



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ  
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΕΝΣΩΜΑΤΩΜΕΝΩΝ ΣΕ  
ΕΠΙΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΘΛΙΨΗΣ**

**Διπλωματική Εργασία**

**Ευάγγελος Δρούγκας**

**Επιβλέπων:**

**Καθηγητής Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου**

**Συνεπιβλέπων:**

**Δρ. Αριστοτέλης Σγούρος**

**Αθήνα, Ιούλιος 2021**



# Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	3
Ευχαριστίες.....	5
Λίστα Πινάκων, Εικόνων και Διαγραμμάτων .....	6
Περίληψη .....	7
Abstract.....	8
1 Εισαγωγή.....	9
1.1 Βασικές Έννοιες και Ορισμοί .....	9
1.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές.....	10
1.3 Μέθοδοι Παρασκευής και Χαρακτηρισμού.....	11
1.3.1 Παρασκευή.....	11
1.3.2 Χαρακτηρισμός.....	12
1.4 Ορισμός Προβλήματος - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	13
1.5 Δομή της Εργασίας.....	14
2 Στοιχεία Θεωρίας.....	15
2.1 Λυγισμός (Buckling).....	15
2.2 Κινητική Θραύσης – Εξίσωση Boltzmann-Arrhenius-Zhurkov (BAZ) .....	17
2.3 Πεδία Δυνάμεων .....	18
2.3.1 Έκταση Δεσμού .....	18
2.3.2 Κάμψη Δεσμού .....	19
2.3.3 Στρέψη Δεσμού.....	19
2.3.4 Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις.....	20
2.3.5 Πεδίο δυνάμεων DREIDING.....	21
2.3.6 Πεδίο δυνάμεων Fthenakis, Kalosakas et al .....	22
3 Αρχές Μεθόδων Προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (MD).....	23
3.1 Εξισώσεις Κίνησης – Στοιχεία Κλασικής και Αναλυτικής Μηχανικής.....	23
3.2 Αριθμητική Ολοκλήρωση.....	24
3.3 Εκτίμηση Ιδιοτήτων – Στοιχεία Στατιστικής Μηχανικής .....	26
3.3.1 Χώρος Φάσεων .....	26
3.3.2 Εξαγωγή Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων.....	27
3.4 Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες.....	28
3.5 Μέθοδος Parrinello-Rahman.....	29

4	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	31
4.1	Υπολογισμός Μηχανικών Ιδιοτήτων .....	31
4.1.1	Ελεγχόμενη Παραμόρφωση (Strain Control).....	31
4.1.2	Προσομοιώσεις Parrinello-Rahman.....	33
4.2	Ελεγχόμενη Τάση (Stress Control) – Κρίσιμη Τάση Λυγισμού .....	36
4.3	Εκτίμηση Κινητικών Σταθερών της Εξίσωσης BAZ.....	40
5	Συμπεράσματα .....	44
	Παράρτημα Α – Σύγκριση Κινητικής Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Διαφορετικού Μήκους .....	46
	Βιβλιογραφία .....	47

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια τον Καθηγητή κ. Δώρο Θεοδώρου για την ευκαιρία που μου παρείχε για την εκπόνηση της Διπλωματικής μου εργασίας σε συνεργασία με τον ίδιο και την ομάδα του. Η εξαιρετική διδακτική του συνεισφορά διαμόρφωσε τόσο το θεωρητικό υπόβαθρο για τη διεξαγωγή της παρούσας μελέτης, όσο και αποτέλεσε πηγή ενδιαφέροντος και έμπνευσης για την ενασχόληση μου με το σχετικό επιστημονικό κλάδο.

Θα επιθυμούσα ακόμη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για το Δρ. Αριστοτέλη Σγούρο, για την καθοριστικής σημασίας υποστήριξη του σε όλα τα στάδια εκπόνησης της παρούσας Διπλωματικής εργασίας, και για την καθοδήγηση που μου προσέφερε στην εισαγωγή μου στην Υπολογιστική Επιστήμη Υλικών. Μέσω της εξαιρετικής συνεργασίας του και την αφιέρωση αρκετού προσωπικού του χρόνου, επετεύχθη η παράκαμψη πολλών εμποδίων που προέκυψαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Σπυρίδωνα Καλλιβωκά για τις γόνιμες συζητήσεις που έθεσαν τις βασικές έννοιες για την έναρξη της μελέτης.

Τέλος, επιθυμώ να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητή κ. Κώστα Χαριτίδη και Καθηγητή κ. Ευάγγελο Τόπακα, για τη συμμετοχή τους στη διαδικασία της εξέτασης της εργασίας.

## **Λίστα Πινάκων, Εικόνων και Διαγραμμάτων**

Πίνακας 2.1 - Παράμετροι Πεδίου Δυνάμεων Fthenakis, Kalosakas et al

Πίνακας 4.1 - Ελαστικές Σταθερές Γραφίτη

Πίνακας 4.2 - Ελαστικές Σταθερές Νανοσύνθετου EPON 862-DETDA/Μονοστρωματικού Γραφενίου

Πίνακας 4.3 - Σταθερές Προσαρμογής Τροποποιημένης Εξίσωσης BAZ

Εικόνα 1.1 - Κυψελίδα Γραφενίου

Εικόνα 1.2 - (αριστερά) EPON 862, (δεξιά) DETDA

Εικόνα 4.1 - Σύστημα Γραφίτη 7 Στρωμάτων

Εικόνα 4.2 - Σύστημα EPON 862-DETDA/Μονοστρωματικού Γραφενίου

Εικόνα 4.3 - Αρχική Διαμόρφωση Φύλλου Γραφενίου 12 επί 6 Κυψελίδων

Εικόνα 4.4 - Λυγισμός Φύλλου Γραφενίου 12 επί 6 Κυψελίδων

Διάγραμμα 4.1 - Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης Φύλλου Γραφενίου 10-10-1

Διάγραμμα 4.2 - Γραμμική Περιοχή Διαγράμματος Τάσης-Παραμόρφωσης Φύλλου Γραφενίου 10-10-1

Διάγραμμα 4.3 - Σύγκριση Θεωρητικής και Υπολογιζόμενης Τιμής του Μέτρου Ελαστικότητας του Νανοσύνθετου Υλικού

Διάγραμμα 4.4 - Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης Μονοστρωματικού Γραφενίου 12 επί 12 Κυψελίδων

Διάγραμμα 4.5 - Κρίσιμη Τάση Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Πλάτους 6 Κυψελίδων

Διάγραμμα 4.6 - Κρίσιμη Τάση Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Πλάτους 12 Κυψελίδων

Διάγραμμα 4.7 - Κρίσιμη Τάση Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Μήκους 12 Κυψελίδων

Διάγραμμα 4.8 - Μέσος Χρόνος Αστοχίας Φύλλου Γραφενίου 24 επί 12 Κυψελίδων

Διάγραμμα 4.9 - Μέσος Χρόνος Αστοχίας Συστήματος EPON 862-DETDA/Φύλλου Γραφενίου 20 επί 12 Κυψελίδων

Διάγραμμα A.1 - Μέσοι Χρόνοι Λυγισμού Φύλλων Γραφενίου 24 επί 12 Κυψελίδων και 48 επί 12 Κυψελίδων με Μετατροπή Τάσεων

## Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής εργασίας είναι η υπολογιστική μελέτη του φαινομένου του λυγισμού (buckling) σε φύλλα γραφενίου και σε συστήματα νανοσύνθετου υλικού EPON 862-DETDA/μονοστρωματικού γραφενίου υπό θλιπτική αξονική τάση μέσω εφαρμογής της μεθόδου της μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics, MD) με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου LAMMPS. Αρχικά προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας φύλλου μονοστρωματικού γραφενίου μέσω ελέγχου του ρυθμού παραμόρφωσης, και κατόπιν εξάγονται όλες οι ελαστικές σταθερές συστήματος γραφίτη επτά στρωμάτων και του συστήματος EPON 862-DETDA/μονοστρωματικού γραφενίου με τη μέθοδο Parrinello-Rahman. Ύστερα μελετάται η εξάρτηση της κρίσιμης τάσης λυγισμού από το μέγεθος του φύλλου γραφενίου, και επαληθεύεται η δυνατότητα εφαρμογής της μακροσκοπικής θεωρίας λυγισμού πλάκας για την περιγραφή της εξάρτησης της κρίσιμης τάσης λυγισμού από το μήκος για δύο φύλλα γραφενίου διαφορετικού πλάτους. Έπειτα μελετάται η κινητική του φαινομένου του λυγισμού φύλλων γραφενίου 24 επί 12 κυψελίδων σε διάφορες θερμοκρασίες, διατυπώνεται και προσαρμόζεται στα δεδομένα μία τροποποιημένη εξίσωση Boltzmann-Arrhenius-Zhurkov (BAZ) η οποία ενσωματώνει ένα πρόσθετο ενεργειακό φράγμα το οποίο προκύπτει από τις προϋπάρχουσες κυματίσεις στο φύλλο γραφενίου οι οποίες δημιουργούνται για την ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας του μέσω της εντροπικής τους συνεισφοράς, και παρατηρείται μία αναστροφή στην επίδραση της θερμοκρασίας στη δυσκαμψία του φύλλου για διάφορες εφαρμοζόμενες τάσεις. Τέλος, διαπιστώνεται ότι το φαινόμενο του λυγισμού καθυστερεί σημαντικά στο σύστημα του νανοσύνθετου υλικού συγκριτικά με ένα σύστημα φύλλου μονοστρωματικού γραφενίου αντίστοιχου μεγέθους.

## Abstract

The aim of the present diploma thesis is the computational study of the buckling phenomenon in graphene sheets and in EPON 862-DETDA/monolayer graphene nanocomposite systems under compressive axial stress through the application of the Molecular Dynamics (MD) method with the use of the LAMMPS computational software. Initially, the Young's modulus of a monolayer graphene sheet is defined by controlling the strain rate, and then all the elastic constants of a seven-layer graphite system and the EPON 862-DETDA/monolayer graphene are calculated by enforcing the Parrinello-Rahman method. Afterwards, the dependence of the critical buckling stress of graphene sheets on their size is studied, and the applicability of the macroscopic plate buckling theory for describing the dependence of the critical buckling stress on the length for graphene sheets of two different widths is validated. Subsequently, the kinetics of the 24 by 12 cell graphene sheet buckling phenomenon in various temperatures are studied, a modified Boltzmann-Arrhenius-Zhurkov (BAZ) equation which incorporates an additional energy barrier term that originates from the intrinsic ripples on the graphene sheet that serve to lower the free energy through their entropic contribution is formulated and fitted to the data, and an inversion of the effect of the temperature on the rigidity of the sheet for various applied stresses is observed. Finally, it is found that the buckling phenomenon requires considerably more time to happen in a nanocomposite system comparing to a monolayer graphene system of equivalent size.



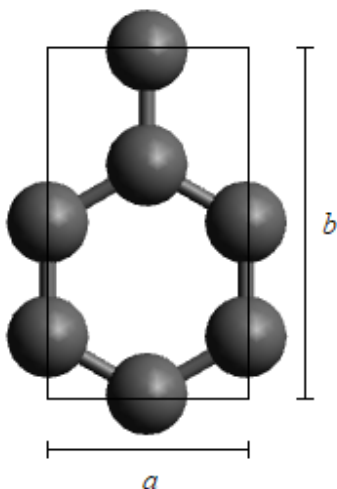
# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Βασικές Έννοιες και Ορισμοί

Τα τελευταία χρόνια έχει επέλθει σημαντική πρόοδος στον τομέα των νανοϋλικών, τα οποία αρχίζουν να επικρατούν σε πολλά επιστημονικά και τεχνολογικά πεδία. Η εύρεση τεχνολογιών που επιτρέπουν το σχεδόν πλήρη έλεγχο της αρχιτεκτονικής συστημάτων λίγων ατόμων και μορίων ευνοεί την ανάπτυξη καινοτόμων υλικών και την τροποποίηση υπαρχόντων υλικών, τα οποία εμφανίζουν πρωτοποριακούς συνδυασμούς ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, κρίνονται σχετικοί οι εξής ορισμοί:

- **Νανοϋλικά** ονομάζονται τα υλικά εκ των οποίων τουλάχιστον μία διάσταση βρίσκεται στη νανοκλίμακα, δηλαδή διαθέτει μέγεθος από 1 έως 100 nm.<sup>1</sup>
- **Πολυμερικά νανοσύνθετα** ονομάζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από μία στερεά φάση κάποιου νανοϋλικού (filler) διεσπαρμένη σε μία πολυμερική μήτρα (matrix).<sup>2</sup>

Εφαρμογές στη σύνθεση πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών βρίσκει το γραφένιο. Το γραφένιο απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους Novoselov και Geim,<sup>3</sup> οι οποίοι, λόγω της ανακάλυψης μίας νέας κατηγορίας υλικών (διδιάστατα υλικά), τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Φυσικής το 2010. Το γραφένιο αποτελεί ένα διδιάστατο κρύσταλλο ατόμων άνθρακα υβριδισμού  $sp^2$  διατεταγμένων σε εξαγωνικό πλέγμα. Τα άτομα του άνθρακα είναι όλα τοποθετημένα στο ίδιο επίπεδο, δημιουργώντας έτσι μία μεμβράνη πάχους ενός ατόμου, και συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς μήκους  $l_0 = 1.42 \text{ \AA}$ .<sup>4</sup>



Εικόνα 1.1 - Κουψελίδα Γραφενίου

Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται μια κυψελίδα του δισδιάστατου κρυστάλλου γραφενίου. Για τη συγκρότηση της κυψελίδας απαιτούνται τέσσερα άτομα άνθρακα. Λόγω της εξαγωνικής γεωμετρίας του κρυστάλλου, οι παράμετροι κυψελίδας μπορούν να υπολογιστούν ως  $a = \sqrt{3}l_0$  και  $b = 3l_0$ .

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας μελετάται το πολυμερικό νανοσύνθετο που προκύπτει από την εισαγωγή φύλλων γραφενίου σε πολυμερική μήτρα δικτύου εποξειδικής ρητίνης EPON™ 862 (διγλυκιδυλικός αιθέρας της δισφαινόλης F) με παράγοντα σκλήρυνσης (curing agent) DETDA (diethyltolueneamine) και με βαθμό σταυροδέσμησης δικτύου  $\eta = 82.2\%$ .<sup>5</sup>

## 1.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές

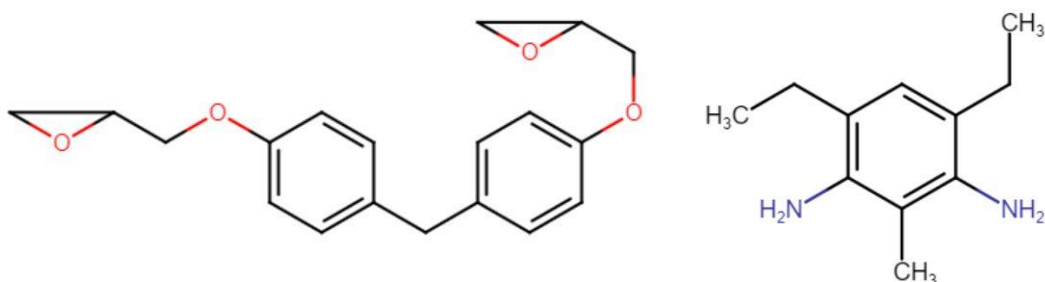
Το γραφένιο χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες και λόγω αυτού έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών πειραματικών και υπολογιστικών ερευνών τα τελευταία έτη.<sup>3,6</sup>

Το γραφένιο έχει αναδειχθεί ως το υλικό με την υψηλότερη ανθεκτικότητα που είναι γνωστό στην ανθρωπότητα έως σήμερα. Λόγω της σταθερότητας των δεσμών  $sp^2$  μεταξύ των ανθράκων, το γραφένιο επιδεικνύει πολύ υψηλή ακαμψία (stiffness), με τις πειραματικές έρευνες<sup>7</sup> και τις προσομοιώσεις<sup>8</sup> να συμφωνούν σε μια τιμή του μέτρου ελαστικότητας  $E$ , της τάξης του 1 TPa εάν υποθεθεί ότι το πάχος του ισούται με  $3.35 \text{ \AA}$  (απόσταση μεταξύ δύο στρωμάτων γραφενίου).<sup>9</sup> Παράλληλα, παρουσιάζει εγγενή αντοχή (intrinsic strength) ίση με  $130 \pm 10 \text{ GPa}$ ,<sup>7</sup> τιμή που το καθιστά περίπου 200 φορές πιο ανθεκτικό από το χάλυβα.<sup>10</sup> Χάριν των παραπάνω, το γραφένιο και τα παραπλήσια σε αυτό υλικά (graphene oxide, νανοσωλήνες άνθρακα) παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε συνθέσεις νανοσύνθετων υλικών, με τελικό στόχο τη δημιουργία υλικών που συνδυάζουν υπερέχουσες μηχανικές ιδιότητες, χαμηλό βάρος και χαμηλό κόστος, κυρίως στο πεδίο της αεροδιαστημικής.<sup>11</sup>

Ταυτόχρονα, το γραφένιο εμφανίζει αξιοσημείωτες ηλεκτρονικές και θερμικές ιδιότητες, διευρύνοντας έτσι τα πεδία εφαρμογών του. Το μονοστρωματικό γραφένιο είναι ημιαγωγός με μηδενικό χάσμα ζώνης. Παρόλα αυτά, συστήματα διστρωματικών γραφενίων επιτρέπουν τη ρύθμιση του χάσματος ζώνης του μέσω της μεταβολής της απόστασης μεταξύ των δύο στρωμάτων.<sup>12</sup> Η ημιαγωγίμη συμπεριφορά του γραφενίου οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε άτομο άνθρακα στο γραφένιο σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με άλλα τρία, αφήνοντας ένα ηλεκτρόνιο σθένους το οποίο προσδίδει την αγωγιμότητα<sup>10</sup>. Η εξαιρετικά υψηλή κινητικότητα των φορέων στο γραφένιο το καθιστά ανώτερο από τους σύγχρονους αγωγούς πυριτίου και γαλλίου-αρσενικού, έχοντας ως αποτέλεσμα να διαθέτει πολλά υποσχόμενες επιδόσεις στο πεδίο της ηλεκτρονικής για κατασκευή τρανζίστορ, στο πεδίο της ενέργειας για κατασκευή ηλιακών συλλεκτών και υπερπυκνωτών, καθώς και στην κατασκευή αισθητήρων.<sup>10</sup> Τέλος, το γραφένιο παρουσιάζει

πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (300-3000 m<sup>2</sup>/g), καθιστώντας το χρήσιμο για κατασκευή φίλτρων που δεσμεύουν αέριους ρύπους και ρύπους στο νερό, μέσω της τροποποίησης της επιφάνειας του με την εισαγωγή πλευρικών ομάδων και ετεροατόμων.

Το δίκτυο EPON<sup>TM</sup> 862/DETDA παρουσιάζει πολύ χαμηλό βάρος και αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες δεδομένης της πυκνότητάς του στη σκληρυμένη του μορφή που το καθιστούν υλικό εξαιρετικής απόδοσης ως συγκολλητική ουσία για εφαρμογές στην αεροδιαστημική και την ηλεκτρονική, καθώς και για τη δημιουργία επιστρώσεων.<sup>13</sup> Εμφανίζει χημική αδράνεια σε μεγάλο εύρος χημικών περιβαλλόντων και στη μη σκληρυμένη του μορφή διαθέτει χαμηλό ιξώδες το οποίο εξασφαλίζει ευκολία στο χειρισμό του, ενώ ταυτόχρονα είναι κατάλληλο για σχηματισμό σύνθετων υλικών καθώς είναι συμβατό με αρκετά πρόσθετα.<sup>13,14</sup>



Εικόνα 1.2 - (αριστερά) EPON 862, (δεξιά) DETDA

## 1.3 Μέθοδοι Παρασκευής και Χαρακτηρισμού

### 1.3.1 Παρασκευή

Το γραφένιο παρασκευάστηκε εργαστηριακά για πρώτη φορά με την τεχνική της μηχανικής αποφλοιώσης, όπου με τη χρήση κολλητικής ταινίας πραγματοποιήθηκε αποκόλληση στρωμάτων γραφίτη υψηλής καθαρότητας<sup>12</sup>. Πιο πρόσφατες τεχνικές αποφλοιώσης περιλαμβάνουν την αποκόλληση στρωμάτων γραφίτη μέσω μηχανικής διάτμησης προς σχηματισμό μονοστρωματικού ή ολιγοστρωματικού γραφενίου. Μια άλλη μέθοδος αποκόλλησης είναι μέσω της χρήσης υπερήχων, όπου τα παραγόμενα μηχανικά κύματα προσφέρουν την απαραίτητη ενέργεια έτσι ώστε να διασπαστούν οι διαμοριακοί δεσμοί van der Waals που συγκρατούν τα στρώματα.<sup>10</sup> Ταυτόχρονα, η δημιουργία μικροφουσαλίδων μέσω σπηλαίωσης λόγω των υπερήχων και η κατάρρευσή τους δημιουργεί συνθήκες τυρβώδους ροής και υψηλών διακυμάνσεων πίεσης και θερμοκρασίας, οι οποίες ευνοούν την αποκόλληση. Η αποφλοιώση γραφίτη στην υγρή φάση ταυτόχρονα παρουσιάζει προοπτικές προσαρμογής της τεχνικής για παραγωγή γραφενίου σε βιομηχανική κλίμακα.<sup>10</sup>

Μία διαφορετική κατηγορία τεχνικών παρασκευής του γραφενίου είναι η χημική εναπόθεση ατμού. Η χημική εναπόθεση ατμού (chemical vapor deposition, CVD) περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός υμενίου κάποιου μετάλλου μετάπτωσης (συνήθως νικελίου ή χαλκού) σε υψηλές θερμοκρασίες (900-1000°C), και την εισαγωγή αερίων υδρογονανθράκων (συνήθως μεθάνιο) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου.<sup>10,15</sup> Κατόπιν, δεσμεύεται άνθρακας από την ατμόσφαιρα στο μεταλλικό υπόστρωμα και διαλύεται σε αυτό, καθώς το μέταλλο του υποστρώματος επιλέγεται έτσι ώστε να διαθέτει υψηλή διαλυτότητα σε άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη σταδιακή ψύξη του υποστρώματος, η διαλυτότητα σε άνθρακα μειώνεται, έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας στερεάς φάσης άνθρακα, ο οποίος υιοθετεί την εξαγωνική κρυσταλλική δομή του κατάλληλα επιλεγμένου μετάλλου του υποστρώματος (ετεροεπιταξία) προς σχηματισμό γραφενίου.<sup>10,14</sup>

Όσον αφορά την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών, αυτή συνήθως υλοποιείται μέσω της τεχνικής της ανάμιξης σε διάλυμα (solution blending), όπου το πρόσθετο του νανοϋλικού διαλύεται σε ένα διαλύτη, κατόπιν εισάγεται το πολυμερές, και τέλος πραγματοποιείται αφαίρεση του διαλύτη.<sup>16</sup> Μία παρεμφερής τεχνική είναι η ανάμιξη σε τήγμα (melt blending), όπου το πολυμερές τήκεται μέσω αύξησης της θερμοκρασίας σχηματίζοντας μία παχύρρευστη φάση, και κατόπιν εισάγεται ποσότητα πρόσθετου το οποίο ενσωματώνεται στο υλικό μέσω έντονης ανάδευσης.<sup>16</sup> Εναλλακτικά, αξιοποιείται η τεχνική του in-situ πολυμερισμού, όπου το πρόσθετο εισάγεται σε υγρό μονομερές, και ύστερα μέσω της προσθήκης εκκινητή και της εφαρμογής θερμότητας και ακτινοβολίας σχηματίζεται το τελικό υλικό.<sup>16</sup> Οι συνήθεις συγκεντρώσεις του πρόσθετου στο πολυμερές κυμαίνονται από 0.1 ως 1% κατά βάρος, καθώς υψηλότερες συγκεντρώσεις του πρόσθετου οδηγούν στη συσσωμάτωση του, μειώνοντας έτσι τη διασπορά του στο τελικό υλικό.<sup>16</sup>

### 1.3.2 Χαρακτηρισμός

Ένα χρήσιμο εργαλείο μελέτης του γραφενίου και των πολυμερικών νανοσύνθετων αποτελεί η φασματοσκοπία Raman. Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στη χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ένα εύρος φάσματος από το εγγύ υπέρυθρο έως το εγγύ υπεριώδες με στόχο τη διέγερση-αποδιέγερση των υπό ανάλυση μορίων και την καταγραφή των δονητικών τους φασμάτων. Συγκεκριμένα, η φασματοσκοπία Raman παρέχει τη δυνατότητα ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης δειγμάτων γραφενίου, της παρατήρησης της διαδικασίας σκλήρυνσης εποξειδικών ρητινών, αλλά και χαρτογράφησης των διαφορετικών φάσεων εντός ενός πολυμερικού νανοσύνθετου.<sup>16,17</sup>

Ακόμη, μία σχετική μέθοδος είναι η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM). Η τεχνική της AFM περιλαμβάνει τη σάρωση μίας επιφάνειας με μία ακίδα η οποία τίθεται σε επαφή με το υπό μελέτη δείγμα, και τη μέτρηση των δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ της επιφάνειας και

της ακίδας καθώς η ακίδα μετατοπίζεται κατά τη διάρκεια της σάρωσης.<sup>18</sup> Η AFM μπορεί να αξιοποιηθεί για τον προσδιορισμό του αριθμού στρωμάτων φύλλων γραφενίου, τη μελέτη της τοπολογίας τους (π.χ. κυματώσεις, ατέλειες), αλλά και την επεξεργασία τους (τμήση, αναδίπλωση, παραμόρφωση).<sup>10</sup>

#### 1.4 Ορισμός Προβλήματος - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το γραφένιο είναι ένας διδιάστατος κρύσταλλος αποτελούμενος από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξάγωνα. Ωστόσο, τόσο η θεωρία όσο και πειραματικές μελέτες αποδεικνύουν ότι η ύπαρξη ενός *απολύτως* διδιάστατου υλικού είναι θερμοδυναμικά ανέφικτη.<sup>19</sup> Παρότι ένα στρώμα γραφενίου με ελεύθερα άκρα μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση επίπεδο, στην πραγματικότητα διαθέτει κυματίσεις (wrinkles) οι οποίες αποδίδονται σε θερμικές διακυμάνσεις,<sup>20</sup> έχοντας ως αποτέλεσμα την εκτροπή μερικών ατόμων άνθρακα από το επίπεδο του, και συντελούν τελικά στη σταθεροποίησή του.<sup>6</sup> Οι θερμικές διακυμάνσεις οδηγούν σε μεταβολή του μήκους ισορροπίας των δεσμών δημιουργώντας τάσεις στο επίπεδο του γραφενίου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη διαταραχή της διδιάστατης δομής του γραφενίου καθώς αυτό υιοθετεί μία τριδιάστατη διαμόρφωση η οποία ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του, ενώ παρόμοιος είναι ο μηχανισμός της εκτροπής από το επίπεδο λόγω της ύπαρξης ατελειών.<sup>21,22</sup> Οι κυματίσεις του γραφενίου τείνουν να τροποποιούν τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες,<sup>21</sup> ενώ ταυτόχρονα συμβάλλουν σημαντικά στην αστοχία του υπό θλιπτικές τάσεις. Συνεπώς, η μελέτη του λυγισμού (buckling) του γραφενίου υπό την επίδραση αξονικών θλιπτικών τάσεων είναι μεγάλης σημασίας, τόσο για τη χειραγώγηση των ιδιοτήτων απομονωμένων γραφενίων, αλλά και γραφενίων εγκλεισμένων σε σύνθετα υλικά, αλλά όσο και για τη μελέτη άλλων διδιάστατων νανοϋλικών.

Από την ανακάλυψη του και έπειτα, έχουν διεξαχθεί αρκετές πειραματικές,<sup>7</sup> υπολογιστικές<sup>23</sup> και *ab initio*<sup>24</sup> μελέτες που αποσκοπούν στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου, όπως το μέτρο ελαστικότητας, ο λόγος Poisson και οι κρίσιμες τάσεις/παραμορφώσεις αστοχίας σε συνθήκες εφελκυσμού και θλίψης. Ταυτόχρονα, το φαινόμενο των κυματίσεων του γραφενίου και η συμπεριφορά του υπό θλιπτικές αξονικές τάσεις έχουν επίσης μελετηθεί πειραματικά μέσω της παρακολούθησής του σε ζωντανό χρόνο με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman,<sup>25</sup> αλλά και υπολογιστικά με μεθόδους μοριακής δυναμικής.<sup>26,27</sup>

Παρόλα αυτά, παρατηρείται ένα βιβλιογραφικό κενό στην κινητική του λυγισμού και της αστοχίας των φύλλων γραφενίου υπό θλιπτικές τάσεις, καθώς και απουσία μελετών της συμπεριφοράς του νανοσύνθετου EPON 862-DETDA/μονοστρωματικό γραφένιο κατά την επιβολή θλιπτικών τάσεων.

Η παρούσα Διπλωματική εργασία αποσκοπεί:

- Στον υπολογισμό των μηχανικών σταθερών ελεύθερου γραφενίου και την επαλήθευσή τους με πειραματικές και θεωρητικές μελέτες.
- Στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων εποξειδικών ρητινών με εγκλείσματα γραφενίου, προκειμένου να εξακριβωθεί η συνεισφορά του δεύτερου στην ενίσχυση των ιδιοτήτων του νανοσύνθετου.
- Στον προσδιορισμό της επίδρασης του μεγέθους των φύλλων γραφενίου στην κρίσιμη τάση/παραμόρφωση λυγισμού, και στη σύγκριση με τη θεωρία παραμόρφωσης επίπεδων πλακών.
- Στην ενσωμάτωση μίας κινητικής θεωρίας μέσω της οποίας δύναται να περιγραφεί ο χρόνος αστοχίας κατά την επιβολή θλιπτικών αξονικών τάσεων, με επέκτασή της και στο νανοσύνθετο υλικό.

## 1.5 Δομή της Εργασίας

Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται μερικά στοιχεία θεωρίας τα οποία θέτουν το υπόβαθρο των φυσικών φαινομένων που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, παρέχεται η θεωρία του λυγισμού επίπεδων πλακών, η κινητική θεωρία αστοχίας των μακροσκοπικών υλικών, καθώς και μία περιγραφή των τυπικών μοντέλων ατομικών αλληλεπιδράσεων. Στο Κεφάλαιο 3, πραγματοποιείται μία εισαγωγή στη θεωρία της μεθόδου μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics, MD), η οποία αξιοποιείται για τη μελέτη του φαινομένου του λυγισμού στο γραφένιο. Η συζήτηση της μεθόδου MD πλαισιώνεται με την αναφορά θεμελιωδών εννοιών της στατιστικής μηχανικής. Έπειτα, στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα κύρια ευρήματα της μελέτης, ενώ στο Κεφάλαιο 5 εξάγονται τα βασικά πορίσματα από τη μελέτη και παρατίθενται προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση του αντικειμένου.

## 2 Στοιχεία Θεωρίας

### 2.1 Λυγισμός (Buckling)

Για την πλαισίωση της μελέτης του λυγισμού σε μόρια γραφενίου και των σχετικών νανοσύνθετων υλικών, κρίνεται απαραίτητη η αναφορά σε μερικές επιλεγμένες έννοιες της μηχανικής υλικών. Στη μηχανική συνεχούς μέσου, πλάκα καλείται ένα τριδιάστατο συνεχές αντικείμενο το οποίο διαθέτει μία διάσταση η οποία να είναι πολύ μικρότερη των άλλων δύο, η οποία καλείται πάχος. Λυγισμός (buckling)<sup>28</sup> μίας πλάκας θεωρείται η απότομη παραμόρφωσή της, συνήθως πλαστική, όταν υφίσταται ομοιόμορφο αξονικό θλιπτικό φορτίο κατά μία διεύθυνση η οποία δεν είναι αυτή της πολύ μικρής της διάστασης. Με την εφαρμογή φορτίου σε μία επίπεδη πλάκα, δημιουργούνται τάσεις οι οποίες με τη σειρά τους προκαλούν κυματώσεις, ή αλλιώς εκτροπή (deflection) σημείων της πλάκας εκτός του επιπέδου της.

Σε κατάσταση ισοροπίας, η εξίσωση<sup>29</sup> που περιγράφει το προφίλ των εκτροπών των σημείων μίας πλάκας πεπερασμένων διαστάσεων που βρίσκεται στο επίπεδο  $xy$  κατά την εφαρμογή θλιπτικού φορτίου στον άξονα  $x$ , είναι η εξής:

$$\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = \frac{12(1 - \nu^2)}{Et^3} \left( -N_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) \quad (2.1)$$

όπου:  $w$ : η εκτροπή ενός σημείου  $(x, y)$  της πλάκας από το επίπεδό της,

$E$ : το μέτρο ελαστικότητας,

$\nu$ : ο λόγος Poisson,

$t$ : το πάχος, και

$N_x$ : το κατανεμημένο φορτίο.

Μέσω της επίλυσης της εξίσωσης 2.1 και της κατάλληλης επιλογής παραμέτρων, λαμβάνεται η παρακάτω εξίσωση για την κρίσιμη τιμή του ομοιόμορφου φορτίου, για ελαστικό λυγισμό μίας πλάκας:

$$N_{x,cr} = ck_{cr} \frac{\pi^2 Et^3}{12(1 - \nu^2)b^2} \quad (2.2)$$

όπου:  $b$ : το πλάτος της πλάκας,

$c$ : μία σταθερά η οποία λαμβάνει την τιμή 1 για απλώς στηριγμένη πλάκα, και την τιμή 4 για πακτωμένα άκρα, και

$$k_{cr} = \left( \varphi + \frac{1}{\varphi} \right)^2 \quad (2.3)$$

$$\varphi = \frac{a}{b} \quad (2.4)$$

όπου:  $\varphi$ : ο λόγος διαστάσεων (aspect ratio) της πλάκας, και

$a$ : το μήκος της πλάκας.

Κατόπιν μετατροπής του κατανεμημένου φορτίου σε τάση, λαμβάνεται η εξής σχέση:

$$\sigma_{cr} = ck_{cr} \frac{\pi^2 E}{12(1 - \nu^2) \left( \frac{b}{t} \right)^2} \quad (2.5)$$

όπου:  $\sigma_{cr}$ : η κρίσιμη τάση λυγισμού (critical buckling stress) της πλάκας.

Η εξίσωση 2.5 μπορεί να απλοποιηθεί για πλάκες το πλάτος των οποίων είναι πολύ μεγαλύτερο (ή και άπειρο) από το μήκος τους (“wide” plates). Για πολύ μεγάλα πλάτη  $b$ , ο λόγος διαστάσεων  $\varphi$  τείνει στο μηδέν, και δεδομένων των συνοριακών συνθηκών προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\sigma_{cr}^{WP} = c \frac{\pi^2 E}{12(1 - \nu^2) \left( \frac{a}{t} \right)^2} \quad (2.6)$$

Οι εξισώσεις 2.5 και 2.6 περιγράφουν την εξάρτηση της κρίσιμης τάσης λυγισμού από τις διαστάσεις και τις φυσικές σταθερές της πλάκας, για την περίπτωση του ελαστικού λυγισμού. Κατά την πλαστική παραμόρφωση των υλικών, οι ιδιότητες τους μεταβάλλονται καθώς υφίστανται πλαστική παραμόρφωση. Η ενσωμάτωση αυτών των μεταβολών των φυσικών ιδιοτήτων στις παραπάνω εξισώσεις μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εισαγωγή ενός συντελεστή  $\mu$  ο οποίος διορθώνει την κρίσιμη τάση ελαστικού λυγισμού έτσι ώστε να αντικατοπτρίζει και φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης.<sup>30,31</sup>

$$\left( \sigma_{cr}^{WP} \right)_p = \mu \left( \sigma_{cr}^{WP} \right)_e \quad (2.7)$$

Ο συντελεστής  $\mu$  λαμβάνει την τιμή 1 για κρίσιμες τάσεις λυγισμού χαμηλότερες του ορίου διαρροής του υλικού, και τιμές από 0 έως 1 για κρίσιμες τάσεις λυγισμού υψηλότερες του ορίου διαρροής.<sup>31</sup> Ακόμη, η τιμή του συντελεστή  $\mu$  παρουσιάζει εξάρτηση από το λόγο διαστάσεων της πλάκας, λαμβάνοντας την τιμή  $1 - \nu^2$  καθώς ο λόγος διαστάσεων τείνει στο μηδέν (περίπτωση δοκού), και την τιμή 1 καθώς ο λόγος διαστάσεων τείνει στο άπειρο (περίπτωση wide plate).<sup>32</sup>



## 2.2 Κινητική Θραύσης – Εξίσωση Boltzmann-Arrhenius-Zhurkov (BAZ)

Ο μηχανισμός της θραύσης των υλικών διαθέτει μία διάσταση κινητικής, γεγονός το οποίο προβλέπει ότι υλικά τα οποία υφίστανται συνεχή εφαρμογή τάσεων χαμηλότερων από το όριο θραύσης τους, εν τέλει θα αστοχήσουν δεδομένου επαρκούς χρονικού διαστήματος, και επίσης ενσωματώνει μία θερμοκρασιακή εξάρτηση του φαινομένου. Ο Zhurkov επιχείρησε να επιστρατεύσει μία έκφραση κινητικής κατά Boltzmann για την περιγραφή της θραύσης, η οποία συσχετίζει τη θερμοκρασία, την τάση και το χρόνο μέχρι την αστοχία. Παρατίθεται η εξίσωση Boltzmann-Arrhenius-Zhurkov.<sup>33,34</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

όπου:  $\tau$ : ο χρόνος μέχρι την αστοχία,

$\sigma$ : η εφαρμοζόμενη τάση,

$T$ : η θερμοκρασία,

$k_B$ : η σταθερά του Boltzmann, και

$\tau_0, U_0, \gamma$ : παράμετροι.

Η παράμετρος  $\tau_0$  είναι μία σταθερά χρόνου, η οποία συμπίπτει με το αντίστροφο της φυσικής συχνότητας ταλάντωσης των ατόμων στα στερεά. Πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι, για τα περισσότερα στερεά, η τάξη μεγέθους της σταθεράς χρόνου είναι περίπου  $10^{-13}$  s ανεξαρτήτως από τη δομή και τη χημική φύση του στερεού. Η παράμετρος  $U_0$  αποτελεί το ενεργειακό φράγμα της θραύσης, και στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών υιοθετεί παραπλήσιες τιμές με την ενέργεια σύνδεσης του κρυστάλλου, ενώ στην περίπτωση των πολυμερικών υλικών, την δια-ατομική ενέργεια σύνδεσης των πολυμερικών αλυσίδων. Το ενεργειακό φράγμα μειώνεται κατά ένα παράγοντα ίσο με  $-\gamma\sigma$ , όπου  $\gamma$  είναι μία παράμετρος η οποία έχει συσχετιστεί με την απώλεια προσανατολισμού στη δομή των στερεών, και παρουσιάζει αντίστροφη εξάρτηση με την αύξηση του προσανατολισμού στη δομή, η οποία συσχετίζεται άμεσα με την αύξηση της πυκνότητας των εξαρμόσεων σε μεταλλικά υλικά,<sup>33,34</sup> αλλά και με τον όγκο του υλικού το οποίο φέρει τις μεγαλύτερες τάσεις σε συνθήκες διατμητικής παραμόρφωσης.<sup>5</sup> Η παράμετρος  $\gamma$  εξαρτάται σημαντικά από τη δομή του υλικού, και παρότι δεν είναι εφικτό να της αποδοθεί κάποια σαφής σημασία, μπορεί να ειπωθεί πως λαμβάνει χαμηλότερες τιμές για πιο ανθεκτικά υλικά.<sup>33,34</sup>

Κατόπιν προσδιορισμού των τριών παραμέτρων ορίζεται η πιθανότητα αστοχίας του υλικού κατά την παρέλευση χρονικού διαστήματος  $t$ :<sup>33</sup>

$$Q(t) = 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{k_B T}\right)\right] \quad (2.9)$$

## 2.3 Πεδία Δυνάμεων

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής μεταξύ άλλων απαιτεί τη συμπερίληψη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των «αντικειμένων» (άτομα, μόρια, υπεράτομα, κ.τ.λ.) στα οποία εφαρμόζεται η μέθοδος. Οι αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται υπόψη με την εισαγωγή εξισώσεων που μοντελοποιούν τη συμπεριφορά των «αντικειμένων», τα οποία στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής είναι άτομα, και το σύνολο των οποίων καλείται πεδίο δυνάμεων (force field). Μία γενική μορφή της δυναμικής ενέργειας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο ατόμων μπορεί να θεωρηθεί η εξής:<sup>35</sup>

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{nonbond}} \quad (2.10)$$

Ακολουθεί μία συνοπτική ανάλυση των παραπάνω όρων και των πιθανών συναρτησιακών μορφών που μπορούν να διαθέτουν βάσει των μοντέλων που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των αλληλεπιδράσεων των ατόμων ανά ζεύγη.

### 2.3.1 Έκταση Δεσμού

Ο όρος  $E_{\text{bond}}$  αναφέρεται στη δυναμική ενέργεια ενός χημικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων, ως συνάρτηση του μήκους του. Μία απλουστευμένη ερμηνεία του χημικού δεσμού είναι η σύνδεση δύο σφαιρών με ένα ιδεατό «ελατήριο» το οποίο να υπακούει στο νόμο του Hooke, και συνεπώς σε αυτή την περίπτωση ο όρος της δυναμικής ενέργειας υιοθετεί τη μορφή αρμονικού ταλαντωτή:<sup>35,36</sup>

$$E_{\text{bond}}(l) = k(l - l_0)^2 \quad (2.11)$$

όπου:  $k$ : μία σταθερά που ισούται με το ήμισυ της σταθεράς του ελατηρίου, και

$l_0$ : το μήκος ισορροπίας του χημικού δεσμού.

Μία εναλλακτική μορφή της εξίσωσης δυναμικής ενέργειας έκτασης δεσμού είναι το δυναμικό Morse:<sup>36</sup>

$$E_{\text{Morse}}(l) = D_e[1 - \exp(-a(l - l_0))]^2 \quad (2.12)$$

όπου:  $D_e$ : το βάθος του ελάχιστου της δυναμικής ενέργειας, και:

$$a = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \quad (2.13)$$

όπου:  $\mu$ : η ανηγμένη μάζα, και

$\omega$ : η συχνότητα δόνησης του δεσμού.

Το δυναμικό Morse παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ικανοποιητικής περιγραφής μεγάλων ευρών εκτάσεων δεσμών καθώς και της σχέσης τους σε μεγάλες εκτάσεις, όμως απαιτεί την εισαγωγή τριών

παραμέτρων για τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων, γεγονός που προσθέτει πολυπλοκότητα στους υπολογισμούς. Στην πράξη, οι ενέργειες που απαιτούνται για να μεταβληθεί σημαντικά το μήκος ενός δεσμού από την τιμή ισορροπίας είναι συνήθως αρκετά υψηλές, και συνεπώς το δυναμικό Morse τείνει να μη διαθέτει ιδιαίτερα ευρεία εφαρμογή.

Για την ακριβέστερη περιγραφή της έκτασης δεσμών σε περιοχή μακριά από την ισορροπία, χρησιμοποιείται η εξίσωση δυναμικού μη αρμονικού ταλαντωτή, μέσω της προσθήκης όρων ανώτερης τάξης στην εξίσωση 2.11:<sup>35,36</sup>

$$E_{\text{bond}}(l) = k_1(l - l_0)^2 + k_2(l - l_0)^3 + \dots \quad (2.14)$$

### 2.3.2 Κάμψη Δεσμού

Για την περιγραφή της κάμψης των δεσμών (μεταβολή της γωνίας μεταξύ τριών διαδοχικών ατόμων τα οποία διαθέτουν χημικούς δεσμούς ανά δύο) εφαρμόζεται η ίδια στρατηγική με την περίπτωση της έκτασης δεσμού, όπου το δυναμικό αλληλεπίδρασης υιοθετεί τη μορφή αρμονικού ταλαντωτή:<sup>35,36</sup>

$$E_{\text{bend}}(\theta) = k(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.15)$$

όπου:  $\theta$ : η γωνία του δεσμού,

$\theta_0$ : η γωνία ισορροπίας του δεσμού, και

$k$ : μία σταθερά.

Κατά πλήρη αναλογία με την περίπτωση της έκτασης δεσμού, για την ακριβέστερη περιγραφή των γωνιών που διαφέρουν σημαντικά από την περίπτωση της ισορροπίας προστίθενται όροι ανώτερης τάξης:<sup>36</sup>

$$E_{\text{bend}}(\theta) = k_1(\theta - \theta_0)^2 + k_2(\theta - \theta_0)^3 + \dots \quad (2.16)$$

### 2.3.3 Στρέψη Δεσμού

Για την περιγραφή της στρέψης των δεσμών (ή εναλλακτικά της μεταβολής των διεδρων γωνιών, ή αλλιώς των γωνιών μεταξύ των δύο επιπέδων που σχηματίζονται από τέσσερα διαδοχικά άτομα τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους χημικούς δεσμούς ανά δύο), επικρατούν συναρτησιακές μορφές που περιλαμβάνουν αθροίσματα συνημιτονοειδών όρων, όπως για παράδειγμα:<sup>35,36</sup>

$$E_{\text{torsion}}(\omega) = k_0 + \sum_{n=1}^N k_n(1 + d \cos(n\omega)) \quad (2.17)$$

όπου:  $\omega$ : η γωνία στρέψης

$N$ : ο αριθμός των ελαχίστων της συνάρτησης δυναμικού κατά την περιστροφή ενός δεσμού κατά  $360^\circ$ ,

$d = 1$  ή  $-1$ , και

$k_n$ : σταθερές.

Η συνάρτηση δυναμικού στρέψης δεσμού εξαρτάται ισχυρά από τη γεωμετρία των μορίων στα οποία εφαρμόζεται. Οι ιδιαιτερότητες των διαφορών στη φύση των μορίων επιβάλλουν διαφορετικά ενεργειακά φράγματα στην ελεύθερη στρέψη των δεσμών, καθορίζοντας σε μεγάλο βαθμό τη στερεοχημική δομή.

### 2.3.4 Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις

Για την απλουστευμένη περιγραφή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο φορτισμένων ατόμων ή μορίων  $i$  και  $j$ , χρησιμοποιείται το δυναμικό Coulomb:<sup>35</sup>

$$E_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

όπου:  $\epsilon_0$ : η διηλεκτρική σταθερά του κενού,

$r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ : η απόσταση μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $j$ ,

$\mathbf{r}_i$  και  $\mathbf{r}_j$ : τα διανύσματα θέσης των ατόμων  $i$  και  $j$ , και

$q_i$  και  $q_j$ : τα φορτία των ατόμων  $i$  και  $j$ .

Το δυναμικό Coulomb είναι ικανοποιητικό για τη δυναμική συστημάτων φορτισμένων ατόμων, όμως συνήθως όχι για συστήματα μορίων όπου υπάρχει κατανομή φορτίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις, αξιοποιούνται τροποποιημένες εκφράσεις δυναμικού που περιλαμβάνουν όρους διπολικής και τετραπολικής ροπής, που αρμόζουν περισσότερο σε περιπτώσεις όπου το φορτίο κατανέμεται.<sup>36</sup>

Οι αλληλεπιδράσεις διασποράς μεταξύ ατόμων τα οποία δε σχηματίζουν χημικό δεσμό μπορούν να ενσωματωθούν με ικανοποιητική ακρίβεια μέσω της γενικής εξίσωσης δυναμικού Lennard-Jones:<sup>36</sup>

$$E_{\text{LJ}}(r) = k\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (2.19)$$

όπου:  $r$ : η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων,

$n, m$ : φυσικοί αριθμοί,

$\epsilon$ : το βάθος του ελαχίστου του δυναμικού,

$\sigma$ : η διάμετρος κρούσης (collision diameter), και

$$k = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{m/(n-m)} \quad (2.20)$$

Οι τιμές των  $n$  και  $m$  που επικρατούν είναι 12 και 6 αντίστοιχα, σχηματίζοντας την εξίσωση του δυναμικού LJ 12-6:<sup>35,36</sup>

$$E_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.21)$$

Μπορεί εύκολα να αποδειχθεί μέσω της συνθήκης ελαχιστοποίησης του δυναμικού ότι η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων η οποία εξασφαλίζει την ελάχιστη τιμή του δυναμικού, είναι η  $r_m = 2^{1/6}\sigma$ .

Μία εναλλακτική περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνει την αντικατάσταση του απωστικού όρου  $4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$  με έναν εκθετικό όρο:

$$E_{\text{Buckingham}}(r) = \varepsilon \left[ \frac{6}{a-6} \exp\left(-a\left(\frac{r}{r_m} - 1\right)\right) - \frac{a}{a-6} \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] \quad (2.22)$$

Η εξίσωση 2.22 ονομάζεται δυναμικό Buckingham. Η μεταβλητή  $a$  αποτελεί μία παράμετρο προσαρμογής, η οποία για τιμές ανάμεσα σε 14 με 15 διαμορφώνει την εξίσωση 2.22 έτσι ώστε να προσομοιάζει με το δυναμικό Lennard-Jones. Το δυναμικό Buckingham τείνει να περιγράφει καλύτερα τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις κοντά στο ενεργειακό ελάχιστο, με το μειονέκτημα ότι ο απωστικός όρος λαμβάνει ισχυρά αρνητικές τιμές για αποστάσεις οι οποίες τείνουν στο μηδέν, και επομένως θα πρέπει να εισαχθεί διόρθωση σε πολύ μικρές αποστάσεις η οποία να απαγορεύει στα άτομα να πλησιάζουν.<sup>36</sup>

### 2.3.5 Πεδίο δυνάμεων DREIDING

Οι παραπάνω εκφράσεις ενσωματώνονται σε ένα συνολικό πεδίο δυνάμεων, το πεδίο δυνάμεων DREIDING. Το πεδίο δυνάμεων DREIDING αναπτύχθηκε για την περιγραφή οργανικών και βιολογικών μορίων, και η ακρίβεια του έχει διαπιστωθεί μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών δομών και των διαμορφώσεων οργανικών μορίων στο χώρο. Πέραν των παραπάνω εκφράσεων, το πεδίο δυνάμεων DREIDING περιλαμβάνει τον εξής όρο περιγραφής των γωνιών μεταξύ επιπέδων (improper angles):<sup>37</sup>

$$E_{\text{improper}}(\varphi) = K \left(\frac{1}{\sin(\varphi_0)}\right)^2 [\cos(\varphi) - \cos(\varphi_0)]^2 \quad (2.23)$$

όπου:  $\varphi$ : η γωνία μεταξύ επιπέδων,

$\varphi_0$ : η γωνία ισορροπίας μεταξύ επιπέδων, και

$K$ : μία σταθερά.

Η εισαγωγή αυτού του όρου είναι απαραίτητη για την ακριβή πρόβλεψη της στερεοχημικής δομής και της δυναμικής οργανικών και γενικώς μη επίπεδων μορίων, καθώς προσθέτει ένα ενεργειακό φράγμα συγκράτησης των τριών δεσμών στο ίδιο επίπεδο.

Ταυτόχρονα, στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις προστίθεται ένας όρος ο οποίος περιγράφει τους δεσμού υδρογόνου:

$$E_{\text{HB}}(r, \theta) = D_{\text{HB}} \left[ 5 \left( \frac{R_{\text{HB}}}{r} \right)^{12} - 6 \left( \frac{R_{\text{HB}}}{r} \right)^{10} \right] \cos^4(\theta) \quad (2.24)$$

όπου:  $r$ : η απόσταση μεταξύ του δότη και του δέκτη του δεσμού υδρογόνου,

$\theta$ : η γωνία μεταξύ του δότη, του υδρογόνου και του δέκτη, και

$R_{\text{HB}}, D_{\text{HB}}$ : σταθερές.

Το πεδίο δυνάμεων DREIDING είναι γενικό στη φύση του και παρέχει μεγάλο εύρος επιλογών των μορφών των αλληλεπιδράσεων, με τη βιβλιογραφία να περιέχει τις τιμές των σταθερών που εμφανίζονται στις εξισώσεις των αλληλεπιδράσεων για πολλά είδη οργανικών μορίων.<sup>37</sup>

### 2.3.6 Πεδίο δυνάμεων Fthenakis, Kalosakas et al

Το πεδίο δυνάμεων των Fthenakis, Kalosakas et al. αναπτύχθηκε συγκεκριμένα για εφαρμογή σε νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα με υβριδισμό  $sp^2$  (π.χ. φουλερένιο, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο), προσφέροντας αξιοσημείωτο όφελος στην ταχύτητα των υπολογισμών, με μόνο μικρό κόστος σε ακρίβεια σε σχέση με τα πεδία δυνάμεων με ευρεία εφαρμογή στα εν λόγω υλικά (Tersoff, LCBOP). Αυτό το καθιστά κατάλληλο για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μεγάλης κλίμακας. Για την περιγραφή της έκτασης των δεσμών αξιοποιείται το δυναμικό Morse (εξ. 2.12), για την περιγραφή της κάμψης αξιοποιείται εξίσωση της μορφής 2.16, για την περιγραφή της στρέψης χρησιμοποιείται εξίσωση της μορφής 2.17 με τον προσδιορισμό των παραμέτρων να προέρχεται από *ab initio* υπολογισμούς, ενώ δεν συμπεριλαμβάνονται μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Η μορφή του πεδίου δυνάμεων Fthenakis, Kalosakas et al. συνοψίζεται από τον παρακάτω πίνακα:<sup>38</sup>

#### Πίνακας 2.1 - Παράμετροι Πεδίου Δυνάμεων Fthenakis, Kalosakas et al

Έκταση	$E_{\text{bond}}(l) = D_e(1 - e^{-a(l-l_0)})^2$	$D_e = 5.7 \text{ eV}$	$a = 1.96 \text{ \AA}^{-1}$	$l_0 = 1.42 \text{ \AA}$
Κάμψη	$E_{\text{bend}}(\theta) = k_1(\theta - \theta_0)^2 + k_2(\theta - \theta_0)^3$	$k_1 = 3.5 \text{ eV rad}^{-2}$	$k_2 = -\frac{4}{3} \text{ eV rad}^{-3}$	$\theta_0 = \frac{2\pi}{3} \text{ rad}$
Στρέψη	$E_{\text{torsion}}(\omega) = k_0[1 + d\cos(n\omega)]$	$k_0 = 0.115 \text{ eV}$	$d = -1$	$n = 2$

### 3 Αρχές Μεθόδων Προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (MD)

#### 3.1 Εξισώσεις Κίνησης – Στοιχεία Κλασικής και Αναλυτικής Μηχανικής

Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD) βασίζεται στην κατάστροψη και ολοκλήρωση των διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν από το δεύτερο νόμο κίνησης του Νεύτωνα. Έστω ένα κλειστό σύστημα  $N$  σωματιδίων σε καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, όπου το κάθε σωματίδιο  $i$  χαρακτηρίζεται από ένα διάνυσμα θέσης  $\mathbf{r}_i$  και από ένα διάνυσμα ορμής  $\mathbf{p}_i$ . Θεωρείται ότι η ορμή κάθε σωματιδίου συνεισφέρει στην συνολική κινητική ενέργεια του συστήματος,  $T(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ , και ότι κάθε σωματίδιο διαθέτει μία δυναμική ενέργεια λόγω του γεγονότος ότι βρίσκεται σε ένα πεδίο δυνάμεων και αλληλοεπιδρά με τα υπόλοιπα σωματίδια, συνεισφέροντας στη συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

Βάσει των ανωτέρω, ορίζεται η Λαγκρανζιανή (Lagrangian) του συστήματος:<sup>39</sup>

$$\mathcal{L} = T - U \quad (3.1)$$

Κατόπιν του ορισμού της Λαγκρανζιανής, παρατίθεται ο ορισμός της Χαμιλτονιανής, μίας έκφρασης η οποία ταυτίζεται με την ολική ενέργεια του συστήματος:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^{3N} p_k \dot{r}_k - \mathcal{L} \quad (3.2)$$

όπου ο συμβολισμός της τελείας πάνω από κάποιον όρο υποδεικνύει την παράγωγο αυτού του όρου ως προς το χρόνο, και ο δείκτης άθροισης επιλέγεται έτσι ώστε να συμπεριλαμβάνονται στην άθροιση όλες οι συνιστώσες των διανυσμάτων θέσης και ορμής του κάθε σωματιδίου (συνολικά  $6N$  συνιστώσες).

Ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα ορίζει μία διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης για κάθε σωματίδιο, η επίλυση της οποίας παρέχει την εξίσωση κίνησης (τροχιά) του, ή εναλλακτικά τη θέση του ως προς το χρόνο:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (3.3)$$

όπου η διπλή τελεία πάνω από τον όρο  $\mathbf{r}_i$  υποδεικνύει τη δεύτερη παράγωγο ως προς το χρόνο, και  $\mathbf{F}_i$ : η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο  $i$  λόγω της θέσης του στο πεδίο δυνάμεων, η οποία προκύπτει από την εξίσωση:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U \quad (3.4)$$

Αναλύοντας την εξίσωση 3.3 σε  $3N$  συνιστώσες (3 ανά σωματίδιο), προκύπτει ένα σύστημα  $3N$  συνήθων διαφορικών δεύτερης τάξης που μετατρέπεται σε ένα σύστημα  $6N$  συνήθων διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, με την εισαγωγή των ταχυτήτων:

$$\mathbf{u}_i(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (3.5)$$

Το σύστημα που προκύπτει στη γενική του μορφή είναι μη γραμμικό (βάσει όσων αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.3) και μη επιλύσιμο αναλυτικά. Δεδομένου ενός πεδίου δυνάμεων, η μέθοδος της μοριακής δυναμικής έγκειται στην αριθμητική ολοκλήρωση του συστήματος των  $3N$  διαφορικών εξισώσεων και τον προσεγγιστικό προσδιορισμό των τροχιών των σωματιδίων.

### 3.2 Αριθμητική Ολοκλήρωση

Η αριθμητική ολοκλήρωση των προηγούμενων εξισώσεων πραγματοποιείται με την εφαρμογή σχημάτων πεπερασμένων διαφορών, κατόπιν διακριτοποίησης των διαφορικών εξισώσεων με βήμα χρόνου  $\delta t$ . Παρατίθενται ενδεικτικά τρία παραδείγματα αλγορίθμων επίλυσης των εξισώσεων κίνησης. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται διάφορες τροποποιημένες εκδοχές των παρακάτω αλγορίθμων, καθώς και αλγόριθμοι των οποίων η στρατηγική επίλυσης διαφέρει πλήρως από αυτή των αλγορίθμων που παρουσιάζονται. Οι αλγόριθμοι αριθμητικής ολοκλήρωσης εξισορροπούν την ακρίβεια της αριθμητικής λύσης με το υπολογιστικό κόστος και την ικανοποίηση των φυσικών περιορισμών. Το υπολογιστικό κόστος αφορά στην ταχύτητα διεξαγωγής των υπολογισμών και τον απαιτούμενο αποθηκευτικό χώρο για την αποθήκευση των υπολογιζόμενων μεταβλητών, ενώ η ικανοποίηση των φυσικών περιορισμών αφορά στην ευστάθεια κατά την επιλογή μεγάλων χρονικών βημάτων και την ικανοποίηση των νόμων διατήρησης ορμής και ενέργειας.<sup>40</sup> Οι αρχικές θέσεις των σωματιδίων καθορίζονται από τη μοριακή γεωμετρία, ενώ οι αρχικές ορμές (ή ισοδύναμα οι αρχικές ταχύτητες) από μία κατανομή Maxwell-Boltzmann:<sup>36</sup>

$$p(u_{ix}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m u_{ix}^2}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

όπου  $m$  η μάζα του σωματιδίου,  $T$  η αρχική θερμοκρασία, και  $u_{ix}$  η συνιστώσα κατά  $x$  της ταχύτητας του σωματιδίου  $i$ . Χρησιμοποιείται η ίδια εξίσωση και για τον προσδιορισμό των συνιστωσών και στις άλλες δύο διαστάσεις. Συχνά προτιμάται μία επιλογή ταχυτήτων η οποία να είναι τέτοια έτσι ώστε το κέντρο μάζας του συστήματος να παραμένει ακίνητο.

Παρουσιάζεται το σχήμα «leap-frog», το οποίο προκύπτει από τροποποίηση μερικών όρων των αναπτυγμάτων Taylor της θέσης και της ταχύτητας:<sup>40-42</sup>



$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{u}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \quad (3.7)$$

$$\mathbf{u}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = \mathbf{u}\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + \delta t \mathbf{a}(t) \quad (3.8)$$

$$\mathbf{u}(t) = \frac{\mathbf{u}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) + \mathbf{u}\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right)}{2} \quad (3.9)$$

όπου  $\mathbf{a}(t)$  είναι η επιτάχυνση.

Κατόπιν, χρησιμοποιείται η εξίσωση 3.7 για τον προσδιορισμό των δυνάμεων (και των επιταχύνσεων) στη νέα θέση, και ο αλγόριθμος επαναλαμβάνεται. Ένα μειονέκτημα του αλγορίθμου leap-frog είναι ότι δεν υπολογίζονται οι ταχύτητες στο ίδιο χρονικό βήμα με τις θέσεις, καθιστώντας αδύνατο τον υπολογισμό της κινητικής ενέργειας στο ίδιο βήμα με τον υπολογισμό των θέσεων (και της δυναμικής ενέργειας).

Αυτό το πρόβλημα παρακάμπτεται με τον αλγόριθμο velocity Verlet, ο οποίος περιγράφεται από τις εξής διακριτοποιημένες εξισώσεις:<sup>36,40,42</sup>

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{u}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (3.10)$$

$$\mathbf{u}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = \mathbf{u}(t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t) \quad (3.11)$$

$$\mathbf{u}(t + \delta t) = \mathbf{u}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (3.12)$$

Οι νέες δυνάμεις υπολογίζονται μετά τον προσδιορισμό του όρου  $\mathbf{r}(t+\delta t)$  της εξίσωσης 3.10, και κατόπιν προσδιορίζονται οι ταχύτητες στο ενδιάμεσο και το επόμενο βήμα.

Τέλος, μία οικογένεια αλγορίθμων για την εύρεση των εξισώσεων κίνησης είναι οι αλγόριθμοι πρόβλεψης-διόρθωσης (predictor-corrector), ή αλλιώς αλγόριθμοι Gear. Η δράση αυτών των αλγορίθμων μπορεί να συνοψιστεί σε τρία βήματα:

**Βήμα 1°:** Διεξάγεται ένα βήμα πρόβλεψης, κατά το οποίο πραγματοποιείται μία εκτίμηση των θέσεων, των ταχυτήτων και των επιταχύνσεων (που υποδεικνύονται με εκθέτη p) με τη χρήση των αναπτυγμάτων Taylor:

$$\mathbf{r}^p(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{u}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (3.13)$$

$$\mathbf{u}^p(t + \delta t) = \mathbf{u}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots \quad (3.14)$$

$$\mathbf{a}^p(t + \delta t) = \mathbf{a}(t + \delta t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \quad (3.15)$$

όπου  $\mathbf{b}(t)$  η τρίτη παράγωγος της θέσης ως προς το χρόνο.

**Βήμα 2<sup>ο</sup>:** Πραγματοποιείται νέος υπολογισμός των δυνάμεων (και των επιταχύνσεων), και δημιουργείται ένας όρος «διόρθωσης» των επιταχύνσεων της εξίσωσης 3.15 που ισούται με τη διαφορά των επιταχύνσεων του 1<sup>ου</sup> βήματος από τις επιταχύνσεις που υπολογίστηκαν στις νέες θέσεις, οι οποίες υποδεικνύονται με εκθέτη c:

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t) \quad (3.16)$$

**Βήμα 3<sup>ο</sup>:** Ο όρος διόρθωσης της εξίσωσης 3.16 αξιοποιείται για τη διόρθωση των θέσεων και των ταχυτήτων:

$$\mathbf{r}^c(t + \delta t) = \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (3.17)$$

$$\mathbf{u}^c(t + \delta t) = \mathbf{u}^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (3.18)$$

$$\mathbf{a}^c(t + \delta t) = \mathbf{a}^p(t + \delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (3.19)$$

Η επιλογή των τιμών των συντελεστών  $c_0$ ,  $c_1$  και  $c_2$  εξαρτάται από την τάξη των διαφορικών εξισώσεων και από το πλήθος των όρων που χρησιμοποιούνται στο ανάπτυγμα Taylor της θέσης.

Οι αλγόριθμοι Gear προσεγγίζουν ακριβέστερα την αναλυτική λύση των εξισώσεων, όμως παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις αποθήκευσης μεταβλητών σε σχέση με τους αλγορίθμους leap-frog και velocity Verlet, καθώς και περισσότερους υπολογισμούς λόγω του εις διπλούν προσδιορισμού των θέσεων, των ταχυτήτων και των επιταχύνσεων.

### 3.3 Εκτίμηση Ιδιοτήτων – Στοιχεία Στατιστικής Μηχανικής

Ο υπολογισμός των τροχιών των σωματιδίων δεν αποτελεί αυτοσκοπό, όμως είναι απαραίτητος για την εξαγωγή ιδιοτήτων για το σύστημα που μελετάται. Κρίνεται απαραίτητη μία συζήτηση των θεμελιωδών εννοιών της στατιστικής μηχανικής, προκειμένου να διατυπωθούν με λογική συνέπεια οι μέθοδοι εξαγωγής των ωφέλιμων αποτελεσμάτων από τις προσομοιώσεις.

#### 3.3.1 Χώρος Φάσεων

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, το καθένα εκ των  $N$  σωματιδίων στο υπό μελέτη σύστημα συνοδεύεται από τρεις μεταβλητές που αποτελούν τις συνιστώσες της θέσης, και άλλες τρεις μεταβλητές που αποτελούν τις συνιστώσες της ορμής. Σε μια κλασική περιγραφή, ο προσδιορισμός της κατάστασης του συστήματος έγκειται στον υπολογισμό αυτών των  $6N$  μεταβλητών. Έστω ένας χώρος  $6N$  διαστάσεων, όπου ο κάθε άξονας αντιστοιχεί σε μία εκ των  $6N$  μεταβλητών. Ο χώρος αυτός ονομάζεται **χώρος φάσεων** (phase space), και κάθε συνδυασμός των  $6N$  μεταβλητών που αποτελεί μία μικροκατάσταση του συστήματος μπορεί να αντιστοιχιστεί σε ένα σημείο του χώρου φάσεων.<sup>43</sup> Συγκεκριμένα, σε κάθε μικροκατάσταση του συστήματος αντιστοιχίζονται συντεταγμένες  $(r_1, r_2, \dots, r_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) = (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ . Ορίζεται μία

συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας καταστάσεων  $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  η οποία περιγράφει την πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται σε μία κατάσταση μεταξύ του  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  και του  $(\mathbf{r}^N + d\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N + d\mathbf{p}^N)$ . Ικανοποιείται η συνθήκη κανονικοποίησης:

$$\iint \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad (3.20)$$

Έστω μία ιδιότητα  $A$  του συστήματος των  $N$  σωματιδίων. Ορίζεται ο μέσος όρος στατιστικού συνόλου (ensemble average) της ιδιότητας ως εξής:

$$\langle A \rangle = \iint A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (3.21)$$

Ο μέσος όρος συνόλου σταθμίζεται από τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας καταστάσεων, η οποία μειώνει τη συνεισφορά των λιγότερο πιθανών μικροκαταστάσεων του συστήματος στο μέσο όρο.

### 3.3.2 Εξαγωγή Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Έστω ένα κλειστό σύστημα (σταθερός αριθμός σωματιδίων  $N$ ), σταθερού όγκου  $V$ , το οποίο βρίσκεται εντός λουτρού ρευστού με το οποίο το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια εξασφαλίζοντας σταθερή θερμοκρασία  $T$ . Αποδεικνύεται ότι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας μικροκαταστάσεων για ένα σύστημα σταθερών παραμέτρων  $N, V, T$  (κανονικό στατιστικό σύνολο  $NVT$ ) είναι η εξής:<sup>40,43</sup>

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp\left(\frac{-\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

όπου  $Q_{NVT}$  είναι η συνάρτηση επιμερισμού:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint \exp\left(\frac{-\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (3.23)$$

όπου:  $h$ : η σταθερά του Planck.

Η συνάρτηση επιμερισμού συνδέεται άμεσα με θερμοδυναμικά μεγέθη. Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz  $F$  μπορεί να υπολογιστεί απευθείας μέσω της εξής εξίσωσης:<sup>43</sup>

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (3.24)$$

Η εσωτερική ενέργεια υπολογίζεται από την εξίσωση:<sup>43</sup>

$$U = -\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \beta} \quad (3.25)$$

όπου:  $\beta = 1/k_B T$ , ενώ η πίεση υπολογίζεται από την εξίσωση:<sup>44</sup>

$$P = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \beta} \right)_{V,T} \quad (3.26)$$

Το στατιστικό σύνολο  $NVT$  υποθέτει σταθερό όγκο, γεγονός που το καθιστά μη πρακτικό για προσομοιώσεις όπου μελετάται η παραμόρφωση του συστήματος. Ως εκ τούτου, είναι εφικτή η επιλογή σταθερού αριθμού σωματιδίων  $N$ , σταθερής θερμοκρασίας  $T$ , και σταθερής πίεσης  $P$ , ενώ ο όγκος μπορεί να διακυμαίνεται (στατιστικό σύνολο  $NPT$  ή ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο). Μπορεί να αποδειχθεί ότι η συνάρτηση επιμερισμού  $Q_{NPT}$  του ισόθερμου-ισοβαρούς συνόλου είναι η εξής:<sup>40</sup>

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \iiint \exp \left( \frac{-\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, V) + PV}{k_B T} \right) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV \quad (3.27)$$

όπου:  $V_0$ : μία παράμετρος με διαστάσεις όγκου η οποία εξασφαλίζει την αδιαστατοποίηση της  $Q_{NPT}$ .

Κατά πλήρη αντιστοιχία με την εξίσωση 3.24, μέσω της  $Q_{NPT}$  μπορεί να προσδιοριστεί η ελεύθερη ενθαλπία Gibbs.<sup>43</sup>

$$G = -k_B T \ln Q_{NPT} \quad (3.28)$$

### 3.4 Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες

Κατά τη διεξαγωγή της προσομοίωσης, το σύστημα παραμένει εντός μίας κυψελίδας, η οποία τυπικά διαθέτει κυβικό ή παραλληλεπίπεδο σχήμα (cubic cell). Λόγω περιορισμών στη μνήμη για την αποθήκευση μεταβλητών και στην επεξεργαστική ισχύ, είναι πρακτικό να προσομοιώνονται συστήματα που να διαθέτουν το πολύ μερικές χιλιάδες σωματίδια. Ένα άμεσο πρόβλημα που ανακύπτει κυρίως στη μελέτη κρυσταλλικών υλικών είναι η ετερογένεια μεταξύ των σωματιδίων κοντά στο κέντρο της κυψελίδας και των ατόμων πολύ κοντά στα σύνορα (έδρες της κυψελίδας προσομοίωσης). Η μελέτη συστημάτων πεπερασμένου όγκου συνοδεύεται από ανομοιομορφία στο προφίλ αλληλεπιδράσεων απλά και μόνο λόγω της ύπαρξης σωματιδίων με λιγότερους γείτονες στα άκρα του συστήματος, η οποία συνοψίζεται από τον όρο «επιφανειακά φαινόμενα» (surface phenomena).<sup>40</sup>

Η επιρροή των επιφανειακών φαινομένων δύναται να απαλειφθεί μέσω της εφαρμογής περιοδικών συνοριακών συνθηκών. Θεωρείται ότι η κυψελίδα προσομοίωσης περιβάλλεται από πανομοιότυπες κυψελίδες-είδωλα (image cells), οι οποίες περιέχουν εικονικά σωματίδια τα οποία αλληλοεπιδρούν με τα σωματίδια του συστήματος που προσομοιώνεται (στην τριδιάστατη περίπτωση, 26 γειτονικές εικονικές κυψελίδες). Για κάθε σωματίδιο που εξέρχεται από ένα σύνορο της κυψελίδας προσομοίωσης, εισέρχεται ένα σωματίδιο-είδωλο από το απέναντι σύνορο, διατηρώντας έτσι το συνολικό αριθμό σωματιδίων στην κυψελίδα προσομοίωσης. Η προσθήκη των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων κοντά στα σύνορα της

κυψελίδας προσομοίωσης με τα γειτονικά σωματίδια-είδωλα εξασφαλίζει ότι τα σωματίδια κοντά στα σύνορα συμπεριφέρονται όπως αυτά του κύριου όγκου υλικού.<sup>36,40</sup>

Συχνά, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων φθίνουν γρήγορα με την αύξηση της απόστασης, έχοντας ως αποτέλεσμα τα σωματίδια να μη συνεισφέρουν στη συνισταμένη δύναμη που υφίσταται ένα μακρινό τους σωματίδιο. Ως εκ τούτου, για εξοικονόμηση στο υπολογιστικό κόστος, μπορεί να οριστεί ένα μήκος αποκοπής (cutoff length), έτσι ώστε, όταν η απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων υπερβαίνει την τιμή του μήκους αποκοπής, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους θεωρούνται μηδενικές. Με αυτό τον τρόπο αφαιρούνται όροι από τις διακριτοποιημένες εξισώσεις, καθιστώντας τον αλγόριθμο αριθμητικής ολοκλήρωσης πιο ταχύ.<sup>36,40</sup>

### 3.5 Μέθοδος Parrinello-Rahman

Η μέθοδος Parrinello-Rahman αξιοποιείται για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων ενός συστήματος μέσω της μελέτης των διακυμάνσεων του όγκου του λόγω θερμικών κινήσεων των σωματιδίων.

Έστω ένα σύστημα σωματιδίων στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο ( $NPT$ ). Ακόμα και υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, το σύστημα υφίσταται παροδικές μεταβολές του όγκου του, λόγω των θερμικών κινήσεων των σωματιδίων. Οι Landau και Lifschitz<sup>45,46</sup> έδειξαν ότι αυτές οι διακυμάνσεις συσχετίζονται με την ισόθερμη συμπιεστότητα με τον εξής τρόπο:

$$\kappa_T = \frac{\langle \Delta V^2 \rangle}{Vk_B T} \quad (3.29)$$

όπου:  $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ : ο μέσος όρος του τετραγώνου των διακυμάνσεων όγκου (διασπορά), και

$V$ : ο όγκος αναφοράς στη μη παραμορφωμένη κατάσταση.

Το μέτρο όγκου  $B$  (bulk modulus) ισούται με  $1/\kappa_T$ .

Η μέθοδος Parrinello-Rahman εφαρμόζεται σε σύστημα σωματιδίων με σταθερή θερμοκρασία  $T$  και τανυστή τάσεων  $\sigma$  (στατιστικό σύνολο  $N\sigma T$ ). Με τη διεξαγωγή προσομοίωσης όπου επιτρέπονται οι διακυμάνσεις του σχήματος και του μεγέθους της κυψελίδας προσομοίωσης, μπορούν να προσδιοριστούν όλα τα στοιχεία του μητρώου ενδοτικότητας (compliance matrix)  $\mathbf{S}$ , ο οποίος για ορθοτροπικά υλικά ορίζεται ως εξής:<sup>47</sup>

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}\boldsymbol{\sigma} \quad (3.30)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{31}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \tau_{12} \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

όπου:  $\varepsilon$ : ο τανυστής παραμορφώσεων,

$\tau_{ij}$ : η διατμητική τάση στην επιφάνεια  $i$  με διεύθυνση  $j$ ,

$\gamma_{ij} = 2 \varepsilon_{ij}$ : οι γωνιακές παραμορφώσεις,

$E_i$ : το μέτρο ελαστικότητας στη διεύθυνση  $i$ ,

$G_{ij}$ : το μέτρο διάτμησης κατά τη διεύθυνση  $j$  μίας επιφάνειας κάθετης στην  $i$  διεύθυνση, και

$\nu_{ij}$ : ο λόγος Poisson όπου περιγράφει τη συστολή κατά τη διεύθυνση  $j$  όταν επέρχεται έκταση κατά τη διεύθυνση  $i$ .

Συγκεκριμένα, τα στοιχεία του μητρώου ενδοτικότητας υπολογίζονται από τον τύπο διακυμάνσεων των Parrinello και Rahman:<sup>14,46,48</sup>

$$S_{ijkl} = V \frac{\langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle - \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{kl} \rangle}{k_B T} \quad (3.32)$$

Με τη χρήση του ορισμού του μητρώου ενδοτικότητας και της εξίσωσης 3.32, μπορούν να προσδιοριστούν όλα τα μέτρα ελαστικότητας, τα μέτρα διάτμησης και οι λόγοι Poisson.

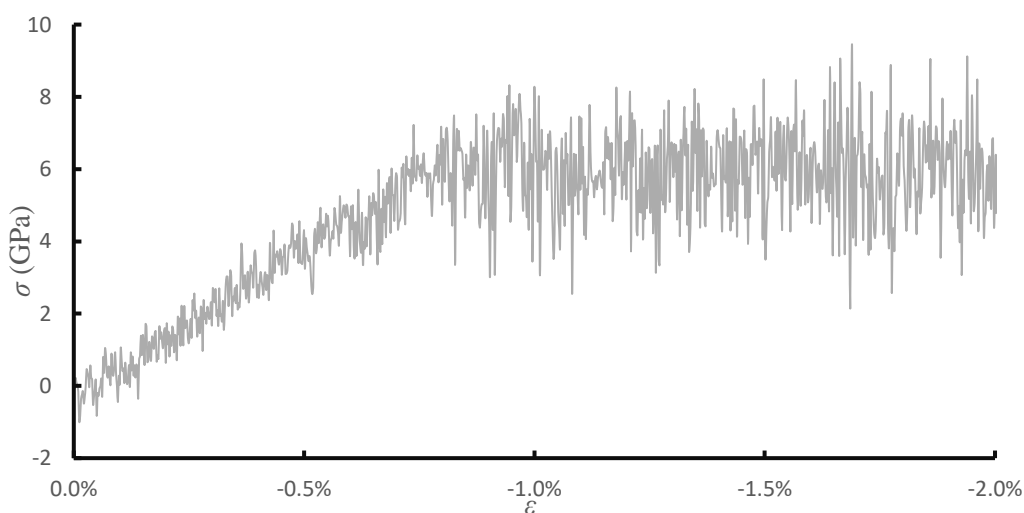
## 4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Όλες οι προσομοιώσεις της παρούσας μελέτης εκπονούνται στο πακέτο λογισμικού Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS).<sup>49,50</sup>

### 4.1 Υπολογισμός Μηχανικών Ιδιοτήτων

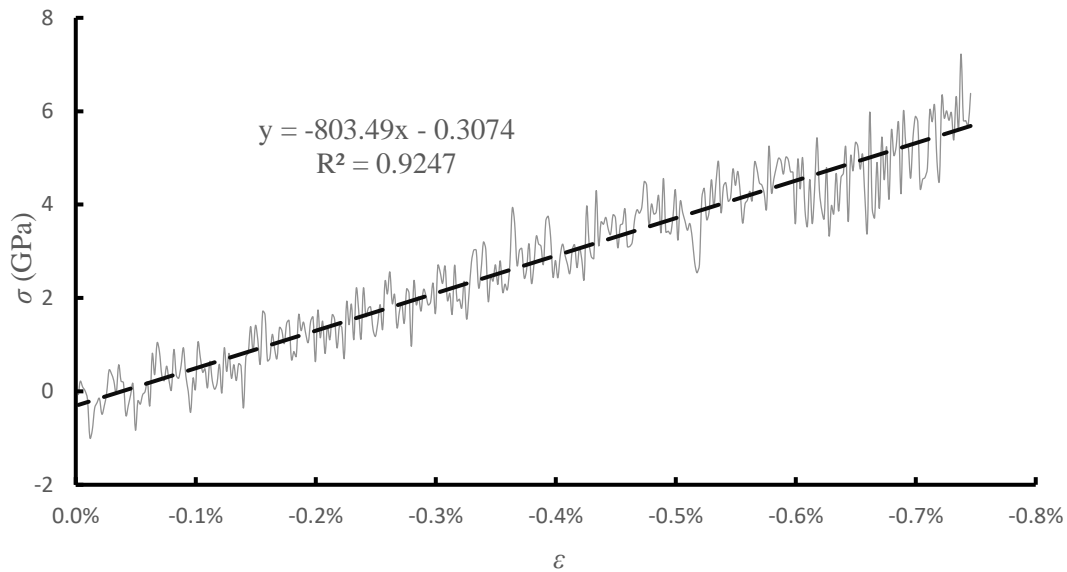
#### 4.1.1 Ελεγχόμενη Παραμόρφωση (Strain Control)

Αρχικά, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο *NPT* με τη χρήση του πεδίου δυνάμεων Ethenakis, Kalosakas et al, όπου δημιουργούνται άτομα άνθρακα τα οποία συγκροτούν ένα φύλλο γραφενίου μήκους 10 κυψελίδων (διεύθυνση  $x$ ) και πλάτους 10 κυψελίδων (διεύθυνση  $y$ ). Το κουτί της προσομοίωσης διαθέτει σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου με μήκος και πλάτος ίσα με αυτά του φύλλου γραφενίου, και ύψος ίσο με 2 nm (θεωρείται ότι το πάχος ενός φύλλου γραφενίου ισούται με την απόσταση δύο στρωμάτων γραφενίου στο γραφίτη, η οποία είναι ίση με 0.335 nm). Η θερμοκρασία ορίζεται στους 300 K, η πίεση στη 1 atm, και το χρονικό βήμα της προσομοίωσης ισούται με 1 fs. Κατόπιν εξισορρόπησης του υλικού στη θερμοκρασία και στην πίεση του «περιβάλλοντος», εφαρμόζεται θλιπτική παραμόρφωση του κουτιού προσομοίωσης (και του υλικού) κατά τον άξονα  $x$  με ρυθμό  $10^{-9}$ /fs, μέχρι την επίτευξη παραμόρφωσης που ισούται με 2%. Μέσω της ταυτόχρονης μέτρησης της τάσης που «αισθάνεται» το υλικό κατά την παραμόρφωσή του με τον καθορισμένο ρυθμό και την κανονικοποίηση της προκειμένου να ανταποκρίνεται στο πάχος του φύλλου γραφενίου, είναι δυνατή η κατασκευή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης:



Διάγραμμα 4.1 - Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης Φύλλου Γραφενίου 10-10-1

Για παραμορφώσεις μέχρι περίπου το -0.74%, η σχέση τάσης παραμόρφωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι γραμμική:



**Διάγραμμα 4.2 - Γραμμική Περιοχή Διαγράμματος Τάσης-Παραμόρφωσης Φύλλου Γραφενίου 10-10-1**

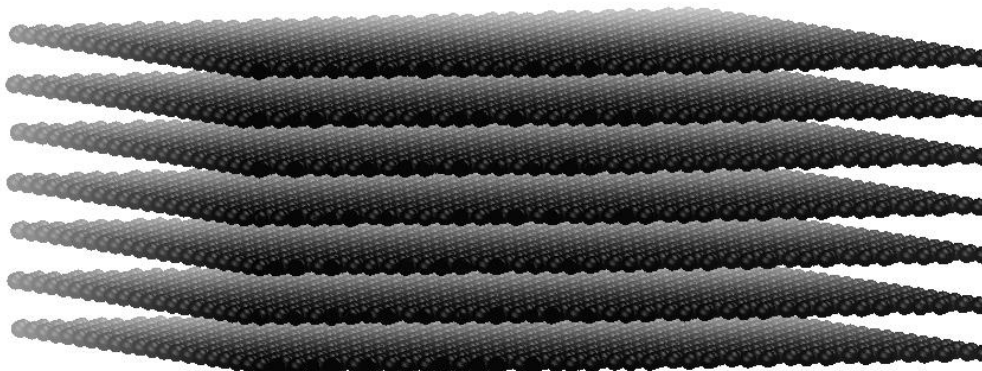
Όπως υποδεικνύει η προσαρμογή της ευθείας στα δεδομένα του Διαγράμματος Διάγραμμα 4.2, για μικρές παραμορφώσεις το φύλλο γραφενίου επιδεικνύει γραμμική (ελαστική) παραμόρφωση, και η κλίση της ευθείας φανερώνει το μέτρο ελαστικότητας κατά τη διεύθυνση  $x$ ,  $E_x$ , το οποίο ισούται με περίπου 803.5 GPa, συμβαδίζοντας με τη βιβλιογραφία. Η αποτέμνουσα της ευθείας είναι ελαφρώς μη μηδενική, και αυτό οφείλεται σε στατιστικά σφάλματα που έχουν να κάνουν με το αρχικό μήκος αναφοράς λόγω των θερμικών διακυμάνσεων του μήκους του γραφενίου κατά τη θερμική εξισορρόπηση.

Επιχειρήθηκε η πραγματοποίηση προσομοίωσης ενός φύλλου γραφενίου μήκους 40 κυψελίδων και πλάτους 10 κυψελίδων στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με το ίδιο χρονικό βήμα και ρυθμό παραμόρφωσης. Ωστόσο, σ' αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρήθηκε γραμμική περιοχή, καθώς οι τιμές των τάσεων παρουσίασαν πολύ έντονες διακυμάνσεις με την κατ' απόλυτη τιμή αύξηση της παραμόρφωσης, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θορύβου. Εκτιμάται ότι αυτές οι διακυμάνσεις προκαλούνται από την έλλειψη απόδοσης επαρκούς χρονικού διαστήματος για τη χαλάρωση των τάσεων, το οποίο είναι μεγαλύτερο σε ένα φύλλο γραφενίου με μεγαλύτερες διαστάσεις. Η μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης συνεπάγεται σημαντική αύξηση του υπολογιστικού κόστους, και επομένως η μέθοδος δεν κρίνεται κατάλληλη για προσομοίωση φύλλων γραφενίου μεγάλων διαστάσεων, παρά την προγραμματιστική της απλότητα.



### 4.1.2 Προσομοιώσεις Parrinello-Rahman

Διεξήχθησαν προσομοιώσεις με βάση τη μέθοδο Parrinello-Rahman στο στατιστικό σύνολο  $N\sigma T$  κατόπιν θερμικής εξισορρόπησης και εξισορρόπησης της πίεσης, σε 7 στρώματα γραφίτη μήκους 24 κυψελίδων (διεύθυνση  $x$ ) και πλάτους 12 κυψελίδων (διεύθυνση  $y$ ) το καθένα, παράλληλα μεταξύ τους, σε απόσταση 0.335 nm το ένα από το άλλο. Το σύστημα απεικονίζεται παρακάτω:



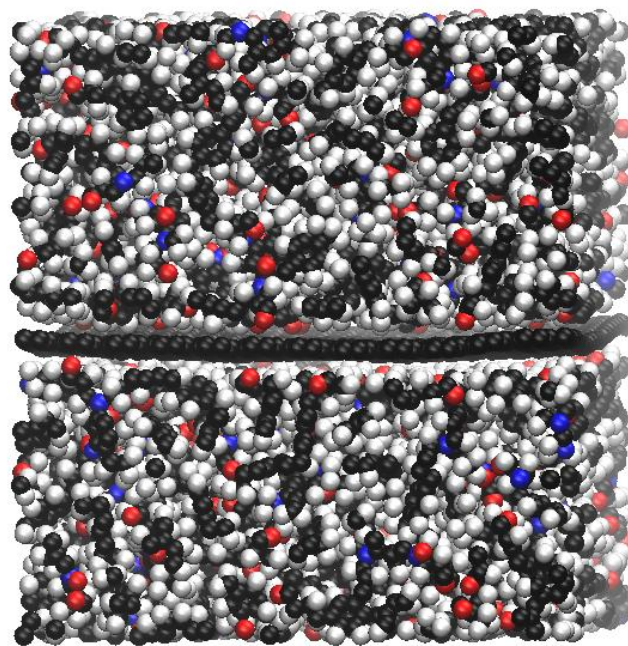
**Εικόνα 4.1 - Σύστημα Γραφίτη 7 Στρωμάτων**

Θεωρείται ότι τα στρώματα γραφίτη αλληλεπιδρούν με δυνάμεις van der Waals, οι οποίες μοντελοποιούνται με την εξίσωση δυναμικού Lennard-Jones 12-6, με σταθερές  $\epsilon = 2.964$  meV και  $\sigma = 3.407$  Å.<sup>51</sup> Ο λόγος τοποθέτησης 7 στρωμάτων γραφίτη εντός του κουτιού προσομοίωσης είναι η απαίτηση ενός συμπαγούς υλικού για την εφαρμογή της μεθόδου. Οι συνθήκες της προσομοίωσης είναι οι ίδιες με αυτές στο υποκεφάλαιο 4.1.1 (300 K, 1 atm, χρονικό βήμα 1 fs), με τη διαφορά ότι το κουτί της προσομοίωσης πρέπει να είναι τρικλινές, προκειμένου να επέρχονται και να καταγράφονται διατμητικές παραμορφώσεις. Σε κάθε βήμα της προσομοίωσης συλλέγονται οι τιμές των  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{23}$  και  $\epsilon_{31}$ , και με τη χρήση της εξίσωσης 3.32 προσδιορίζονται τα στοιχεία του μητρώου ενδοτικότητας και αντιστοιχίζονται με την εξίσωση 3.31 παρέχοντας τις τιμές των ελαστικών σταθερών του γραφίτη, ενώ το μέτρο όγκου  $B$  προσδιορίζεται με χρήση της εξίσωσης 3.29:

**Πίνακας 4.1 - Ελαστικές Σταθερές Γραφίτη**

$E_1$	952.5 GPa
$E_2$	930.9 GPa
$E_3$	39.7 GPa
$\nu_{21}$	0.178
$\nu_{31}$	0.005
$\nu_{32}$	0.006
$\nu_{12}$	0.182
$\nu_{13}$	0.122
$\nu_{23}$	0.135
$G_{12}$	784.8 GPa
$G_{23}$	0.0017 GPa
$G_{31}$	0.0018 GPa
$B$	37.9 GPa

Κατόπιν, διεξάγεται μία παρόμοια προσομοίωση στο σύστημα EPON 862-DETDA/μονοστρωματικού γραφενίου ίδιων διαστάσεων με πριν με κλάσμα όγκου ίσο με 5.9% ως προς το γραφένιο, το οποίο ισοδυναμεί με κλάσμα βάρους περίπου ίσο με 13.3%.



**Εικόνα 4.2 - Σύστημα EPON 862-DETDA/Μονοστρωματικού Γραφενίου**

Οι αλληλεπιδράσεις όλων των ατόμων της πολυμερικής φάσης, τόσο μεταξύ τους όσο και ως προς τα άτομα άνθρακα του φύλλου γραφενίου προσεγγίζονται από το πεδίο δυνάμεων DREIDING, με τις σταθερές να ορίζονται από το πακέτο λογισμικού MAPS.<sup>14,52,53</sup> Υπολογίζονται οι παρακάτω τιμές των σταθερών του νανοσύνθετου υλικού:

**Πίνακας 4.2 - Ελαστικές Σταθερές Νανοσύνθετου EPON 862-DETDA/Μονοστρωματικού Γραφενίου**

$E_1$	48.9 GPa
$E_2$	36.1 GPa
$E_3$	5.5 GPa
$\nu_{21}$	0.224
$\nu_{31}$	0.034
$\nu_{32}$	0.081
$\nu_{12}$	0.303
$\nu_{13}$	0.304
$\nu_{23}$	0.532
$G_{12}$	44.2 GPa
$G_{23}$	0.0045 GPa
$G_{31}$	0.0098 GPa
$B$	5.47 GPa

Η βιβλιογραφία αναφέρει την τιμή του μέτρου ελαστικότητας του EPON 862-DETDA, η οποία ισούται με 3.5 GPa.<sup>14</sup> Διαπιστώνεται ότι η προσθήκη ενός στρώματος γραφενίου παράγει ένα υλικό με περίπου 14 φορές υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας στη διεύθυνση  $x$ .

Για τη μηχανική συμπεριφορά του υλικού σε διευθύνσεις κατά μήκος και κατά πλάτος του γραφενίου όπου η πολυμερική φάση και η φάση του γραφενίου βρίσκονται εν παραλλήλω, δύναται να διατυπωθεί ένας «κανόνας ανάμιξης» ο οποίος να προβλέπει το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου:

$$E_{\text{nanocomposite}} = \varphi_g \overline{E_g} + (1 - \varphi_g) E_p \quad (4.1)$$

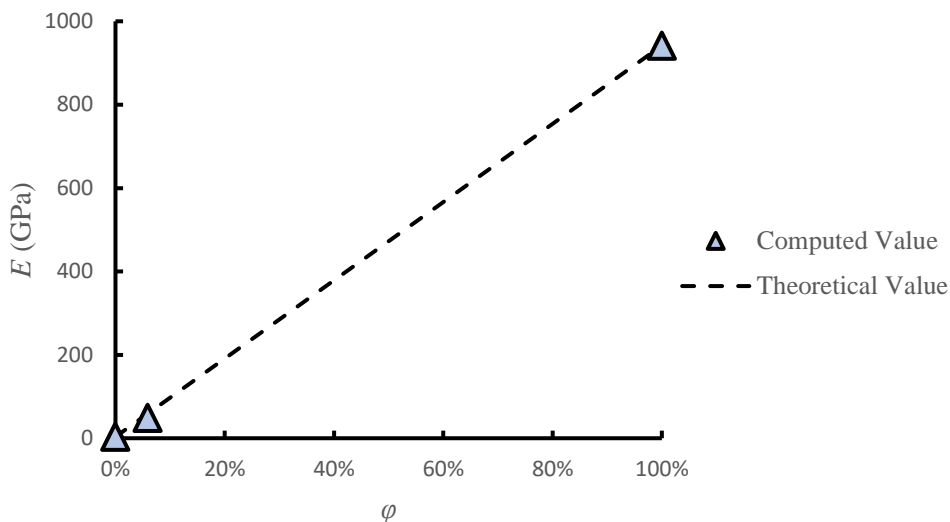
όπου:  $\varphi_g$ : το κλάσμα όγκου του γραφενίου,

$\overline{E_g}$ : ο μέσος όρος των μέτρων ελαστικότητας  $E_1$  και  $E_2$  του γραφενίου (~942 GPa), και

$E_p$ : το μέτρο ελαστικότητας του πολυμερούς (~3.5 GPa).<sup>14</sup>

Η θεωρητική τιμή του μέτρου ελαστικότητας ισούται με περίπου 58.9 GPa, και η τιμή που λαμβάνεται από την προσομοίωση Parrinello-Rahman είναι χαμηλότερη από την τιμή του μέτρου

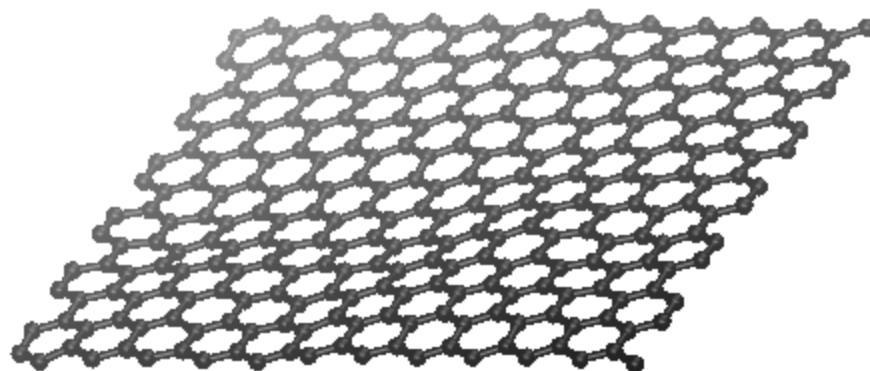
ελαστικότητας που προβλέπει η θεωρία κατά 17%. Ωστόσο, η θεωρία δε συμπεριλαμβάνει την ύπαρξη μίας ενδιάμεσης φάσης στην περιοχή της διεπιφάνειας της πολυμερικής φάσης και του φύλλου γραφενίου, η οποία πιθανώς να εμφανίζει διαφορετικές ελαστικές σταθερές από τις άλλες δύο φάσεις. Αποτυπώνεται διαγραμματικά ο κανόνας ανάμιξης:



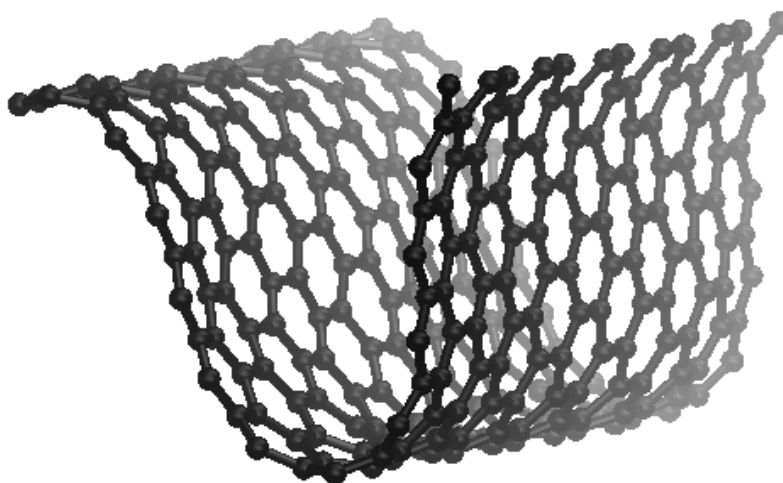
**Διάγραμμα 4.3 - Σύγκριση Θεωρητικής και Υπολογιζόμενης Τιμής του Μέτρου Ελαστικότητας του Νανοσύνθετου Υλικού**

## 4.2 Ελεγχόμενη Τάση (Stress Control) – Κρίσιμη Τάση Λυγισμού

Διεξήχθησαν δύο κύκλοι προσομοιώσεων στο στατιστικό σύνολο *NPT* σε φύλλα μονοστρωματικού γραφενίου θερμοκρασίας 300 K, πίεσης 1 atm, και χρονικού βήματος 1 fs, με στόχο τον προσδιορισμό της κρίσιμης τάσης λυγισμού και της εξάρτησής της από το μήκος των φύλλων. Στον πρώτο κύκλο τα φύλλα γραφενίου διέθεταν πλάτος ίσο με 6 κυψελίδες (διεύθυνση  $y$ ), ενώ στο δεύτερο κύκλο διέθεταν πλάτος ίσο με 12 κυψελίδες, με το μήκος (διεύθυνση  $x$ ) να διακυμαίνεται. Κατόπιν θερμικής εξισορρόπησης και εξισορρόπησης της πίεσης, εφαρμόστηκαν διάφορες τιμές θλιπτικών αξονικών τάσεων για δεδομένο χρονικό διάστημα, και με την πάροδό του καταγράφηκε η παραμόρφωση του φύλλου στον άξονα εφαρμογής των τάσεων.

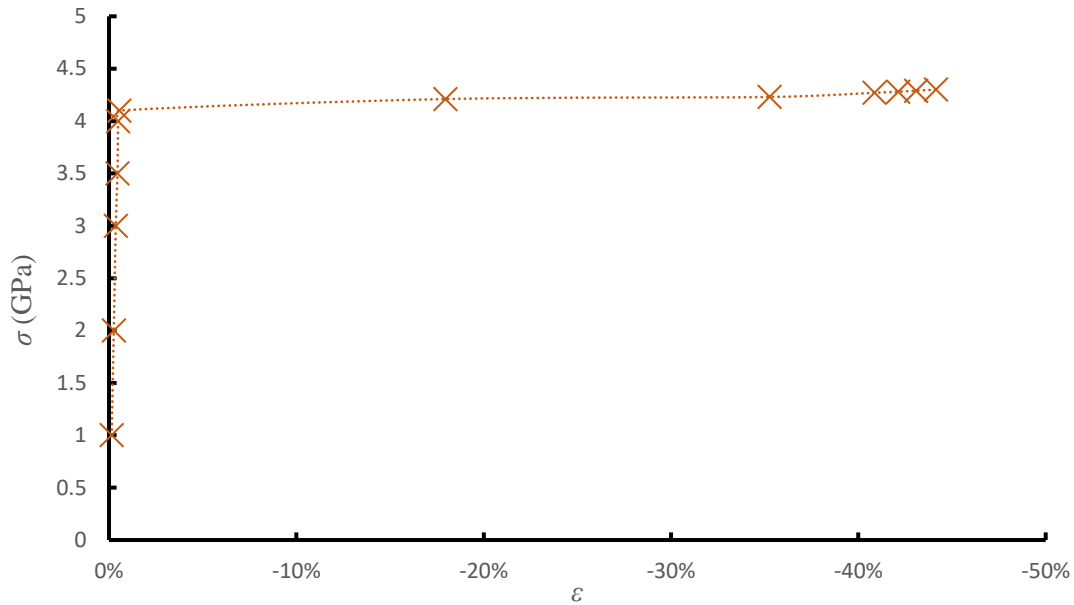


**Εικόνα 4.3 - Αρχική Διαμόρφωση Φύλλου Γραφενίου 12 επί 6 Κυψελίδων**



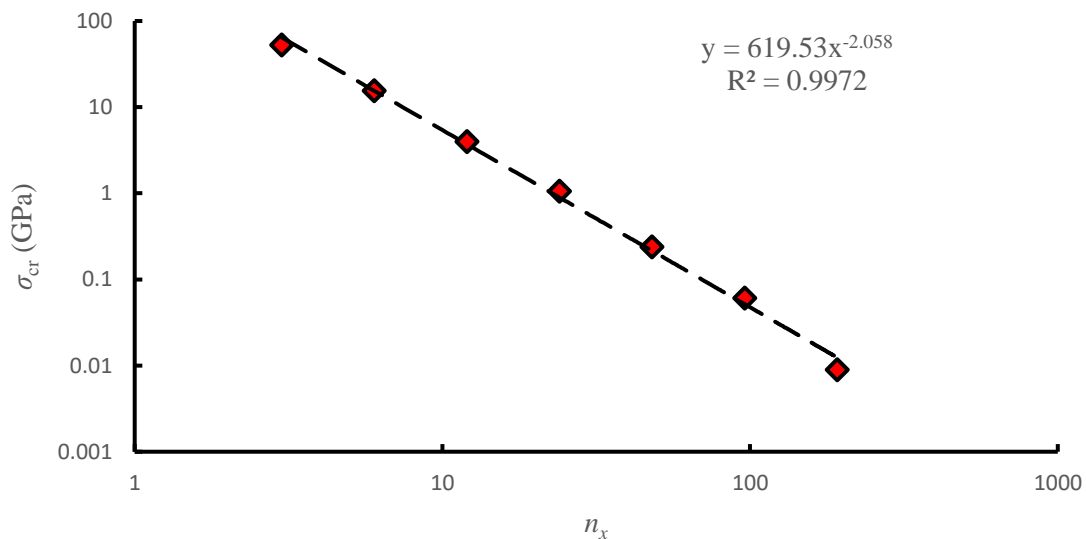
**Εικόνα 4.4 - Λυγισμός Φύλλου Γραφενίου 12 επί 6 Κυψελίδων**

Η έκταση του χρονικού διαστήματος διεξαγωγής της προσομοίωσης αποτελεί μία σημαντική παράμετρο, καθώς πρέπει να προσδίδεται επαρκής χρόνος στα φύλλα γραφενίου μεγαλύτερου μήκους προκειμένου να λαμβάνει χώρα η χαλάρωση των τάσεων. Παρουσιάζεται ενδεικτικά το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης που εξήχθη για φύλλο γραφενίου 12 επί 12 κυψελίδων:

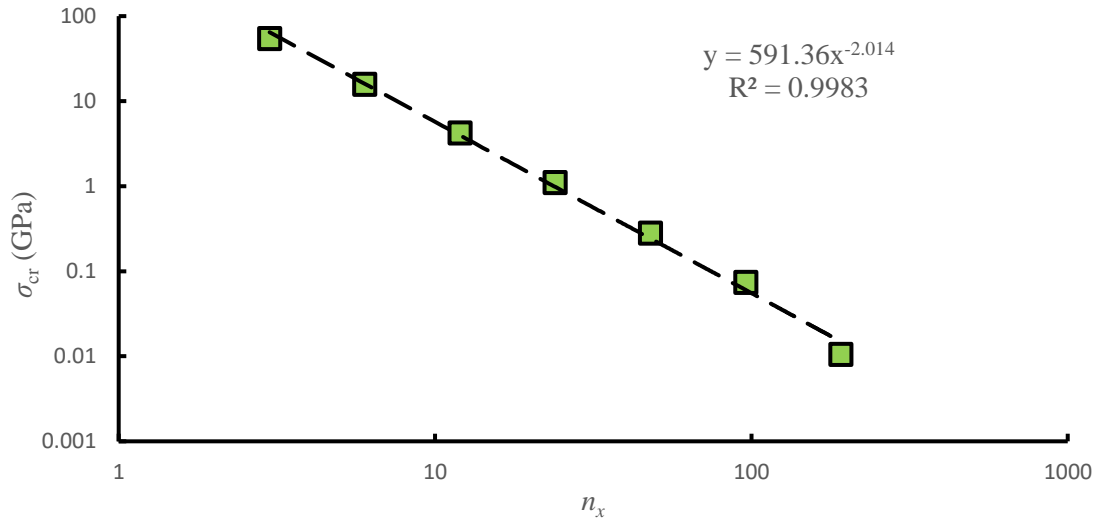


**Διάγραμμα 4.4 - Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης Μονοστρωματικού Γραφενίου 12 επί 12 Κυψελίδων**

Ένα αδρό κριτήριο για τον προσδιορισμό της κρίσιμης τάσης λυγισμού είναι η μέτρηση της τάσης για την επίτευξη παραμόρφωσης 3% κατ' απόλυτη τιμή, όπου θεωρείται ότι το φύλλο γραφενίου ενδίδει στην εφαρμοζόμενη τάση και αστοχεί. Αναπαρίσταται διαγραμματικά η υπολογιζόμενη κρίσιμη τάση λυγισμού συναρτήσει του μήκους των φύλλων γραφενίων:



**Διάγραμμα 4.5 - Κρίσιμη Τάση Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Πλάτους 6 Κυψελίδων**

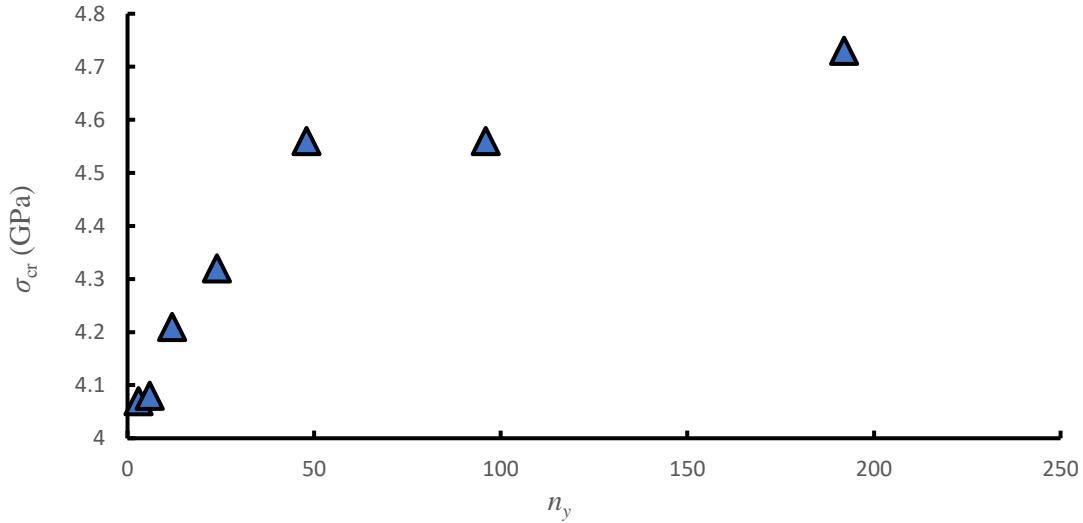


**Διάγραμμα 4.6 - Κρίσιμη Τάση Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Πλάτους 12 Κυψελίδων**

Η προσαρμογή της σχέσης των κρίσιμων τάσεων λυγισμού και του μήκους των φύλλων γραφενίου προσεγγίζει εξαιρετικά καλά την εξίσωση 2.6 της μακροσκοπικής θεωρίας λυγισμού πλάκας απείρου πλάτους. Η σύγκριση της τιμής του συντελεστή που πολλαπλασιάζει την εξαρτημένη μεταβλητή, όπως αυτή προκύπτει από την προσαρμογή, με τη θεωρητική του τιμή προβλέπει ένα φαινόμενο πάχος του φύλλου γραφενίου ίσο με 2.15 Å για φύλλο γραφενίου 24 επί 6 κυψελίδων και 2.10 Å για φύλλο γραφενίου 24 επί 12 κυψελίδων. Μερικά αίτια που τεκμηριώνουν αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά είναι τα ακόλουθα:

- Το φύλλο γραφενίου δεν είναι συμπαγής πλάκα, αλλά ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε εξάγωνα.
- Ο χρόνος της προσομοίωσης ενδέχεται να μην είναι επαρκής για την πλήρη χαλάρωση των τάσεων σε φύλλα γραφενίου μεγαλύτερου μήκους.
- Το πεδίο δυνάμεων δεν περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων άνθρακα με απόλυτη ακρίβεια.

Έπειτα, διεξήχθη ένας τρίτος κύκλος προσομοιώσεων στο στατιστικό σύνολο *NPT* και στις ίδιες συνθήκες, όπου προσδιορίζονται οι κρίσιμες τάσεις λυγισμού φύλλων γραφενίου μήκους 12 κυψελίδων (διεύθυνση  $x$ ) και μεταβαλλόμενο πλάτος (διεύθυνση  $y$ ) προκειμένου να διερευνηθεί η σχέση της κρίσιμης τάσης λυγισμού και του πλάτους των φύλλων, όταν η θλιπτική αξονική τάση εφαρμόζεται κατά μήκος του φύλλου.



**Διάγραμμα 4.7 - Κρίσιμη Τάση Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Μήκους 12 Κυψελίδων**

Βάσει της μακροσκοπικής θεωρίας λυγισμού επίπεδων πλακών, η κρίσιμη τάση λυγισμού αναμένεται να προσεγγίσει μία μέγιστη οριακή τιμή, η οποία θα ανταποκρίνεται στην περίπτωση της πλάκας απείρου πλάτους (wide plate).

### 4.3 Εκτίμηση Κινητικών Σταθερών της Εξίσωσης BAZ

Η εκτίμηση της κινητικής του λυγισμού μελετάται με τη διεξαγωγή ενός κύκλου προσομοιώσεων στο στατιστικό σύνολο  $NPT$ , με συνθήκες πίεσης 1 atm και χρονικό βήμα 1 fs, σε φύλλο γραφενίου μήκους 24 κυψελίδων (διεύθυνση  $x$ ) και πλάτους 12 κυψελίδων (διεύθυνση  $y$ ). Κατόπιν θερμικής εξισορρόπησης και εξισορρόπησης της πίεσης, εφαρμόζεται μία θλιπτική αξονική τάση κατά τη διεύθυνση  $x$ , και καταγράφεται ο χρόνος στον οποίο επέρχεται αστοχία. Το κριτήριο αστοχίας σε αυτόν τον κύκλο προσομοιώσεων είναι η επίτευξη παραμόρφωσης 3% κατά τον άξονα  $x$ . Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό του χρόνου αστοχίας, η προσομοίωση επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, με διαφοροποίηση των αρχικών ταχυτήτων. Οι προσομοιώσεις διεξάγονται για διάφορες τιμές των τάσεων, για πέντε τιμές θερμοκρασίας. Κατόπιν επιχειρείται η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην εξίσωση 2.8, όμως κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη ενός επιπλέον όρου ο οποίος να ενσωματώνει την επίδραση της θερμοκρασίας στο ενεργειακό φράγμα. Η εξίσωση η οποία περιγράφει το φαινόμενο είναι η ακόλουθη:

$$t_f = \begin{cases} \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma + aT}{k_B T}\right) + \tau_{lim}, \sigma \leq \sigma_{lim} \\ c\sigma^{-0.5}, \sigma \geq \sigma_{lim} \end{cases} \quad (4.2)$$



όπου:  $t_f$ : ο μέσος χρόνος αστοχίας (λυγισμού) του φύλλου γραφενίου υπό θλιπτική αξονική τάση,

$$\sigma_{\text{lim}} = \frac{U_0 + \alpha T}{\gamma}: \text{ η οριακή τιμή της τάσης για την οποία το ενεργειακό φράγμα μηδενίζεται, και}$$

$$\tau_{\text{lim}} = c \sigma_{\text{lim}}^{-0.5} - \tau_0.$$

Ο όρος  $\alpha T$  αντιπροσωπεύει μία πρόσθετη ενέργεια που θα πρέπει να προσδοθεί στο φύλλο γραφενίου, προκειμένου όλες οι κυματίσεις του φύλλου γραφενίου οι οποίες συνεισφέρουν στη μείωση της ελεύθερης ενέργειας μέσω της εντροπικής τους συμβολής να τραπούν στην ίδια πλευρά του φύλλου, και συνεπώς μπορεί να ειπωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνεισφέρει στη δυσκαμψία του υλικού. Μία εναλλακτική μαθηματική περιγραφή του εντροπικού όρου είναι η συγχώνευση του στην προεκθετική σταθερά. Η σταθερά  $c$  επιλέγεται έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η συνέχεια της συνάρτησης.

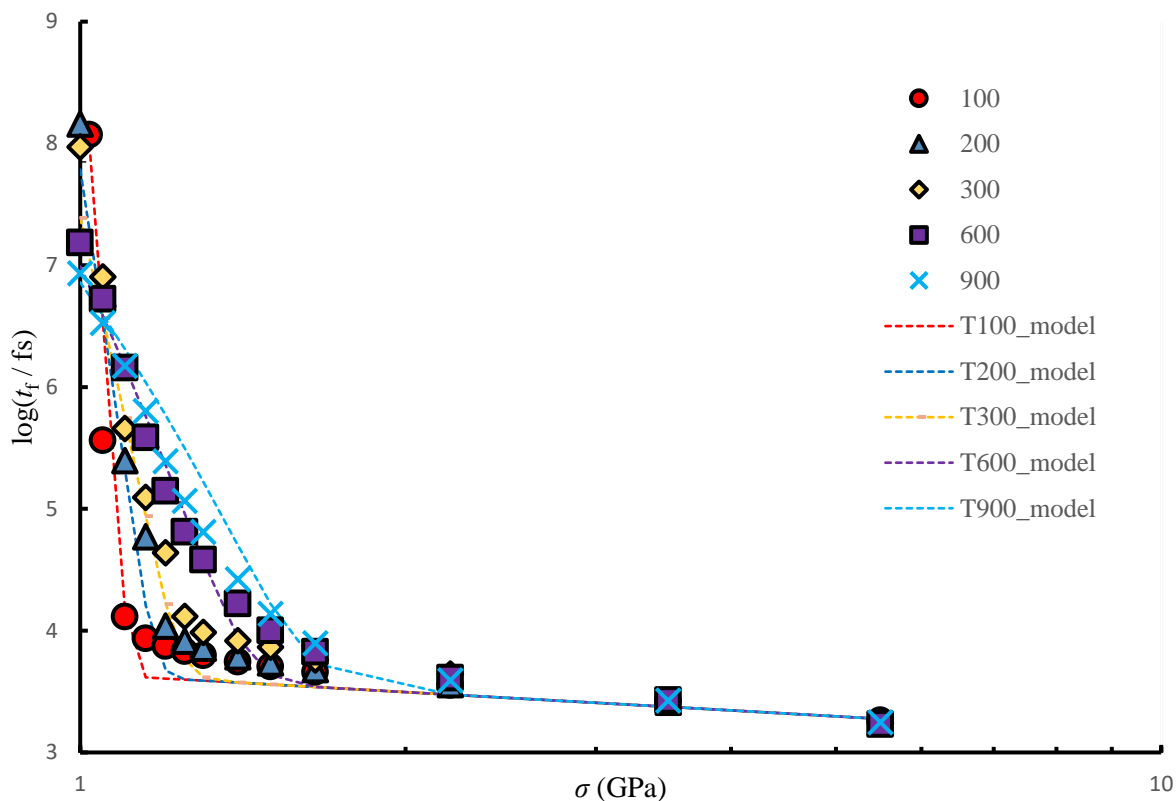
Ο δεύτερος κλάδος της συνάρτησης περιγράφει τη συμπεριφορά του φύλλου γραφενίου για τάσεις αρκούντως υψηλές έτσι ώστε να υπερβαίνεται το ενεργειακό φράγμα για λυγισμό, με αποτέλεσμα το φύλλο γραφενίου να μην ανθίσταται στην παραμόρφωση του και τα άτομα στις  $x$  επιφάνειες του να εκτελούν ομαλά επιταχυνόμενη κίνηση.

Η προσαρμογή της εξίσωσης 4.2 επιμερίζεται σε δύο στάδια. Πρώτα προσαρμόζεται ο δεύτερος κλάδος της εξίσωσης, και κατόπιν δεδομένης της τιμής της σταθεράς  $c$  διενεργείται τετραπαραμετρική προσαρμογή του πρώτου κλάδου, για τον υπολογισμό των σταθερών  $\tau_0$ ,  $U_0$ ,  $\gamma$  και  $\alpha$ . Οι υπολογιζόμενες τιμές συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.3 - Σταθερές Προσαρμογής Τροποποιημένης Εξίσωσης BAZ**

$\tau_0$	$3.7 \times 10^{-14} \text{ s}$
$U_0$	$1.7 \times 10^{-19} \text{ J}$
$\gamma$	$1.6 \times 10^{-28} \text{ m}^3$
$\alpha$	$1.6 \times 10^{-22} \text{ J/K}$
$c$	$1.4 \times 10^{-7} \text{ s Pa}^{0.5}$

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται ο δεκαδικός λογάριθμος του μέσου χρόνου αστοχίας του φύλλου γραφενίου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης, και για τις πέντε τιμές της θερμοκρασίας.

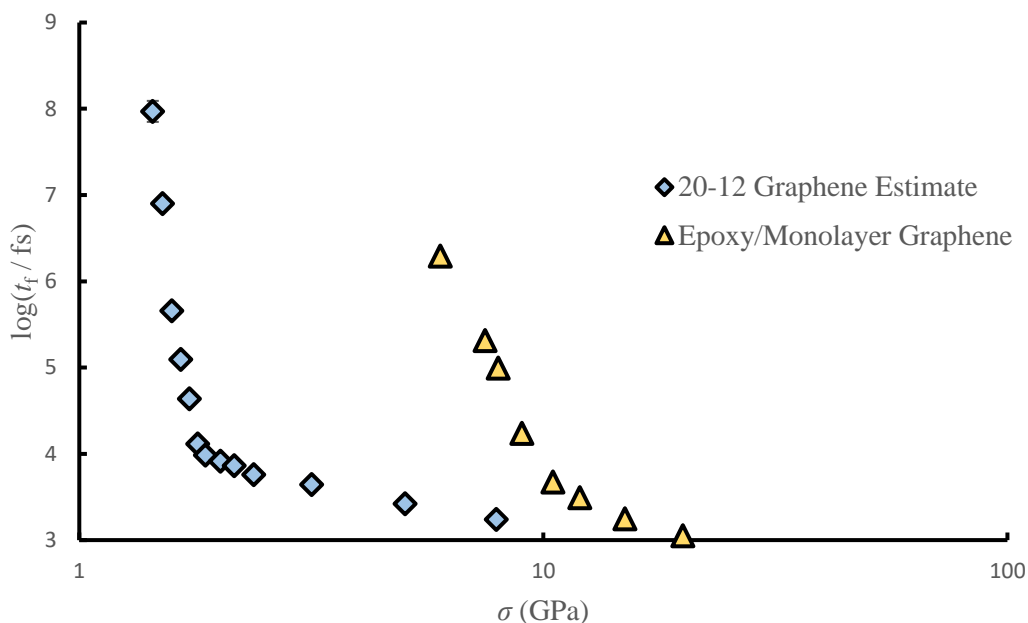


**Διάγραμμα 4.8 - Μέσος Χρόνος Αστοχίας Φύλλου Γραφενίου 24 επί 12 Κυψελίδων**

Βρίσκεται ότι η τροποποιημένη εξίσωση BAZ συμβαδίζει ικανοποιητικά με τις προσομοιώσεις στην περιγραφή του φαινομένου του λυγισμού, ενώ είναι ευδιάκριτη η σύγκλιση των καμπύλων στην περιοχή υψηλών θλιπτικών τάσεων, όπου απαλείφεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση καθώς υπερβαίνεται το ενεργειακό φράγμα του λυγισμού. Στην περιοχή των πολύ χαμηλών θλιπτικών τάσεων, η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να καθιστά το υλικό πιο εύκαμπτο, γεγονός το οποίο οφείλεται στη χαμηλότερη κινητική ενέργεια των ατόμων και στα χαμηλότερα ύψη των κυματίσεων που παρουσιάζει το φύλλο και που συνεισφέρουν στο λυγισμό. Ωστόσο, στην περιοχή μεσαίων τάσεων (διάστημα 1.05 – 2 GPa) η επίδραση της θερμοκρασίας φαίνεται να αναστρέφεται, και η αύξηση της θερμοκρασίας καθιστά το φύλλο πιο δύσκαμπτο, όπως επιβάλλει ο μηχανισμός της τροπής των θερμικών διακυμάνσεων προς την ίδια πλευρά. Με την επίκληση της εξίσωσης 2.9 κατόπιν της κατάλληλης τροποποίησής της, δύναται να εκτιμηθεί η πιθανότητα λυγισμού ενός φύλλου γραφενίου συναρτήσει του χρόνου, δεδομένου του μεγέθους του, της θερμοκρασίας του και της εφαρμοζόμενης θλιπτικής τάσης.

Υστερα διεξήχθησαν προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο *NPT* σε σύστημα EPON 862-DETDA/φύλλων γραφενίου 20 επί 12 κυψελίδων, σε θερμοκρασία 300 K, πίεση 1 atm και χρονικό βήμα 1 fs, για διάφορες τιμές θλιπτικής αξονικής τάσης. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με μία εκτίμηση των μέσων χρόνων αστοχίας φύλλου γραφενίου 20 επί 12 κυψελίδων, η οποία προκύπτει από τη μετατροπή

των δεδομένων του φύλλου 24 επί 12 κυψελίδων με τη χρήση της μακροσκοπικής θεωρίας πλάκας, η οποία επαληθεύεται στο υποκεφάλαιο 4.2 και τεκμηριώνεται στο Παράρτημα Α.



#### Διάγραμμα 4.9 - Μέσος Χρόνος Αστοχίας Συστήματος EPON 862-DETDA/Φύλλου Γραφενίου 20 επί 12 Κυψελίδων

Η προσθήκη πολυμερικών αλυσίδων EPON 862-DETDA εκατέρωθεν του φύλλου γραφενίου φαίνεται να μετατοπίζει την καμπύλη των μέσων χρόνων αστοχίας του υλικού προς τα δεξιά, γεγονός το οποίο μπορεί να ερμηνευθεί από τον περιορισμό του λυγισμού του φύλλου γραφενίου όταν αυτό είναι τοποθετημένο εντός της πολυμερικής φάσης. Επομένως, η συνύπαρξη του φύλλου γραφενίου και της πολυμερικής φάσης επιφέρει για δεδομένη τιμή της θλιπτικής αξονικής τάσης σημαντική χρονική καθυστέρηση στο λυγισμό, η οποία μπορεί να είναι μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη από το μέσο χρόνο λυγισμού φύλλου μονοστρωματικού γραφενίου.

Η μελέτη της συμπεριφοράς του νανοσύνθετου υλικού σε μόνο μία τιμή θερμοκρασίας δεν επιτρέπει τη διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της τροποποιημένης εξίσωσης BAZ για την περιγραφή του λυγισμού. Οι προσομοιώσεις στην περιοχή των χαμηλών τάσεων συνοδεύονται από σημαντικό υπολογιστικό κόστος, δεδομένου του πλήθους των ατόμων στο υπό προσομοίωση σύστημα και του υψηλού χρόνου που απαιτείται για το λυγισμό του υλικού.

## 5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο ανακεφαλαιώνονται τα κύρια αποτελέσματα της μελέτης. Για τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων στο σύστημα EPON 862 DETDA/μονοστρωματικού γραφενίου χρησιμοποιείται ένα υβριδικό πεδίο δυνάμεων, με το πεδίο δυνάμεων Fthenakis, Kalosakas et al να ενσωματώνει τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις των ατόμων άνθρακα του γραφενίου, και το πεδίο δυνάμεων DREIDING να ενσωματώνει τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων του πολυμερούς μεταξύ τους, αλλά και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις τους με το φύλλο γραφενίου. Κατόπιν της εφαρμογής της μεθόδου Parrinello-Rahman, υπολογίστηκαν οι ελαστικές σταθερές συστήματος επτά στρωμάτων γραφίτη και του συστήματος του νανοσύνθετου υλικού με τις τιμές των σταθερών του γραφίτη να συμβαδίζουν με τη βιβλιογραφία, και τις τιμές του νανοσύνθετου να προσεγγίζουν τη θεωρητική τιμή που προβλέπει ο κανόνας ανάμιξης που εφαρμόζεται σε υλικά τοποθετημένα παράλληλα. Επίσης, επαληθεύεται η μακροσκοπική θεωρία πλάκας μέσω της εκτίμησης της αντίστροφης τετραγωνικής εξάρτησης της κρίσιμης τάσης λυγισμού από το μήκος, η οποία χρησιμοποιείται αξιόπιστα για τη σύγκριση των κρίσιμων τάσεων λυγισμού μεταξύ φύλλων γραφενίου διαφορετικού μεγέθους. Ακολούθως μελετάται η κινητική του λυγισμού υπό την επίδραση θλιπτικής τάσης. Για το σκοπό αυτό, προσαρμόζεται στα αποτελέσματα των δυναμικών προσομοιώσεων η τροποποιημένη εξίσωση Zhurkov, η οποία διαθέτει έναν πρόσθετο όρο που ενσωματώνει τη θερμοκρασιακή επίδραση στο μέσο χρόνο λυγισμού, σε δεδομένα που προκύπτουν από προσομοιώσεις φύλλων γραφενίου διαστάσεων 24 επί 12 κυψελίδων. Ανακαλύφθηκε ότι στην περιοχή χαμηλών θλιπτικών αξονικών τάσεων, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί το λυγισμό, όμως μετά την υπέρβαση μίας τιμής της θλιπτικής τάσης η συνεισφορά της αύξησης της θερμοκρασίας αναστρέφεται, καθιστώντας το φύλλο περισσότερο δύσκαμπτο. Ως αίτιο προτείνεται η αύξηση του ύψους των κυματίσεων που προϋπάρχουν στο φύλλο, οι οποίες θέτουν ένα πρόσθετο ενεργειακό φράγμα προκειμένου να εκτραπούν προς την ίδια πλευρά και ύστερα να επέλθει ο λυγισμός. Ακόμη, βρίσκεται ότι η εφαρμογή πολύ υψηλών τάσεων απαλείφει την εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Τέλος, η μέτρηση του μέσου χρόνου λυγισμού για ένα σύστημα πολυμερούς/μονοστρωματικού γραφενίου φανερώνει ότι στην περιοχή υψηλών θλιπτικών τάσεων, ο λυγισμός καθυστερεί σημαντικά σε σχέση με την περίπτωση του συστήματος μονοστρωματικού γραφενίου, και συμπεραίνεται ότι η προσθήκη της πολυμερικής φάσης στην πραγματικότητα καθιστά το υλικό αρκετά πιο ανθεκτικό ως προς την αστοχία του υπό θλιπτικές αξονικές τάσεις.

Ωστόσο, η διερεύνηση της συμπεριφοράς του γραφενίου και του νανοσύνθετου του υπό θλίψη υπόκειται σε περιορισμούς, οι οποίοι είναι συνυφασμένοι με το υπολογιστικό κόστος των προσομοιώσεων. Συγκεκριμένα, η διεξαγωγή προσομοιώσεων στην περιοχή χαμηλών τάσεων επιβάλλει πολύ υψηλούς χρόνους, η προσέγγιση των οποίων δε δύναται να επιτευχθεί χωρίς υπολογίσιμο κόστος στην ακρίβεια, και

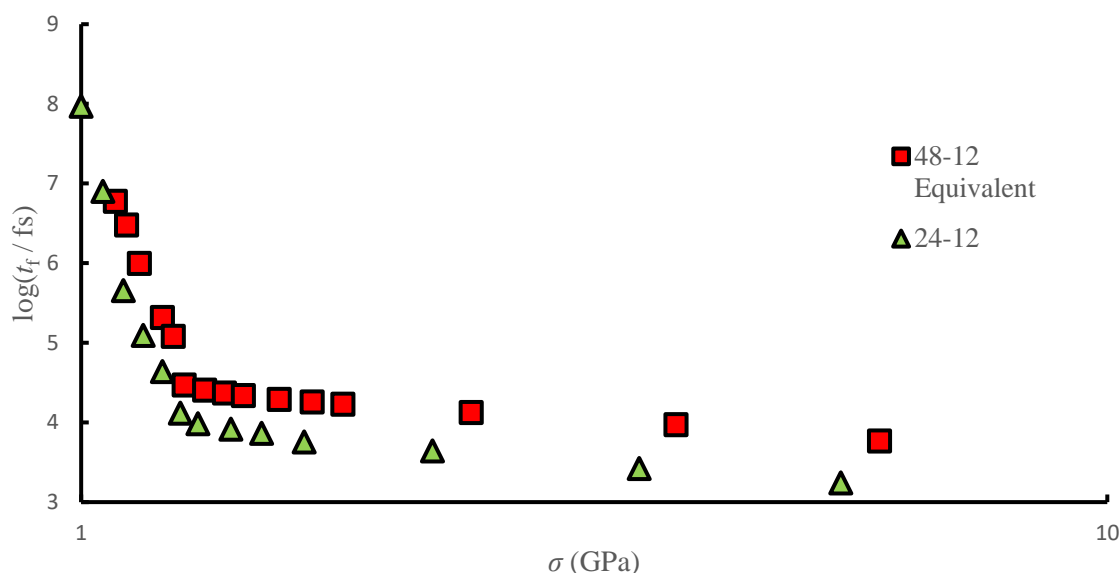
πιθανώς να μην ενδείκνυται η εφαρμογή μεθόδων μοριακής δυναμικής για αυτό το σκοπό, δεδομένων των διαθέσιμων υπολογιστικών μέσων. Ακόμη, το ποσοστό κατά βάρος του γραφενίου στις προσομοιώσεις του νανοσύνθετου υλικού είναι πάνω από 10 φορές υψηλότερο από ό,τι στις πραγματικές εφαρμογές, όμως η μελέτη ενός απόλυτα ρεαλιστικού συστήματος απαιτεί την αύξηση του ύψους του κουτιού προσομοίωσης κατά τον ίδιο παράγοντα. Αυτό συνεπάγεται προσθήκη περισσότερων πολυμερικών αλυσίδων και επομένως ατόμων, η οποία εκτινάσσει δυσανάλογα τον αριθμό των απαιτούμενων υπολογισμών λόγω της μη ευνοϊκής κλιμάκωσης των μη γραμμικών συστημάτων ως προς το μέγεθός τους, καθιστώντας ανέφικτη την προσομοίωσή τους για επαρκή χρονικά διαστήματα προκειμένου να λάβουν χώρα τα υπό μελέτη φαινόμενα.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν υποσχόμενες προοπτικές για εξέλιξή της. Αρχικά, η λήψη των καμπύλων μέσου χρόνου αστοχίας-θλιπτικών αξονικών τάσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες μπορεί να πραγματοποιηθεί με την υπάρχουσα τεχνογνωσία, και θα επιτρέψει τη διερεύνηση της δυνατότητας προσαρμογής της τροποποιημένης εξίσωσης BAZ και στο νανοσύνθετο υλικό. Επιπροσθέτως, μπορεί να διερευνηθεί το φαινόμενο της αναστροφής της επίδρασης της θερμοκρασίας στη δυσκαμψία του φύλλου καθαρού γραφενίου, με την πραγματοποίηση προσομοιώσεων για τη μελέτη της κινητικής του λυγισμού σε φύλλα γραφενίου διαφορετικών μεγεθών, προκειμένου να προσδιοριστεί η εξάρτηση της τάσης αναστροφής από το μέγεθος του φύλλου. Το φαινόμενο της αναστροφής της επίδρασης της θερμοκρασίας πιθανώς να αφορά σε όλα τα διδιάστατα υλικά, και η βαθύτερη κατανόησή του θα προσφέρει βελτιωμένες ικανότητες πρόρρησης και χειρισμού των ιδιοτήτων τους με επέκταση σε πραγματικές εφαρμογές.

Ένας απώτερος στόχος είναι η επανάληψη της μελέτης για φύλλα γραφενίου διαφορετικών δομών. Η εισαγωγή ατελειών, πλευρικών ομάδων και ετεροατόμων στο φύλλο του γραφενίου αναμένεται να επηρεάσει τις εγγενείς κυματίσεις του και ταυτόχρονα τις διεπιφανειακές ιδιότητες του συστήματος EPON 862-DETD/μονοστρωματικού γραφενίου. Η τροποποίηση της συνάφειας της πολυμερικής φάσης με το φύλλο γραφενίου ενδεχομένως να συνεισφέρει στην ομοιομορφία του υλικού και να εντείνει τη θετική επίδραση της παρουσίας του πολυμερούς στην καθυστέρηση του φαινομένου του λυγισμού. Παρόμοια επίδραση αναμένεται να διαθέτει η τοποθέτηση πλευρικών ομάδων τόσο στην περίπτωση του νανοσύνθετου όσο και στο καθαρό γραφένιο, λόγω φαινομένων αποκλειόμενου όγκου κατά το λυγισμό. Τέλος, μέσω της οπτικοποίησης των ληφθέντων δεδομένων κατά το λυγισμό φύλλου γραφενίου εντός πολυμερικής φάσης, παρατηρείται ο σχηματισμός μίας κενής κοιλότητας από τη μία πλευρά του λυγισμένου φύλλου. Καθώς ενδεχομένως αυτή η κοιλότητα επηρεάζει τις ιδιότητες του τελικού υλικού, παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της επίδρασής της σε αυτές, όπως και η εξάρτηση του μεγέθους της σε σχέση με τη συνάφεια των δύο φάσεων.

## Παράρτημα Α – Σύγκριση Κινητικής Λυγισμού Φύλλων Μονοστρωματικού Γραφενίου Διαφορετικού Μήκους

Για την επαλήθευση της παραδοχής της όμοιας συμπεριφοράς λυγισμού συστημάτων σε ισοδύναμες τάσεις με τη χρήση της μακροσκοπικής θεωρίας λυγισμού πλακών η οποία προβλέπει αντίστροφη τετραγωνική εξάρτηση της κρίσιμης τάσης λυγισμού από το μήκος της πλάκας, συγκρίνονται οι μέσοι χρόνοι λυγισμού φύλλου γραφενίου 24 επί 12 κυψελίδων με τους μέσους χρόνους λυγισμού φύλλου γραφενίου 48 επί 12 κυψελίδων στους 300 K. Η σύγκριση απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Διάγραμμα Α.1 - Μέσοι Χρόνοι Λυγισμού Φύλλων Γραφενίου 24 επί 12 Κυψελίδων και 48 επί 12 Κυψελίδων με Μετατροπή Τάσεων**

Παρατηρείται ότι η προσέγγιση της μακροσκοπικής θεωρίας πλάκας λειτουργεί αρκούντως καλά ακόμα και μετά την εισαγωγή της κινητικής, ειδικά στην περιοχή των χαμηλότερων τάσεων η οποία περιγράφεται από τον άνω κλάδο της εξίσωσης 4.2. Στην περιοχή των υψηλών τάσεων οι αποκλίσεις είναι υψηλότερες, και θεωρείται ότι ευθύνεται η διαφορά των μαζών των δύο φύλλων.

## Βιβλιογραφία

- (1) ISO/TS 80004-2:2015. Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-Objects.
- (2) Passador, F. R.; Ruvolo-Filho, A.; Pessan, L. A. Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays. In *Nanostructures*; Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00007-3>.
- (3) Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.; Grigorieva, I.; Firsov, A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Nat. Mater.* **2004**, *6*.
- (4) Zhen, Z.; Zhu, H. Structure and Properties of Graphene. In *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*; Elsevier, 2017; pp 1–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X>.
- (5) Kallivokas, S. v.; Sgouros, A. P.; Theodorou, D. N. *Kinetic Concepts and Local Failure in the Interfacial Shear Strength of Epoxy-Graphene Nanocomposites*.
- (6) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials* **2007**, *6* (3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- (7) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887). <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- (8) Annin, B. D.; Baimova, Y. A.; Mulyukov, R. R. Mechanical Properties, Stability, and Buckling of Graphene Sheets and Carbon Nanotubes (Review). *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **2020**, *61* (5), 834–846. <https://doi.org/10.1134/S0021894420050193>.
- (9) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd October 1, 2017, pp 75–127. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>.
- (10) Trivedi, S.; Lobo, K.; Ramakrishna Matte, H. S. S. Synthesis, Properties, and Applications of Graphene. In *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*; Elsevier, 2019; pp 25–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102577-2.00003-8>.
- (11) Χαριτίδης, Κ. Α. *Νανοδομές-Νανοϋλικά*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ: Αθήνα, 2018.
- (12) Fahlman, B. D. *Materials Chemistry*; Springer Netherlands, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1255-0>.
- (13) <https://miller-stephenson.com/product/epon-862/>.
- (14) Kallivokas, S. v.; Sgouros, A. P.; Theodorou, D. N. Molecular Dynamics Simulations of EPON-862/DETD A Epoxy Networks: Structure, Topology, Elastic Constants, and Local Dynamics. *Soft Matter* **2019**, *15* (4), 721–733. <https://doi.org/10.1039/C8SM02071J>.
- (15) Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (10), 2329–2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>.

- (16) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Graphene/Elastomer Nanocomposites. *Carbon*. Elsevier Ltd October 11, 2015, pp 460–484. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.055>.
- (17) Vaskova, H.; Křesálek, V. Quasi Real-Time Monitoring of Epoxy Resin Crosslinking via Raman Microscopy. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* **2011**, *5*, 1197–1204.
- (18) *Introduction to Nano*; Sengupta, A., Sarkar, C. K., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47314-6>.
- (19) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature* **2007**, *446* (7131), 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
- (20) Shen, H. S.; Xu, Y. M.; Zhang, C. L. Graphene: Why Buckling Occurs? *Applied Physics Letters* **2013**, *102* (13). <https://doi.org/10.1063/1.4799673>.
- (21) Deng, S.; Berry, V. Wrinkled, Rippled and Crumpled Graphene: An Overview of Formation Mechanism, Electronic Properties, and Applications. *Materials Today*. Elsevier B.V. May 1, 2016, pp 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.002>.
- (22) Fasolino, A.; Los, J. H.; Katsnelson, M. I. Intrinsic Ripples in Graphene. *Nature Materials* **2007**, *6* (11), 858–861. <https://doi.org/10.1038/nmat2011>.
- (23) Tsai, J. L.; Tu, J. F. Characterizing Mechanical Properties of Graphite Using Molecular Dynamics Simulation. *Materials and Design* **2010**, *31* (1), 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.032>.
- (24) Rahaman, O.; Mortazavi, B.; Dianat, A.; Cuniberti, G.; Rabczuk, T. A Structural Insight into Mechanical Strength of Graphene-like Carbon and Carbon Nitride Networks. *Nanotechnology* **2017**, *28* (5). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/5/055707>.
- (25) Frank, O.; Tsoukleri, G.; Parthenios, J.; Papagelis, K.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S.; Galiotis, C. Compression Behavior of Single-Layer Graphenes. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3131–3138. <https://doi.org/10.1021/nn100454w>.
- (26) Sgouros, A. P.; Kalosakas, G.; Galiotis, C.; Papagelis, K. Uniaxial Compression of Suspended Single and Multilayer Graphenes. *2D Materials* **2016**, *3* (2). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/025033>.
- (27) Sgouros, A. P.; Kalosakas, G.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Compressive Response and Buckling of Graphene Nanoribbons. *Scientific Reports* **2018**, *8* (1), 9593. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27808-0>.
- (28) Elishakoff, I.; Li Y-W.; Starnes, J. H. Jr. *Non-Classical Problems in the Theory of Elastic Stability*; Cambridge University Press, 2001.
- (29) Bulson, P. S. *The Stability of Flat Plates*. Chatto & Windus: London 1970.
- (30) Gerard, G.; Becker, H. *Handbook of Structural Stability Part I - Buckling of Flat Plates*; 1957.
- (31) Rees, D. W. A. (David W. A.). *Mechanics of Optimal Structural Design: Minimum Weight Structures*; J. Wiley: New York, 2009.



- (32) Houbolt, J. C.; Stowell, E. Z. *Critical Stress of Plate Columns*; *Natl. Advis. Comm. Aeronaut. Tech. Note* **2163** (1950).
- (33) Suhir, E.; Kang, S. M. Boltzmann-Arrhenius-Zhurkov (BAZ) Model in Physics-of-Materials Problems. *Modern Physics Letters B*. May 30, 2013. <https://doi.org/10.1142/S0217984913300093>.
- (34) Zhurkov, S. N. Kinetic Concept of the Strength of Solids. *International Journal of Fracture Mechanics* **1984**, *1* (26), 295–307.
- (35) Lewars, E. G. *Computational Chemistry*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-30916-3>.
- (36) Leach, A. E. *Molecular Modeling - Principles and Applications*, 2nd ed.; Pearson Education: Harlow, England, 2001.
- (37) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Iii, W. A. G. *DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations*; 1990; Vol. 94.
- (38) Fthenakis, Z. G.; Kalosakas, G.; Chatzidakis, G. D.; Galiotis, C.; Papagelis, K.; Lathiotakis, N. N. Atomistic Potential for Graphene and Other Sp<sup>2</sup> Carbon Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (45), 30925–30932. <https://doi.org/10.1039/c7cp06362h>.
- (39) Nolting, W. *Theoretical Physics 2*; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-40129-4>.
- (40) Allen, M. P.; Tildesday, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, 1989.
- (41) Cuendet, M. A.; van Gunsteren, W. F. On the Calculation of Velocity-Dependent Properties in Molecular Dynamics Simulations Using the Leapfrog Integration Algorithm. *Journal of Chemical Physics* **2007**, *127* (18). <https://doi.org/10.1063/1.2779878>.
- (42) Sharma, S.; Kumar, P.; Chandra, R.; Singh, S. P.; Mandal, A.; Dondapati, R. S. Overview of BIOVIA Materials Studio, LAMMPS, and GROMACS. In *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*; Elsevier, 2019; pp 39–100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816954-4.00002-4>.
- (43) Kusaka, I. *Statistical Mechanics for Engineers*; Springer International Publishing: Columbus, Ohio, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-13809-1>.
- (44) Θεοδώρου, Δ. Ν. *Σύνδεση Μικροσκοπικών - Μακροσκοπικών Ιδιοτήτων Μέσω Η/Υ - Διδακτικές Σημειώσεις*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ: Αθήνα, 2010.
- (45) Landau, L. D.; Lifschitz, E. M. *Statistical Physics*; Elsevier: Amsterdam, 1980. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-24487-4>.
- (46) Parrinello, M.; Rahman, A. Strain Fluctuations and Elastic Constants. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76* (5), 2662–2666. <https://doi.org/10.1063/1.443248>.
- (47) Donadon, M. V.; de Almeida, S. F. M. Damage Modeling in Composite Structures. In *Comprehensive Materials Processing*; Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00210-7>.

- (48) Wojciechowski, K. W.; Tretiakov, K. v.; Kowalik, M. Elastic Properties of Dense Solid Phases of Hard Cyclic Pentamers and Heptamers in Two Dimensions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **2003**, *67* (3), 14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.036121>.
- (49) <http://lammps.sandia.gov>.
- (50) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117* (1). <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- (51) Kozioł, Z.; Gawlik, G.; Jagielski, J. Van Der Waals Interlayer Potential of Graphitic Structures: From Lennard-Jones to Kolmogorov-Crespy and Lebedeva Models. *Chinese Physics B* **2019**, *28* (9). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab38a5>.
- (52) Li, C.; Strachan, A. Molecular Simulations of Crosslinking Process of Thermosetting Polymers. *Polymer* **2010**, *51* (25), 6058–6070. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.033>.
- (53) MAPS © Scienomics Paris. 2015.