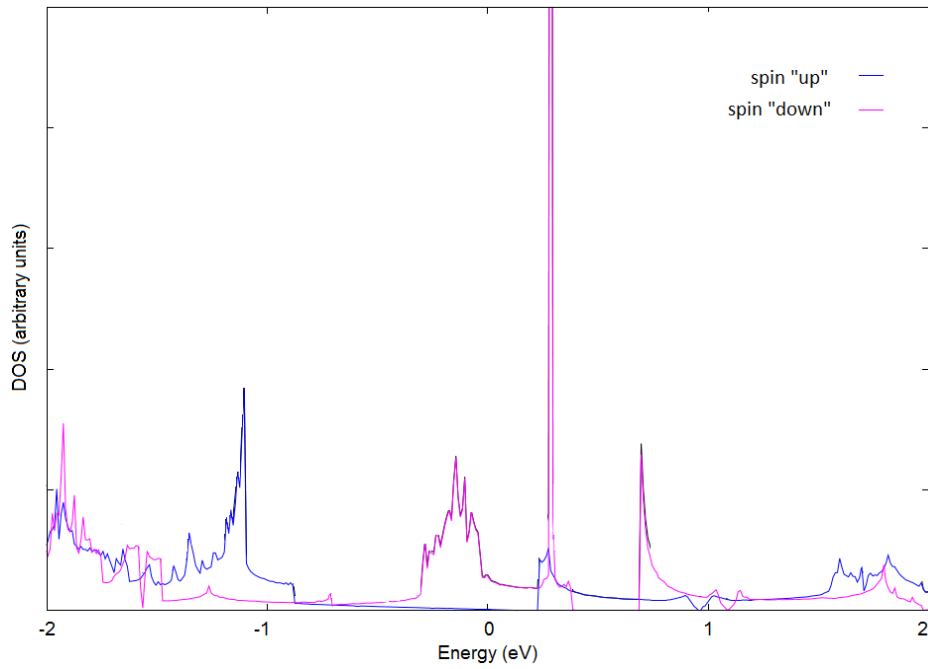
Στην προσέγγιση της DFT+U το Co@C₃N₂ αλλάζει και από μεταλλικό γίνεται ημιαγώγιμο με πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα. Παρακάτω βλέπουμε το σχετικό διάγραμμα με την πυκνότητα καταστάσεων για τους δυο πληθυσμούς σπιν όπου είναι εμφανές το ενεργειακό χάσμα εύρους 0.18 eV .



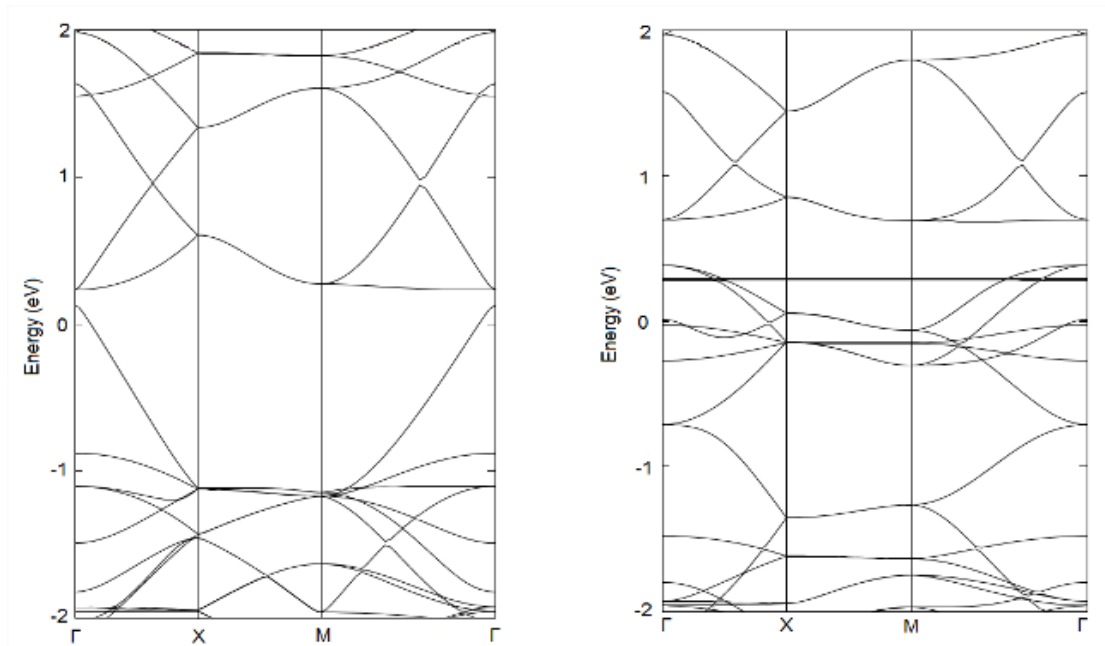
Εικόνα 4.6 Διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων για τους δύο πληθυσμούς σπιν του FM Co@C₃N₂ ^[59].

Fe@C₃N₂

Οι υπολογισμοί DFT δίνουν το FM Fe@C₃N₂ ως την πιο σταθερή περίπτωση. Από τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων (Εικόνα 4.7) και ενεργειακών ζωνών παρατηρούμε ότι το σύστημα είναι μεταλλικό.

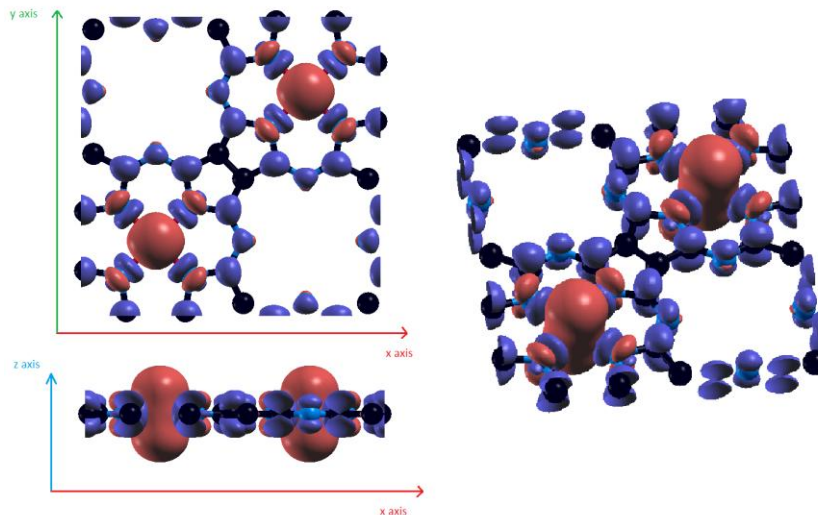


Εικόνα 4.7 Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων των δύο πληθυσμών σπιν για το FM Fe@C₃N₂. Για τα ηλεκτρόνια με σπιν «πάνω» οι καταστάσεις στο επίπεδο Fermi είναι λίγες, αλλά όχι μηδενικές.



Εικόνα 4.8 Τα διαγράμματα σχέσεων διασποράς για τους δύο πληθυσμούς σπιν του FM Fe@C₃N₂. Εδώ παρατηρούμε καλύτερα σε σχέση με την εικόνα 4.7 ότι το σύστημα είναι μεταλλικό καθώς βλέπουμε ξεκάθαρα τις ενεργειακές ζώνες να διασχίζουν το επίπεδο Fermi (E=0).

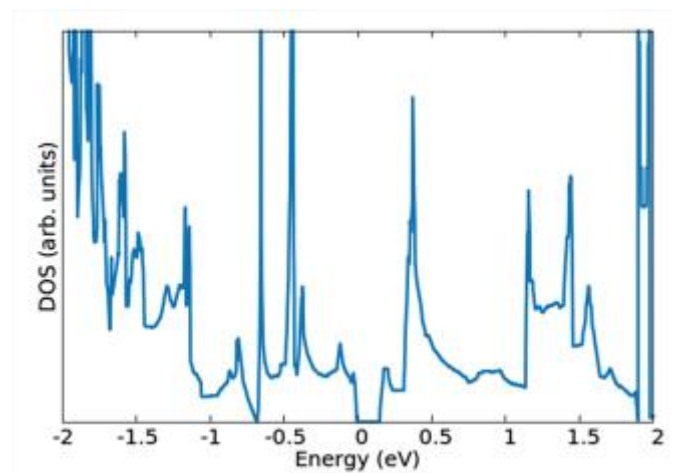
Στο διάγραμμα των σχέσεων διασποράς (Εικόνα 4.8) για τον ένα πληθυσμό σπιν βλέπουμε μια ενεργειακή ζώνη να διασχίζει το επίπεδο Fermi στο σημείο Γ και σε διάφορα σημεία στο διάγραμμα του έτερου πληθυσμού.



Εικόνα 4.9 Η πυκνότητα σπιν του FM $\text{Fe@C}_3\text{N}_2$ όπως φαίνεται από τρεις διαφορετικές οπτικές γωνίες.

Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα σπιν σε αυτήν την περίπτωση έχει μια διαφορετική μορφή γύρω από το κεντρικό άτομο και δεν παρουσιάζει τους δυο λοβούς όπως στην περίπτωση του $\text{Co@C}_3\text{N}_2$.

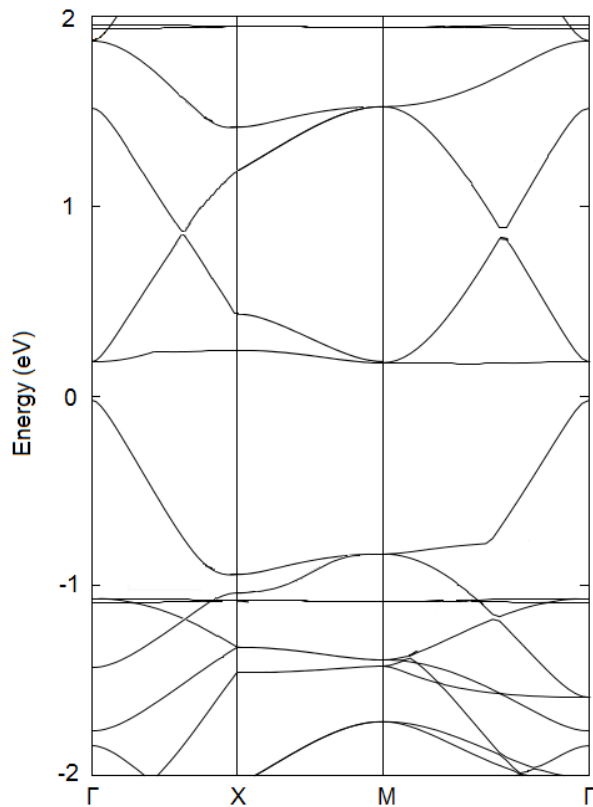
Το παραπάνω σύστημα σε προσέγγιση DFT+U είναι πιο σταθερό στην AF2 περίπτωση του και είναι ημιαγώγιμο. Το ενεργειακό χάσμα που φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα έχει εύρος 0.15 eV.



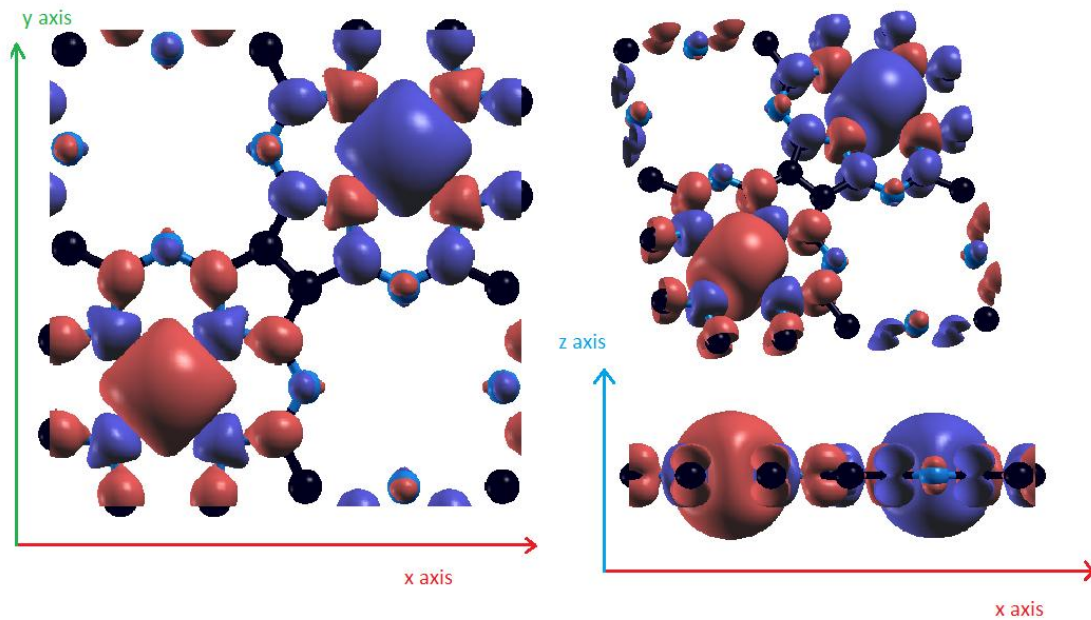
Εικόνα 4.10 Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το AF2 $\text{Fe@C}_3\text{N}_2$.^[59]

$\text{Cr@C}_3\text{N}_2$

Το $\text{Cr@C}_3\text{N}_2$ είναι πιο σταθερό στην αντισιδηρομαγνητική του κατάσταση σύμφωνα με τους υπολογισμούς DFT και DFT+U. Το εν λόγω σύστημα είναι ημιαγώγιμο με μικρό άμεσο ενεργειακό χάσμα 0.17 eV.



Εικόνα 4.11 Το διάγραμμα σχέσεων διασποράς για το AF1 Cr@C₃N₂.

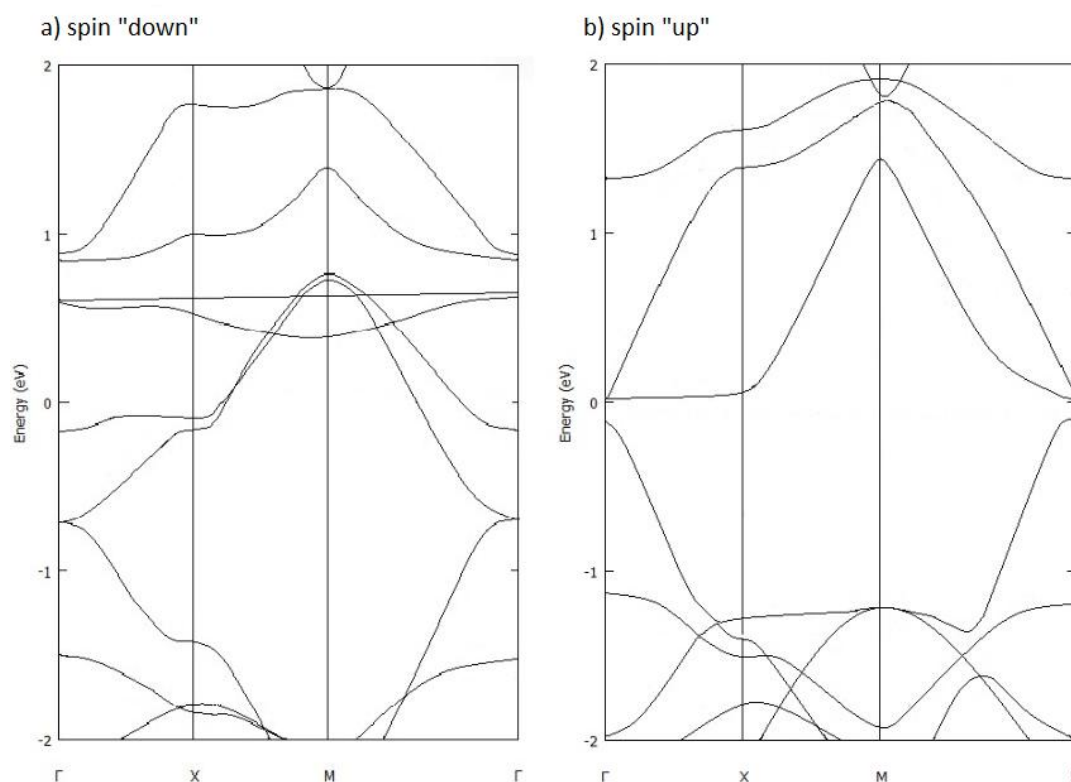


Εικόνα 4.12 Η πυκνότητα σπιν για το AF1 Cr@C₃N₂ στο xy επίπεδο, xz επίπεδο και σε τρισδιάστατη προοπτική.



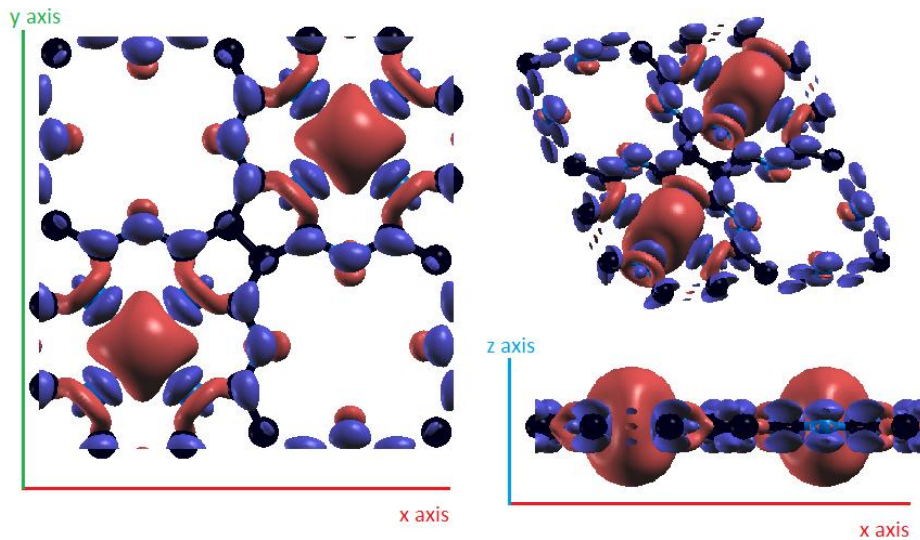
Στο Mn@C₃N₂ οι περιπτώσεις FM και AF1 είναι μη διακρίσιμες μεταξύ τους ως προς την σταθερότητα στα πλαίσια των υπολογισμών DFT. Η περίπτωση του FM

Mn@C₃N₂ έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς στα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών παρατηρούμε έναν μεταλλικό χαρακτήρα για τον ένα πληθυσμό σπιν και ημιαγώγιμο για τον άλλον.



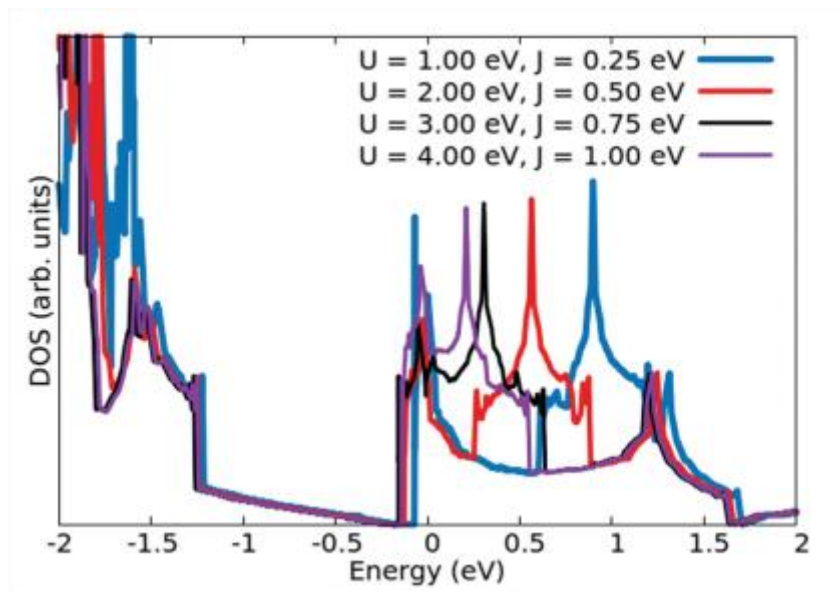
Εικόνα 4.13 Τα διαγράμματα σχέσεων διασποράς για τους δύο πληθυσμούς σπιν του FM Mn@C₃N₂. Στο αριστερά (α) διάγραμμα βλέπουμε το επίπεδο Fermi (E=0) να τέμνει τις ζώνες. Δεξιά (β) βλέπουμε την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος.

Το άμεσο ενεργειακό διάκενο που εμφανίζεται στο παραπάνω διάγραμμα σχέσεων διασποράς για τον έναν πληθυσμό σπιν είναι 0.15 eV. Βασιζόμενοι σε αυτήν την ιδιαίτερη συμπεριφορά, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε το υλικό ως μισό-μέταλλο (half-metal) καθώς ένα μέρος των ηλεκτρονίων (με σπιν «κάτω») συμπεριφέρεται όπως τα ηλεκτρόνια των μετάλλων και τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια (με σπιν «πάνω») συμπεριφέρονται όπως αυτά ενός ημιαγωγού-μονωτή. Παρατηρούμε επίσης ότι το επίπεδο Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας και ότι το υλικό τείνει να γίνει αγωγίμο.



Εικόνα 4.14 Η πυκνότητα spin για το FM Mn@C₃N₂.

Στην προσέγγιση DFT+U το FM configuration είναι το πιο σταθερό σύστημα. όμως εμφανίζεται να μην είναι μισό-μεταλλικό (half-metal), αλλά ημί-μεταλλικό (semi-metal). Το επίπεδο Fermi ανεβαίνει και εισέρχεται στη ζώνη αγωγιμότητας και έχουμε μια μικρή αλληλοεπικάλυψη των δύο ζωνών .



Εικόνα 4.15 Η πυκνότητα καταστάσεων στην προσέγγιση DFT+U για διάφορες τιμές των ενεργειών U και J. ^[59]

4.3 Συμπεράσματα

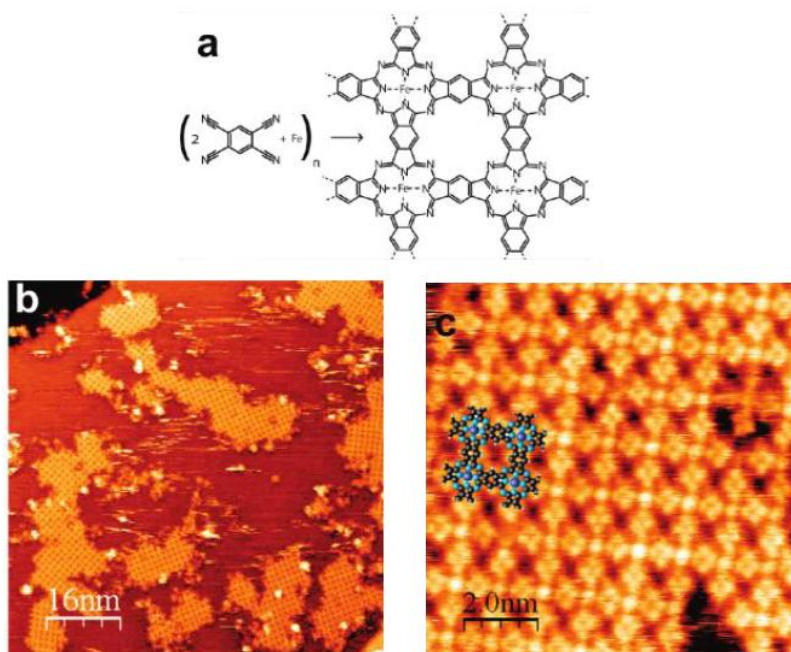
Ο εμπλουτισμός του rc-C₃N₂ με άτομα από μέταλλα τροποποιεί το αρχικό ηλεκτρονικό και μαγνητικό προφίλ του δίνοντάς μας συνδυασμούς από spin polarized συστήματα με μεταλλικό, ημιαγωγικό ή μισό-μεταλλικό/ημίμεταλλικό χαρακτήρα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση του FM Mn@C₃N₂ που φαίνεται να είναι halfmetal και επομένως θα μπορούσε να διερευνηθεί η δυνατότητα χρησιμοποίησής του σε εφαρμογές spin filtering – spintronics.

Κεφάλαιο 5

Πολυμερική μεταλλο-φθαλοκυανίνη. Διερεύνηση μαγνητικής συμπεριφοράς.

Οι φθαλοκυανίνες είναι οργανικές ενώσεις που έχουν δομή δακτυλίων με εναλλασσόμενα άτομα άνθρακα-αζώτου. Πρόκειται για επίπεδα ή σχεδόν επίπεδα οργανικά μόρια, τα οποία είναι σε θέση να τοποθετήσουν άτομα υδρογόνου ή μετάλλων στο κέντρο τους με δεσμούς συναρμογής με τα τέσσερα άτομα αζώτου του ισοϊνδολίου. Τα περισσότερα μέταλλα (π.χ. Cu, Ni, Fe, Co, Zn κ.ά.) είναι σε θέση να ενσωματωθούν σε φθαλοκυανίνες με αποτέλεσμα τη δημιουργία διάφορων μεταλλο-φθαλοκυανινών.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αποκτήσει η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων (μηχανικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών) των δικτύων από φθαλοκυανίνες που ενσωματώνουν διάφορα μεταβατικά μέταλλα. Το 2011 οι Abel et al.^[61] αναφέρουν τη κατασκευή εκτεταμένου δικτύου φθαλοκυανινών με σίδηρο ενσωματωμένο στο κέντρο του φθαλο-πόρου (pc-core). Η πρωτοτυπία της παραπάνω μεθόδου είναι η για πρώτη φορά σύνθεση ενός τέτοιου δισδιάστατου φύλλου από φθαλοκυανίνες καθώς μέχρι πρότινος τα μόρια των φθαλοκυανινών ήταν μεμονομένα σε διαλύματα ή σε μικρά μη εκτεταμένα δίκτυα. Επίσης η μέθοδος σύνθεσης αυτή έχει επιτύχει την ομοιόμορφη κατανομή των ατόμων του σιδήρου, εντοπισμένων στους φθαλοπυρήνες, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους σύνθεσης μαγνητικών ημιαγωγικών υλικών όπου τα μέταλλα σχηματίζουν εύκολα συσσωματώματα^{[62][63]}. Η μέθοδος των Abel et al. είναι σύμφωνα με τους ίδιους επεκτάσιμη και σε περιπτώσεις με κάποιο άλλο μέταλλο ενσωματωμένο στο δίκτυο. Η επίτευξη διαδικασίας σύνθεσης αφήνει πλέον ανοικτή τη διερεύνηση των ιδιοτήτων τέτοιων δικτύων για χρήση σε εφαρμογές.



Εικόνα 5.1 a) Η διαδικασία σύνθεσης. b) Εικόνες STM από το παραχθέν δίκτυο PPC πάνω στο στρώμα Ag. c) Εικόνα STM μαζί συγκρινόμενη με το μοντέλο όπου φαίνεται ξεκάθαρα η δομή^[59].

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο με τον συμβολισμό M@COF, αναφερόμαστε για ευκολία στο COF που έχει λειτουργικοποιηθεί με το M μέταλλο. Εδώ το COF που εξετάζουμε είναι το δίκτυο πολυμερικών φθαλοκυανινών το οποίο θα συμβολίζουμε ως PPC (Polymer Phthalocyanine). Παρακάτω παρουσιάζουμε αποτελέσματα από υπολογισμούς DFT σε συστήματα Fe@PPC και Mn@PPC και τα αντιπαραβάλλουμε με αποτελέσματα από προηγούμενη μελέτη των Zhou και Sun^[64].

5.1 Μέθοδος

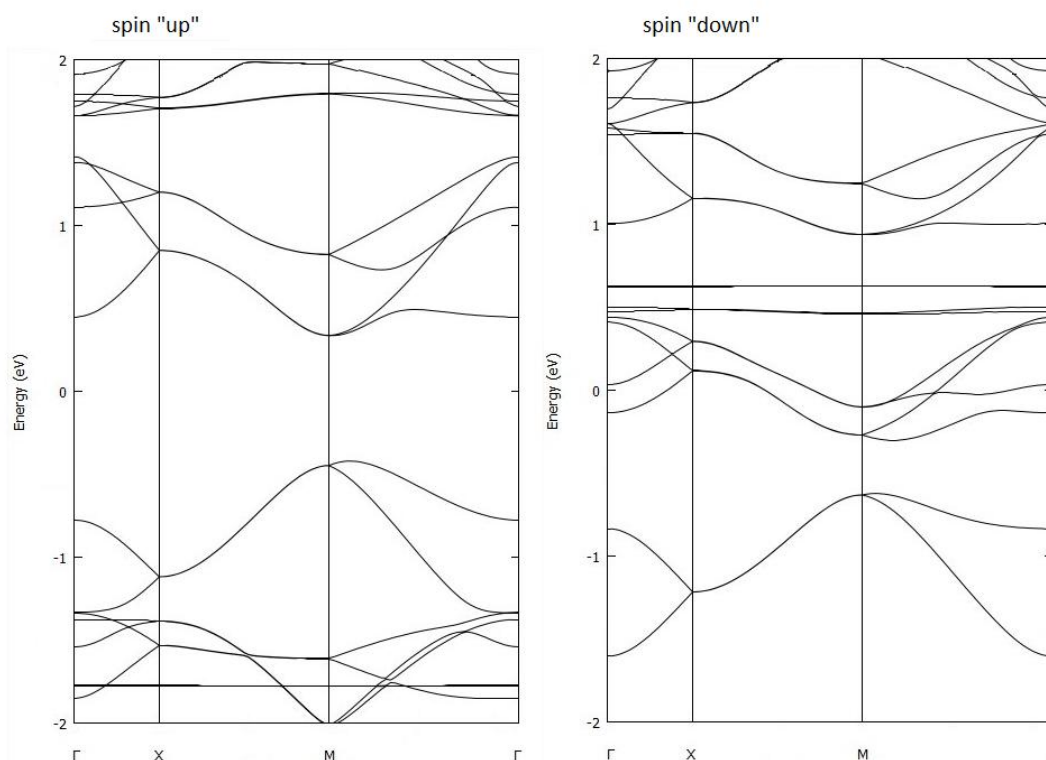
Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιοειδές PW91 των Perdew και Wang της Generalized Gradient Approximation και η αλληλεπίδραση ιόντων – εξωτερικών ηλεκτρονίων περιγράφηκε από τη μέθοδο Projector Augmented Waves (PAW). Η βάση επίπεδων κυμάτων ορίστηκε σε 75 Ry και η δειγματοληψία στον αντίστροφο χώρο έγινε με το σχήμα Monkhorst - Pack και πλέγμα 8x8x1 σημείων. Για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων καταστάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τετραέδρων και πλέγμα 16x16x1 σημείων.

Όπως και στη περίπτωση του spin-polarized C_3N_2 θεωρήσαμε τρεις μαγνητικούς σχηματισμούς για τη μαγνητική ροπή των μεταλλικών ατόμων, FM, AF1 και AF2 με αντίστοιχη σημασία. Στην μελέτη τους, οι Zhou και Sun, εξετάζουν δύο μαγνητικούς σχηματισμούς, έναν σιδηρομαγνητικό (FM) και έναν αντισιδηρομαγνητικό (AF) που αντιστοιχεί στην περίπτωση AF2 όπως την έχουμε ορίσει εμείς εδώ.

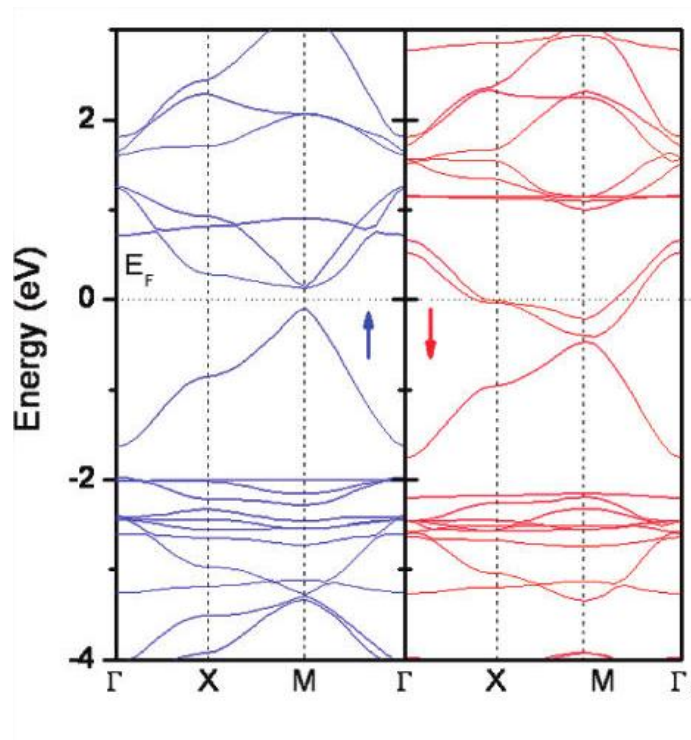
5.2 Αποτελέσματα

Mn@PPC

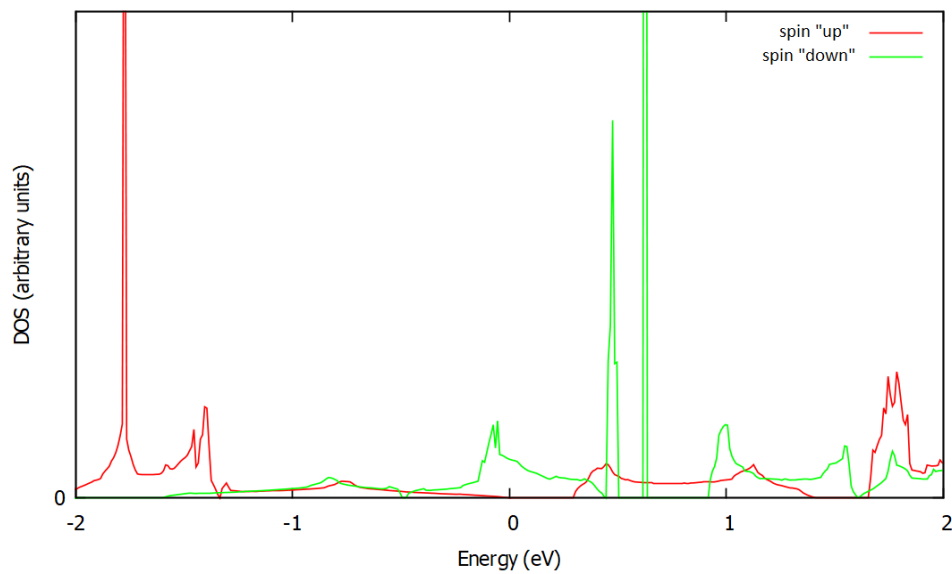
Το Mn@PPC στη βασική του κατάσταση είναι σιδηρομαγνητικό. Στο διάγραμμα σχέσεων διασποράς που παρουσιάζεται παρακάτω παρατηρούμε ότι το σύστημα εμφανίζει μισομεταλλικό χαρακτήρα που έρχεται σε συμφωνία με τη διαπίστωση των Zhou – Sun. Το ενεργειακό διάκενο στο διάγραμμα ζωνών για τον ένα πληθυσμό σπιν είναι άμεσο στο σημείο M (0.5, 0.5, 0.0) και εύρους 0,73 eV. Οι Zhou – Sun υπολογίζουν το ενεργειακό κενό 0.32 eV στο σημείο M. Να τονίσουμε εδώ ότι ενώ οι Zhou – Sun έχουν χρησιμοποιήσει προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας (PBE) και επιπρόσθετα έχουν συμπεριλάβει προσέγγιση GGA+U για τη περιγραφή των d τροχιακών που εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb λόγω της μη πλήρους κατάληψης τους από ηλεκτρόνια στα μεταβατικά μέταλλα. Οι παράμετροι U και J που έθεσαν πήραν τιμές 4 eV και 1 eV αντίστοιχα. Η διαφορά επομένως για την τιμή του ενεργειακού χάσματος για τα ηλεκτρόνια με σπιν «πάνω» μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διαφοροποίησης αυτής στη μέθοδο των υπολογισμών.



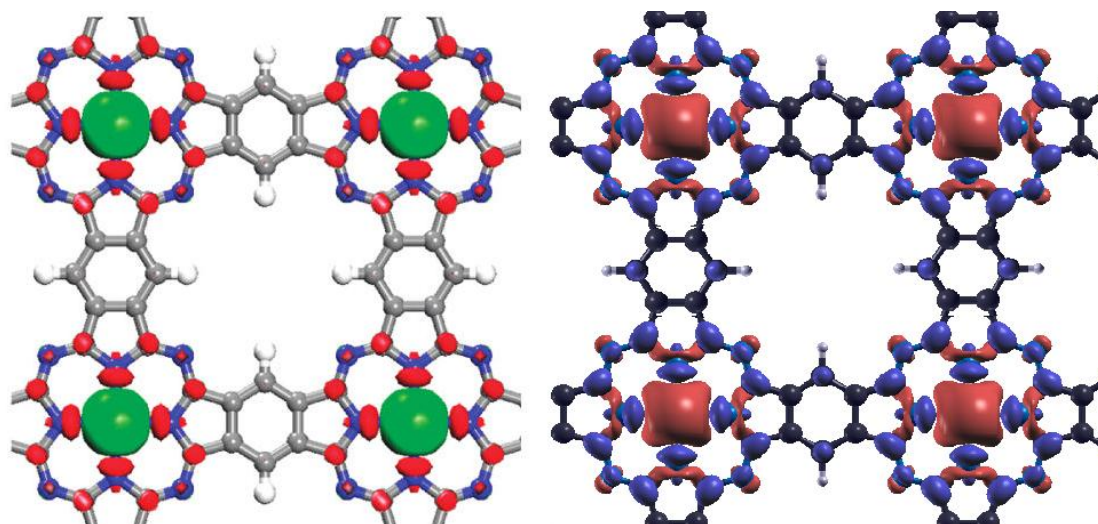
Εικόνα 5.2 Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το FM Mn@PPC. Παρατηρούμε το ενεργειακό διάκενο στον ένα πληθυσμό σπιν και τον μεταλλικό χαρακτήρα στον άλλο πληθυσμό σπιν.



Εικόνα 5.3 Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών που παραθέτουν οι Zhou-Sun^[64] για το FM Mn@PPC. Σε σχέση με τα διαγράμματα της εικόνας 5.1 παρατηρούμε την ποιοτική ομοιότητα στη μορφή αλλά και τις διαφορές στις τιμές, αποτέλεσμα της διαφοράς στη μέθοδο.



Εικόνα 5.4 Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το FM Mn@PPC. Παρατηρούμε την ύπαρξη καταστάσεων για τον ένα πληθυσμό σπιν στο επίπεδο Fermi ($E=0$) και την απουσία για τον άλλο.



Εικόνα 5.5 Αριστερά η πυκνότητα σπιν για το FM Mn@PPC από το άρθρο των Zhou-Sun και δεξιά η πυκνότητα σπιν που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία.

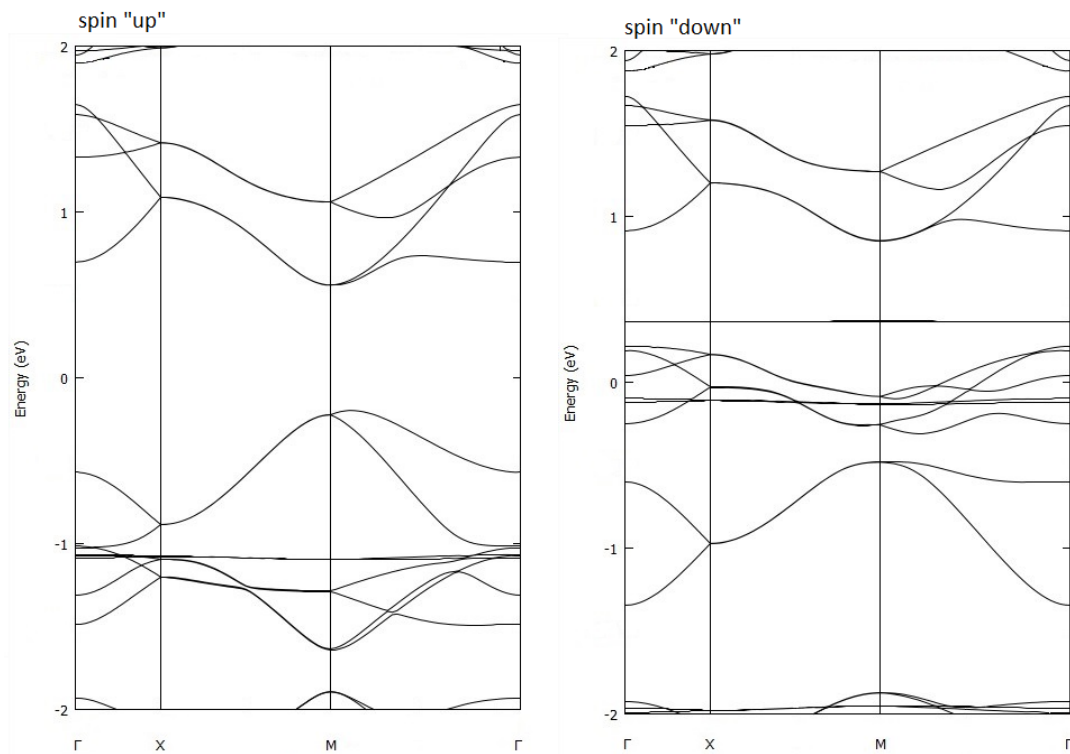
Fe@PPC

Στην περίπτωση του Fe@PPC πιο σταθερός μαγνητικός σχηματισμός είναι ο σιδηρομαγνητικός (FM). Στην μελέτη των Zhou-Sun πιο σταθερός σχηματισμός είναι ο αντισιδηρομαγνητικός (AF2). Βλέπουμε κάτι ανάλογο με την περίπτωση του Fe@C₃N₂ όπου στα πλαίσια της DFT ο σιδηρομαγνητικός σχηματισμός είναι πιο σταθερός, ενώ στα πλαίσια της DFT+U πιο σταθερός σχηματισμός είναι ο αντισιδηρομαγνητικός (AF2).

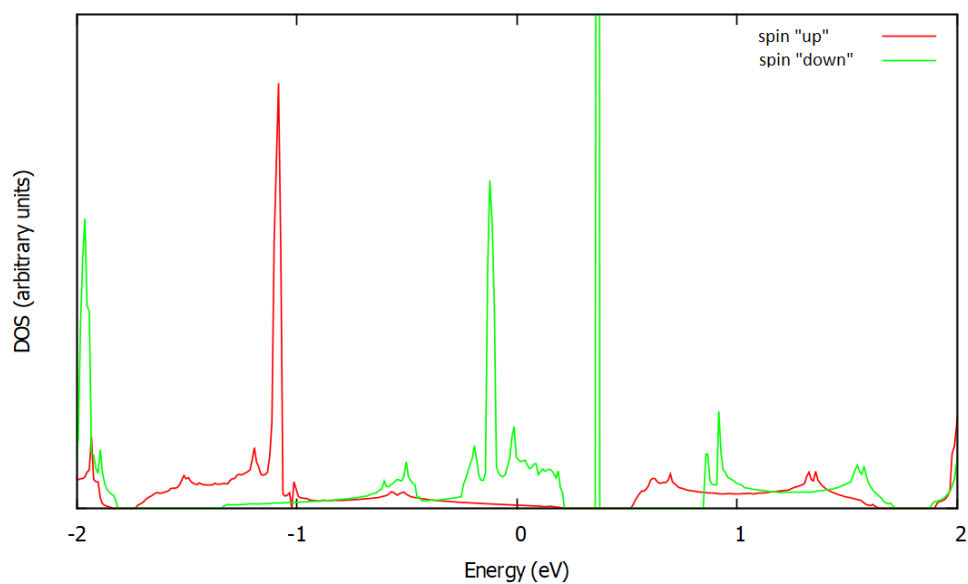
Πίνακας 5-1 Πίνακας σχετικής σταθερότητας των μαγνητικών σχηματισμών για το Fe@PPC

Metal	Magn. Configuration	Energy (meV/core)	Total Magnetization (μ_B /core)
Fe	FM	0	1.89
	AF1	18	0.00
	AF2	723	-0.01

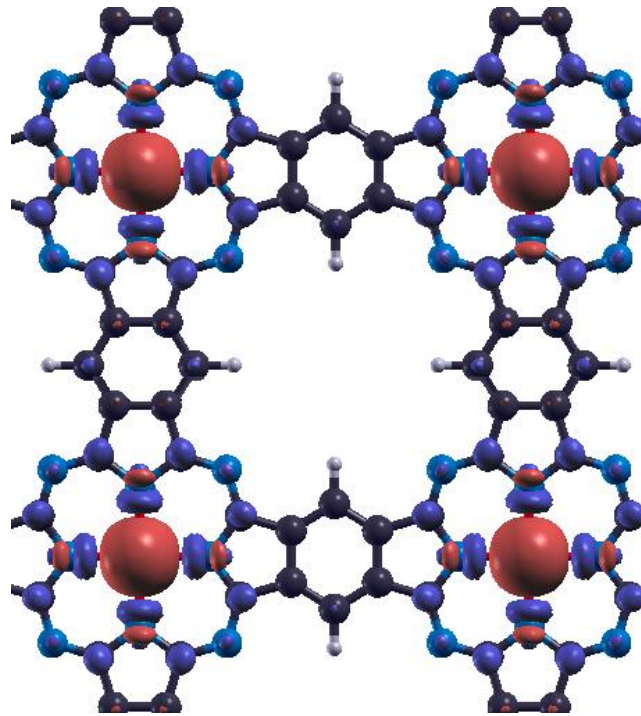
Στα διαγράμματα (Εικόνες 5.5 και 5.6) παρατηρούμε ανάλογη συμπεριφορά με αυτή του Mn@PPC. Στο διάγραμμα σχέσεων διασποράς που παρουσιάζεται παρακάτω παρατηρούμε ότι το σύστημα εμφανίζει μισομεταλλικό χαρακτήρα. Το ενεργιακό διάκενο στο διάγραμμα ζωνών για τον ένα πληθυσμό σπιν είναι άμεσο στο σημείο M (0.5, 0.5, 0.0) και εύρους 0,75 eV.



Εικόνα 5.6 Διαγράμματα σχέσεων διασποράς για το FM Fe@PPC.



Εικόνα 5.7 Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το FM Fe@PPC.



Εικόνα 5.8 Πυκνότητα σπιν για το FM Fe@PPC

5.3 Συμπεράσματα

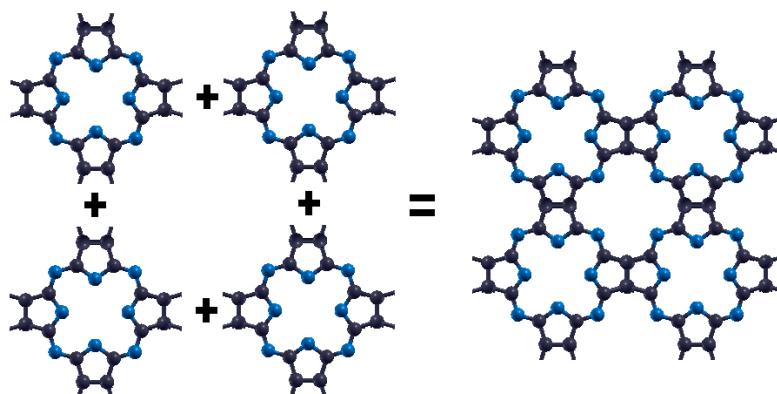
Τα εκτεταμένα δισδιάστατα δίκτυα πολυμερικής φθαλοκυανίνης μπορούν να συντεθούν με το κέντρο του φθαλοπόρου να ενσωματώνει ένα άτομο μετάλλου. Η επιλογή του μετάλλου κατά τη διαδικασία σύνθεσης μας επιτρέπει να διαλέξουμε τις μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες που θα έχει το υλικό.

Κεφάλαιο 6

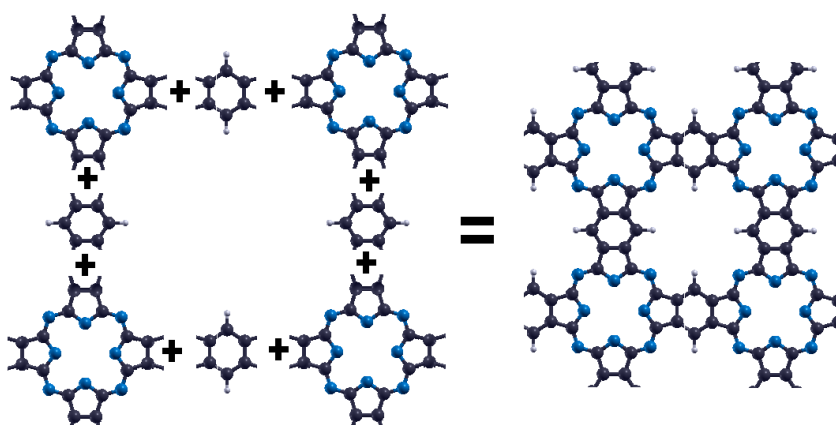
Μελέτη δομής υπέρθεσης πολυμερικής Φθαλοκυανίνης και Φθαλο-Καρβονιτριδίου C_3N_2 .

6.1 Εισαγωγή

Παρατηρώντας τις δομές των $pc-C_3N_2$ και PPC βλέπουμε ότι μοιράζονται ως κοινό στοιχείο τον φθαλοπυρήνα (pc -core), αλλά διαφοροποιούνται στη διασύνδεση τους σε ένα εκτεταμένο δίκτυο. Συγκεκριμένα θα μπορούσαμε να πούμε ότι η δομή της φθαλοκυανίνης που εξετάσαμε είναι αυτή του καρβονιτριδίου με έναν έξτρα βενζολικό δακτύλιο.



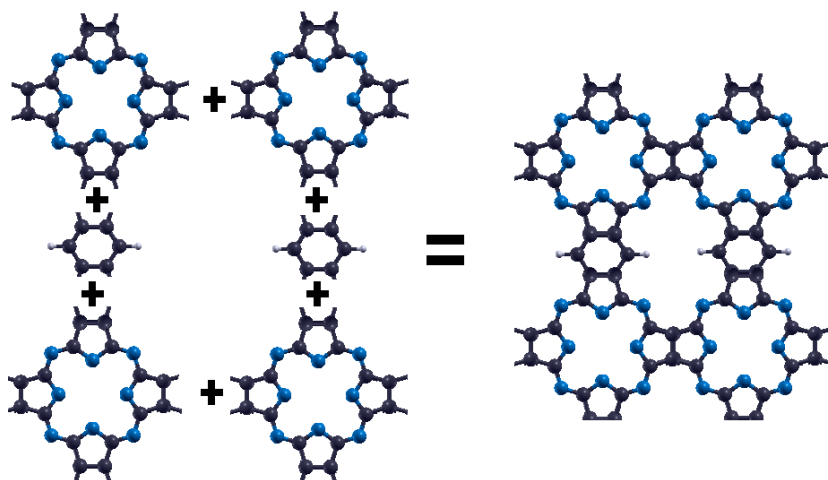
Εικόνα 6.1 Τέσσερις φθαλοπυρήνες συζευγμένοι ανά δύο σε δύο κατευθύνσεις μας δημιουργούν ένα δίκτυο φθαλοκαρβονιτριδίου ($pc-C_3N_2$).



Εικόνα 6.2 Τέσσερις φθαλοπυρήνες συζευγμένοι μεταξύ τους διαμέσου βενζολίων μας δημιουργούν ένα δίκτυο φθαλοκυανίνης.

Οι παραπάνω εικόνες αποτελούν σχηματικές αναπαραστάσεις για να αντιληφθούμε την ομοιότητα των δύο δομών και σε καμία περίπτωση δεν περιγράφουν κάποια μέθοδο σύνθεσης. Τίθεται λοιπόν το ερώτημα ποιες θα ήταν

οι ιδιότητες ενός υλικού που στη μια κατεύθυνση θα αναπτυσσόταν όπως η φθαλοκυανίνη και στην άλλη κατεύθυνση όπως το φθαλοκαρβονιτρίδιο, με την προϋπόθεση πάντα ότι μια τέτοια μέθοδος σύνθεσης υπάρχει.



Εικόνα 6.3 Στη μία κατεύθυνση οι φθαλοπυρήνες ενώνονται από ευθείας ενώ στην άλλη μεσολαβεί ένα βενζόλιο.

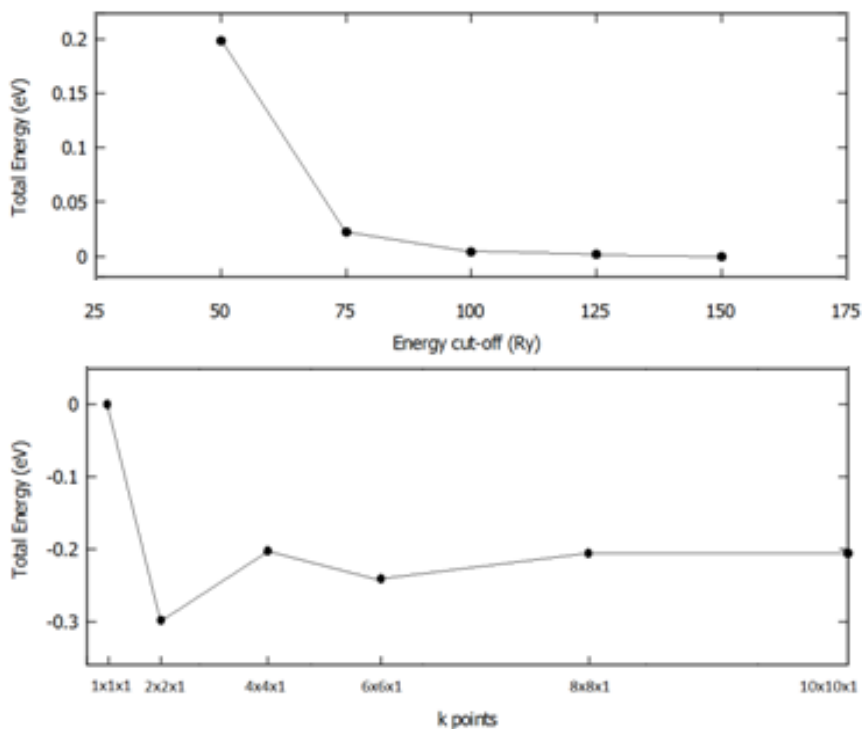
Το νέο αυτό COF θα πρέπει να είναι ένα δισδιάστατο δίκτυο με ορθογώνια παραλληλόγραμη μοναδιαία κυψελίδα ακμών 8.30 Å και 10.70 Å, όσο δηλαδή οι αντίστοιχες ακμές των $pc-C_3N_2$ και PPC. Παρακάτω θα αναφερόμαστε σε αυτή τη δομή με τη συντομογραφία PPC2.

6.2 Μέθοδος και αποτελέσματα.

Για την διερεύνηση του παραπάνω συστήματος πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί *variable cell relaxation*. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιοειδές PW91 των Perdew και Wang της Generalized Gradient Approximation και η αλληλεπίδραση ιόντων – εξωτερικών ηλεκτρονίων περιγράφηκε από τη μέθοδο Projector Augmented Waves (PAW). Η βάση επίπεδων κυμάτων μεταβλήθηκε από 25 Ry ως 150 Ry με βήμα 25 Ry για την μελέτη σύγκλισης και η δειγματοληψία στον αντίστροφο χώρο έγινε με τη μέθοδο Monkhorst-Pack και πλέγματα από 1x1x1 ως 10x10x1. Το όριο για τον τερματισμό του εφησυχασμού της δομής τέθηκε σε $10^{-6} E_H$ (ατομική μονάδα ενέργειας) για τη διαφορά ενέργειας διαδοχικών βημάτων και $10^{-4} E_H/a_0$ (ατομική μονάδα για τη δύναμη) για τις δυνάμεις στα άτομα. Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα σύγκλισης. Οι διαστάσεις της κυψελίδας που υπολογίστηκαν είναι 8.31 Å επί 10.66 Å όπως ήταν αναμενόμενο.

Στη συνέχεια διερευνήθηκε το σύστημα όταν στο κέντρο του φθαλοπυρήνα έχει προστεθεί ένα άτομο Fe ή Mn. Η βάση επίπεδων κυμάτων ορίστηκε σε 100 Ry και η δειγματοληψία στον αντίστροφο χώρο έγινε με το σχήμα Monkhorst - Pack και

πλέγμα 8x8x1 kpoints. Για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων καταστάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τετραέδρων και πλέγμα 16x16x1 kpoints.



Εικόνα 6.4 Διαγράμματα σύγκλισης της ολικής ενέργειας με το μέγεθος της βάσης (πάνω) και τον αριθμό δειγματοληψίας σημείων του αντιστροφικού χώρου (κάτω).

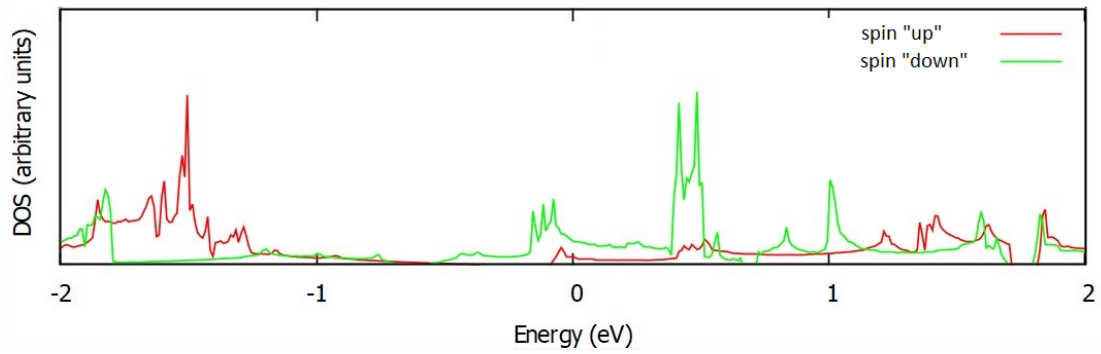
Mn@PPC2

Εξετάζοντας τις περιπτώσεις FM, AF1 και AF2 παίρνουμε τον παρακάτω πίνακα όπου φαίνονται η ενέργεια κάθε σχηματισμού ανά φθαλό-πυρήνα και η αντίστοιχη μαγνήτιση.

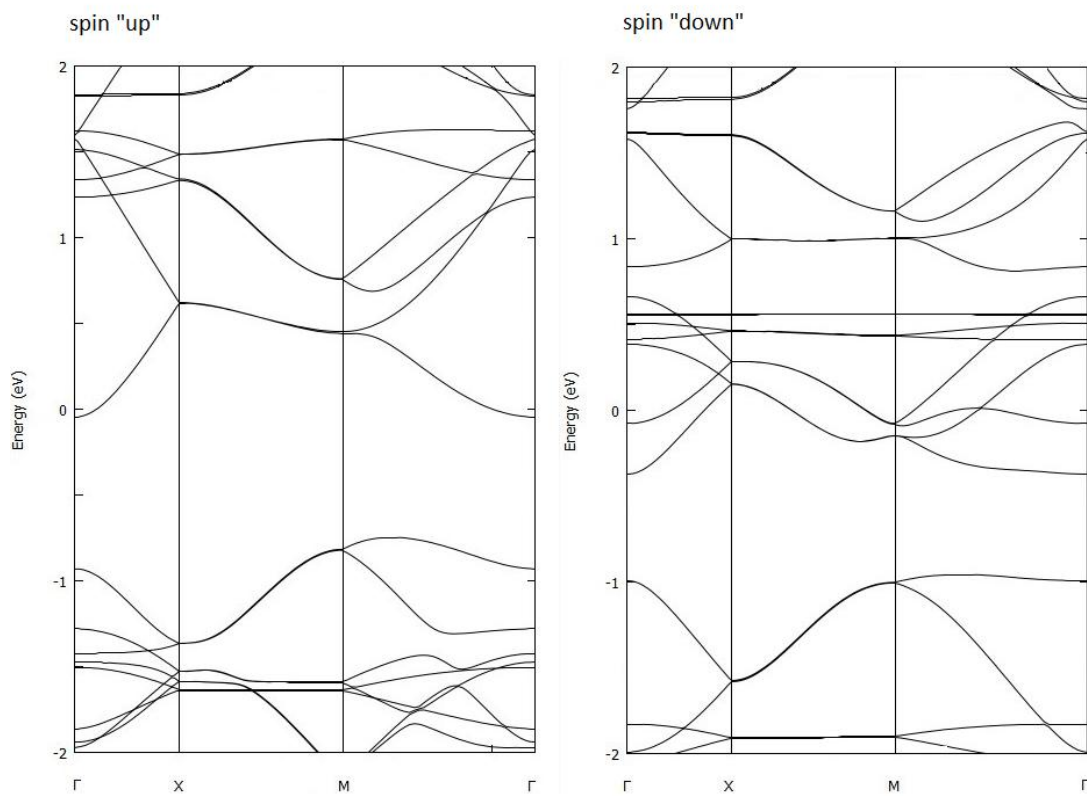
Πίνακας 6-1 Πίνακας σχετικής σταθερότητας μαγνητικών σχηματισμών για το Mn@PPC2.

Metal	Magn. Configuration	Energy (meV/core)	Total Magnetization (μ_B /core)
Mn	FM	1	3.18
	AF1	0	0.00
	AF2	612	-0.01

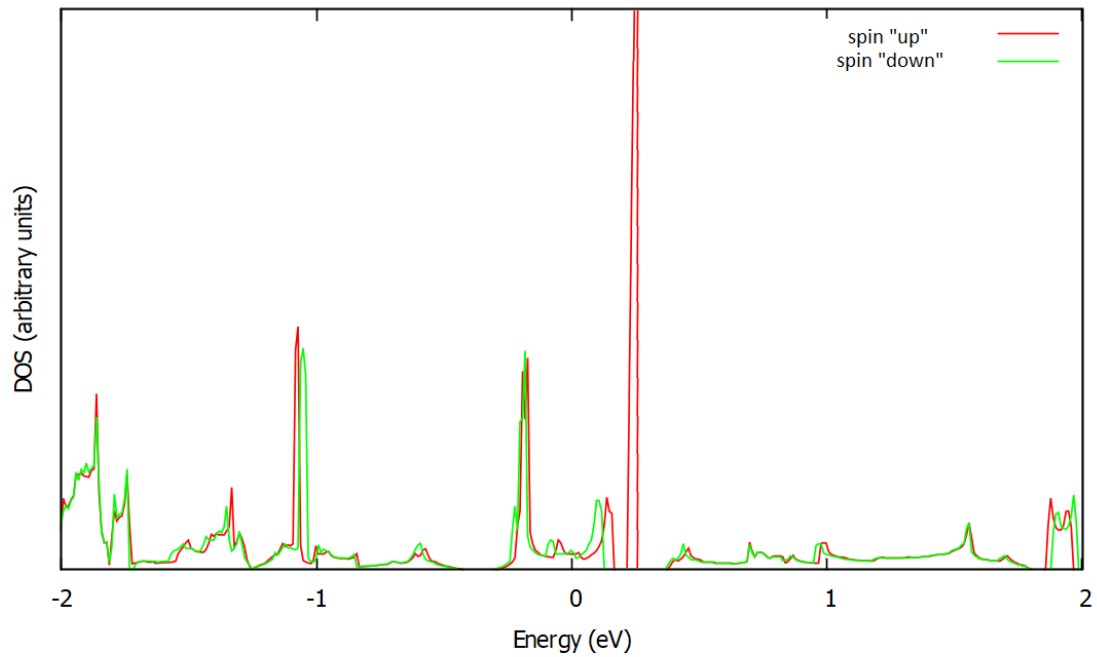
Παρατηρούμε ότι οι ενέργειες για τους FM και AF1 είναι πολύ κοντά μεταξύ τους ενώ ο AF2 σχηματισμός έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια. Παρακάτω στα διαγράμματα πυκνοτήτων καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών βλέπουμε ότι και οι δύο σχηματισμοί είναι μεταλλικοί.



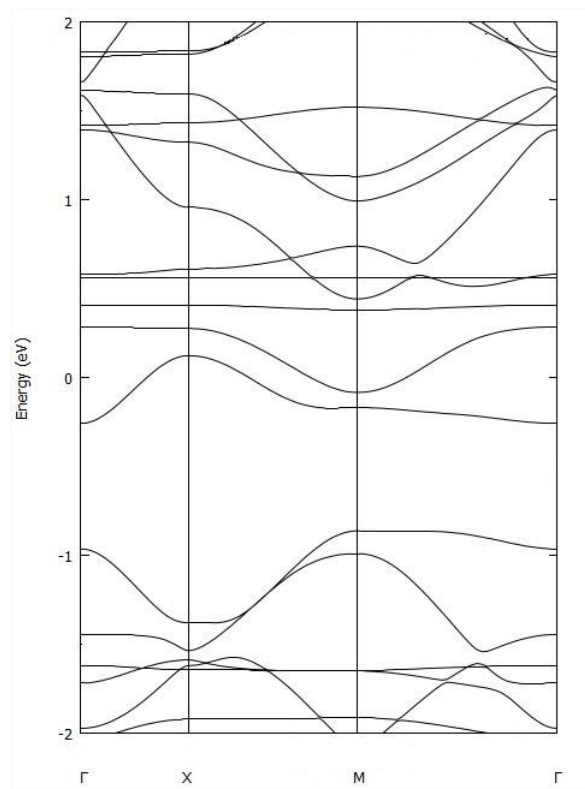
Εικόνα 6.5 Διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων για τους δύο πληθυσμούς σπιν του FM Mn@PPC2 .



Εικόνα 6.6 Σχέσεις διασποράς για τους δύο πληθυσμούς σπιν του FM Mn@PPC2.



Εικόνα 6.7 Διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων για τους δύο πληθυσμούς spin του AF1 Mn@PPC2.



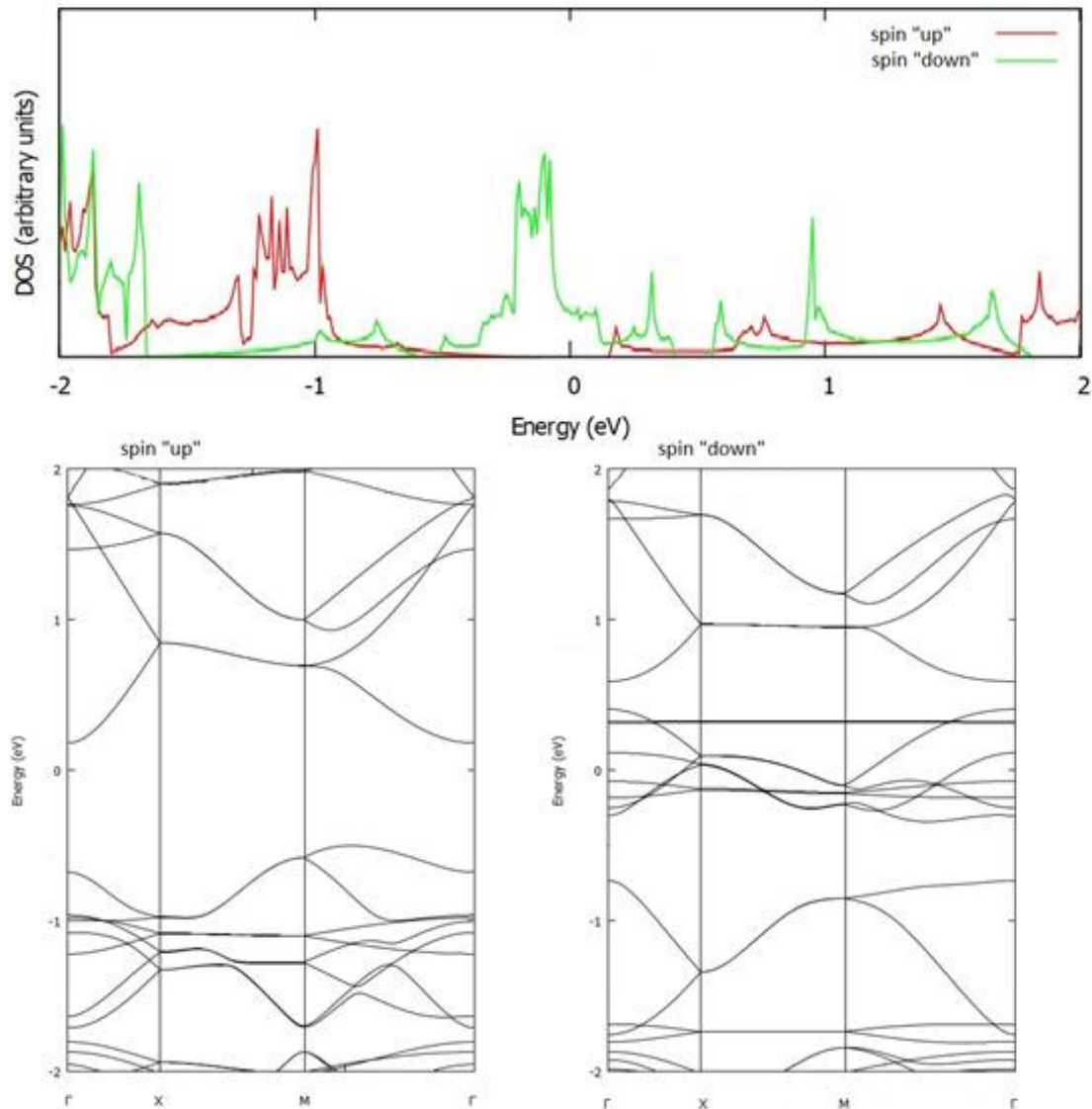
Εικόνα 6.8 Διαγράμματα σχέσεων διασποράς για το AF1 Mn@PPC2

Fe@PPC2

Στην περίπτωση του Fe@PPC2 εξετάστηκαν οι σχηματισμοί FM και AF1. Τα αποτελέσματα για την ενέργεια και τη μαγνήτιση κάθε σχηματισμού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6-2 Πίνακας σχετικής σταθερότητας μαγνητικών σχηματισμών του Fe@PPC2

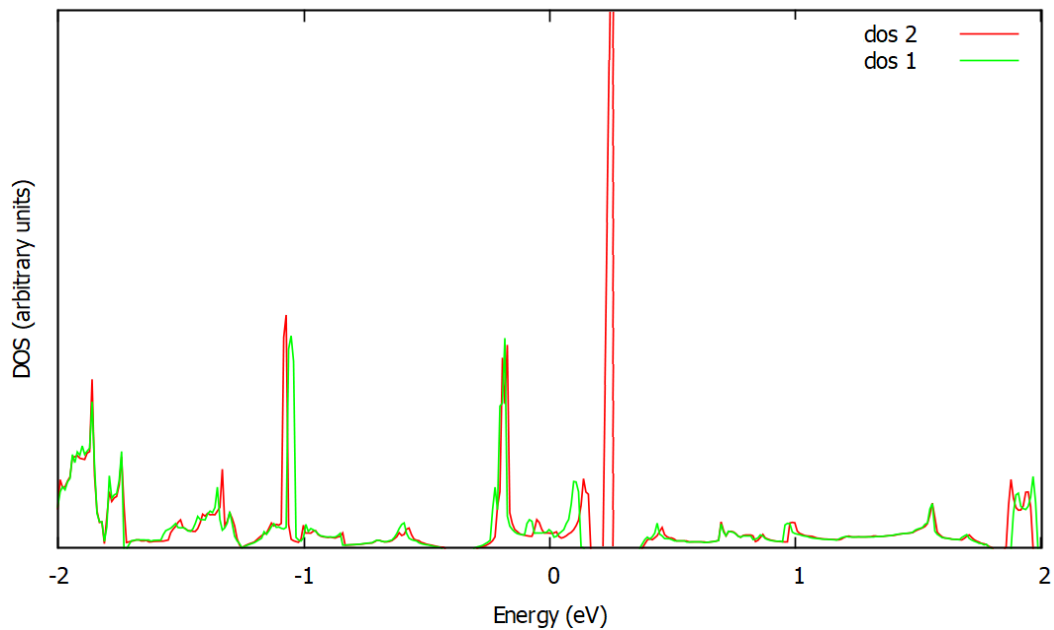
Metal	Magn. Configuration	Energy (meV/core)	Magnetization (μ_B /core)
Fe	FM	0	1.96
	AF1	31	0.00



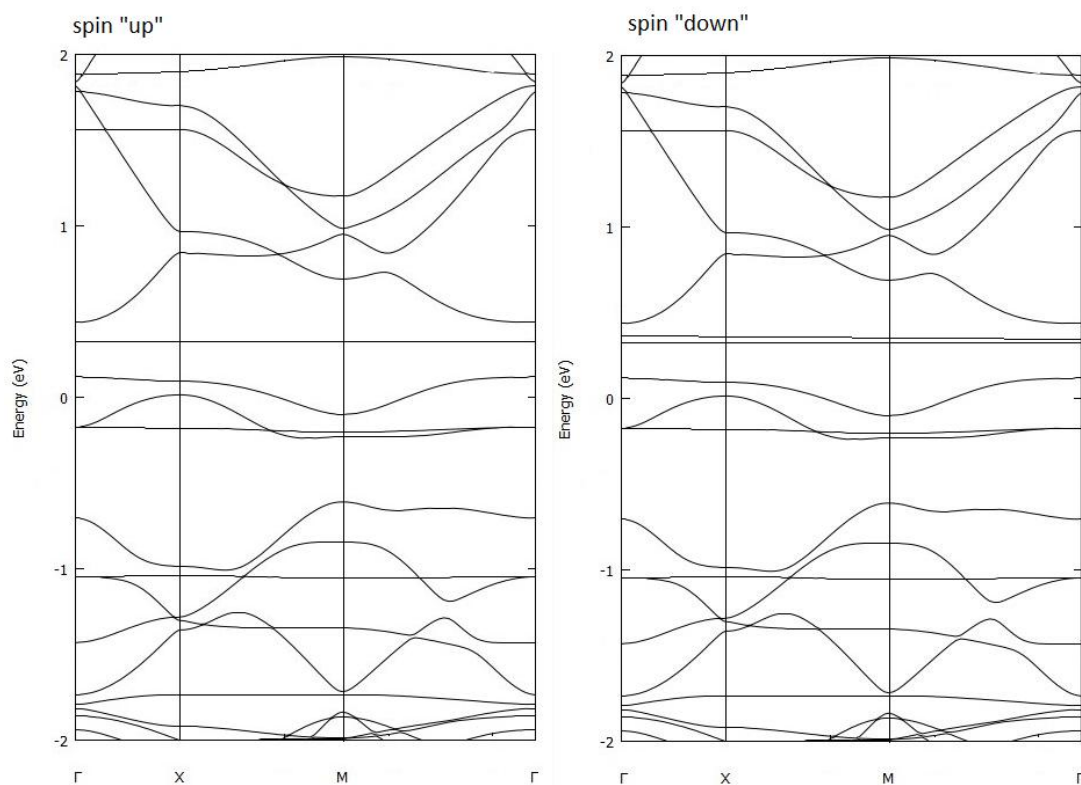
Εικόνα 6.9 Διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων για τους δύο πληθυσμούς spin του FM Fe@PPC2 (πάνω) και διαγράμματα σχέσεων διασποράς (κάτω).

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε έναν μισο-μεταλλικό (half-metallic) χαρακτήρα για το FM Fe@PPC2 καθώς το ένα κανάλι spin είναι μεταλλικό και το άλλο ημιαγώγιμο. Το ενεργειακό κενό που εμφανίζεται είναι έμμεσο και εύρους 0.67 eV. Το μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM) βρίσκεται μεταξύ του M (0.5, 0.5, 0) και Γ (0,0,0), ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας στο Γ.

Ο AF1 σχηματισμός είναι μεταλλικός. Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων φαίνεται παρακάτω και παρατηρούμε την ύπαρξη καταστάσεων στο επίπεδο Fermi και για τους δυο πληθυσμούς σπιν.



Εικόνα 6.10 Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τους δύο πληθυσμούς σπιν του AF1 Fe@PPC2. Παρατηρούμε την ταύτιση των δύο πυκνοτήτων. Όσα σπιν «δείχνουν» πάνω, άλλα τόσα «δείχνουν» κάτω με αποτέλεσμα η ολική μαγνητική ροπή να είναι μηδέν (AF).



Εικόνα 6.11 Διάγραμμα σχέσεων διασποράς για τους δύο πληθυσμούς σπιν του AF1 Fe@PPC2. Τα διαγράμματα είναι ίδια.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Η θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας (DFT) αποτελεί ισχυρό όπλο στη διερεύνηση της δομής της ύλης από πρώτες αρχές στην ατομική και νάνο κλίμακα. Η αρχική θεωρία που εισήχθη στις αρχές της δεκαετίας του 1960 από τους Hohenberg, Kohn, Sham με την πάροδο των ετών διευρύνθηκε από πλήθος άλλων ερευνητών με αποτέλεσμα οι δυνατότητες της θεωρίας να καλύψουν μεγαλύτερο εύρος φαινομένων από τον αρχικό σκοπό που ήταν η εύρεση της βασικής κατάστασης σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων. Η διεύρυνση των ορίων της θεωρίας κινήθηκε στην κατεύθυνση της πιο λεπτομερούς περιγραφής των συναρτησοειδών ανταλλαγής και συσχετισμού, που από την απλή μορφή της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας (LDA) που συναντάμε στην δημοσίευση των Kohn-Sham, επεκτάθηκε στην προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας (GGA), τα υβριδικά συναρτησοειδή, την meta-GGA, αλλά και στη κατεύθυνση να συμπεριληφθούν και άλλα φαινόμενα στα όρια της DFT όπως ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα (TD-DFT) και άλλα.

Η DFT παρά την ευρεία χρησιμοποίησή της στην υπολογιστική κβαντική χημεία και φυσική των στερεών, δεν παύει να έχει και τις αδυναμίες τις. Μερικές από αυτές είναι η περιγραφή συστημάτων με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεγαλύτερης εμβέλειας (π.χ. δυνάμεις Van der Waals), η συστηματική υποτίμηση του ενεργειακού χάσματος ημιαγωγών, ο υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης για την περιγραφή χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες αδυναμίες αντιμετωπίζονται στα πλαίσια της θεωρίας με διορθώσεις στα συναρτησοειδή προσθέτοντας κάποιον όρο στην ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού. Για παράδειγμα είδαμε στην παρούσα εργασία διορθώσεις τύπου DFT-D2 προκειμένου να περιγράψουμε καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φύλλων του δισδιάστατου φθαλοκαρβονιτριδίου που βρίσκονται το ένα πάνω από το άλλο. Οι παράμετροι για τέτοιου τύπου διορθώσεις μπορούν να προέρχονται από άλλους υπολογισμούς από πρώτες αρχές και συνηθέστερα προέρχονται από ημιεμπειρικές μεθόδους. Άλλο παράδειγμα διόρθωσης που είδαμε σε αυτήν την εργασία είναι η χρησιμοποίηση της λεγόμενης DFT+U μεθόδου, όπου για να περιγράψουμε εντοπισμένα ηλεκτρόνια που υπόκεινται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb, προσθέσαμε στην ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού τους όρους U και J . Οι διορθώσεις μπορεί να εισάγουν πλευρές που ξεφεύγουν της λογικής των πρώτων αρχών με χρήση παραμέτρων υπολογισμένων από άλλες μεθόδους, αλλά συνήθως οδηγούν σε πληρέστερη περιγραφή των υπό εξέταση συστημάτων.

Η ανακάλυψη του γραφενίου, του πρώτου δισδιάστατου υλικού με τις πολλά υποσχόμενες ιδιότητες, εγκαινίασε μια νέα εποχή για την ανακάλυψη και μελέτη νέων δισδιάστατων υλικών. Οι μέθοδοι από πρώτες αρχές και μέσα σε αυτές

και η DFT, έχουν καθοριστικό ρόλο στην πρόβλεψη νέων δισδιάστατων υλικών και των ιδιοτήτων τους. Τα COFs είναι μια οικογένεια νέων υλικών, πολλά εκ των οποίων είναι δισδιάστατα δίκτυα που απαρτίζονται κύρια από άτομα ελαφρών στοιχείων και έχουν τραβήξει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον σε πειραματικό επίπεδο, αλλά και σε επίπεδο υπολογιστικής μελέτης. Οι ιδιότητες τους, όπως οι καλά ορισμένοι πόροι, η μεγάλη επιφάνεια και η σταθερότητα τους, τα καθιστούν υποψήφια για χρήση σε εφαρμογές από τον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας, του διαχωρισμού αερίων-ρύπων, της οπτοηλεκτρονικής μέχρι των συνδυασμό τους με βιομόρια για στοχευμένη μεταφορά φάρμακου. Μία εφαρμογή που διαφαίνεται επιπλέον είναι η σπιντρονική (spintronics) καθώς όπως είδαμε στην οικογένεια των COFs υπάρχουν και μισο-μέταλλα (halfmetals).

Το φθαλοκαρβονιτρίδιο C_3N_2 αποτελεί ένα δισδιάστατο COF που μπορεί να προκύψει από πολυμερισμό του τετρακυανοαιθυλενίου. Στην καθαρή του μορφή είναι ένα μη μαγνητικό, αγωγικό δισδιάστατο δίκτυο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα ενσωμάτωσης μεταβατικών μετάλλων στο κέντρο του φθαλοπόρου καθώς τότε γίνεται δυνατό να τροποποιήσουμε τις αρχικές ιδιότητες του και να καταλήξουμε με ένα υλικό που μπορεί να είναι μέταλλο, ημιαγωγός μικρού χάσματος, μισομέταλλο ή ημιμέταλλο με επιπλέον μαγνητικές ιδιότητες.

Ένα άλλο COF είναι το δίκτυο πολυμερικής φθαλοκυανίνης. Οι φθαλοκυανίνες παρ' ότι είναι γνωστές ενώσεις εδώ και καιρό, με χρήση στις βαφές σαν μεμονωμένα μόρια σε οργανικά διαλύματα, μπορούν να σχηματίσουν εκτεταμένο δίκτυο πορώδους φύσης. Επιπλέον έχει γίνει δυνατή η σύνθεση τέτοιου δικτύου με ενσωματωμένα άτομα σιδήρου στο κέντρο των φθαλοπόρων. Το δισδιάστατο δίκτυο αυτό προκύπτει από πολυμερισμό του τετρακυανοβενζολίου παρουσία σιδήρου. Η διαδικασία σύνθεσης κατά τους εμπνευστές της, είναι επεκτάσιμη και για άλλα μέταλλα. Η πολυμερική φθαλοκυανίνη που στην καθαρή της μορφή είναι ημιαγωγό, μη μαγνητικό, δισδιάστατο στερεό μπορεί να λειτουργικοποιηθεί σε σιδηρομαγνητικό ή αντισιδηρομαγνητικό υλικό, έχοντας ημιαγωγικές, μεταλλικές ή μισομεταλλικές ιδιότητες, ανάλογα το μέταλλο της λειτουργικοποίησης.

Οι δομές του φθαλοκαρβονιτρίδιου C_3N_2 και της πολυμερικής φθαλοκυανίνης έχουν κοινό παρανομαστή τον φθαλοπόρο-φθαλοπυρήνα. Το φθαλοκαρβονιτρίδιο C_3N_2 είναι δυνατόν να συντεθεί από τον πολυμερισμό του τετρακυανοαιθυλενίου, ενώ αντίστοιχα, η πολυμερική φθαλοκυανίνη συντίθεται από τον πολυμερισμό του τετρακυανοβενζολίου. Μια δομή συνδυασμός των παραπάνω θα ήταν σταθερή, με την προϋπόθεση ότι θα μπορούσε να αναπτυχθεί μία κατευθυντική μέθοδος σύνθεσης. Η νέα αυτή δομή έχοντας ως κοινό με τις προηγούμενες τον φθαλοπυρήνα, θα μπορούσε να λειτουργικοποιηθεί με άτομα μετάλλων για την εμφάνιση μαγνητισμού και τροποποίηση του ηλεκτρονιακού προφίλ της σε αντιστοιχία με το C_3N_2 και την πολυμερική φθαλοκυανίνη.

Η λειτουργικοποίηση του C_3N_2 με άτομα λιθίου οδηγεί στη μεταφορά έξτρα ηλεκτρονίων από το λίθιο στο C_3N_2 ανεβάζοντας το επίπεδο Fermi ενισχύοντας τον

μεταλλικό του χαρακτήρα. Ο φθαλοπόρος αποτελεί την επικρατέστερη θέση για την ενθυλάκωση ατόμου. Το μέγεθος του είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει την ενσωμάτωση ενός μόνο ατόμου ή δύο ατόμων σε σχηματισμό dumbbell. Αντίθετα ο έτερος πόρος είναι πολύ μεγαλύτερος και δρα σαν παγίδα για το λίθιο.

Βιβλιογραφία

- [1] Atomic and Electronic Structure of Solids, Efthimios Kaxiras, Cambridge University Press, 2003
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136, B864, 1964
- [3] W. Kohn and L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, A1133, 1965
- [4] R.O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, RevModPhys.87.897, 2015
- [5] A. Wigner, On the Interaction of Electrons in Metals, Phys. Rev. 46 (11): 1002–1011, 1936
- [6] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Correlation Energy of an Electron Gas at High Density, Phys. Rev. 106, 364, 1957
- [7] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, Journal of Physics C: Solid State Physics, Volume 4, Number 14, 1971
- [8] J.P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. Let. B 23 5048, 1981
- [9] J.P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, Phys. Rev. B 33, 8800, 1986
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Let. 77, 3865, 1996
- [11] J. Tao et al., Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, Phys. Rev. Let. 91, 146401, 2003
- [12] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, J. Chem. Phys. 84, 4524, 1986
- [13] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 59, 1758, 1999
- [14] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50, 0023, 1994
- [15] R. P. Feynman, Forces in molecules, Phys. Rev. 56 (4): 340, 1939
- [16] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13.5188, 1976

- [17] M. Methfessel and A. T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B* 40, 3616, 1989
- [18] O. Jepsen and O. K. Andersen, The electronic structure of h.c.p. Ytterbium, *Solid State Commun.*,9, 1763, 1971
- [19] P. Giannozzi, et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condensed Matter*, 21, 395502, 2009
- [20] K. S. Novoselov et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science*. 306 (5696): 666–669, 2004
- [21] M. Naguib et al., MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Advanced Materials*. 26 (7): 992–1005, 2013
- [22] James, S. L.; Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 32, pp 276-288, 2003
- [23] San-Yuan Ding and Wei Wang, Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications, *Chem. Soc. Rev.*,42, 548-568, 2013
- [24] Tranchemontagne D. J. et al., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38, pp 1257-1283, 2009
- [25] L. Xia, Q. Liu, Lithium doping on covalent organic framework-320 for enhancing hydrogen storage at ambient temperature, *J. Solid State Chem.* 244 ,1–5,2016
- [26] H. Wei, S. Chai, N. Hu, et al., The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high CO₂ capacity, *Chem. Commun.* 51 12178–12181,2 015
- [27] Z. Yang, D. Cao, Effect of Li doping on diffusion and separation of hydrogen and methane in covalent organic frameworks, *J. Phys. Chem. C* 116, 12591–12598, 2012
- [28] J.H. Guo, H. Zhang, Z.P. Liu, et al., Multiscale study of hydrogen adsorption diffusion, and desorption on Li-doped phthalocyanine covalent organic frameworks, *J. Phys. Chem. C* 116, 15908–15917, 2012
- [29] H.Y. Furukawa, O.M. Yaghi, Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 8875–8883, 2009
- [30] H. Lu, C. Wang, J. Chen, et al., A novel 3D covalent organic framework membrane grown on a porous alpha-Al₂O₃ substrate under solvothermal conditions, *Chem. Commun.* 51, 15562–15565, 2015

- [31] M. Shan, B. Seoane, E. Rozhko, et al., Azine-linked covalent organic framework (COF)-based mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Chemistry* 22, 14467–14470, 2016
- [32] Z.J. Yin, S.Q. Xu, T.G. Zhan, et al., Ultrahigh volatile iodine uptake by hollow microspheres formed from a heteropore covalent organic framework, *Chem. Commun.*, 53, 7266-7269, 2017
- [33] C.R. DeBlase, K.H. Burgos, K.E. Silberstein, et al., Rapid and efficient redox processes within 2D covalent organic framework thin films, *ACS Nano* 9, 3178–3183, 2015
- [34] C.R. DeBlase, K.E. Silberstein, T.T. Truong, et al., b-Ketoenamine-linked covalent organic frameworks capable of pseudocapacitive energy storage, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 16821–16824, 2013
- [35] C.R. Mulzer, L. Shen, R.P. Bisbey, et al., Superior charge storage and power density of a conducting polymer-modified covalent organic framework, *ACS Cent. Sci.* 2, 667–673, 2016
- [36] H.S. Xu, S.Y. Ding, W.K. An, et al., Constructing crystalline covalent organic frameworks from chiral building blocks, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 11489–11492, 2016
- [37] L. Yang, D.C. Wei, Semiconducting covalent organic frameworks: a type of two-dimensional conducting polymers, *Chin. Chem. Lett.* 27, 1395-1404, 2016
- [38] L. Ma, S. Wang, X. Feng, et al., Recent advances of covalent organic frameworks in electronic and optical applications, *Chin. Chem. Lett.* 27 1383–1394, 2016
- [39] H. Ding, Y. Li, H. Hu, et al., A tetrathiafulvalene-based electroactive covalent organic framework, *Chem. Eur. J.* 20, 14614–14618, 2014
- [40] S. Wan, F. Gándara, A. Asano, et al., Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4094–4097, 2011
- [41] S. Wan, J. Guo, J. Kim, et al., A belt-shaped blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 8826–8830, 2008
- [42] X. Ding, J. Guo, X. Feng, et al., Synthesis of metallophthalocyanine covalent organic frameworks that exhibit high carrier mobility and photoconductivity, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 1289–1293, 2011
- [43] J. Li, X. Yang, C. Bai, et al., A novel benzimidazole-functionalized 2D COF material: synthesis and application as a selective solid-phase extractant for separation of uranium, *J. Colloid Interface Sci.* 437, 211–218, 2015

- [44] S. Zhang, X. Zhao, B. Li, et al., Stereoscopic 2D super-microporous phosphazene-based covalent organic framework: design, synthesis and selective sorption towards uranium at high acidic condition, *J. Hazard. Mater.* 314, 95–104, 2016
- [45] C. Zhang, G. Li, Z. Zhang, A hydrazone covalent organic polymer based micro-solid phase extraction for online analysis of trace Sudan dyes in food samples, *J. Chromatogr. A* 1419, 1–9, 2015
- [46] M. Wu, G. Chen, P. Liu, et al., Polydopamine-based immobilization of a hydrazone covalent organic framework for headspace solid-phase microextraction of pyrethroids in vegetables and fruits, *J. Chromatogr. A* 1456, 34–41, 2016
- [47] M. Wu, G. Chen, J. Ma, et al., Fabrication of cross-linked hydrazone covalent organic frameworks by click chemistry and application to solid phase microextraction, *Talanta* 161, 350–358, 2016
- [48] C.X. Yang, C. Liu, Y.M. Cao, et al., Facile room-temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation, *Chem. Commun.* 51, 12254–12257, 2015
- [49] Q. Fang, J. Wang, S. Gu, et al., 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 8352–8355, 2015
- [50] C. Liu, W. Zhang, Q. Zeng, et al., A photoresponsive surface covalent organic framework: surface-confined synthesis, isomerization, and controlled guest capture and release, *Chemistry* 22, 6768–6773, 2016
- [51] A. Rengaraj, P. Puthiaraj, Y. Haldorai, et al., Porous covalent triazine polymer as a potential nanocargo for cancer therapy and imaging, *ACS Appl. Mater. Interface* 8, 8947–8955, 2016
- [52] L. Tsetseris, Phthalo-carbonitride: an ab initio prediction of a stable two-dimensional material, *2D Mater.*, 3, 021006, 2016
- [53] L. Tsetseris, Functionalization of two-dimensional phthalo-carbonitride with metal atoms, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 26088, 2016
- [54] G.L.G. Sleijpen and H. A. Van der Vorst, A Jacobi–Davidson Iteration Method for Linear Eigenvalue Problems, *SIAM Review*, Vol. 42, No. 2, pp. 267–293, 2000
- [55] <http://cccbdb.nist.gov>
- [56] G. Mills and H. Jónsson, Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1124, 1994

- [57] G. Henkelman and H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113, 9978 – 9985, 2000
- [58] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* 27: 1787–1799, 2006
- [59] D. Mpoutas and L. Tsetseris, Magnetic two-dimensional C₃N₂ carbonitrides: semiconductors, metals and half-metals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 26743-26748, 2017
- [60] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein, “First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol 9, p. 767, 1997
- [61] M. Abel et al., Single Layer of Polymeric Fe-Phthalocyanine: An Organometallic Sheet on Metal and Thin Insulating Film, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 1203–1205, 2011
- [62] A. Wolska et al. , Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn⁺ studied using x-ray absorption spectroscopy techniques, *Phys. Rev. B*, 75, No. 113201, 2007
- [63] L. Zeng et al., Quenched magnetic moment in Mn-doped amorphous Si films, *Phys. Rev. B*, 77, No. 073306, 2008
- [64] J. Zhou and Q. Sun, Magnetism of Phthalocyanine-Based Organometallic Single Porous Sheet, *J. Am. Chem. Soc.* , 133, 15113–15119, 2011