



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΝΑΝΟ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΩΣ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του
Ζιώγου Ορέστη Γεώργιου

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Τσέτσερης Λεωνίδα
Επ. Καθηγήτριας
Σχολή Ε.Μ.Φ.Ε.
Ε.Μ.Π.

Αθήνα
2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΝΑΝΟ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΩΣ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του
Ζιώγου Ορέστη Γεώργιου

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Τσέτσερης Λεωνίδα
Επ. Καθηγητής
Σχολή Ε.Μ.Φ.Ε.
Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

Τσέτσερης Λεωνίδα
Επ. Καθηγητής
Σχολή Ε.Μ.Φ.Ε.
Ε.Μ.Π.

Θεοδώρου Θεόδωρος
Καθηγητής
Σχολή Χ.Μ.
Ε.Μ.Π.

Ράπτης Ιωάννης
Αν. Καθηγητής
Σχολή Ε.Μ.Φ.Ε.
Ε.Μ.Π.

Αθήνα
2012

.....
Ζιώγος Ορέστης Γεώργιος

© (2012) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εισαγωγή

Η υπολογιστική επιστήμη των υλικών αποτελεί έναν ιδιαίτερα ενεργό κλάδο με πολλαπλές διεπιστημονικές εφαρμογές. Μια από αυτές είναι η μελέτη υπαρχόντων υλικών και η ερμηνεία ιδιοτήτων τους και φαινομένων που συνδέονται με αυτά. Επίσης, μία άλλη πτυχή αφορά στη πρόβλεψη νέων υλικών, με γνώμονα δεδομένες ιδιότητες και εφαρμογές.

Τα εργαλεία της υπολογιστικής επιστήμης των υλικών είναι διάφορα, με την επιλογή του καταλληλότερου να εξαρτάται από παραμέτρους όπως η φύση των υπό μελέτη ιδιοτήτων και η χρονική και η χωρική κλίμακα των φαινομένων. Στην ατομική κλίμακα, μία διαδεδομένη μέθοδος προσομοίωσης πρώτων αρχών βασίζεται στη Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT), η οποία αποτελεί ένα βασικό εργαλείο για τη μελέτη ηλεκτρονικών ιδιοτήτων συστημάτων στη θεμελιώδη κατάσταση. Ένα διαφορετικό εργαλείο για μελέτες σε μεγαλύτερη κλίμακα αποτελεί η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής βάσει εμπειρικών μοντέλων για τις διάφορες αλληλεπιδράσεις. Αν και η μέθοδος αυτή δεν έχει τον αμιγώς κβαντομηχανικό χαρακτήρα των μεθόδων πρώτων αρχών, η προσεκτική της εφαρμογή δίνει αξιόπιστα ποιοτικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα της Μοριακής Δυναμικής, σε συνδυασμό με στοχευμένες μελέτες κβαντομηχανικών υπολογισμών, οδηγούν σε μία αρκετά πλήρη προσέγγιση του ζητήματος της προσομοίωσης των υλικών.

Τα νανοσυστήματα άνθρακα έχουν κύρια δομικά στοιχεία το γραφένιο, τους νανοσωλήνες άνθρακα, τα φουλερένια και άλλες πιο σύνθετες δομές, είτε καθαρά από άνθρακα είτε από ενώσεις του. Τα συστήματα αυτά βρίσκουν πάμπολλες εφαρμογές σε διάφορα τεχνολογικά μέτωπα, καθιστώντας τη θεωρητική μελέτη τους ένα απαραίτητο βήμα για τη διεξαγωγή σωστής και στοχευμένης έρευνας.

Στο πρώτο τμήμα της εργασίας αυτής εξετάζονται συστήματα υδρογονωμένου γραφενίου με υπολογισμούς DFT, ενώ στο δεύτερο τμήμα παρουσιάζεται ένα πρόγραμμα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής, μαζί με εφαρμογές σε νανοσυστήματα άνθρακα και πυριτίου.

Αν και υπάρχει μία πληθώρα προγραμμάτων για προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, η ανάπτυξη από την αρχή ενός τέτοιου προγράμματος οδηγεί στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων, αλλά και στην απόκτηση προγραμματιστικής εμπειρίας, η οποία είναι απαραίτητη για περαιτέρω εξειδικευμένες εφαρμογές, οι οποίες μπορεί να μην υποστηρίζονται από τα διαθέσιμα προγράμματα.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της παρούσας εργασίας, Επ. Καθ. Λ. Τσέτσερη για την πρόταση του θέματος αυτού και για τις πολύτιμες οδηγίες και συμβουλές πάνω στις προσομοιώσεις πρώτων αρχών, καθώς και τον Καθ. Θ. Θεοδώρου για τις διευκρινίσεις πάνω σε εξεζητημένα ζητήματα Μοριακής Δυναμικής.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract	2
1. Density Functional Theory	3
1.1 Κβαντική θεωρία της ύλης: προσέγγιση Hartree-Fock	3
1.2 Η Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT)	5
1.3 Επίλυση των εξισώσεων της DFT	9
1.4 Το πρόγραμμα VASP και η υποδομή HellasGrid	10
2. Χημεία και νανοδομές άνθρακα	11
2.1 Νανοδομές άνθρακα	11
2.2 Γραφένιο	13
2.3 Υδρογονωμένο γραφένιο: graphane	14
3. Προσομοιώσεις DFT συστημάτων υδρογονωμένου γραφενίου	17
3.1 Στατικοί υπολογισμοί συμπίεσης	17
3.2 Κενά υδρογόνου	29
3.3 Υπολογισμοί πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων	35
4. Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	38
4.1 Η προσέγγιση της Μοριακής Δυναμικής	38
4.2 Επίλυση των εξισώσεων της Μοριακής Δυναμικής	39
4.3 Δυναμικά αλληλεπίδρασης	44
5. Πρόγραμμα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής	47
5.1 Παρουσίαση του προγράμματος	47
5.2 Δοκιμαστικές προσομοιώσεις	48
5.3 Χαρακτηριστικές προσομοιώσεις συστημάτων άνθρακα και πυριτίου	51
6. Συμπεράσματα	54
7. Βιβλιογραφικές αναφορές	55

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται και εφαρμόζονται δύο διαφορετικές υπολογιστικές μέθοδοι για τη μελέτη νανοσυστημάτων άνθρακα.

Η πρώτη μέθοδος αντιστοιχεί σε υπολογισμούς από πρώτες αρχές (ab-initio) σύμφωνα με τη Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory). Οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν με το πρόγραμμα VASP, χρησιμοποιώντας την υπολογιστική υποδομή HellasGrid, πάνω σε συστήματα υδρογονωμένου γραφενίου, ή αλλιώς, graphane.

Για το graphane έχουν προβλεφθεί τρεις διαφορετικές φάσεις. Από τη σταθερότερη προς τη λιγότερο ενεργειακά ευνοημένη, οι φάσεις αυτές είναι η chair, η washboard και η boat. Μέσω προσομοιώσεων μονοαξονικής στατικής συμπίεσης, αποδείχθηκε ότι το chair graphane μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια λόγω συμπίεσης και να την εκφράσει ως τοπική αλλαγή φάσης. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίστηκε μία ενεργειακή προτίμηση στο σχηματισμό περιοχών washboard graphane, οι οποίες, σε συνδυασμό με τις chair περιοχές, συνιστούν περιοδικά υπερπλέγματα. Η περαιτέρω μελέτη των υπερπλεγμάτων αυτών ως προς τη συμπίεση παρουσιάζει διάφορες ενδιαφέρουσες μηχανικές ιδιότητες που εκφράζονται με το σχηματισμό νανομετρικών μοτίβων.

Στο δεύτερο σκέλος της εργασίας παρουσιάζεται ένα πρόγραμμα εκτέλεσης ατομιστικών προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής, με έμφαση σε ομοιοπολικά συστήματα, με τη χρήση του μοντέλου Tersoff. Κύρια χαρακτηριστικά του προγράμματος είναι η δυνατότητα εκτέλεσης προσομοιώσεων υπό σταθερή ενέργεια ή θερμοκρασία και η υποστήριξη περιοδικών συστημάτων. Επιπλέον, κατασκευάστηκε αλγόριθμος εξοικονόμησης υπολογιστικού χρόνου σύμφωνα με τη μέθοδο των συνδεδεμένων λιστών, καθιστώντας εφικτή την ατομιστική προσομοίωση συστημάτων με μερικές χιλιάδες άτομα χρησιμοποιώντας έναν οποιοδήποτε σύγχρονο προσωπικό υπολογιστή.

Για την εξέταση της ορθότητας των αποτελεσμάτων, παρουσιάζεται μία σειρά δοκιμαστικών προσομοιώσεων και η αντιπαραβολή τους με έγκυρα δεδομένα αναφοράς. Τέλος, ο αλγόριθμος εφαρμόζεται για τη μελέτη χαρακτηριστικών συστημάτων άνθρακα και πυριτίου.

Λέξεις-κλειδιά:

Density Functional Theory, VASP, graphane, static compression, graphane superlattices, Molecular Dynamics, Tersoff, linked-list cells, silicon, carbon, graphene.

Abstract

In this thesis, two different computational methods for the study of carbon nanosystems are presented and applied.

The first method corresponds to first principles calculations according to the Density Functional Theory. The calculations were performed using the VASP code, implemented on the HellasGrid computing infrastructure, with focus on systems of hydrogenated graphene, which is referred to as graphane.

According to theoretical calculations, graphane exists in three different phases, the chair, washboard and boat conformers, listed from the most stable to the least energetically favored. Through static compression simulations, it has been proved that the chair conformer of graphane chooses to absorb the energy due to compression and convey it to local phase transformations. To be more precise, an energy preference for the formation of washboard graphane strips has emerged. These strips, combined with chair graphane strips, form periodic superlattices. Further compression analyses of the resultant superlattices reveal interesting mechanical properties that are manifested with the formation of nanometric patterns.

In the second part of this thesis, a Molecular Dynamics simulation program is presented, with emphasis on covalent systems, using the Tersoff potential. Key features of this program are the options for constant energy (NVE) or temperature (NVT) simulations and the support of periodical systems. Moreover, a time-saving algorithm is implemented based on the linked-list cells approximation for the spatial decomposition of the system. The implementation of this algorithm makes possible the execution of simulations with a few thousands of atoms using a standard, modern personal computer.

For the validation of the program, a series of benchmarking simulations are carried out and compared with valid literature data. Finally, the algorithm is applied for the study of typical systems containing carbon and silicon in various forms.

Key-words:

Density Functional Theory, VASP, graphane, static compression, graphane superlattices, Molecular Dynamics, Tersoff, linked-list cells, silicon, carbon, graphene.

Κεφάλαιο 1

Density Functional Theory¹

Στις σελίδες που ακολουθούν περιγράφονται δύο από τις κυριότερες κβαντικές θεωρίες της ύλης: η θεωρία Hartree-Fock (H-F) και η Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT). Επιπλέον, παρουσιάζεται επιγραμματικά το πρόγραμμα VASP, το οποίο αποτελεί μία δημοφιλή εφαρμογή προσομοιώσεων DFT, καθώς επίσης και η υποδομή HellasGrid, στα πλαίσια της οποίας εκτελέστηκαν οι υπολογισμοί DFT της παρούσας εργασίας.

1.1 Κβαντική θεωρία της ύλης: προσέγγιση Hartree-Fock

Οι περισσότερες ιδιότητες της ύλης μπορούν να ερμηνευτούν λαμβάνοντας υπόψη την κβαντική συμπεριφορά των δομικών τους συστατικών: των ηλεκτρονίων και των ατομικών πυρήνων. Ο νόμος της χρονικής εξέλιξης των κβαντικών συστημάτων είναι η εξίσωση Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle \quad (1.1)$$

όπου Ψ η κυματοσυνάρτηση και H η χαμιλτονιανή του συστήματος.

Στην περίπτωση που η χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται ρητά από το χρόνο, η εξίσωση (1.1) ανάγεται στη λεγόμενη χρονανεξάρτητη εξίσωση Schrodinger

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.2)$$

η οποία αποτελεί την εξίσωση ιδιοτιμών της ενέργειας για το δεδομένο σύστημα.

Η χαμιλτονιανή ενός συστήματος ηλεκτρονίων – πυρήνων γράφεται ως

$$H = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (1.3)$$

όπου τα κεφαλαία σύμβολα αναφέρονται σε μεγέθη των πυρήνων ενώ τα πεζά σύμβολα σε μεγέθη των ηλεκτρονίων.

Επειδή οι μάζες των ατομικών πυρήνων είναι περίπου 10^4 φορές μεγαλύτερες από τη μάζα του ηλεκτρονίου, οι ταχύτητές τους θα είναι συγκριτικά πολύ μικρότερες, με αποτέλεσμα την ύπαρξη δύο διαφορετικών χρονικών κλιμάκων στο σύστημα. Για τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια οι πυρήνες φαίνονται ακίνητοι, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι το σύστημα των ηλεκτρονίων εξελίσσεται αλληλεπιδρώντας με ένα στατικό πεδίο από την πλευρά των πυρήνων. Η θεώρηση αυτή καλείται αδιαβατική προσέγγιση ή προσέγγιση Born-Oppenheimer και επιτρέπει το χωρισμό των μεταβλητών στην κυματοσυνάρτηση του συστήματος, καταλήγοντας στη μορφή

¹ Γενικές βιβλιογραφικές αναφορές: Gasiorowicz, 2003; Kaxiras, 2003; Martin, 2004; Parr, 1989.

$$|\Psi\rangle = |\varphi(\vec{r}, \vec{R})\rangle \cdot |\chi(\vec{R})\rangle \quad (1.4)$$

Η παραπάνω προσέγγιση οδηγεί στην αποσύζευξη της πυρηνικής κίνησης στην εξίσωση (1.2), λαμβάνοντας την παρακάτω εξίσωση ιδιοτιμών για τα ηλεκτρόνια

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) |\varphi_n\rangle \equiv H_e |\varphi_n\rangle = \varepsilon_n |\varphi_n\rangle \quad (1.5)$$

Σε δεύτερη προσέγγιση, μπορεί να θεωρηθεί πως στην κίνηση των πυρήνων τα κβαντικά φαινόμενα είναι αμελητέα, με αποτέλεσμα την περιγραφή της κίνησής τους από τους νόμους του Νεύτωνα αντί της εξίσωσης Schrodinger.

Μία δόκιμη προσέγγιση της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονικού συστήματος δίνεται από τη λεγόμενη οριζουσα Slater, η οποία για ένα σύστημα N ηλεκτρονίων γράφεται ως

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

όπου ψ_i ορθομοναδιαίες μονοσωματιδιακές καταστάσεις.

Η ενέργεια σύμφωνα με μία τέτοια περιγραφή δίνεται από τον τύπο

$$\varepsilon = \langle \varphi | H_e | \varphi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \sum_i \langle \psi_i | u_{ext} | \psi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left[\langle \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \rangle - \langle \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \rangle \right] \quad (1.7)$$

όπου $u_{ext}(\vec{r}) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|}$ το πεδίο που παράγεται από τους ατομικούς πυρήνες.

Ο πρώτος όρος του διπλού αθροίσματος εκφράζει την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων ενώ ο δεύτερος όρος την αλληλεπίδραση ανταλλαγής, η οποία προκύπτει από την αντισυμμετρικότητα των οριζουσών Slater, σε εναρμόνιση με την Απαγορευτική Αρχή του Pauli.

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange k_{lm} για την ελαχιστοποίηση της έκφρασης (1.7) υπό τους περιορισμούς της ορθοκανονικότητας των μονοσωματιδιακών καταστάσεων, καταλήγει κανείς στις εξισώσεις Hartree-Fock (H-F)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_{ext} \right) |\psi_i(\vec{r})\rangle + e^2 \sum_{j \neq i} \left(\int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' |\psi_i(\vec{r})\rangle - \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r})\rangle \right) = k_{ii} |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (1.7)$$

Η μέθοδος H-F αποτελεί μία προσέγγιση μέσου πεδίου, καθώς κάθε ηλεκτρόνιο κινείται ανεξάρτητα, «νοιώθοντας» τα υπόλοιπα κατά μέσο όρο, όπως καθορίζεται από τους όρους Coulomb και ανταλλαγής.

Στα πλαίσια της προσέγγισης H-F, τόσο η ενέργεια όσο και η κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση του ενεργειακού συναρτησιακού $E[\Psi]$. Για ένα σύστημα N ηλεκτρονίων, το εξωτερικό δυναμικό $u_{ext}(\vec{r})$ καθορίζει πλήρως της χαμιλτονιανή, οπότε το πλήθος των ηλεκτρονίων και το εξωτερικό δυναμικό καθορίζουν όλες τις ιδιότητες της βασικής κατάστασης.

1.2 Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT)

Η ιδέα του μέσου πεδίου όπως αναπτύχθηκε στη μέθοδο H-F μπορεί να οδηγήσει σε μία διαφορετική προσέγγιση του συστήματος ηλεκτρονίων-πυρήνων. Λόγω της μη-διακρισιμότητας των ηλεκτρονίων και του γεγονότος ότι ενδιαφερόμαστε για τη συνολική συμπεριφορά του ηλεκτρονικού συστήματος, μπορούμε να εξετάσουμε το πρόβλημα μέσω της ηλεκτρονικής πυκνότητας αντί της συνολικής κυματοσυνάρτησης (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965). Αυτή η προσέγγιση καλείται Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT).

Κεντρικό ρόλο στη DFT κατέχει το λεγόμενο πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964), το οποίο καθιστά την ηλεκτρονική πυκνότητα βασική ποσότητα στη μελέτη των κβαντικών συστημάτων. Σύμφωνα με το θεώρημα αυτό, το εξωτερικό (ως προς το σύστημα των ηλεκτρονίων) πεδίο καθορίζεται πλήρως από την ηλεκτρονική πυκνότητα $\rho(\vec{r})$. Επειδή η πυκνότητα καθορίζει ταυτόχρονα και τον αριθμό των ηλεκτρονίων, προκύπτει τελικά ότι η κυματοσυνάρτηση και όλες οι ηλεκτρονικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος καθορίζονται από την ηλεκτρονική πυκνότητα $\rho(\vec{r})$. Τότε η αναμενόμενη τιμή της ενέργειας εκφράζεται ως

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) u_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) u_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (1.8)$$

όπου $F[\rho(\vec{r})] \equiv T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ένα συναρτησιακό της πυκνότητας, ανεξάρτητο από το εξωτερικό πεδίο, δηλαδή κοινό (universal) για όλες τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου.

Το δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964) ορίζει ότι για μία δοκιμαστική πυκνότητα $\tilde{\rho}(\vec{r})$ με τις ιδιότητες $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ και $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ ισχύει

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (1.9)$$

Η παραπάνω σχέση αποτελεί την αρχή ελαχιστοποίησης της ενέργειας. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των μεταβολών υπό τον περιορισμό $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ καταλήγει κανείς στη συνθήκη ελαχιστοποίησης

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (1.10)$$

η οποία οδηγεί στην εξίσωση Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = u_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.11)$$

Η ακριβής μορφή του συναρτησιακού $F[\rho]$ δεν είναι γνωστή, με αποτέλεσμα το πρόβλημα της ενέργειας της βασικής κατάστασης να μην είναι άμεσα επιλύσιμο. Παρόλα αυτά υπάρχουν κατάλληλες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται στους DFT υπολογισμούς.

Μία καινοτόμα προσέγγιση για το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας $T[\rho]$ αποτελεί η μέθοδος Kohn-Sham (Kohn and Sham, 1965), η οποία μετέτρεψε τη DFT σε ένα από τα πιο χρήσιμα εργαλεία ab-initio υπολογισμών.

Η προσεγγιστική σχέση για την κινητική ενέργεια είναι η

$$T = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (1.12)$$

όπου ψ_i και n_i τα τροχιακά (spin-orbitals) των ηλεκτρονίων και οι αριθμοί εποίκισής τους (occupation numbers), οι οποίοι, σύμφωνα με την Απαγορευτική Αρχή του Pauli ικανοποιούν τη συνθήκη

$$0 \leq n_i \leq 1 \quad (1.13)$$

Ως προς αυτή τη βάση των τροχιακών, η πυκνότητα εκφράζεται ως

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (1.14)$$

Η συνθήκη (1.13) παρέχει άπειρους συνδυασμούς τροχιακών που ικανοποιούν τις σχέσεις (1.12) και (1.14). Στη μέθοδο Kohn-Sham το πραγματικό ηλεκτρονικό σύστημα αντικαθίσταται από ένα σύστημα N μη-αλληλεπιδρώντων φερμιονίων ίδιας πυκνότητας, που περιγράφεται από N καταστάσεις με $n_i = 1$, καταλήγοντας έτσι στις σχέσεις

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad \text{και} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (1.15)$$

Το νέο σύστημα των μη-αλληλεπιδρώντων φερμιονίων περιγράφεται από τη χαμιλτονιανή

$$H_s = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N u_s(\vec{r}) \quad (1.16)$$

και η βασική του κατάσταση μπορεί να περιγραφθεί από μία ολική κυματοσυνάρτηση Ψ_s υπό τη μορφή ορίζουσας Slater ως προς τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις ψ_i που ικανοποιούν την εξίσωση ιδιοτιμών

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_s(\vec{r}) \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.17)$$

Τότε η κινητική ενέργεια ανάγεται στη μορφή

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (1.18)$$

Ακολουθώντας το φορμαλισμό Kohn-Sham, το συναρτησιακό $F[\rho]$ της σχέσης (1.8) γράφεται

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.19)$$

όπου

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.20)$$

η λεγόμενη ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού (exchange-correlation energy) και $J[\rho]$ η ενέργεια αλληλεπίδρασης Coulomb.

Τότε η εξίσωση Euler-Lagrange γράφεται

$$\mu = u_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.21)$$

όπου το ενεργό δυναμικό Kohn-Sham ορίζεται ως

$$u_{eff}(\vec{r}) = u_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = u_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + u_{xc}(\vec{r}) \quad (1.22)$$

με u_{xc} το λεγόμενο δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού

$$u_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.23)$$

Η εξίσωση (1.21) υπό τον περιορισμό της πυκνότητας $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ αντιστοιχεί στη DFT προσέγγιση ενός συστήματος μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που κινούνται

υπό την επίδραση του εξωτερικού δυναμικού $u_s(\vec{r}) = u_{eff}(\vec{r})$. Οπότε, για δεδομένο $u_{eff}(\vec{r})$, η πυκνότητα που ικανοποιεί τη σχέση (1.21) προκύπτει από τη λύση N μονοσωματιδιακών εξισώσεων

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_{eff}(\vec{r}) \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.24)$$

και με αντικατάσταση στη σχέση

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (1.25)$$

Οι σχέσεις (1.22), (1.24) και (1.25), λόγω της εξάρτησής τους από την πυκνότητα, λύνονται με αυτοσυνεπή τρόπο: αρχικά εικάζεται μία πυκνότητα $\rho(\vec{r})$, η οποία οδηγεί σε ένα ενεργό δυναμικό Kohn-Sham $u_{eff}(\vec{r})$, το οποίο χρησιμοποιείται για την αυτοσυνεπή διόρθωση της πυκνότητας μέσω των εξισώσεων (1.24) και (1.25).

Οι σχέσεις (1.22), (1.23), (1.24) και (1.25) αποτελούν τις λεγόμενες εξισώσεις Kohn-Sham και η ολική ενέργεια του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από τη σχέση (1.8) μέσω της (1.19).

Για να μπορέσουν όμως να λυθούν οι εξισώσεις Kohn-Sham, πρέπει να δοθεί μία μορφή για το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{xc}[\rho]$. Η πιο απλή προσέγγιση είναι η Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας (Local Density Approximation – LDA) (Kohn and Sham, 1965), κατά την οποία το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (1.26)$$

όπου $\varepsilon_{xc}(\rho)$ η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά σωματίδιο ενός ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου πυκνότητας ρ . Τότε το αντίστοιχο δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού γράφεται

$$u_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (1.27)$$

και καταλήγουμε στις παρακάτω εξισώσεις για τα τροχιακά Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + u_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.28)$$

Η αυτοσυνεπής λύση των εξισώσεων (1.28) αντιστοιχεί στην Kohn-Sham Local Density Approximation (KS-LDA), η οποία είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως LDA μέθοδος.

Η συνάρτηση $\varepsilon_{xc}(\rho)$ μπορεί να χωριστεί στις συνεισφορές ανταλλαγής και συσχετισμού σύμφωνα με τη σχέση

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.29)$$

Η συνεισφορά ανταλλαγής δίνεται από την ενέργεια ανταλλαγής Dirac

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (1.30)$$

ενώ ακριβείς τιμές για τη συνεισφορά συσχετισμού έχουν προκύψει από Quantum Monte Carlo υπολογισμούς (Ceperley and Alder, 1980; Vosko et al, 1980).

Εκτός από την LDA, μια επίσης διαδεδομένη προσέγγιση για την ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού είναι η Generalized Gradient Approximation (GGA), κατά την οποία λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς της ενέργειας XC και η κλίση της πυκνότητας (Perdew et al, 1992; Perdew et al, 1996).

1.3 Επίλυση των εξισώσεων της DFT

Για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham απαιτείται ο προσδιορισμός μίας βάσης ψ_i . Στην περίπτωση των περιοδικών συστημάτων, το ηλεκτροστατικό πεδίο των πυρήνων έχει την ίδια περιοδικότητα με τη δομή, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια που κινούνται υπό την επίδραση του πεδίου αυτού να περιγράφονται από κύματα Bloch

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = v_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.31)$$

όπου \vec{k} κυματάνυσμα του αντίστροφου χώρου, n ο κύριος κβαντικός αριθμός της υπό εξέταση κατάστασης και $v_{n\vec{k}}(\vec{r})$ μία συνάρτηση με την περιοδικότητα του πλέγματος.

Μία γενική ιδιότητα της συνάρτησης $v_{n\vec{k}}(\vec{r})$ είναι ότι μπορεί να αναπτυχθεί κατά Fourier σε επίπεδα κύματα, με τη βοήθεια των οποίων μπορούμε να εκφράσουμε τις κυματοσυναρτήσεις Bloch ως αναπτύγματα επιπέδων κυμάτων.

Ένα βασικό πρόβλημα στη χρήση επιπέδων κυμάτων για τη λύση των εξισώσεων Kohn-Sham είναι ότι απαιτείται ένα μεγάλο πλήθος από αυτά ώστε να περιγραφθεί το ηλεκτρονικό σύστημα υπό την επίδραση του Coulomb-like δυναμικού των πυρήνων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται τα ψευδοδυναμικά (pseudopotentials - PP), τα οποία αντικαθιστούν το ισχυρό ιοντικό δυναμικό του πυρήνα και των ηλεκτρονίων της ιοντικής καρδιάς με ένα ομαλό ενεργό δυναμικό (effective potential).

Στους υπολογισμούς DFT υπάρχουν διάφορες επιλογές ψευδοδυναμικών, ανάλογα με τη φύση των συστημάτων που εξετάζονται. Μια κατηγορία είναι τα λεγόμενα Norm-Conserving PP (NC-PP), τα οποία κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να αναπαράγουν τις ιδιότητες που επιστρέφουν πλήρεις κβαντομηχανικοί υπολογισμοί με όλα τα ηλεκτρόνια (Hamann et al, 1979), ενώ ένα πιο πολύπλοκο είδος ψευδοδυναμικών είναι τα Ultra-Soft PP (US-PP) (Vanderbilt, 1990).

Τέλος, μία γενική μέθοδος που δε βασίζεται στα ψευδοδυναμικά είναι η προσέγγιση Projector-Augmented Waves (PAW), η οποία αποτελεί μία τροποποίηση της

μεθόδου των ψευδοδυναμικών που προσπαθεί να δώσει μία πιο σωστή περιγραφή των κυματοσυναρτήσεων κοντά στους πυρήνες (Kresse and Joubert, 1999).

1.4 Το πρόγραμμα VASP και η υποδομή HellasGrid

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, οι υπολογισμοί DFT εκτελέστηκαν με το πρόγραμμα VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) του πανεπιστημίου της Βιέννης (Kresse and Furthmuller, 1996).

Κάποιοι από τους βασικούς υπολογισμούς που μπορούν να πραγματοποιηθούν με το πρόγραμμα VASP είναι οι ακόλουθοι:

- Στατική ελαχιστοποίηση της ενέργειας δεδομένης ατομικής διαμόρφωσης σε θερμοκρασία $T=0$ βάσει Conjugate-Gradient αλγορίθμου, με δυνατότητα μεταβολής των σταθερών της κυψελίδας προσομοίωσης.
- Κβαντική μοριακή δυναμική πεπερασμένης θερμοκρασίας.
- Υπολογισμοί ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων.

Για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων, το πρόγραμμα VASP χρησιμοποιεί επίπεδα κύματα Bloch για τους υπολογισμούς στον αντίστροφο χώρο, το πλήθος των οποίων ορίζεται από τη λεγόμενη ενέργεια αποκοπής E_{cut} . Η τιμή αυτή ορίζει ένα μέγιστο μέτρο κυματανύσματος G_{cut} μέσω της κινητικής ενέργειας

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (1.32)$$

Τα επιλεγόμενα επίπεδα κύματα ικανοποιούν τη σχέση $|\bar{G} + \bar{k}| < G_{cut}$, όπου \bar{G} διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος.

Το πρόγραμμα προσφέρει επίσης τη χρήση Ultra-Soft ψευδοδυναμικών ή της μέθοδου PAW. Όσον αφορά στο συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού, υποστηρίζονται και οι δύο προσεγγίσεις: LDA και GGA. Οι εξισώσεις Kohn-Sham λύνονται με εφαρμογή επαναληπτικών αλγορίθμων διαγωνιοποίησης (RMM-DISS και blocked Davidson) και στην περίπτωση περιοδικών συστημάτων, η επιλογή σημείων του αντίστροφου χώρου μπορεί να γίνει με τη μέθοδο Monkhorst-Pack, οδηγώντας έτσι σε μία πιο αποδοτική δειγματοληψία (Monkhorst and Pack, 1976).

Για την εκτέλεση των υπολογισμών, το πρόγραμμα VASP χρησιμοποιεί τέσσερα βασικά αρχεία. Στο αρχείο INCAR εισάγονται οι παράμετροι της προσομοίωσης, στο αρχείο KPOINTS τα δεδομένα για την κατασκευή του πλέγματος του αντιστρόφου χώρου, στο αρχείο POTCAR τοποθετούνται τα δεδομένα της κυψελίδας της προσομοίωσης και των ατομικών θέσεων και το αρχείο POTCAR περιέχει πληροφορίες για το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχετισμού και το ψευδοδυναμικό που μπορεί να χρησιμοποιείται.

Η έκδοση του VASP που χρησιμοποιήθηκε είναι η 4.6, σε περιβάλλον παράλληλης επεξεργασίας βάσει του πρωτοκόλλου MPICH2. Η εκτέλεση των υπολογισμών έγινε με τη χρήση της Εθνικής Πλεγματικής Υποδομής HellasGrid, η οποία αποτελεί τη μεγαλύτερη πλεγματική υποδομή στην περιοχή της νοτιοανατολικής Ευρώπης. Η υποδομή HellasGrid αποτελείται από έξι κόμβους που προσφέρουν υπολογιστικούς και αποθηκευτικούς πόρους, οι οποίοι βρίσκονται στην Αθήνα (HG-01-GRNET, HG-02-IASA, HG-06-EKT), στη Θεσσαλονίκη (HG-03-AUTH), στην Πάτρα (HG-04-CTI-CEID) και στο Ηράκλειο (HG-05-FORTH).

Κεφάλαιο 2

Χημεία και νανοδομές άνθρακα

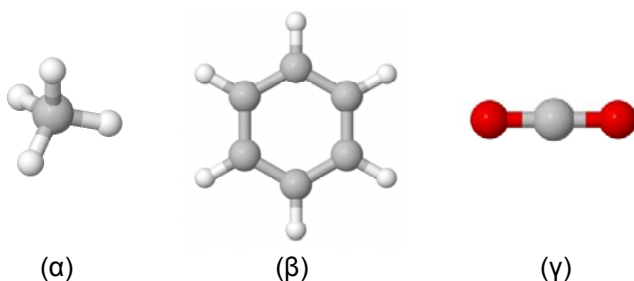
Το παρόν κεφάλαιο αναφέρεται στη χημεία και σε διάφορες νανοδομές του άνθρακα. Παραθέτονται οι ιδιότητες του γραφενίου, ενώ δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο υδρογονωμένο γραφένιο (graphane). Όσον αφορά στο graphane, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της αρχικής θεωρητικής έρευνας, καθώς επίσης και τα πρώτα πειραματικά βήματα σύνθεσης και χαρακτηρισμού του.

2.1 Νανοδομές άνθρακα

Ο άνθρακας (C) είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα, τοποθετημένο στην κορυφή της IV ομάδας, με ηλεκτρονική διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$. Αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στη φύση, με 0.20% κατά βάρος περιεκτικότητα στο γήινο περιβάλλον μόνο. Στην ικανότητά του να ενώνεται με τον εαυτό του και με αρκετά άλλα στοιχεία και με διαφορετικούς τρόπους βασίζεται η οργανική χημεία και – κατ' επέκταση – η βιοχημεία και το θαύμα της ζωής στη γη. Επιπλέον, ο άνθρακας στη στερεά του φάση συνιστά ένα υλικό με ισχυρό τεχνολογικό ενδιαφέρον, τόσο σε τωρινές όσο και σε μελλοντικές εφαρμογές (Delhaes et al, 2006).

Στη βασική του κατάσταση, ο άνθρακας διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, με δύο από αυτά να εποίκουν το ατομικό τροχιακό 2s και άλλα δύο το τροχιακό 2p. Η σχετικά μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ των 2s και 2p τροχιακών καθιστά δυνατό το σχηματισμό νέων, πιο πολύπλοκων τροχιακών μέσω γραμμικών συνδυασμών του 2s και των 2p τροχιακών. Το φαινόμενο αυτό καλείται υβριδισμός και μπορεί να δώσει τρεις κύριες χαρακτηριστικές διαμορφώσεις:

- τροχιακά sp^3 με τέσσερα ηλεκτρόνια σε τετραεδρική διάταξη
- τροχιακά sp^2 με τρία ηλεκτρόνια σε τριγωνική διάταξη και ένα μη-υβριδισμένο, απεντοπισμένο ηλεκτρόνιο
- τροχιακά sp^1 με δύο ηλεκτρόνια σε αξονική, αντιδιαμετρική διάταξη και δύο μη-υβριδισμένα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια.



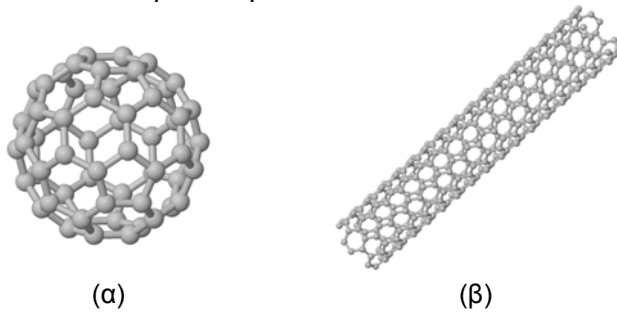
Εικόνες 2.1

Τρεις ενώσεις άνθρακα με διαφορετικούς υβριδισμούς: (α) το μόριο του μεθανίου με sp^3 υβριδισμό, (β) το μόριο του βενζολίου με sp^2 υβριδισμό και (γ) το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα με sp^1 υβριδισμό.

Τα ηλεκτρόνια των υβριδισμένων τροχιακών σχηματίζουν με μετωπικές συνενώσεις τους λεγόμενους σίγμα δεσμούς ενώ τα απεντοπισμένα, μη-υβριδισμένα ηλεκτρόνια σχηματίζουν με πλευρικές συνενώσεις τους λεγόμενους πι δεσμούς (Pierson, 1995).

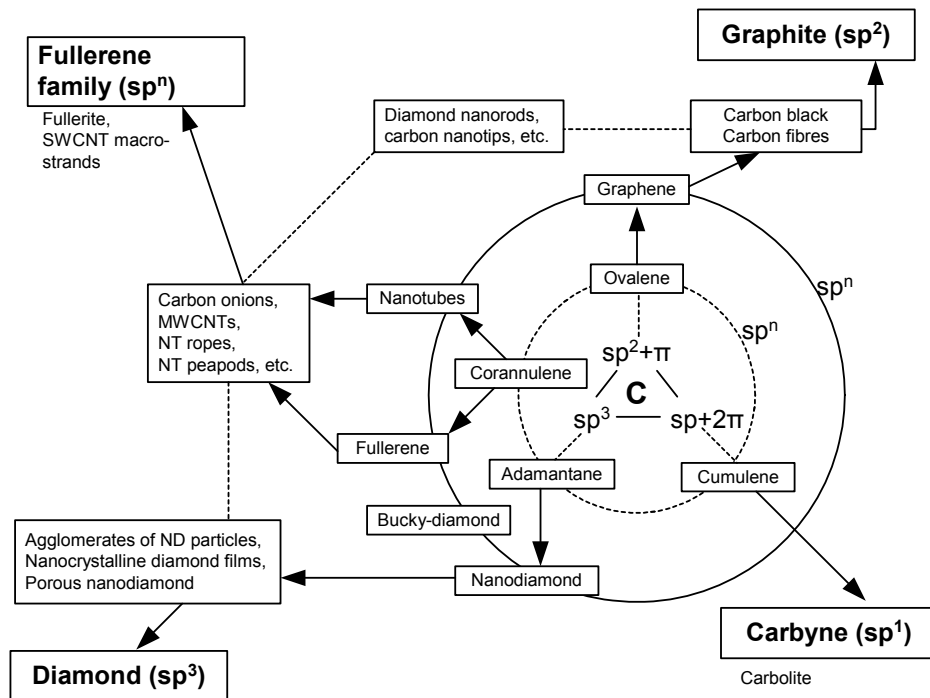
Η χημική ποικιλομορφία που πηγάζει από τους παραπάνω υβριδισμούς εκφράζεται στην ύπαρξη διάφορων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα, που μπορούν να κατανεμηθούν σε κατηγορίες ανάλογα με το είδος του δεσμού άνθρακα. Στους υβριδισμούς ακεραίου βαθμού sp^3 , sp^2 και sp^1 αντιστοιχούν οι δομές του αδάμαντα, του γραφίτη και του carbyne.

Οι υπόλοιπες μορφές κατατάσσονται στις λεγόμενες μεταβατικές δομές, οι οποίες χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από μικτές δομές άνθρακα που χαρακτηρίζονται από τάξη μικρής εμβέλειας και σχηματίζονται από άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε διαφορετικές καταστάσεις υβριδισμού. Παραδείγματα της κατηγορίας αυτής αποτελούν τα ανθρακικά συστήματα που προσιδιάζουν τη μορφή αδάμαντα (diamond-like carbon), ο υαλώδης άνθρακας (vitreous carbon), η αιθάλη (soot), ο μαύρος άνθρακας (carbon blacks) και διάφορες άλλες υποθετικές δομές, όπως το γραφίνιο (graphyne). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει ενδιάμεσες ανθρακικές δομές με μη-ακέραιο βαθμό υβριδισμού sp^n και χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες. Στην υποκατηγορία με $1 < n < 2$ περιλαμβάνονται διάφορες μονοκυκλικές δομές ενώ στην υποκατηγορία με $2 < n < 3$ περιλαμβάνονται ενδιάμεσες δομές κλειστής συμμετρίας όπως τα φουλερένια (fullerenes), οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes - CNTs) και υποθετικοί τόροι άνθρακα.



Εικόνες 2.2
(α) φουλερένιο 60 ατόμων άνθρακα (C₆₀) και (β) νανοσωλήνας άνθρακα zigzag γεωμετρίας (5,5).

Το γραφένιο πεπερασμένων διαστάσεων, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φουλερένια καθώς και τα μικρότερα κρυσταλλικά συσσωματώματα που καλούνται νανοδιαμάντια (nanodiamonds) μπορούν να θεωρηθούν ως οι βασικές δομικές μονάδες νανομετρικών συστημάτων άνθρακα στην κλίμακα των δεκάδων νανομέτρων (~10nm).

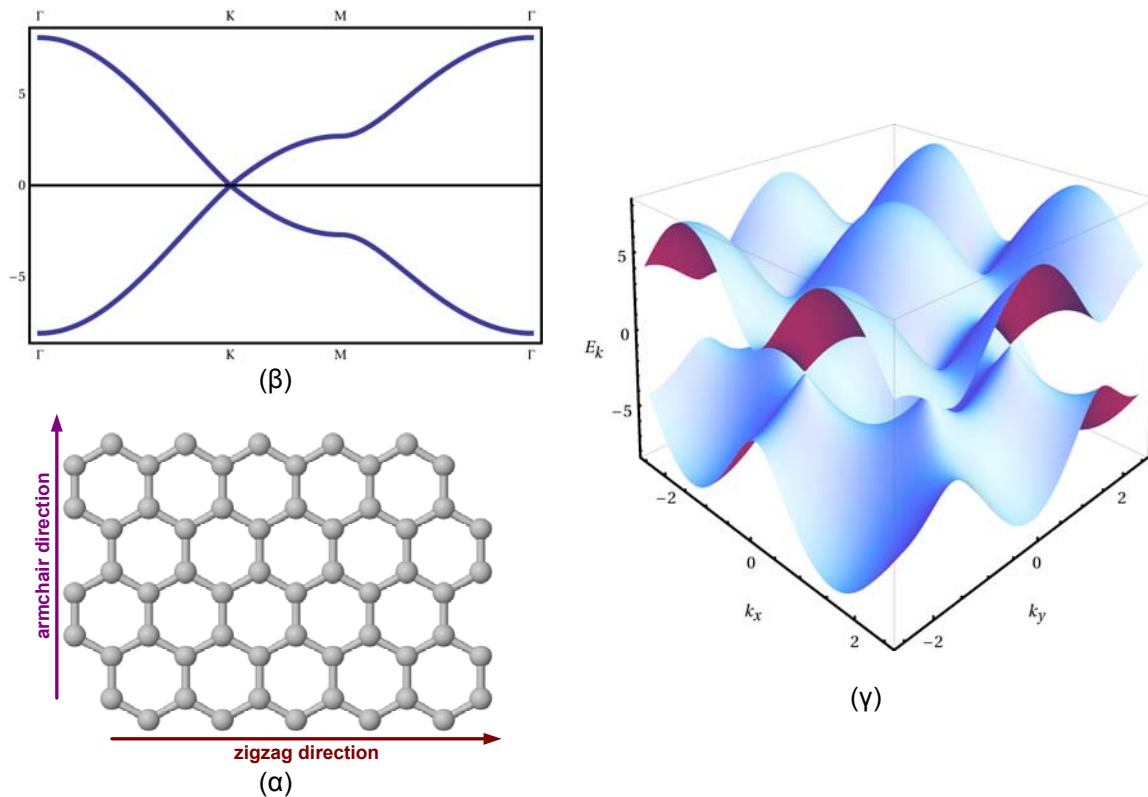


Διάγραμμα 2.3: Κατηγοριοποίηση των νανοδομών άνθρακα (Hu et al, 2006).

Χρησιμοποιώντας τις μονάδες αυτές οδηγούμαστε σε δομές άνθρακα μεγαλύτερης κλίμακας, όπως οι νανοσωλήνες και τα φουλερένια πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled CNTs, carbon onions), τα υμένα υπερνανοκρυσταλλικού αδάμαντα (ultrananocrystalline diamond films) κ.α.. Σε ακόμα μεγαλύτερη κλίμακα καταλήγει κανείς σε δομές όπως αυτές του αδάμαντα, του γραφίτη, των φουλερίτων (fullerites) κ.α. (Hu et al, 2006).

2.2 Γραφένιο

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον τον τελευταίο καιρό έχει συγκεντρωθεί πάνω στο γραφένιο (Novoselov et al, 2004), με αποκορύφωμα την απονομή του βραβείου Nobel φυσικής του 2010 στους A. Geim και K. Novoselov για την ανάπτυξη γραφενίου και τα καινοτόμα πειράματα που διεξήγαγαν πάνω σε αυτό. Παρόλα αυτά, η αρχή της έρευνας του γραφενίου τοποθετείται στο 1946, με τη θεωρητική μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των γραφιτικών φύλλων (Wallace, 1946).



Διαγράμματα 2.4: (α) Τμήμα γραφενίου με τις δύο χαρακτηριστικές διευθύνσεις συμμετρίας και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας των π ηλεκτρονίων (β) κατά τις διευθύνσεις υψηλότερης συμμετρίας και (γ) εντός της δεύτερης ζώνης Brillouin, σύμφωνα με υπολογισμούς Tight Binding πρώτης γειτονίας (Reich et al, 2002).

Το γραφένιο αποτελεί ένα ιδιαίτερο σύστημα για πολλούς λόγους. Βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Αποτελεί ένα πραγματικά διδιάστατο σύστημα, διατηρώντας τις ιδιότητες της μαλακής ύλης (soft matter). Η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων στο γραφένιο επηρεάζεται ελάχιστα από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, καθιστώντας τις ιδιότητές του διαφορετικές σε σχέση με αυτές που συναντώνται στους τυπικούς ημιαγωγούς και

μέταλλα. Αποτελεί επίσης ένα ανθεκτικό αλλά και εύκαμπτο υλικό, με ιδιαίτερες δονητικές ιδιότητες που δε συναντώνται σε τυπικά τριδιάστατα στερεά.

Επίσης, ένας από τους βασικούς λόγους που το γραφένιο έχει τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών (κυρίως όσον αφορά στους θεωρητικούς φυσικούς) είναι η παρουσία γραμμικής διασποράς, δηλαδή Dirac-like, για τις καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi.

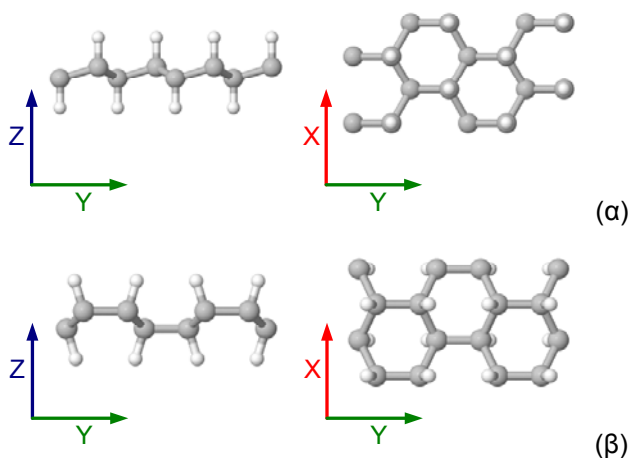
Οι ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να τροποποιηθούν εύκολα με την εφαρμογή ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων, την προσθήκη επιπλέον στρωμάτων, τον έλεγχο της γεωμετρίας και τη νόθευση με άλλα χημικά στοιχεία. Επιπλέον, το γραφένιο μπορεί να σαρωθεί άμεσα και σχετικά εύκολα χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές σάρωσης, καθώς δε βρίσκεται εντός τριδιάστατων δομών. Όλα τα παραπάνω καθιστούν το γραφένιο ένα από τα πιο ευέλικτα συστήματα στην έρευνα της συμπυκνωμένης ύλης.

Πέραν των ιδιαίτερων βασικών ιδιοτήτων του, το γραφένιο μπορεί να αποτελέσει υλικό για μία πληθώρα εφαρμογών, από αισθητήρες μέχρι τρανζίστορ. Ταυτόχρονα μπορεί να τροποποιηθεί, με χημικό ή/και με μορφολογικό τρόπο ώστε να μεταβληθούν οι ιδιότητες του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων για νέες εφαρμογές (Castro Neto et al, 2009).

2.3 Υδρογονωμένο γραφένιο: graphane

Πρόσφατα προβλέφθηκε από υπολογισμούς DFT από τους Sofo et al (Sofo et al, 2007) η ύπαρξη ενός πλήρως υδρογονωμένου φύλλου γραφενίου, το λεγόμενο graphane, με χημικό τύπο $(CH)_n$, βασισμένο σε τετραεδρικής συμμετρίας sp^3 δεσμούς.

Αρχικά θεωρήθηκαν δύο φάσεις του, η chair (C-graphane) και η boat (B-graphane), με την πρώτη να αντιστοιχεί στη κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Η ενέργεια συνοχής της πρώτης φάσης είναι 6.56 eV/atom ενώ της δεύτερης είναι 6.50 eV/atom. Οι μορφολογικές διαφορές των δύο φάσεων εντοπίζονται στις διαφορετικές διευθετήσεις των υδρογόνων (Sofo et al, 2007).



Εικόνα 2.5
(α) Το chair graphane και (β) το boat graphane, ιδωμένα από δύο διαφορετικές διευθύνσεις.

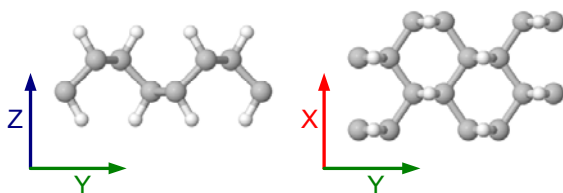
Στην περίπτωση της chair φάσης παρατηρείται μία εναλλαγή των υδρογόνων ως προς το επίπεδο του graphane, ακολουθώντας το μοτίβο «ένα πάνω – ένα κάτω» ενώ στη boat φάση η εναλλαγή αυτή γίνεται με δυάδες υδρογόνων βάσει του μοτίβου «δύο πάνω – δύο κάτω».

Και στις δύο φάσεις του, το graphane παρουσιάζει ημιαγωγική συμπεριφορά με άμεσο χάσμα 3.5 eV και 3.7 eV στη chair και στη boat φάση αντίστοιχα (Sofo et al, 2007). Αναφορικά με τους δεσμούς άνθρακα, το C-graphane παρουσιάζει μία γενική ομοιομορφία στα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά, με το μήκος του δεσμού C-C να

βρίσκεται στα 1.54 Å. Το B-graphane όμως παρουσιάζει δύο ειδών δεσμών άνθρακα με χαρακτηριστικά μήκη 1.54 Å και 1.57 Å. Όσον αφορά στους δεσμούς υδρογόνου, και οι δύο φάσεις παρουσιάζουν το ίδιο μήκος των 1.1 Å (Cadelano et al, 2010).

Επιπλέον και οι δύο φάσεις διαθέτουν φάσματα δόνησης ενεργά στην υπέρυθη περιοχή, με τις μεγαλύτερες συχνότητες στα 2912 cm⁻¹ για το C-graphane και στα 3026 cm⁻¹ για το B-graphane, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών C-H. Η διαφορά στις δύο συχνότητες οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των παράλληλων υδρογόνων του B-graphane (Sofa et al, 2007).

Πέραν των δύο αρχικών φάσεων τις οποίες θεωρήθηκε ότι λαμβάνει το graphane, προτάθηκε και μία τρίτη φάση (Artyukhov et al, 2010), η λεγόμενη washboard φάση, με ενέργεια συνοχής μεταξύ της chair και της boat φάσης και παρόμοια ημιαγωγική συμπεριφορά, με άμεσο χάσμα, του οποίου η τιμή βρίσκεται μεταξύ των αντίστοιχων τιμών του C-graphane και του B-graphane. Το washboard graphane (W-graphane) παρουσιάζει μία διαφορετική συμμετρία ως προς την τοποθέτηση των ατόμων του υδρογόνου, καθώς σχηματίζει zigzag λωρίδες της βασικής μονάδας (CH), με τα υδρογόνα να βρίσκονται όλα στην ίδια πλευρά ως προς το επίπεδο της δομής, με τις λωρίδες αυτές να εναλλάσσονται κατά την armchair διεύθυνση.



Εικόνα 2.6

Το washboard graphane, ιδωμένο από δύο διαφορετικές διευθύνσεις.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και οι κρυσταλλογραφικές πληροφορίες για τις τρεις φάσεις του graphane.

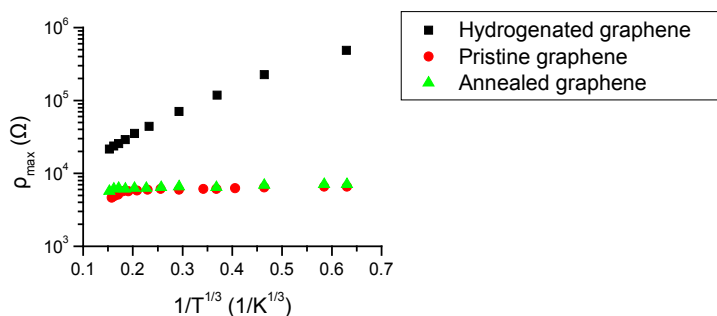
Πίνακας 2.1: Ο.Σ.Χ. και γεωμετρικά χαρακτηριστικά των τριών φάσεων του graphane (Artyukhov et al, 2010).

	C-graphane	B-graphane	W-graphane
Ο.Σ.Χ.	P-3m1	Pmmn	Pmna
a (Å)	2.545	2.533	2.553
b (Å)	4.406	4.314	3.836
R_{HH} (Å)	2.53	2.21	2.36
R_{CH} (Å)	1.112	1.107	1.108
R_{CC-1} (Å)	1.538	1.572	1.546
R_{CC-2} (Å)	1.539	1.538	1.547
\angle_{CCC} (°)	111.4	112.3	112.4
\angle_{HCC-1} (°)	107.2	106.8	107.7
\angle_{HCC-2} (°)	107.4	107.0	106.4
θ_{HCCC-1} (°)	-62.6	117.1	63.2
θ_{HCCC-2} (°)	-62.9	-63.0	168.5

Παρατηρείται ότι οι κρυσταλλικές σταθερές του C-graphane και του W-graphane κατά την a διεύθυνση έχουν μικρές διαφορές, γεγονός που μπορεί να επιτρέψει το σχηματισμό υπερδομών από τις δύο φάσεις με αρκετά μικρό lattice mismatch.

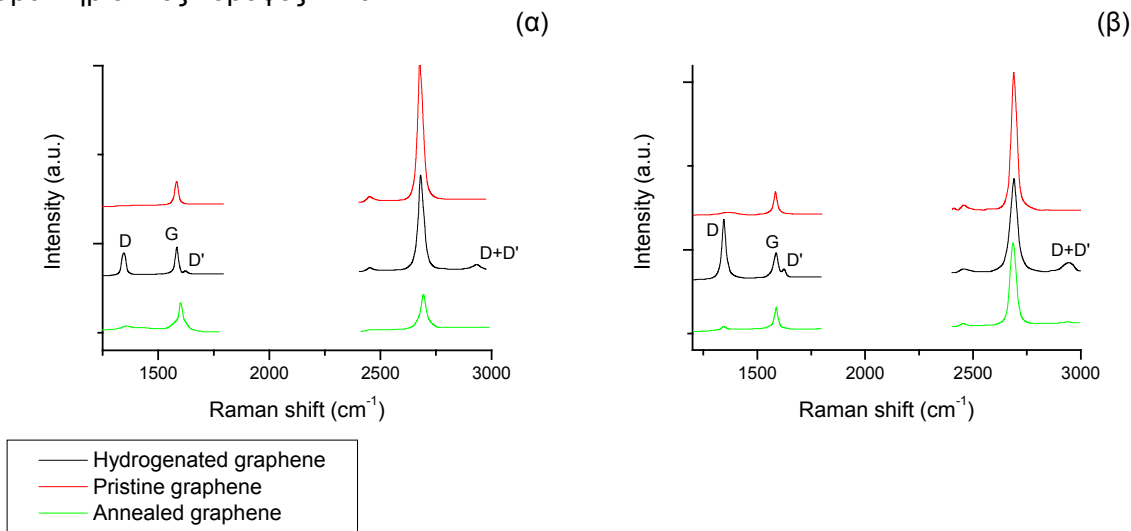
Η πειραματική επιβεβαίωση της ύπαρξης του graphane ήλθε δύο χρόνια μετά τη θεωρητική πρόβλεψη, με την ανάπτυξη graphane περιοχών σε φύλλα γραφενίου (Elias et al, 2009). Η ανάπτυξη επιτεύχθηκε μέσω έκθεσης γραφενίου σε ψυχρό πλάσμα υδρογόνου, με 10% περιεκτικότητα σε H_2 και σε χαμηλή πίεση 0.1 mbar. Μετά από έκθεση δύο ωρών υπό αυτές τις συνθήκες, αναπτύχθηκαν τμήματα graphane, η ύπαρξη των οποίων επιβεβαιώθηκε από ηλεκτρικές μετρήσεις και από δονητική φασματοσκοπία Raman.

Κατά τη παραπάνω μέθοδο ανάπτυξης προέκυψε ότι η υδρογόνωση είναι αντιστρεπτή, καθώς τα τμήματα graphane μετασχηματίστηκαν ξανά σε γραφένιο μετά από απόπτηση (annealing) 24 ωρών στους $450^\circ C$ σε ατμόσφαιρα αργού.



Διάγραμμα 2.6
Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντίστασης (Elias et al, 2009).

Η αύξηση της αντίστασης στα υδρογονωμένα συστήματα συνδέεται με το άνοιγμα του μηδενικού χάσματος του γραφενίου. Επιπλέον, η επιβεβαίωση του σχηματισμού δεσμών C-H δίνεται από τα φάσματα Raman, στα οποία εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές D και D'.



Διαγράμματα 2.7: Φάσματα Raman (α) γραφενίου πάνω σε SiO_2 και (β) μονοστρώματος γραφενίου (Elias et al, 2009).

Μία άλλη προσέγγιση στην ανάπτυξη συστημάτων graphane βασίζεται στην ηλεκτρολυτική υδρογόνωση γραφίτη και μετέπειτα στη μηχανική αφαίρεση των σχηματιζόμενων φύλλων graphane (Ilyin et al, 2011) ενώ αναπτύσσονται και άλλες μέθοδοι, καθώς το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας είναι σχετικά νέο και παραμένει ακόμα αρκετά ενεργό.

Κεφάλαιο 3

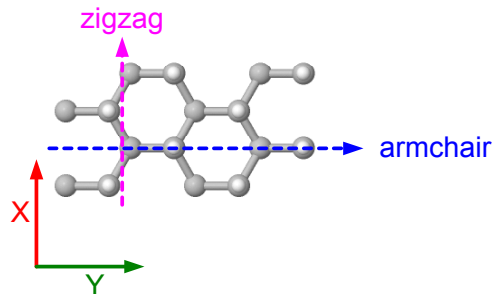
Προσομοιώσεις DFT συστημάτων υδρογονωμένου γραφενίου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα DFT προσομοιώσεων συστημάτων graphane. Τα συστήματα που θεωρήθηκαν είναι το graphane στην chair φάση, τόσο σε τέλεια επίπεδη μορφή, όσο και σε πτυχωμένες διαμορφώσεις και υπερπλέγματα από chair και washboard graphane. Πιο συγκεκριμένα, στο υποκεφάλαιο 3.1 εξετάζεται η συμπεριφορά των παραπάνω συστημάτων ως προς μονοαξονική συμπίεση. Στη συνέχεια, στο υποκεφάλαιο 3.2, μελετάται η επίδραση κενών υδρογόνου σε δεδομένες συμπιεσμένες διαμορφώσεις ελάχιστης ενέργειας και στο υποκεφάλαιο 3.3 παραθέτονται τα αποτελέσματα υπολογισμών πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για επιλεγμένα συστήματα.

3.1 Στατικοί υπολογισμοί συμπίεσης

Σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του πίνακα 2.1, οι σταθερές των πλεγμάτων του C-graphane και του W-graphane κατά την a διεύθυνση συμμετρίας διαφέρουν κατά 0.008 Å. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υπερπλεγμάτων chair-washboard graphane (C-W graphane) από τη συνένωση των δύο επιμέρους φάσεων κατά μήκος της διεύθυνσης αυτής.

Σκοπός των παρακάτω προσομοιώσεων είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του chair graphane και υπερπλεγμάτων chair-washboard graphane υπό μονοαξονική συμπίεση κατά την y διεύθυνση που αντιστοιχεί στην διεύθυνση συμμετρίας armchair τύπου.



Εικόνα 3.1: Άνω όψη τμήματος C-graphane με σημειωμένες τις δύο χαρακτηριστικές διευθύνσεις συμμετρίας.

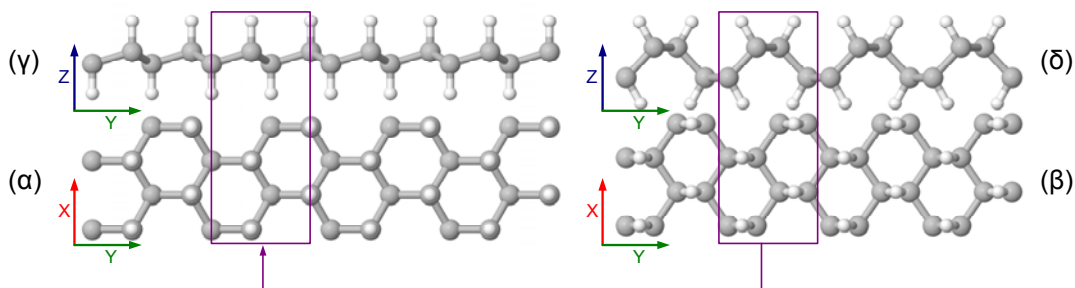
Αναφορικά με το τέλειο C-graphane, εξετάστηκε αρχικά η συμπεριφορά του ως προς τη συμπίεση χωρίς καμία αλλαγή στη μορφολογία του. Στη συνέχεια, για να προσεγγιστεί μία πιο ρεαλιστική απόκριση, δόθηκε μία απόκλιση από την αρχική μορφολογία υπό τη μορφή ημιτονικών πτυχώσεων. Πιο συγκεκριμένα, επιβλήθηκε μία μετατόπιση ημιτονικού προφίλ κατά τη z διεύθυνση της μορφής

$$z_k = z_k + A \sin\left(\frac{2\pi r}{L_y} y_k\right)$$

με πλάτος A και περίοδο ενός ημιτόνου ($r=1$).

Όσον αφορά στα υπερπλέγματα, το κάθε σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από λωρίδες τετράδων ατόμων άνθρακα και τετράδων ατόμων υδρογόνου

στην αντίστοιχη φάση – γεγονός που φαίνεται στον ολικό αριθμό των ατόμων των παρακάτω συστημάτων, ο οποίος είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του 8. Τα υπερπλέγματα κατασκευάστηκαν με αντικαταστάσεις λωρίδων της chair φάσης από αντίστοιχες λωρίδες της washboard φάσης. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν από μία μέχρι πέντε λωρίδες της chair φάσης, αφαιρέθηκαν από το πλέγμα του C-graphane και αντικαταστάθηκαν από ίσου πλήθους λωρίδες της washboard φάσης.



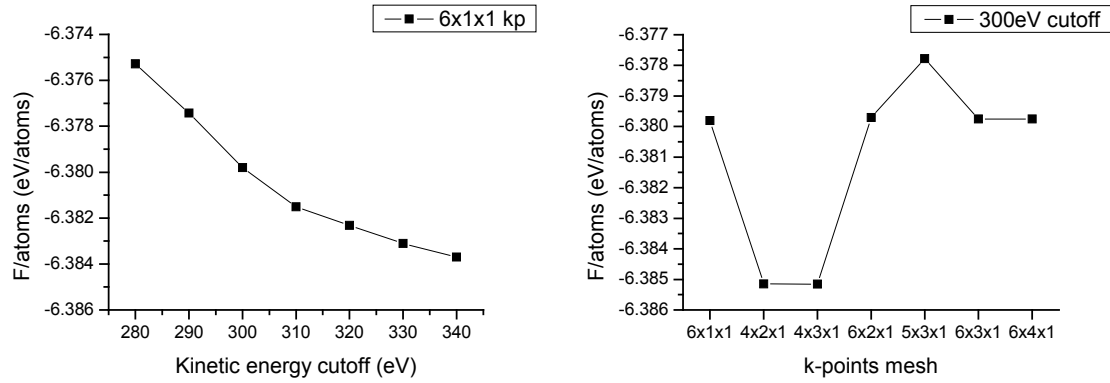
Εικόνα 3.2: Άνω (α, β) και πλευρικές (γ, δ) όψεις της μεθόδου κατασκευής υπερπλεγμάτων με αντικατάσταση λωρίδων

Τα συστήματα που κατασκευάστηκαν με τις προηγούμενες μεθόδους είναι τα εξής:

- 3 οικογένειες υπερπλεγμάτων C-W graphane
 - 64 ατόμων, αρχικής περιόδου 35.248 Å, με περιεκτικότητα σε washboard 12.5%, 25.0%, 37.5%, 50.0% και 62.5%.
 - 80 ατόμων, αρχικής περιόδου 44.06 Å, με περιεκτικότητα σε washboard 10%, 20%, 30%, 40% και 50%.
 - 160 ατόμων, αρχικής περιόδου 88.12 Å, με περιεκτικότητα σε washboard 5%.
- Πτυχωμένο C-graphane με καμπύλωση ημιτονικού προφίλ
 - με 64 άτομα, περίοδο 35.248 Å και πλάτος 0.5 Å, 0.75 Å και 1.0 Å.
 - με 80 άτομα, περίοδο 44.06 Å και πλάτος 0.5 Å και 1.0 Å.
 - με 160 άτομα, περίοδο 88.12 Å και πλάτος 1.0 Å.

Για τον καθορισμό της βέλτιστης ενέργειας αποκοπής και του καταλληλότερου πλέγματος του αντιστρόφου χώρου, εκτελέστηκαν δοκιμαστικές προσομοιώσεις ελαχιστοποίησης του C-W υπερπλέγματος με 50% περιεκτικότητα σε washboard φάση. Στους υπολογισμούς δεν έχει ληφθεί υπόψη το spin και χρησιμοποιήθηκαν Ultrasoft GGA-PW91 ψευδοδυναμικά. Τα ενεργειακά κριτήρια σύγκλισης ορίστηκαν στα 5.0×10^{-5} eV και 5.0×10^{-4} eV για την ολική ενέργεια και την ενέργεια των ιοντικών βημάτων αντίστοιχα.

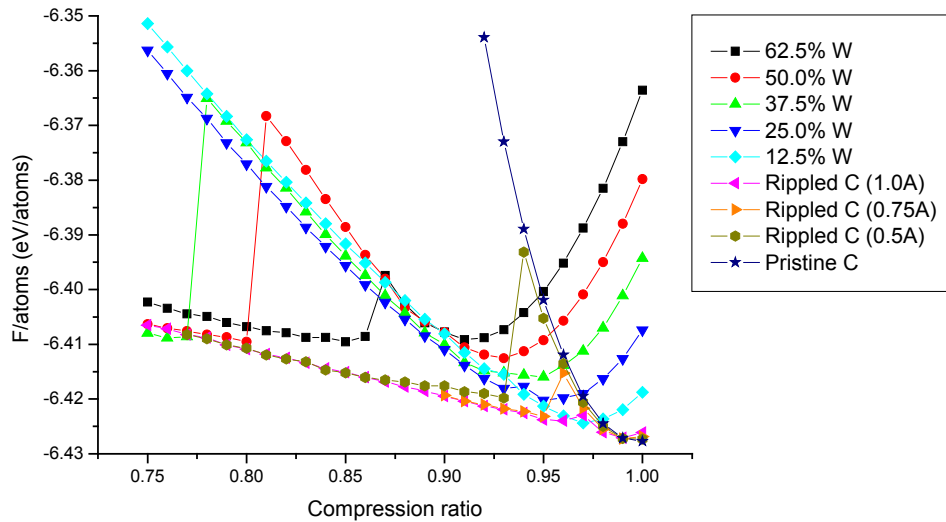
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η ελεύθερη ενέργεια ηλεκτρονίων δια τον αριθμό των ατόμων του συστήματος (F/atoms) ως προς την ενέργεια αποκοπής και για διάφορα πλέγματα του αντιστρόφου χώρου.



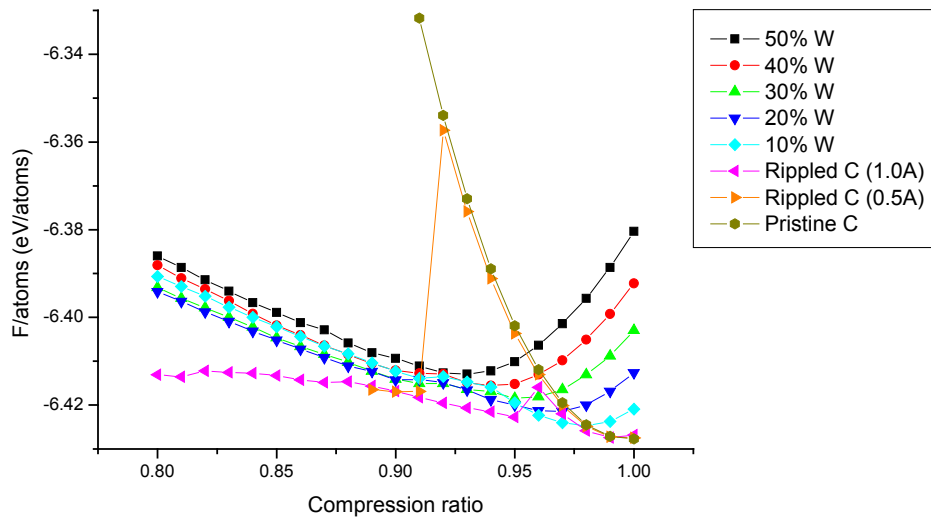
Διαγράμματα 3.3: Ελεύθερη ενέργεια ηλεκτρονίων ανά άτομο 50% c-w υπερπλέγματος ως προς την ενέργεια αποκοπής και για διάφορα πλέγματα του αντίστροφου χώρου.

Για τις επόμενες προσομοιώσεις ελαχιστοποίησης επιλέχθηκε ενέργεια αποκοπής 300 eV και Monkhorst-Pack πλέγμα $6 \times 1 \times 1$.

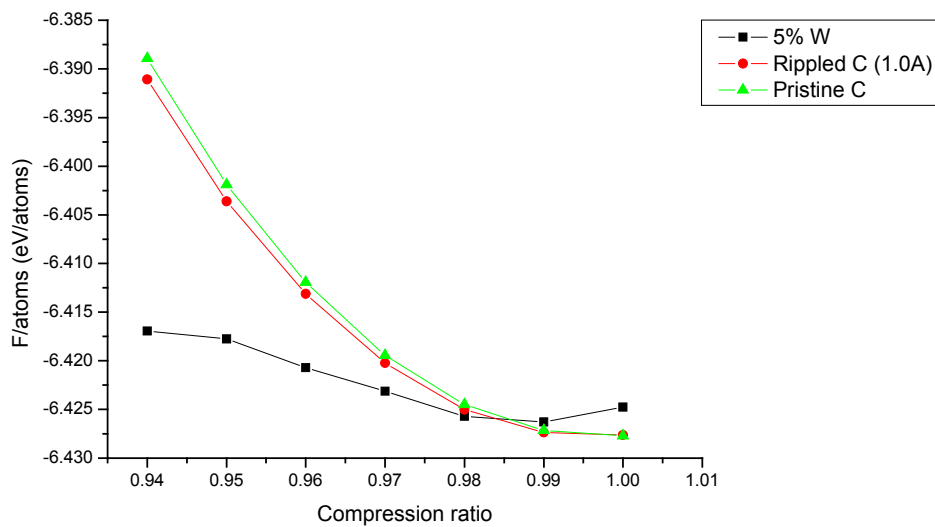
Στις ελαχιστοποιημένες πλέον διαμορφώσεις εφαρμόστηκε μονοαξονική συμπίεση κατά τη γ -διεύθυνση (δηλ. κάθετα στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων) μέσω μεταβολής του γ μήκους της κυψελίδας της προσομοίωσης. Ακολουθούν οι καμπύλες της ελεύθερης ενέργειας ηλεκτρονίων F ανά άτομο ως προς το λόγο συμπίεσης, ο οποίος υπολογίζεται κάθε φορά ως το γ -μήκος της κυψελίδας κάθε προσομοίωσης δια το γ -μήκος της ασυμπίεστης κυψελίδας του τέλει C-graphane.



Διάγραμμα 3.4: Καμπύλες συμπίεσης υπερπλεγμάτων C-W graphane, πτυχωμένων διαμορφώσεων C-graphane και τέλει C-graphane 64 ατόμων. Με τον όρο rippled C αναφερόμαστε στο πτυχωμένο C-graphane και με τον όρο pristine C στο τέλει C-graphane.

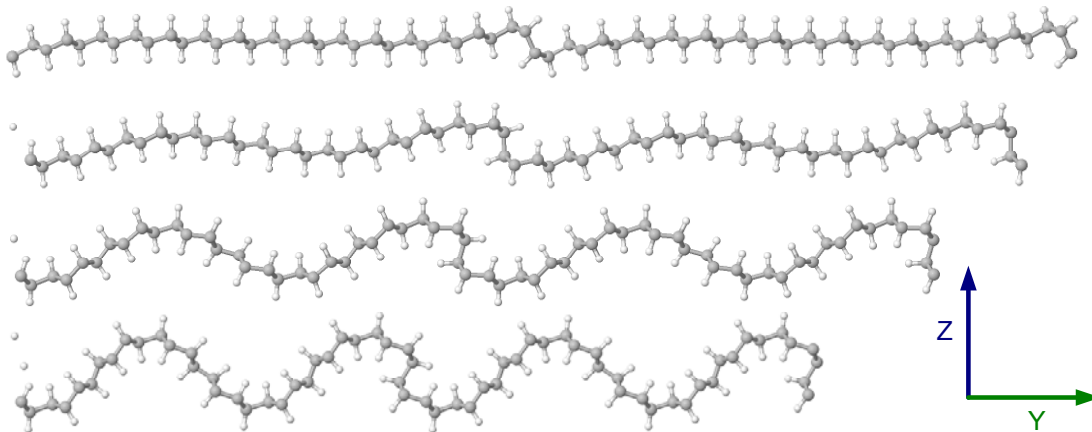


Διάγραμμα 3.5: Καμπύλες συμπίεσης υπερπλεγμάτων C-W graphane, πτυχωμένων διαμορφώσεων C-graphane και τέλειου C-graphane 80 ατόμων.

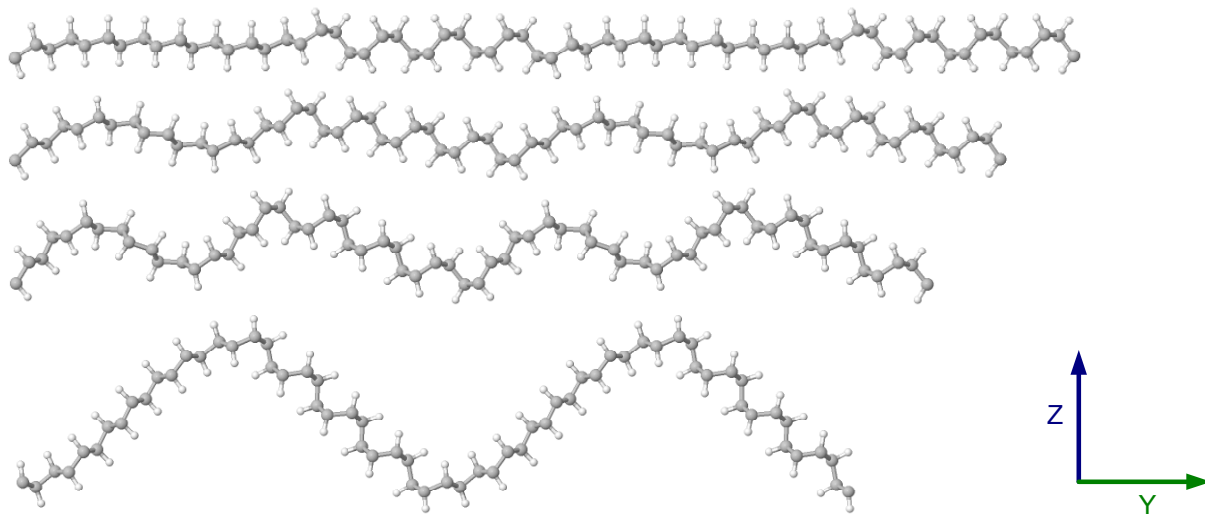


Διάγραμμα 3.6: Καμπύλες συμπίεσης υπερπλέγματος με 5% περιεχόμενο σε washboard φάση, πτυχωμένης διαμόρφωσης C-graphane και τέλειου C-graphane 160 ατόμων.

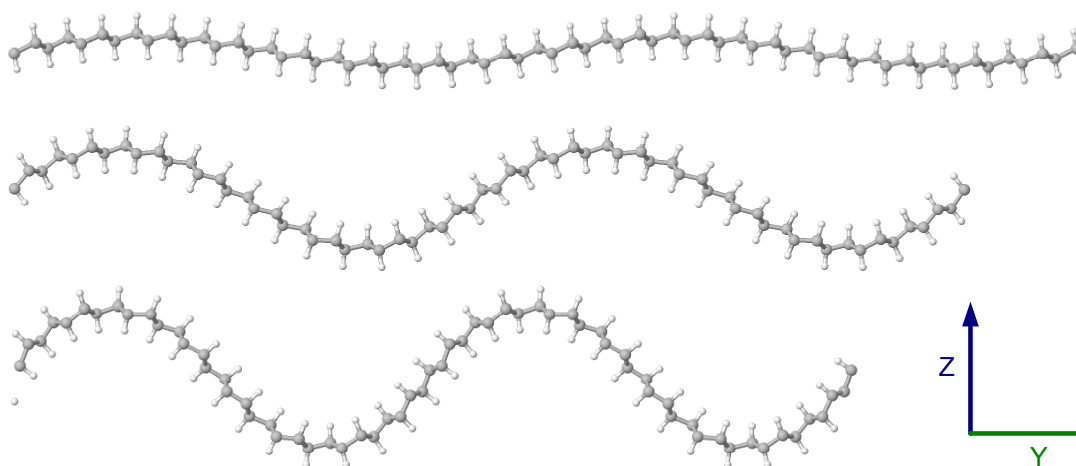
Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιες χαρακτηριστικές ατομικές διαμορφώσεις των παραπάνω συστημάτων.



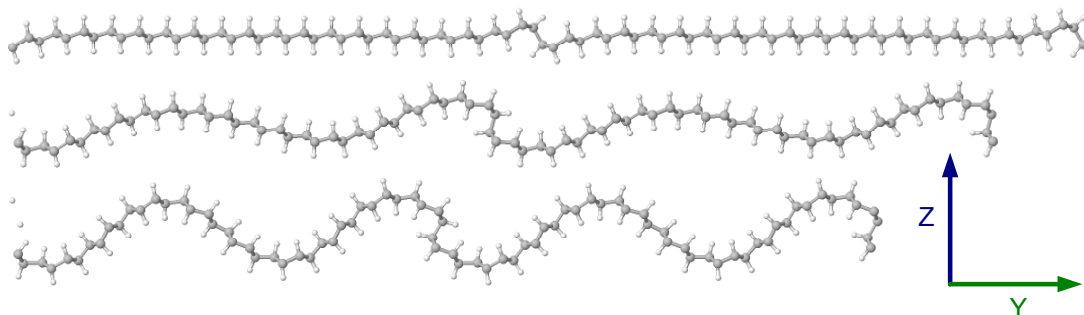
Εικόνα 3.7.α: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 64 ατόμων με 12.5% περιεχόμενο σε washboard φάση για λόγους συμπίεσης 0.97 (ελάχιστη ενέργεια), 0.92, 0.85 και 0.75.



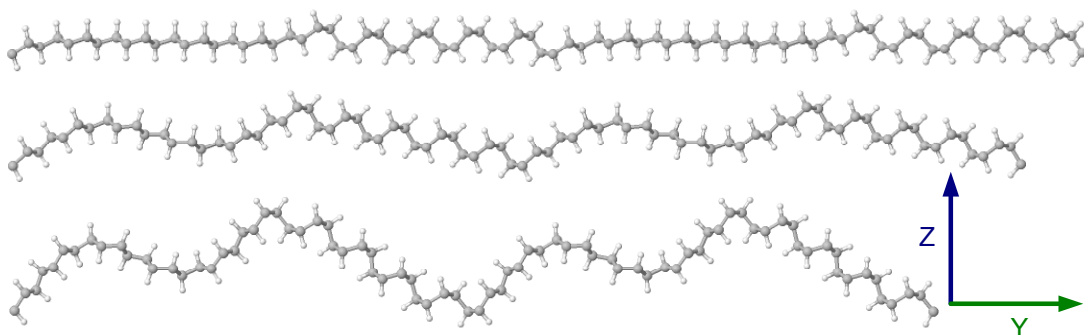
Εικόνα 3.7.β: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 64 ατόμων με 50% περιεχόμενο σε washboard φάση για λόγους συμπίεσης 0.93 (ελάχιστη ενέργεια), 0.87, 0.81 και 0.75.



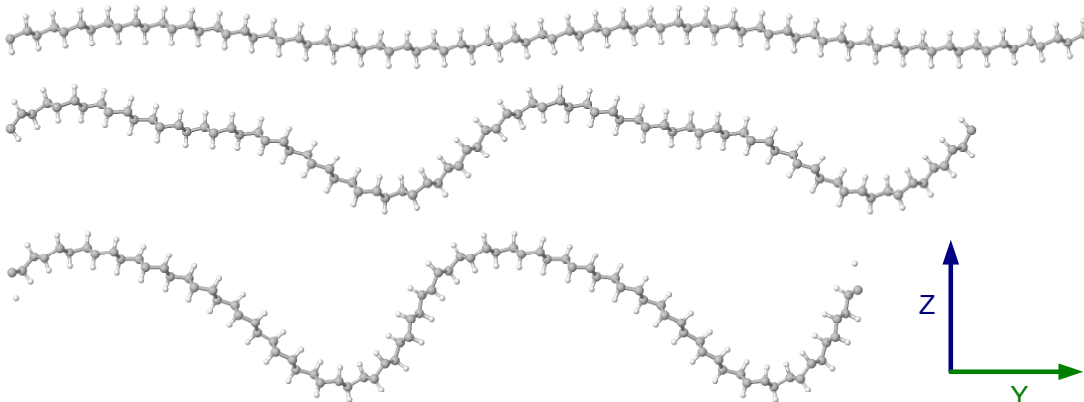
Εικόνα 3.7.γ: Πλευρικές όψεις πτυχωμένου C-graphene 64 ατόμων ημιτονικού πλάτους 1.0 Å για λόγους συμπίεσης 1.0, 0.9 και 0.8.



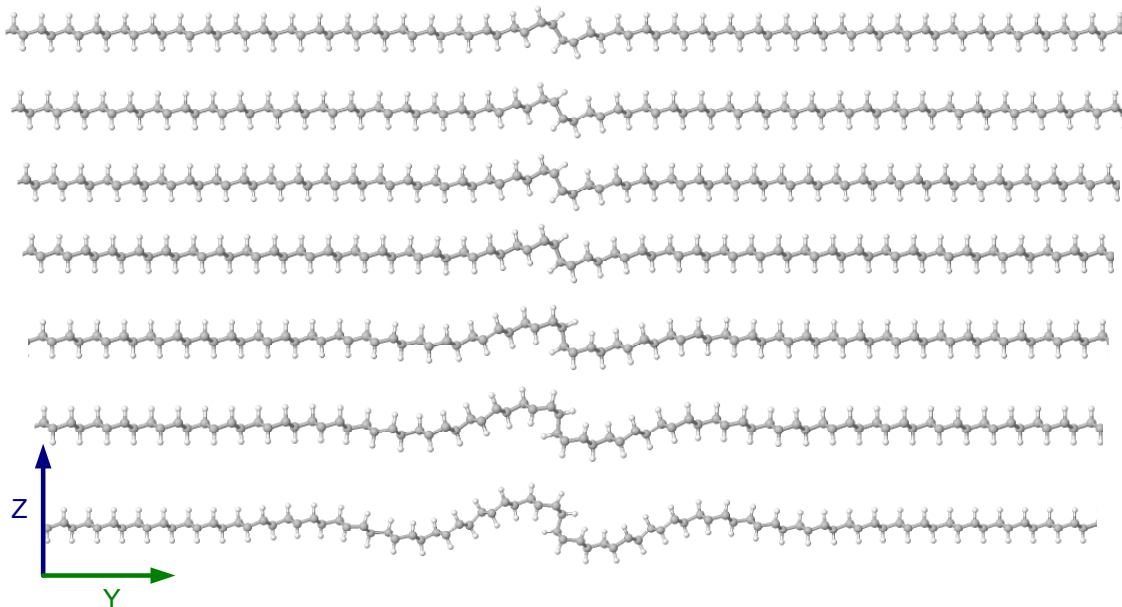
Εικόνα 3.8.α: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 80 ατόμων με 10% περιεχόμενο σε washboard φάση για λόγους συμπίεσης 0.98 (ελάχιστη ενέργεια), 0.9 και 0.8.



Εικόνα 3.8.β: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 80 ατόμων με 50% περιεχόμενο σε washboard φάση για λόγους συμπίεσης 0.92 (ελάχιστη ενέργεια), 0.87 και 0.8.

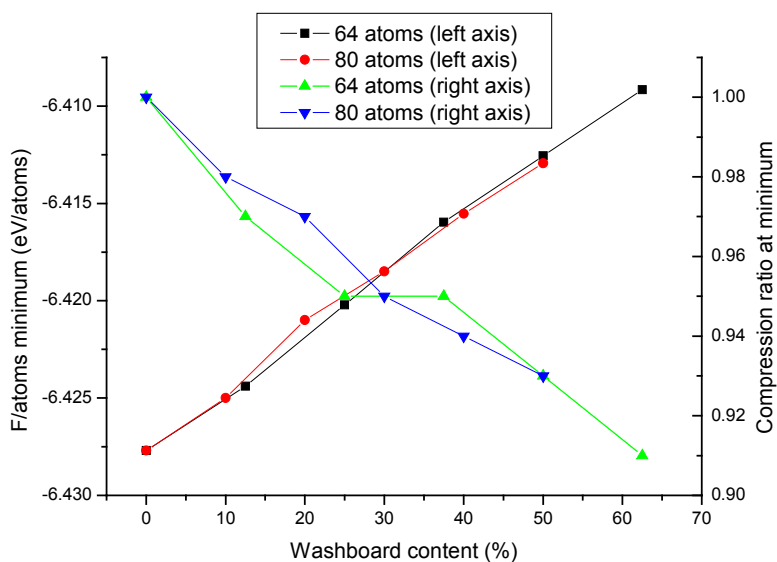


Εικόνα 3.8.γ: Πλευρικές όψεις πτυχωμένου C-graphene 80 ατόμων ημιτονικού πλάτους 1.0 Å για λόγους συμπίεσης 1.0, 0.9 και 0.8.



Εικόνα 3.9: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 160 ατόμων με 5% περιεχόμενο σε washboard φάση σε όλο το φάσμα συμπίεσης.

Κατά την κατασκευή των υπερπλεγμάτων με τη μέθοδο της αντικατάστασης λωρίδων, οι αρχικές ασυμπίεστες διαμορφώσεις δεν αντιστοιχούν σε καταστάσεις χαμηλής ενέργειας. Αυτές προσεγγίζονται μέσω συμπίεσης, με το ελάχιστο της ενέργειας να αντιστοιχεί σε όλο και μικρότερο λόγο συμπίεσης όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε washboard φάση. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος της μοναδιαίας κυψελίδας της washboard φάσης κατά την armchair διεύθυνση (y) είναι μικρότερο από αυτό της chair φάσης. Ταυτόχρονα, η τιμή της ελάχιστης ενέργειας αυξάνεται όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε washboard φάση.



Διάγραμμα 3.10: Συμπεριφορά των ελαχίστων της ενέργειας ως προς την περιεκτικότητα σε washboard φάση.

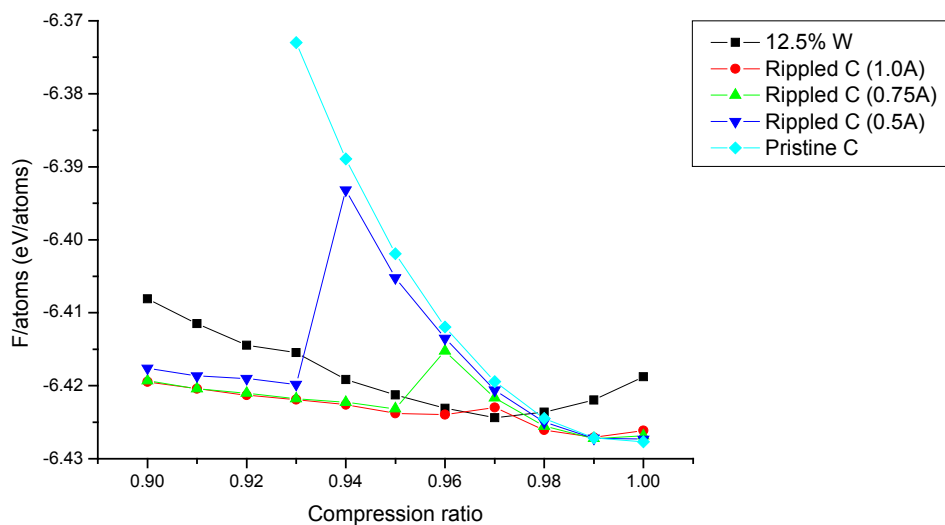
Εξετάζοντας τις καμπύλες συμπίεσης παρατηρούμε ότι:

- Το τέλειο C-graphane αυξάνει σημαντικά την ενέργειά του καθώς συμπιέζεται.
- Οι πτυχωμένες διαμορφώσεις ακολουθούν αρχικά την τάση του τέλειου C-graphane αλλά μετά από ένα λόγο συμπίεσης μεταβαίνουν σε χαμηλότερες ενέργειες. Μετά τη μετάβαση αυτή, όσο εντείνεται η συμπίεση, συνεχίζουν να αυξάνουν την ενέργειά τους, με μικρότερο όμως ρυθμό.
- Σε μικρούς λόγους συμπίεσης, το τέλειο C-graphane είναι ενεργειακά προτιμότερο από τα C-W υπερπλέγματα. Μετά όμως από έναν κρίσιμο λόγο συμπίεσης, διαφορετικό για κάθε υπερπλέγμα, η συμπεριφορά αντιστρέφεται και τα υπερπλέγματα είναι ενεργειακά προτιμότερα.
- Τα συστήματα πτυχωμένου C-graphane αντιστοιχούν γενικά σε διαμορφώσεις χαμηλότερης ενέργειας σε σχέση με τα υπερπλέγματα. Στις περιοχές συμπίεσης όμως όπου οι πτυχωμένες διαμορφώσεις ακολουθούν την τάση του τέλειου C-graphane, κάποια υπερπλέγματα βρίσκονται σε χαμηλότερη ενέργεια, καθιστώντας έτσι ενεργειακά επιτρεπτό το σχηματισμό μίας ή και περισσότερων λωρίδων washboard.
- Στα συστήματα 64 ατόμων και πιο συγκεκριμένα για τις περιεκτικότητες 62.5%, 50% και 37.5% σε washboard φάση, υπάρχει ένα όριο συμπίεσης πέραν του οποίου το σύστημα μεταβαίνει σε καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας. Στην περίπτωση μάλιστα του 37.5%, οι καταστάσεις αυτές κείτονται οριακά κάτω από την ενέργεια του πτυχωμένου C-graphane.

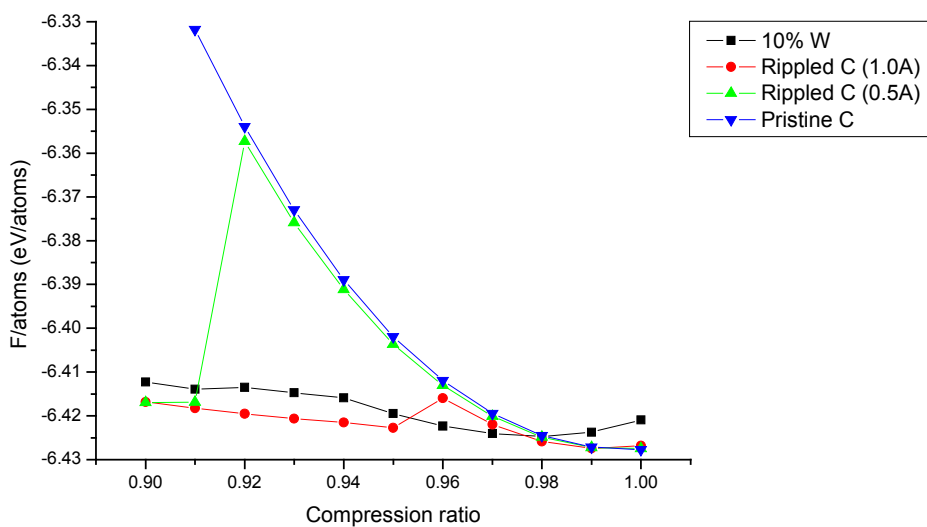
Εξετάζοντας τα στιγμιότυπα των ατομικών διαμορφώσεων και σε συνδυασμό με τις καμπύλες συμπίεσης, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

- Τα συστήματα που αυξάνουν ομαλά την ενέργειά τους ως προς τη συμπίεση εμφανίζουν πτυχωσεις εντοπισμένες στις chair περιοχές.
- Τα συστήματα που μεταβαίνουν σε χαμηλή ενέργεια μετά από έναν κρίσιμο λόγο συμπίεσης εμφανίζουν μία zigzag διαμόρφωση σε όλο το μήκος τους, με τις επιμέρους φάσεις να αναδιατάσσονται σε σχεδόν επίπεδες διαμορφώσεις.
- Η washboard φάση διατηρεί σε γενικές γραμμές την επιπεδότητά της έναντι της chair φάσης, η οποία απορροφά την ενέργεια λόγω συμπίεσης ως καμπυλότητα.
- Το πτυχωμένο C-graphane 64 ατόμων διατηρεί το αρχικό ημιτονικό προφίλ ενώ στην περίπτωση των 80 ατόμων παρατηρείται παραμόρφωση.
- Στο υπερπλέγμα των 160 ατόμων παρατηρείται εντοπισμένος σχηματισμός πτυχωσεων εκατέρωθεν της washboard φάσης.

Ακολουθούν οι καμπύλες συμπίεσης για τα συστήματα 64 και 80 ατόμων, επικεντρωμένες στη μεταβατική περιοχή όπου ευνοείται ενεργειακά ο σχηματισμός ενός υπερπλέγματος με μία λωρίδα washboard. Επιπλέον, στους πίνακες 3.1, 3.2 και 3.3 φαίνονται οι ενεργειακές διαφορές των διαμορφώσεων με μία λωρίδα washboard σε σχέση με το τέλειο και τα πτυχωμένα C-graphane στους λόγους συμπίεσης 0.97, 0.06 και 0.95.



Διάγραμμα 3.11: Καμπύλες συμπίεσης υπερπλέγματος με 12.5% περιεχόμενο σε washboard φάση και πτυχωμένων διαμορφώσεων C-graphane 64 ατόμων.



Διάγραμμα 3.12: Καμπύλες συμπίεσης υπερπλέγματος με 10% περιεχόμενο σε washboard φάση και πτυχωμένων διαμορφώσεων C-graphane 80 ατόμων.

Πίνακας 3.1: Διαφορές των ελεύθερων ενεργειών F των ηλεκτρονίων ανά άτομο για το σχηματισμό μίας λωρίδας washboard στα συστήματα 64 ατόμων (μονάδες: eV/άτομα).

Λόγος συμπίεσης	0.97		0.96		0.95	
Διαμόρφωση	F/atoms	Διαφορά ως προς τη διαμόρφωση με 12.5% washboard	F/atoms	Διαφορά	F/atoms	Διαφορά
12,5% washboard	-6.42439	--	-6.42309	--	-6.42127	--
Πτυχωμένο chair (1.0A)	-6.42298	0.00141	-6.42396	-0.00087	-6.42378	-0.00250
Πτυχωμένο chair (0.75A)	-6.42167	0.00272	-6.41527	0.00782	-6.42316	-0.00189
Πτυχωμένο chair (0.5A)	-6.42058	0.00381	-6.41351	0.00958	-6.40521	0.01606
Τέλειο chair	-6.41945	0.00494	-6.41195	0.01114	-6.40190	0.01937

Πίνακας 3.2: Διαφορές των ελεύθερων ενεργειών F των ηλεκτρονίων ανά άτομο για το σχηματισμό μίας λωρίδας washboard στα συστήματα 80 ατόμων (μονάδες: eV/άτομα).

Λόγος συμπίεσης	0.97		0.96		0.95	
Διαμόρφωση	F/atoms	Διαφορά ως προς τη διαμόρφωση με 10% washboard	F/atoms	Διαφορά	F/atoms	Διαφορά
10% washboard	-6.42401	--	-6.42232	--	-6.41949	--
Πτυχωμένο chair (1.0A)	-6.42197	0.00204	-6.41596	0.00636	-6.42277	-0.00328
Πτυχωμένο chair (0.5A)	-6.42012	0.00389	-6.41304	0.00928	-6.40366	0.01583
Τέλειο chair	-6.41945	0.00456	-6.41195	0.01037	-6.40190	0.01759

Πίνακας 3.3: Διαφορές των ελεύθερων ενεργειών F των ηλεκτρονίων ανά άτομο για το σχηματισμό μίας λωρίδας washboard στα συστήματα 160 ατόμων (μονάδες: eV/άτομα).

Λόγος συμπίεσης	0.97		0.96		0.95	
Διαμόρφωση	F/atoms	Διαφορά ως προς τη διαμόρφωση με 5% washboard	F/atoms	Διαφορά	F/atoms	Διαφορά
5% washboard	-6.42314	--	-6.42070	--	-6.41776	--
Πτυχωμένο chair (1.0A)	-6.42024	0.00290	-6.41312	0.00758	-6.40362	0.01414
Τέλειο chair	-6.41945	0.00369	-6.41195	0.00876	-6.40190	0.01585

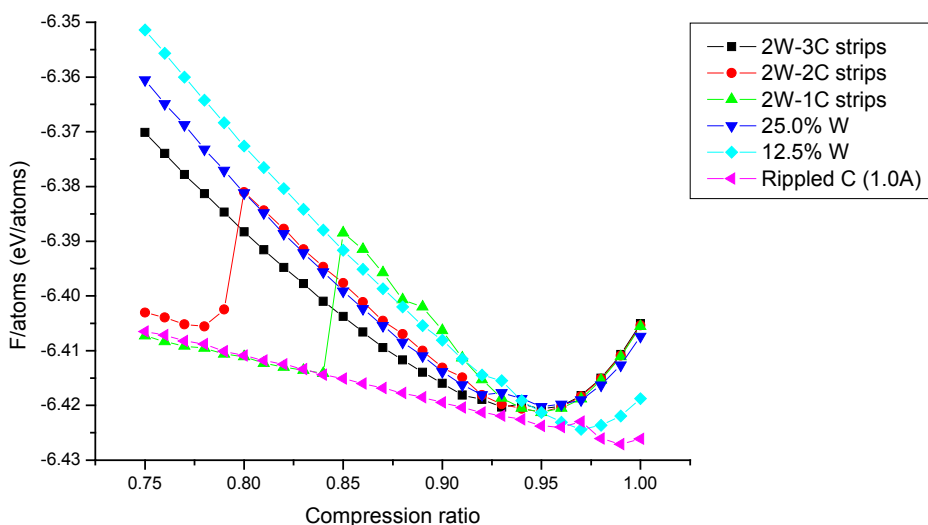
Τέλος, ως παραλλαγές του υπερπλέγματος των 64 ατόμων με 25% περιεχόμενο σε washboard φάση, εξετάστηκαν οι περιπτώσεις στις οποίες οι δύο λωρίδες του W-graphane δε βρίσκονται ενωμένες αλλά καταναμημένες στο υπερπλέγμα, με τον ενδιάμεσό τους χώρο να καταλαμβάνεται από C-graphane. Τα συστήματα που εξετάστηκαν είναι τα εξής:

- 2 λωρίδες W-graphane χωρισμένες από 3 λωρίδες C-graphane
- 2 λωρίδες W-graphane χωρισμένες από 2 λωρίδες C-graphane
- 2 λωρίδες W-graphane χωρισμένες από 1 λωρίδα C-graphane

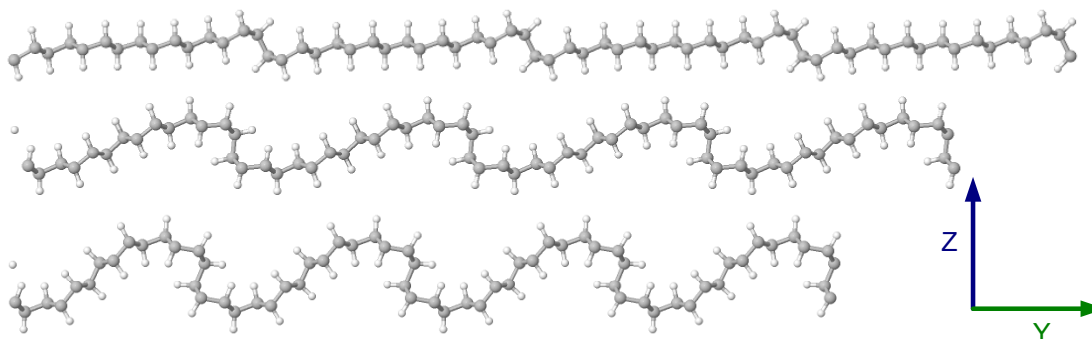
Η πρώτη περίπτωση αντιστοιχεί ουσιαστικά στον υποδιπλασιασμό της περιόδου του αρχικού πλέγματος, δηλαδή σε ένα υπερπλέγμα 32 ατόμων με περίοδο 17.62 Å. Στις άλλες δυο περιπτώσεις έχουμε υπερπλέγματα ίδιας περιόδου (35.248 Å) αλλά με διαφορετική εσωτερική δομή σε σχέση με τα απλά που εξετάστηκαν μέχρι τώρα.

Ακολουθούν οι καμπύλες συμπίεσης των παραπάνω συστημάτων και κάποιες χαρακτηριστικές διαμορφώσεις. Παρατηρείται ότι το υπερπλέγμα με περίοδο 17.62 Å αυξάνει ομαλά την ενέργειά του, εμφανίζοντας πτυχώσεις στην chair περιοχή. Στα συστήματα όμως που δεν ισαπέχουν οι λωρίδες της washboard φάσης, μετά από ένα λόγο συμπίεσης παρουσιάζεται ελάττωση στην ενέργεια. Οι ατομικές διαμορφώσεις χαμηλότερης ενέργειας παρουσιάζουν πτύχωση στην chair περιοχή μεγάλης επιφάνειας, διατηρώντας τις περιοχές μικρότερης επιφάνειας επίπεδες.

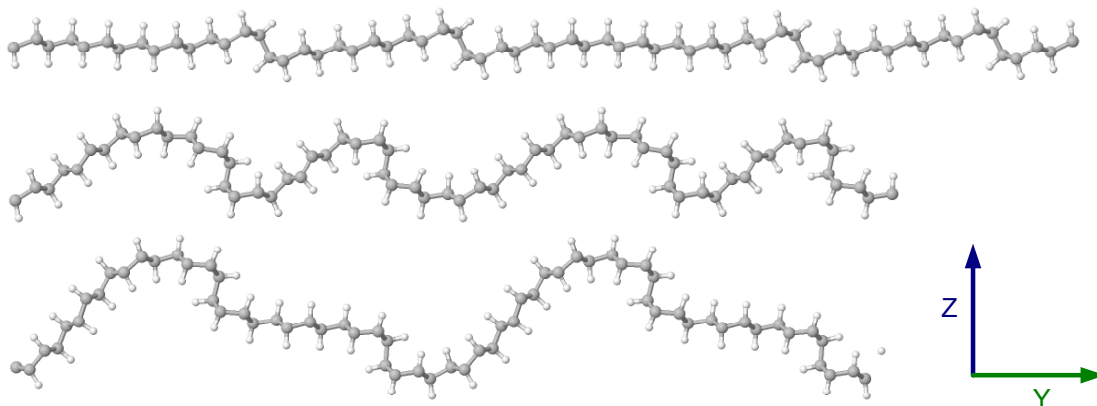
Όσον αφορά στο ερώτημα αν οι δύο λωρίδες W-graphane επιδεικνύουν κάποια προτίμηση στη μεταξύ τους απόσταση, στις μικρές συμπίεσεις, κοντά στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, δε φαίνεται να υπάρχει κάποια προτιμητέα διαμόρφωση. Όταν όμως αυξηθεί η συμπίεση, καθίσταται ενεργειακά προτιμότερη η διαμόρφωση στην οποία οι δύο λωρίδες W-graphane έχουν μεταξύ τους μία λωρίδα μόνο λωρίδα C-graphane.



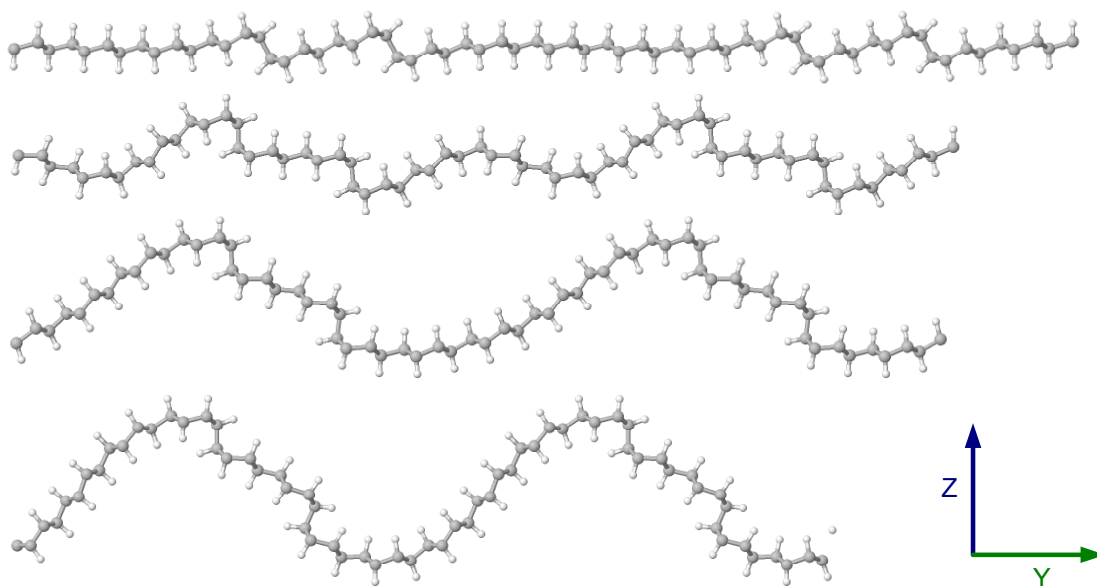
Διάγραμμα 3.13: Καμπύλες συμπίεσης των σύνθετων υπερπλεγμάτων.



Εικόνα 3.14.α: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 64 ατόμων με 25% περιεχόμενο σε W-graphane υπό τη μορφή δύο λωρίδων, χωρισμένων από τρεις λωρίδες C-graphane για λόγους συμπίεσης 0.95, 0.85 και 0.75.



Εικόνα 3.14.β: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 64 ατόμων με 25% περιεχόμενο σε W-graphane υπό τη μορφή δύο λωρίδων, χωρισμένων από δύο λωρίδες C-graphane για λόγους συμπίεσης 0.95, 0.8 και 0.79.

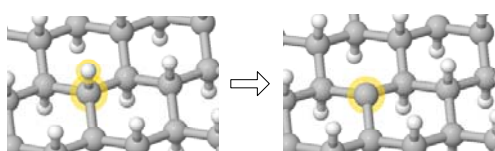


Εικόνα 3.14.γ: Πλευρικές όψεις C-W υπερπλεγμάτων 64 ατόμων με 25% περιεχόμενο σε W-graphane υπό τη μορφή δύο λωρίδων, χωρισμένων από μία λωρίδα C-graphane για λόγους συμπίεσης 0.95, 0.85, 0.84 και 0.75.

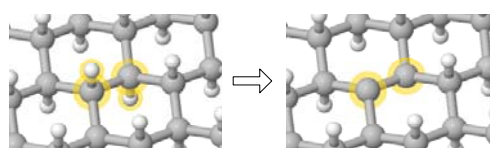
3.2 Κενά υδρογόνου

Εξετάστηκε στη συνέχεια η διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας του υπερπλέγματος 64 ατόμων με 12.5% περιεχόμενο σε washboard φάση με κενά υδρογόνου. Για να θεωρηθούν τα κενά όσο πιο απομονωμένα γίνεται μεταξύ τους, χρειάστηκε να τριπλασιαστεί το μήκος του συστήματος κατά τη διεύθυνση συμμετρίας zigzag τύπου (x διεύθυνση). Τα κενά που εξετάστηκαν είναι τα εξής:

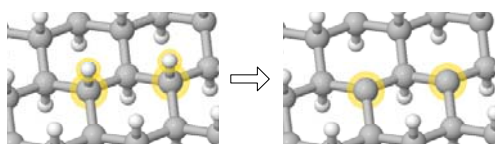
- μονά κενά υδρογόνου (191 άτομα)
- διπλά κενά υδρογόνου σε πρώτη γειτονία (190 άτομα)
- διπλά κενά υδρογόνου σε δεύτερη γειτονία (190 άτομα)
- τριπλά κενά υδρογόνου σε σειρά κατά την armchair διεύθυνση συμμετρίας (189 άτομα)
- διαδοχικά κενά υδρογόνου σε σειρά κατά τη zigzag διεύθυνση συμμετρίας



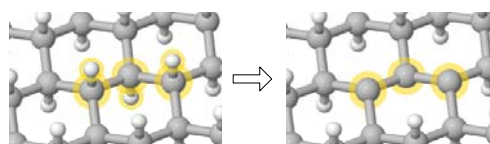
Εικόνα 3.15.α: Μονό κενό υδρογόνου.



Εικόνα 3.15.β: Διπλό κενό υδρογόνου σε πρώτη γειτονία (C-C dumbbell).

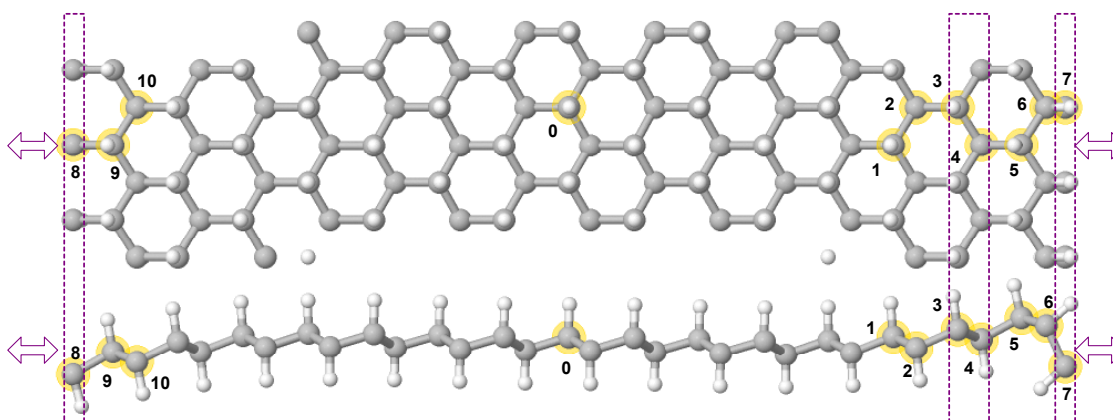


Εικόνα 3.15.γ: Διπλό κενό υδρογόνου σε δεύτερη γειτονία.



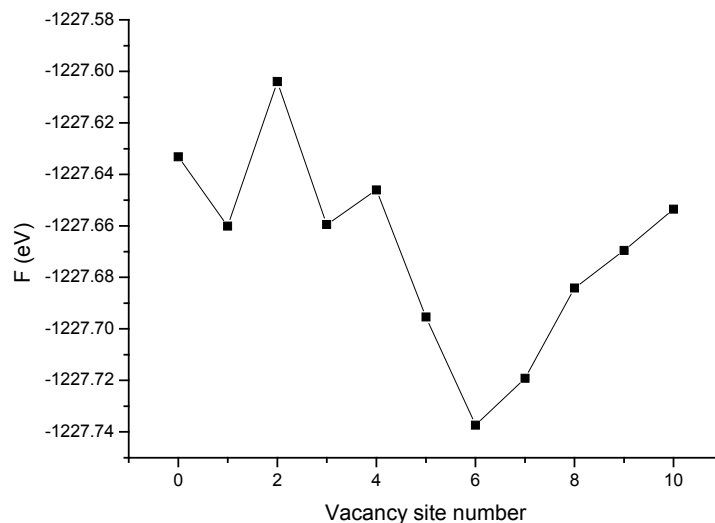
Εικόνα 3.15.δ: Τριπλό κενό υδρογόνου σε σειρά.

Οι ακριβείς θέσεις των κενών φαίνονται στην εικόνα 3.16 που ακολουθεί. Στην περίπτωση των απλών κενών, τα άτομα άνθρακα με το κενό αντιστοιχούν στις θέσεις με την αρίθμηση. Στην περίπτωση των κενών πρώτης και δεύτερης γειτονίας, το ένα κενό θεωρείται ότι βρίσκεται στην αριθμημένη θέση και άλλο ανάλογο κενό λαμβάνεται στα δεξιά του πρώτου. Τα κενά γραμμής εξετάζονται παρακάτω.

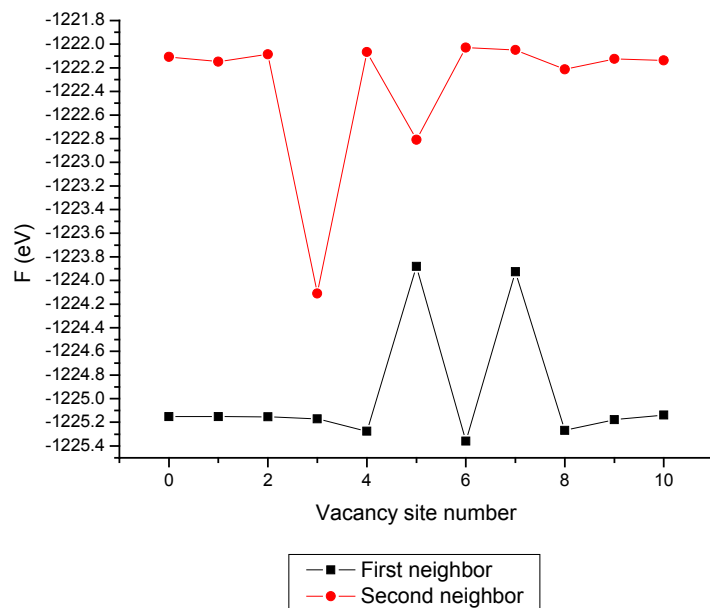


Εικόνα 3.16: Άνω (α) και πλευρική (β) όψη υπερπλέγματος 64 ατόμων με 12.5% περιεκτικότητα σε washboard φάση, με σημειωμένες τις κεντρικές θέσεις μονών και διπλών κενών υδρογόνου.

Ακολουθούν τα διαγράμματα της ενέργειας του κάθε συστήματος.



Διάγραμμα 3.17: Μονά κενά υδρογόνου για το υπερπλέγμα 64 ατόμων με 12.5% W.

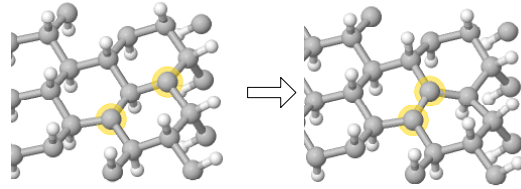


Διάγραμμα 3.18: Διπλά κενά υδρογόνου για το υπερπλέγμα 64 ατόμων με 12.5% W.

Εξετάζοντας τα παραπάνω διαγράμματα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

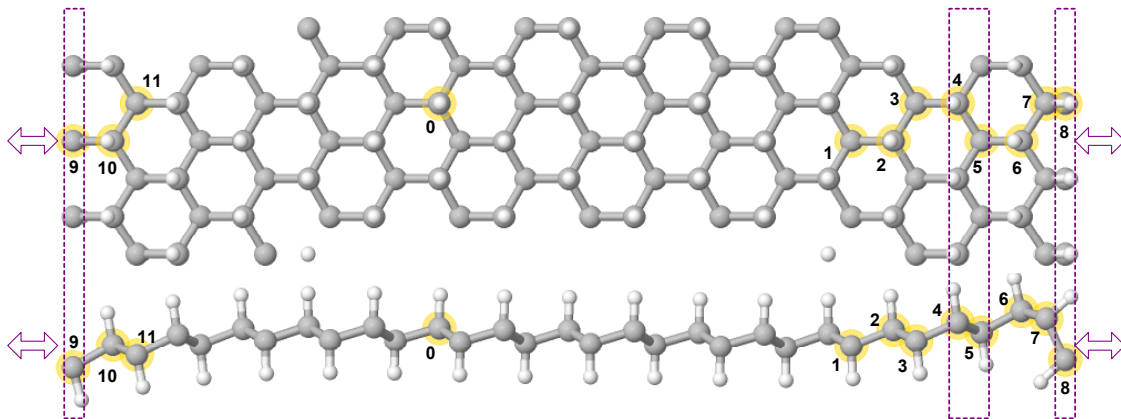
- Στην περίπτωση των μονών κενών, ευνοείται ενεργειακά το κενό στη washboard περιοχή (βλ. θέση 6 στην εικόνα 3.16)
- Στην περίπτωση των διπλών κενών πρώτης γειτονίας, υπάρχει μία γενική ενεργειακή προτίμηση στο σχηματισμό C-C dumbbells παντού εκτός από δύο θέσεις: στα ζεύγη 5-6 και 7-8 (βλ. εικόνα 3.16), στα οποία τα υδρογόνα θα βρίσκονταν σε παράλληλη διάταξη.
- Στην περίπτωση των διπλών κενών δεύτερης γειτονίας, ευνοείται το κενό στις θέσεις 5-7, οι οποίες βρίσκονται αντιστοίχως στη washboard φάση και στη διεπιφάνεια όπου τα υδρογόνα θα ήταν παράλληλα διατεταγμένα. Ιδιαίτερη ενεργειακή προτίμηση φαίνεται στο κενό των θέσεων 3-5. Παρόλα αυτά, οι

υπολογισμοί δεν επιτρέπουν το σχηματισμό ενός τέτοιου κενού στη θέση 3 της διεπιφάνειας όπου τα υδρογόνα θα ήταν αντιπαράλληλα διατεταγμένα και στη θέση 5 εντός της washboard περιοχής, αλλά δίνουν απ' ευθείας ένα διπλό κενό πρώτης γειτονίας εντός της διεπιφάνειας.

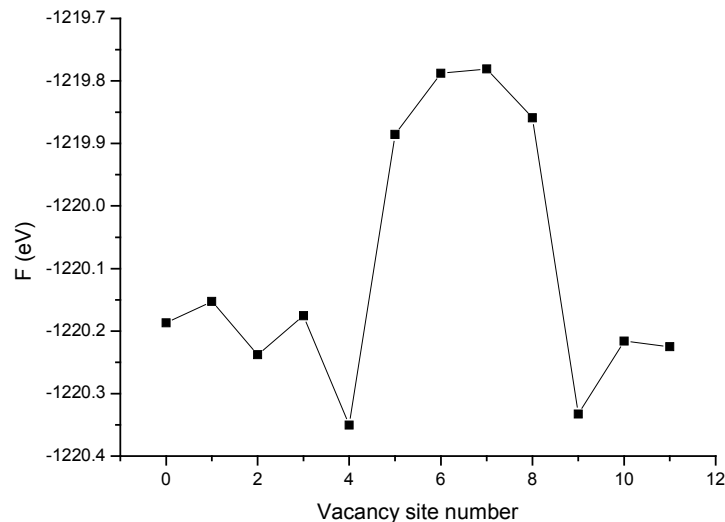


Εικόνα 3.19: Μετατροπή του κενού δεύτερης γειτονίας σε κενό πρώτης γειτονίας.

Στην εικόνα 3.19 φαίνονται οι θέσεις εκκίνησης των κενών γραμμής. Τα κενά αυτά σχηματίζονται με την αφαίρεση υδρογόνων από άτομα πρώτης και δεύτερης γειτονίας με κατεύθυνση προς τα δεξιά από το αριθμημένο άτομο. Ακολουθεί και το αντίστοιχο διάγραμμα της ενέργειας. Προκύπτει ότι ευνοούνται τα κενά στις θέσεις όπου τα υδρογόνα εναλλάσσονται.

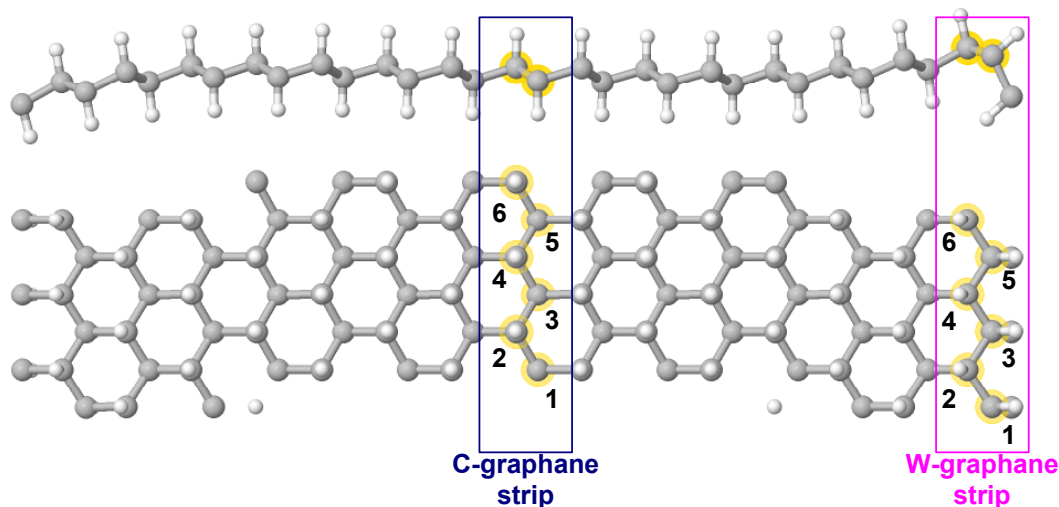


Εικόνα 3.20: Άνω (α) και πλευρική (β) όψη υπερπλέγματος 64 ατόμων με 12.5% περιεκτικότητα σε washboard φάση, με σημειωμένες τις κεντρικές θέσεις τριπλών κενών υδρογόνου συνεχόμενης γραμμής κατά την armchair διεύθυνση.

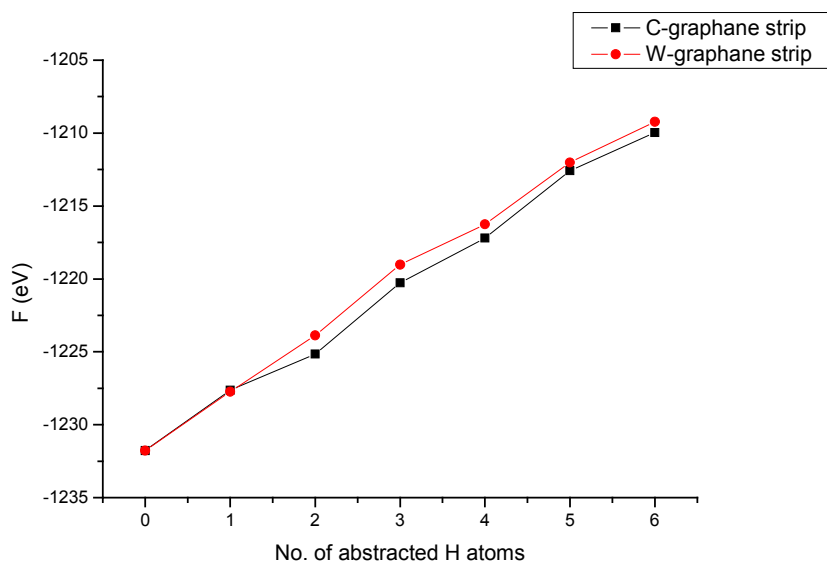


Διάγραμμα 3.21: Τριπλά κενά υδρογόνου γραμμής για το υπερπλέγμα 64 ατόμων με 12.5% W.

Στην περίπτωση των κενών γραμμής κατά τη zigzag διεύθυνση συμμετρίας, εξετάστηκε η ενέργεια του συστήματος κατά την αφαίρεση υδρογόνων με σειριακό τρόπο εντός της chair και της washboard περιοχής, ξεκινώντας από ένα απομονωμένο κενό και φθάνοντας σε μία zigzag γραμμή γραφενίου.



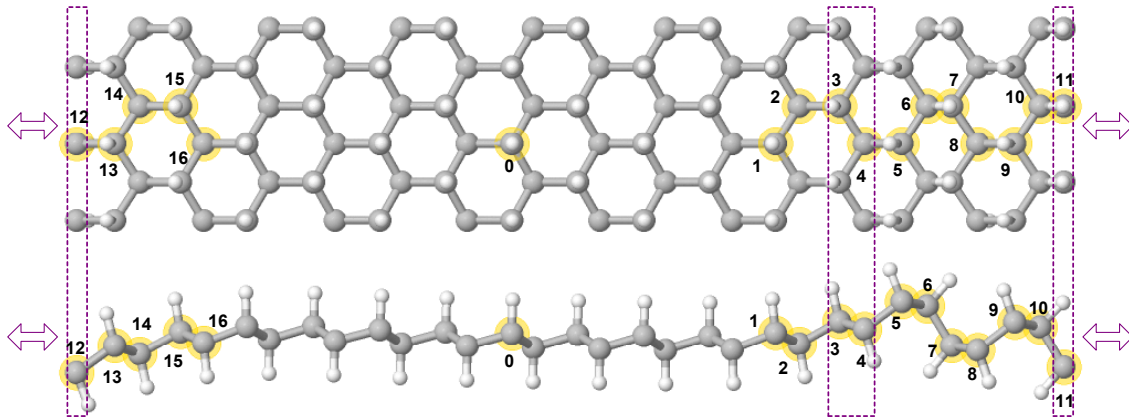
Εικόνα 3.22: Άνω (α) και πλευρική (β) όψη του υπερπλέγματος 64 ατόμων με 12.5% περιεκτικότητα σε washboard φάση, με σημειωμένες τις θέσεις κενών υδρογόνου τύπου γραμμής κατά τη zigzag διεύθυνση.



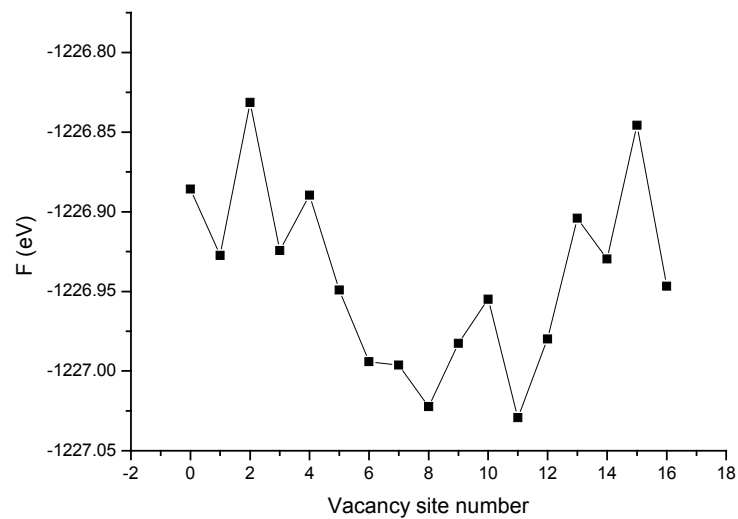
Διάγραμμα 3.23: Ενέργεια του υπερπλέγματος 64 ατόμων με 12.5% περιεκτικότητα σε washboard φάση κατά τη σειριακή αφαίρεση υδρογόνων από την chair και τη washboard φάση στη zigzag διεύθυνση.

Παρατηρείται ότι η σειριακή αφαίρεση υδρογόνων στη zigzag διεύθυνση από τη chair φάσης είναι ενεργειακά ευνοϊκότερη σε σχέση με την αφαίρεση υδρογόνων από τη washboard φάση.

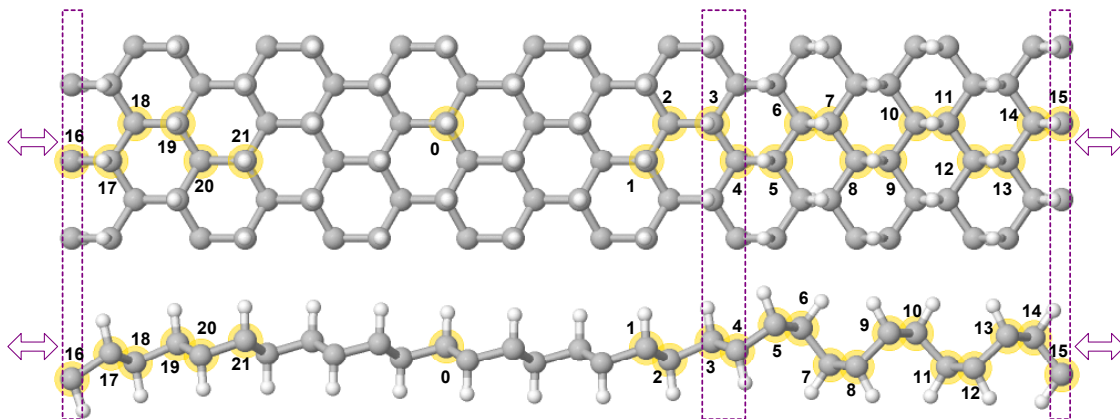
Μελετήθηκαν επίσης τα υπερπλέγματα 64 ατόμων με 25% και 37.5% περιεχόμενο σε washboard φάση ως προς τα απλά κενά υδρογόνου. Ακολουθούν οι ατομικές διαμορφώσεις με τους δείκτες των κενών και τα αποτελέσματα της ενέργειας.



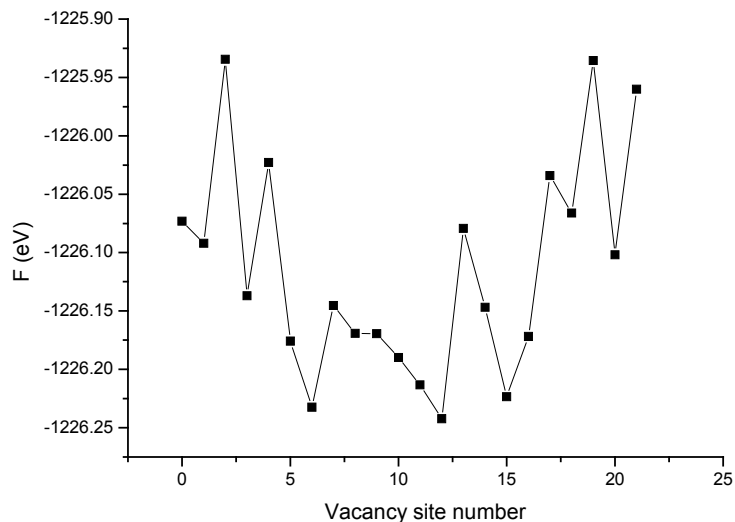
Εικόνα 3.24: Άνω (α) και πλευρική (β) όψη υπερπλέγματος 64 ατόμων με 25% περιεκτικότητα σε washboard φάση, με σημειωμένες τις κεντρικές θέσεις μονών και διπλών κενών υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.25: Μονά κενά υδρογόνου για το υπερπλέγμα 64 ατόμων με 25% W.



Εικόνα 3.26: Άνω (α) και πλευρική (β) όψη υπερπλέγματος 64 ατόμων με 37.5% περιεκτικότητα σε washboard φάση, με σημειωμένες τις κεντρικές θέσεις μονών και διπλών κενών υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.27: Μονά κενά υδρογόνου για το υπερπλέγμα 64 ατόμων με 37.5% W.

Παρατηρείται ότι στα υπερπλέγματα με 25% και 37.5% W, τα κενά στη washboard περιοχή είναι ενεργειακά προτιμότερα, όπως ακριβώς και στο υπερπλέγμα με 12.5% W. Χαμηλή ενέργεια δίνουν επίσης και οι θέσεις στη διεπιφάνεια με την chair φάση (βλ. θέση 11 στην εικόνα 3.24 και θέση 15 στην 3.26). Όμως η συμπεριφορά αυτή δεν είναι συμμετρική και παρουσιάζεται στις διεπιφάνειες όπου τα άτομα υδρογόνου θα βρίσκονταν διατεταγμένα παράλληλα.

3.3 Υπολογισμοί πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων

Για τον καθορισμό κατάλληλου πλέγματος για υπολογισμούς πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων (DOS) εκτελέστηκαν δοκιμαστικοί υπολογισμοί με διαφορετικά πλέγματα στον αντίστροφο χώρο σε C-graphane κυψελίδας $2.545 \times 35.248 \times 10 \text{ \AA}$ με 64 άτομα. Τα πλέγματα που εξετάστηκαν φαίνονται στον πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Δοκιμαστικά Tetrahedron-Bloch^(a) πλέγματα για υπολογισμούς DOS.

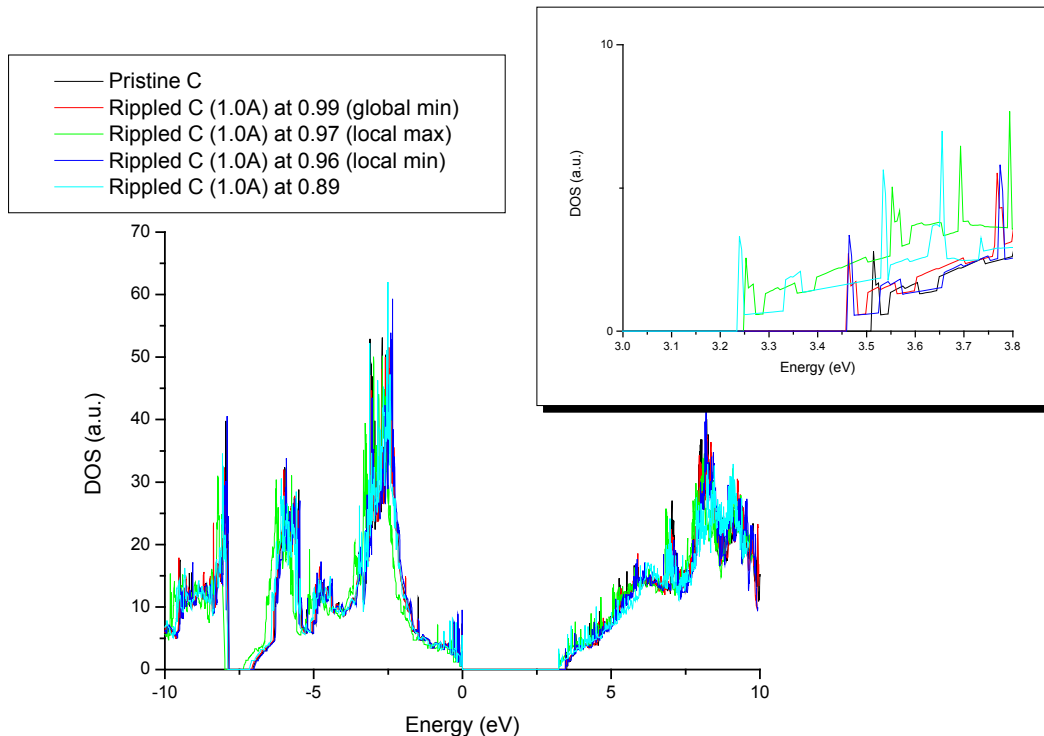
6×2×2	8×2×2	10×2×2	12×2×2	14×10×12
6×2×4	8×4×2	10×4×2	12×2×4	
6×4×2	8×4×6	10×6×2	12×2×8	
6×6×2	8×6×2	10×6×4	12×8×10	
		10×6×6		
		10×6×8		

^(a) Blochl et al, 1994.

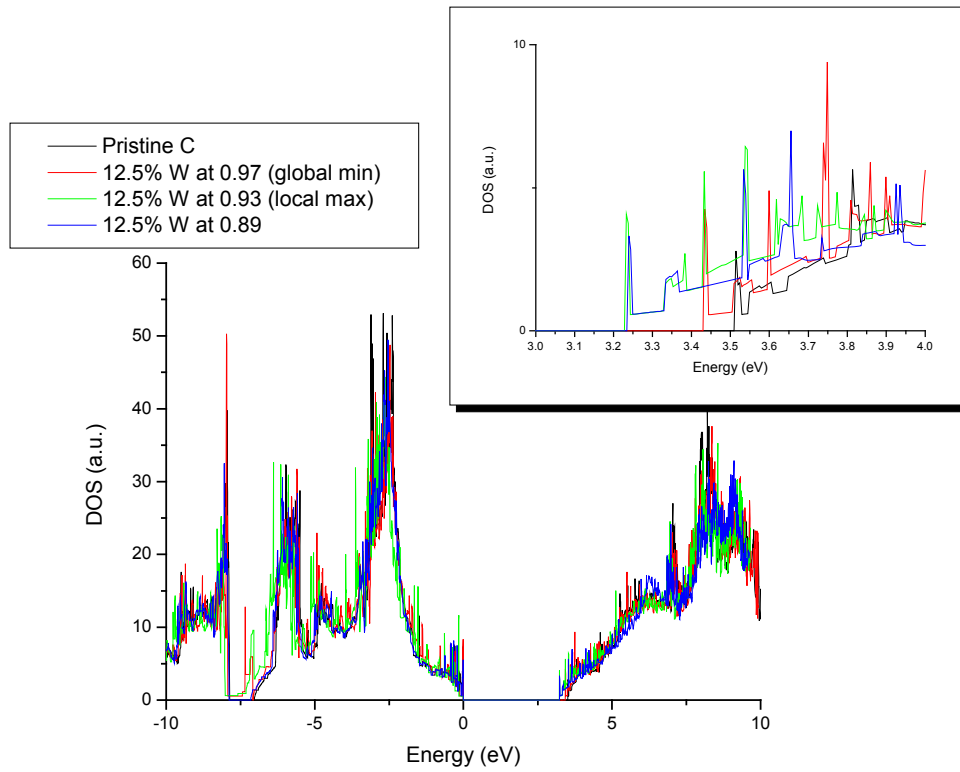
Για πλέγματα μεγαλύτερα της διαμέρισης $10 \times 6 \times 4$ δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα των υπολογισμών, οπότε επιλέχθηκε το πλέγμα αυτό για τους επόμενους υπολογισμούς.

Για όλους τους υπολογισμούς πυκνότητας καταστάσεων χρησιμοποιήθηκαν ultrasoft GGA-PW91 ψευδοδυναμικά, με την ενέργεια να βρίσκεται στην περιοχή από -12 μέχρι 8 eV, με 4000 συνολικά βήματα υπολογισμών (NEDOS).

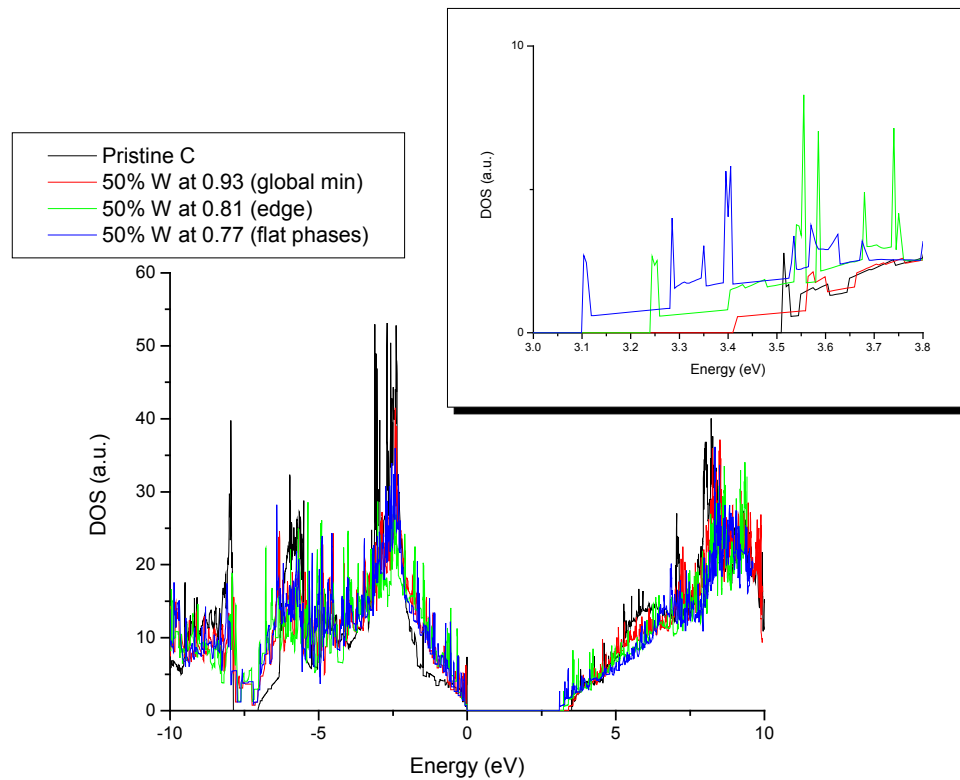
Ακολουθούν τα DOS φάσματα κάποιων χαρακτηριστικών διαμορφώσεων 64 ατόμων C-W υπερπλεγμάτων και πτυχωμένου C-graphane.



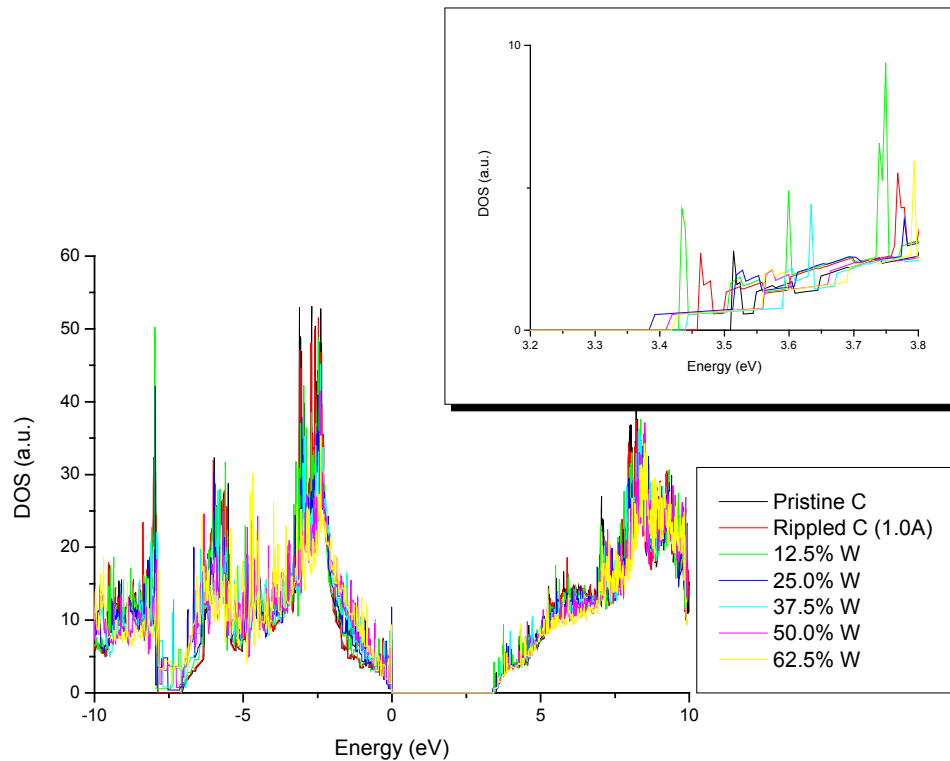
Διάγραμμα 3.28: DOS του πτυχωμένου C-graphane για διάφορους λόγους συμπίεσης.



Διάγραμμα 3.29: DOS του 12,5% υπερπλέγματος για διάφορους λόγους συμπίεσης.



Διάγραμμα 3.30: DOS του 50% υπερπλέγματος για διάφορους λόγους συμπίεσης.



Διάγραμμα 3.31: Αντιπαραβολή των DOS φασμάτων των διαμορφώσεων ελάχιστης ενέργειας.

Παρατηρείται ότι η πτύχωση αλλά και η μεταβολή της περιεκτικότητας σε washboard φάση ελαττώνει το ενεργειακό χάσμα του συστήματος σε σχέση με το χάσμα του τέλειου C-graphane. Παρόλα αυτά, η μεταβολή αυτή δεν είναι σημαντική, εκτός από την περίπτωση του υπερπλέγματος με 50% περιεκτικότητα σε washboard φάση που εμφανίζει τις επίπεδες φάσεις. Καταλήγουμε λοιπόν ότι το πτυχωμένο C-graphane και τα C-W υπερπλέγματα να διατηρούν την ημιαγωγική συμπεριφορά του τέλειου graphane.

Κεφάλαιο 4

Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής¹

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύσσεται η θεωρία των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Παρουσιάζονται επίσης δύο ευρέως εφαρμοσμένα μοντέλα για ατομιστικές προσομοιώσεις: το μοντέλο Lennard-Jones για αλληλεπιδράσεις van der Waals και το μοντέλο Tersoff για ομοιοπολικούς δεσμούς.

4.1 Η προσέγγιση της Μοριακής Δυναμικής

Μία από τις βασικές αρχές της θεωρίας Hartree-Fock και της DFT αποτελεί η προσέγγιση Born-Oppenheimer (B-O), η οποία επιτρέπει την εξέταση της κίνησης των ατομικών πυρήνων ανεξάρτητα από την κίνηση των ηλεκτρονίων. Αν γνωρίζουμε την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σύστημα των ηλεκτρονίων για κάθε ατομική διευθέτηση, τότε μπορούμε να ακολουθήσουμε μία πλήρως κλασική προσέγγιση για τη χρονική εξέλιξη του συστήματος των ατομικών πυρήνων, καθώς καθίσταται δυνατή η ανακατασκευή της υπερεπιφάνειας της δυναμικής ενέργειας (potential energy surface - PES) η οποία καθορίζει την ατομική κίνηση.

Έχοντας υπολογίσει την υπερεπιφάνεια της ενέργειας, μπορούμε στη συνέχεια να θεωρήσουμε αναλυτικές προσεγγιστικές εκφράσεις ως προς όρους ενός σώματος, δύο σωμάτων και γενικά πολλών σωμάτων της μορφής

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N V_1(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k}^N V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (4.1)$$

όπου $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ οι θέσεις των ατόμων στο χώρο.

Η παραπάνω προσέγγιση αντικαθιστά τους ηλεκτρονικούς βαθμούς ελευθερίας του συστήματος με δυναμικά αλληλεπίδρασης V_n , απαλείφοντάς τους από τις εξισώσεις της κίνησης. Μετά τον καθορισμό των V_n , το μικτό κβαντομηχανικό-κλασικό πρόβλημα κατά την προσέγγιση B-O καθίσταται πλέον αποκλειστικά κλασικό και η χρονική του εξέλιξη διέπεται από τις εξισώσεις της κίνησης του Νεύτωνα

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i(t) = -\nabla_i V(\vec{r}(t)) \quad (4.2)$$

οι οποίες αποτελούν τη βάση των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics - MD).

Αν και η κεντρική έννοια στην προσέγγιση της Μοριακής Δυναμικής είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης, στις εξισώσεις της κίνησης χρησιμοποιείται η κλίση του

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V(\vec{r}(t)) \quad (4.3)$$

¹ Γενικές βιβλιογραφικές αναφορές: Allen and Tildesley, 1991; Frenkel and Smit, 1996; Griebel et al, 2007; Rapaport, 2004.

η οποία αντιστοιχεί στη συνολική δύναμη που δέχεται το κάθε σωματίδιο². Έχοντας πλέον καθορίσει τη δυναμική ενέργεια από τη σχέση (4.1), η χαμιλτονιανή του κλασσικού συστήματος εκφράζεται ως

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}) \quad (4.4)$$

όπου $\vec{p} = \{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N\}$ οι ορμές των σωματιδίων.

4.2 Επίλυση των εξισώσεων της Μοριακής δυναμικής

Η αριθμητική επίλυση των εξισώσεων της κίνησης μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεθόδους διακριτοποίησης Διαφορικών Εξισώσεων (Δ.Ε.), ακολουθώντας κάποιον από τους γνωστούς αριθμητικούς αλγορίθμους.

Η πιο απλή μέθοδος διακριτοποίησης μίας Δ.Ε. της μορφής

$$y''(x) = f(x, y(x)) \quad (4.5)$$

είναι η μέθοδος Euler, κατά την οποία η πρώτη παράγωγος προσεγγίζεται από τη σχέση

$$y'(x_{n-1}) \cong \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y(x_n) - y(x_{n-1})}{\Delta x} \quad (4.6)$$

καταλήγοντας έτσι στις παρακάτω εξισώσεις διαφορών για τη συνάρτηση $y(x)$ και την πρώτη της παράγωγο

$$y(x_n) = y(x_{n-1}) + (\Delta x) y'(x_n) - (\Delta x)^2 f(x_{n-1}, y(x_{n-1})) \quad (4.7.a)$$

$$y'(x_n) = y'(x_{n-1}) + (\Delta x) f(x_{n-1}, y(x_{n-1})) \quad (4.7.b)$$

οι οποίες απαιτούν τη γνώση των τιμών της συνάρτησης και της πρώτης παραγώγου σε ένα δεδομένο σημείο x_0 .

Η μέθοδος Euler είναι εύκολα υλοποιήσιμη αλλά πάσχει από συσσώρευση αριθμητικών σφαλμάτων. Μία μέθοδος με λιγότερα σφάλματα αποτελεί ο αλγόριθμος Verlet, ο οποίος βασίζεται σε αναπτύγματα Taylor. Στην απλή του μορφή, ο αλγόριθμος Verlet οδηγεί στις παρακάτω εξισώσεις διαφορών για τη συνάρτηση και την πρώτη παράγωγο (Verlet, 1967).

$$y(x_{n+1}) = 2y(x_n) - y(x_{n-1}) + (\Delta x)^2 f(x_n, y(x_n)) \quad (4.8.a)$$

$$y'(x_n) = \frac{y(x_{n+1}) - y(x_{n-1}))}{2\Delta x} \quad (4.8.b)$$

² Στα πλαίσια της ατομιστικής προσέγγισης, η έννοια του σωματιδίου είναι ταυτόσημη με την έννοια του ατόμου.

Μία πιο σταθερή μορφή του αλγορίθμου Verlet είναι ο λεγόμενος Velocity-Verlet αλγόριθμος (Swore et al, 1982), κατά τον οποίο οι εξισώσεις διαφορών γράφονται ως

$$y(x_{n+1}) = 2y(x_n) + (\Delta x) y'(x_n) + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 f(x_n, y(x_n)) \quad (4.9.α)$$

$$y'(x_{n+1}) = y'(x_n) + \frac{\Delta x}{2} [f(x_n, y(x_n)) + f(x_{n+1}, y(x_{n+1}))] \quad (4.9.β)$$

Χαρακτηριστικό του απλού αλγορίθμου Verlet είναι ότι απαιτεί τιμές της συνάρτησης και της πρώτης παραγώγου σε δύο σημεία αντί του ενός της μεθόδου Euler, απαιτώντας έτσι έναν ειδικό τρόπο αρχικοποίησης και ότι υπολογίζει τις πρώτες παραγώγους ανεξάρτητα από τις τιμές της συνάρτησης. Στην περίπτωση του Velocity-Verlet, αρκεί η αρχικοποίηση της συνάρτησης και της πρώτης παραγώγου, με τους υπολογισμούς της πρώτης παραγώγου να εκτελούνται ταυτόχρονα.

Πέραν των αλγορίθμων Verlet για την επίλυση δευτεροβάθμιων Δ.Ε. της μορφής (4.5) υπάρχουν και άλλες προσεγγίσεις. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά τις μεθόδους των Gear και Beeman, με την κάθε μία να προορίζεται για συγκεκριμένες εφαρμογές (Gear, 1971; Beeman, 1976).

Χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Velocity-Verlet για την επίλυση των εξισώσεων της κίνησης (4.2), καταλήγουμε στις παρακάτω αναδρομικές σχέσεις για τις συντεταγμένες των θέσεων και των ταχυτήτων των σωματιδίων.

$$\begin{aligned} x_i(n+1) &= 2x_i(n) + (\Delta t) x_i'(n) + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} F_{x,i}(n) \\ y_i(n+1) &= 2y_i(n) + (\Delta t) y_i'(n) + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} F_{y,i}(n) \end{aligned} \quad (4.10.α)$$

$$z_i(n+1) = 2z_i(n) + (\Delta t) z_i'(n) + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} F_{z,i}(n)$$

$$\begin{aligned} u_{x,i}(n+1) &= u_{x,i}(n) + \frac{\Delta t}{2m_i} [F_{x,i}(n) + F_{x,i}(n+1)] \\ u_{y,i}(n+1) &= u_{y,i}(n) + \frac{\Delta t}{2m_i} [F_{y,i}(n) + F_{y,i}(n+1)] \\ u_{z,i}(n+1) &= u_{z,i}(n) + \frac{\Delta t}{2m_i} [F_{z,i}(n) + F_{z,i}(n+1)] \end{aligned} \quad (4.10.β)$$

όπου

$$F_{x,i} = -\frac{\partial}{\partial x_i} V(\vec{r}), \quad F_{y,i} = -\frac{\partial}{\partial y_i} V(\vec{r}), \quad F_{z,i} = -\frac{\partial}{\partial z_i} V(\vec{r}) \quad (4.11)$$

οι συνιστώσες της ολικής δύναμης που ασκείται στο σωματίδιο i λόγω της αλληλεπίδρασης με τα υπόλοιπα σωματίδια του συστήματος.

Γνωρίζοντας πλέον τις θέσεις και τις ορμές των σωματιδίων για κάθε χρονικό βήμα, μπορούμε να υπολογίσουμε διάφορες φυσικές ποσότητες του συστήματος, είτε στιγμιαία είτε κατά μέσο όρο, επιλέγοντας ένα ικανό χρονικό διάστημα μέτρησης.

Αν θεωρηθεί ότι τα υπό εξέταση σωματίδια βρίσκονται εντός πεπερασμένου και σταθερού όγκου και δε μεταβάλλεται ο αριθμός τους, τότε οι εξισώσεις (4.10) περιγράφουν τη λεγόμενη μικροκανονική κατανομή του συστήματος (Microcanonical ensemble), η οποία συμβολίζεται με τα γράμματα NVE, με το κάθε γράμμα να συμβολίζει μία σταθερή ποσότητα του συστήματος (N: αριθμός των σωματιδίων, V: όγκος και E: ολική ενέργεια).

Βέβαια, κατά την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων της κίνησης, η ενέργεια παρουσιάζει διακυμάνσεις ή/και αυξητικές ή μειωτικές τάσεις. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε διάφορους λόγους, με πιο χαρακτηριστικούς την εκλογή ακατάλληλου χρονικού βήματος dt αλλά και τη συσσώρευση αριθμητικών σφαλμάτων κατά τη εκτέλεση των υπολογισμών.

Εκτός από υπολογισμούς NVE, μπορεί κανείς να εκτελέσει προσομοιώσεις κατά τη διάρκεια των οποίων διατηρούνται σταθερές άλλες ποσότητες, πέραν της ενέργειας και του όγκου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οι προσομοιώσεις υπό σταθερό αριθμό των σωματιδίων, όγκο και θερμοκρασία (NVT) και υπό σταθερό αριθμό σωματιδίων, πίεση και θερμοκρασία (NPT). Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας ή/και της πίεσης σε μία σταθερή τιμή, απαιτείται η εφαρμογή ειδικών μεθοδολογιών, οι οποίες αναφέρονται ως θερμοστάτες και βαροστάτες για τις περιπτώσεις σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης αντίστοιχα.

Στα πραγματικά συστήματα, η θερμοκρασία συνήθως διατηρείται σταθερή μέσω της ανταλλαγής θερμότητας μεταξύ του συστήματος και ενός λουτρού θερμότητας, με αρκετά μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα σε σχέση με αυτή του υπό εξέταση συστήματος. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, η ανταλλαγή θερμότητας επιτυγχάνεται με συγκρούσεις των ατόμων του συστήματος με άτομα του λουτρού θερμότητας στα τοιχώματα κατά τα οποία εφάπτονται.

Ένας θερμοστάτης ο οποίος μιμείται τις πραγματικές διαδικασίες ανταλλαγής θερμότητας είναι ο θερμοστάτης Andersen (Andersen, 1980), ο οποίος ανά τυχαία χρονικά διαστήματα επιλέγει τυχαία κάποια σωματίδια του συστήματος και αντικαθιστά τις ταχύτητές τους με ανάλογες τιμές από μία κατανομή Maxwell-Boltzmann

$$\rho(u_{x(y,z),i}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{k_B T}{m_i}}} \exp \left[-\frac{\frac{1}{2} m_i u_{x(y,z),i}^2}{k_B T} \right] \quad (4.12)$$

που υπακούει την επιθυμητή θερμοκρασία T .

Η υλοποίηση ενός τέτοιου θερμοστάτη μπορεί να γίνει με τη χρήση γεννητριών ομοιόμορφα κατανεμημένων τυχαίων (ψευδοτυχαίων) αριθμών και του μετασχηματισμού Box-Muller, ο οποίος μετατρέπει την ομοιόμορφη κατανομή σε κανονική (Box and Muller, 1958).

Ένας δεύτερος τρόπος διατήρησης της θερμοκρασίας σε σταθερή τιμή βασίζεται στην κανονικοποίηση των ταχυτήτων ως προς επιθυμητές τιμές, των οποίων η κινητική ενέργεια να δίνει την κατάλληλη τιμή για τη δεδομένη θερμοκρασία. Στην κατηγορία αυτή ανήκει ο θερμοστάτης Berendsen (Berendsen et al, 1984), κατά την εφαρμογή του οποίου οι ταχύτητες των σωματιδίων πολλαπλασιάζονται με το συντελεστή κανονικοποίησης

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{dt}{\tau} \left(\frac{T}{T(n)} - 1 \right)} \quad (4.13)$$

όπου dt το χρονικό βήμα της προσομοίωσης, τ ένας χαρακτηριστικός χρόνος δράσης του θερμοστάτη, T η επιθυμητή θερμοκρασία και $T(n)$ η στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος, όπως υπολογίζεται από την κινητική ενέργεια

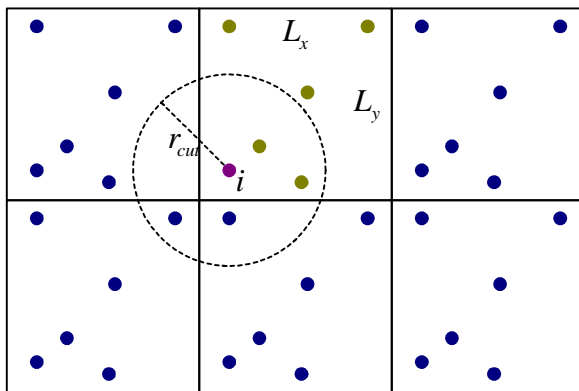
$$T(n) = \frac{2K(n)}{3k_B(N-1)} \quad (4.14)$$

Αποδεικνύεται πως η εφαρμογή του θερμοστάτη Andersen αντιστοιχεί στην κανονική κατανομή NVT, γεγονός που δε συμβαίνει πάντα με το θερμοστάτη Berendsen, ο οποίος συνδέεται με αποκλίσεις από την κανονική κατανομή της τάξης $1/\sqrt{N}$, όπου N ο αριθμός των σωματιδίων (Thijssen, 2003). Αν και ο θερμοστάτης Berendsen δεν επιστρέφει πάντα την κανονική κατανομή, είναι ευρέως εφαρμόσιμος λόγω της απλότητάς του, αλλά και του γεγονότος ότι είναι ντετερμινιστικός, ενώ ο θερμοστάτης Andersen είναι καθαρά στοχαστικός.

Άλλοι γνωστοί θερμοστάτες είναι ο Nose-Hoover θερμοστάτης (Nose, 1984; Hoover, 1985), ο οποίος βασίζεται στην προσέγγιση της εκτεταμένης χαμιλτονιανής και ο θερμοστάτης Langevin (Adelman and Doll, 1976) που στηρίζεται σε τυχαίες δυνάμεις τριβής.

Όσον αφορά στον έλεγχο της πίεσης, γνωστός βαροστάτης είναι αυτός του Berendsen (Berendsen et al, 1984), ο οποίος ελέγχει ισοτροπικά την πίεση μέσω ομοιόμορφης μεταβολής του όγκου της κυψελίδας της προσομοίωσης. Ο γενικότερος βαροστάτης που μεταβάλλει ανισοτροπικά την κυψελίδα προσομοίωσης βασίζεται στην προσέγγιση της εκτεταμένης χαμιλτονιανής των Parrinello και Rahman (Parrinello and Rahman, 1981).

Ένα ακόμα ζήτημα που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής είναι ο πεπερασμένος όγκος της κυψελίδας προσομοίωσης. Αν εξαιρεθούν οι περιπτώσεις των νανοσωματιδίων, το μέγεθος των τυπικών συστημάτων που θεωρούνται στους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής είναι κατά πολύ μικρότερο από αυτό των πραγματικών συστημάτων, με αποτέλεσμα τα επιφανειακά φαινόμενα να έχουν κύριο ρόλο, αλλοιώνοντας τις περισσότερες φορές τα αποτελέσματα.



Εικόνα 4.1
Σχηματική αναπαράσταση των περιοδικών συνοριακών συνθηκών.

Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού γίνεται μέσω των λεγόμενων περιοδικών συντοριακών συνθηκών (periodic boundary conditions - PBC), με την εφαρμογή των οποίων μπορούμε να εξετάσουμε πλήρως περιοδικά συστήματα όγκου (bulk) ή ημιπεριοδικά συστήματα, όπως επιφάνειες και σύρματα.

Η εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών απαιτεί τον ορισμό μίας ακτίνας αποκοπής r_{cut} , πέραν της οποίας οι αλληλεπιδράσεις να τείνουν ικανοποιητικά στο μηδέν. Θεωρώντας μία παραλληλεπίπεδη κυψελίδα προσομοίωσης διαστάσεων L_x , L_y , L_z , η ακτίνα αποκοπής ορίζει τα ελάχιστα μήκη της κυψελίδας, απαιτώντας να ισχύει

$$\frac{L_{x(y,z)}}{2} \geq r_{cut} \quad (4.15)$$

Έχοντας ορίσει τις διαστάσεις της κυψελίδας βάσει της συνθήκης (4.15), για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων $i-j$, με το i να είναι το κεντρικό άτομο, οι περιοδικές συνθήκες διατυπώνονται ως εξής: αν η διαφορά των συντεταγμένων $x_j - x_i$ είναι μεγαλύτερη του $L_x / 2$, τότε το σωματίδιο i θα «νοιώσει» το σωματίδιο j στη θέση $x_j - L_x$ ενώ αν είναι $x_j - x_i < -L_x / 2$, τότε θα το «νοιώσει» στη θέση $x_j + L_x$. Ομοίως και για τις συντεταγμένες y και z . Οι συνθήκες αυτές ορίζουν ένα σύνολο εικονικών κυψελίδων, οι οποίες περιβάλλουν την πραγματική κυψελίδα προσομοίωσης. Στην περίπτωση που δεν ισχύει καμία από τις παραπάνω συνθήκες, το σωματίδιο i θα αλληλεπιδράσει με το σωματίδιο j της κύριας κυψελίδας.

Η παραπάνω προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί σε συστήματα που οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι μικρής εμβέλειας, ώστε να γίνει δυνατός ο ορισμός της ακτίνας αποκοπής. Στα συστήματα που υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας (λ.χ. Coulomb), η μέθοδος των περιοδικών συνθηκών εφαρμόζεται με διαφορετική μορφή.

Τέλος, κάποιες μετρούμενες ποσότητες από μία προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής είναι (Allen and Tildesley, 1991; Rapaport, 2004):

- η δυναμική και η κινητική ενέργεια
- η θερμοκρασία, όπως υπολογίζεται από την κινητική ενέργεια
- η πίεση, όπως υπολογίζεται από το άθροισμα virial
- ο τανυστής της πίεσης
- η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Function - RDF) και ο μετασχηματισμός Fourier της RDF, ο οποίος αντιστοιχεί στον παράγοντα δομής
- η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των ταχυτήτων (Velocity Autocorrelation Function - VACF) και ο μετασχηματισμός Fourier της VACF, ο οποίος αντιστοιχεί στην πυκνότητα καταστάσεων των κανονικών τρόπων δόνησης του συστήματος
- οι σχέσεις διασποράς των κανονικών τρόπων δόνησης, όπως προκύπτουν από το μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των αναπτυγμάτων Bloch των ταχυτήτων (Paranicolaou et al, 1995)
- συντελεστές μεταφοράς από συναρτήσεις συσχετίσεων

4.3 Δυναμικά αλληλεπίδρασης

4.3.1 Αλληλεπιδράσεις van der Waals

Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals χαρακτηρίζονται από ένα ασθενές ελκτικό τμήμα μικρής εμβέλειας και από ένα ισχυρό απωστικό τμήμα για μικρές ενδοατομικές αποστάσεις. Το ελκτικό τους τμήμα οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ παροδικών δίπολων (και γενικά πολύπολων) που σχηματίζονται λόγω διακυμάνσεων στην ηλεκτρονική πυκνότητα των ατόμων ενώ το απωστικό τμήμα αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα της απόπειρας συγχώνευσης των ατομικών τροχιακών, στην οποία αντιτίθεται η Απαγορευτική Αρχή του Pauli.

Στους δεσμούς van der Waals οφείλονται φαινόμενα όπως ο σχηματισμός σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλων ευγενών αερίων αλλά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αφόρτιστων και χημικά αδρανών ατόμων και μορίων.

Ένα αρκετά απλό και διαδεδομένο μοντέλο προσέγγισης των αλληλεπιδράσεων van der Waals είναι το μοντέλο Lennard – Jones

$$V(\bar{r}) = \sum_{i>j} V_{ij} \quad \text{όπου} \quad V_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.16)$$

όπου r_{ij} η ενδοατομική απόσταση. Το δυναμικό Lennard – Jones (L-J) αποτελείται από έναν ισχυρό απωστικό όρο, η ύπαρξη του οποίου εξασφαλίζει την άπωση λόγω της Απαγορευτικής Αρχής και από έναν ασθενή ελκτικό όρο που αντιστοιχεί στη χαλαρή έλξη λόγω αλληλεπιδράσεων διπόλου – διπόλου.

Η απλότητα του μοντέλου έγκειται στη χρήση δύο μόνο παραμέτρων για τον καθορισμό της αλληλεπίδρασης. Η ποσότητα ε (διαστάσεις ενέργειας) καθορίζει το βάθος της ελκτικής περιοχής του δυναμικού ενώ η ποσότητα $2^{1/6}\sigma$ (διαστάσεις μήκους) καθορίζει την απόσταση όπου το δυναμικό καθίσταται από ελκτικό σε απωστικό.

Στην περίπτωση που εξετάζονται συστήματα με άτομα διαφορετικού είδους, οι παράμετροι του δυναμικού L-J δίνονται από τους κανόνες συνδυασμού Lorentz-Berthelot

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (4.17)$$

4.3.2 Ομοιοπολικοί δεσμοί άνθρακα

Ένα διαδεδομένο και αποτελεσματικό εμπειρικό δυναμικό για την περιγραφή ομοιοπολικών δεσμών είναι το δυναμικό Tersoff (Tersoff, 1989). Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του είναι το γεγονός ότι επιτρέπει το σχηματισμό και το σπάσιμο χημικών δεσμών κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης χρησιμοποιώντας όρους πολλών σωμάτων, οι οποίοι μεταβάλλουν την ισχύ του ελκτικού τμήματος του δυναμικού ανάλογα με το χημικό περιβάλλον το κάθε ατόμου.

Σύμφωνα με το δυναμικό Tersoff, η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο ατόμων σε απόσταση r_{ij} δίνεται από τη σχέση

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) + b_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (4.18)$$

όπου $V_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij})$ και $V_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})$ ένας απωστικός και ένας ελκτικός όρος τύπου Morse, $f_C(r_{ij})$ μία συνάρτηση αποκοπής που περιορίζει τις αλληλεπιδράσεις σε πρώτη γειτονία και ορίζεται ως

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}} \right) & R_{ij} \leq r_{ij} \leq S_{ij} \\ 0 & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (4.19)$$

και b_{ij} ο όρος ισχύος του δεσμού (bond order term), ο οποίος δίνεται από τις σχέσεις

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i} \quad (4.20)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (4.21)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (4.22)$$

και μεταβάλλει την ισχύ του ελκτικού όρου ανάλογα με τον αριθμό και τη διεύθυνση των ατόμων που βρίσκονται κοντά στο δεσμό $i-j$. Η ολική δυναμική ενέργεια του συστήματος δίνεται από το άθροισμα

$$V(\bar{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (4.23)$$

Οι παράμετροι μονού δείκτη β_i , n_i , c_i , d_i και h_i εξαρτώνται από το είδος του κεντρικού ατόμου i ενώ οι παράμετροι διπλού δείκτη καθορίζονται από το είδος των αλληλεπιδρώντων ατόμων σύμφωνα με παρακάτω αριθμητικούς και γεωμετρικούς μέσους

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}, \quad \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}, \quad A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}, \quad B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}, \quad R_{ij} = \sqrt{R_i R_j}, \quad S_{ij} = \sqrt{S_i S_j} \quad (4.24)$$

Το μοντέλο Tersoff προσφέρει μία ρεαλιστική προσέγγιση του ομοιοπολικού δεσμού και διαθέτει παραμετροποιήσεις για συστήματα που περιέχουν άνθρακα, πυρίτιο και γερμάνιο (Tersoff, 1989), οξυγόνο (Munetoh et al, 2007), βόριο και άζωτο (Matsunaga and Iwamoto, 2001) και με κάποιες μετατροπές, υδρογόνο (Murty and Atwater, 1995) και στοιχεία της ομάδας III-V (Powell et al, 2007).

Επέκταση του μοντέλου Tersoff για την καλύτερη περιγραφή συστημάτων άνθρακα και υδρογονανθράκων αποτελούν τα δυναμικά Reactive Empirical Bond Order REBO (Brenner, 1990) και REBO-II (Brenner et al, 2002).

Τόσο το δυναμικό Tersoff όσο και τα δυναμικά REBO αποτελούν προσεγγίσεις των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, χωρίς να λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις van der Waals. Η απευθείας εισαγωγή ενός δυναμικού τέτοιων αλληλεπιδράσεων στα δυναμικά των ομοιοπολικών δεσμών έχει καταστρεπτικές συνέπειες, καθώς οι αποστάσεις κάτω από τις οποίες εμφανίζεται η van der Waals άπωση είναι μεγαλύτερες από τις τυπικές αποστάσεις των χημικών δεσμών στις οποίες έχουν ελάχιστα τα δυναμικά Tersoff και REBO. Για το λόγο αυτό απαιτείται μία ελεγχόμενη ενσωμάτωση των van der Waals αλληλεπιδράσεων, με τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να επιλέγει πότε είναι δυνατός ο σχηματισμός ενός χημικού δεσμού ή ενός δεσμού van der Waals. Προς το στόχο αυτό αλλά με διαφορετικές προσεγγίσεις κινούνται τα δυναμικά AIREBO (Stuart et al, 2000) και LCBOP (Los et al, 2005).

Κεφάλαιο 5

Πρόγραμμα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του προγράμματος που αναπτύχθηκε για την εκτέλεση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Παραθέτονται επίσης αποτελέσματα δοκιμαστικών προσομοιώσεων που έχουν ως σκοπό την επιβεβαίωση της ορθότητας των υπολογισμών. Επιπλέον, περιλαμβάνονται αποτελέσματα χαρακτηριστικών προσομοιώσεων γραφενίου με ενσωματωμένες περιοχές από SiC και εξετάζεται η αλληλεπίδραση ενός συσσωματώματος πυριτίου που έχει συγχωνευθεί με ένα φύλλο γραφενίου.

5.1 Παρουσίαση του προγράμματος

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε ένα πρόγραμμα εκτέλεσης προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής ομοιοπολικών συστημάτων, με έμφαση σε συστήματα άνθρακα, πυριτίου και γερμανίου.

Για την ολοκλήρωση των εξισώσεων της κίνησης χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Velocity-Verlet και είναι δυνατές προσομοιώσεις υπό σταθερή ενέργεια (NVE) ή θερμοκρασία (NVT). Υποστηρίζονται οι θερμοστάτες Andersen και Berendsen, με δυνατότητα εφαρμογής πολλαπλών διαστημάτων θέρμανσης/ψύξης.

Οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με το δυναμικό Tersoff (Tersoff, 1989) και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals με το δυναμικό Lennard-Jones. Επιπλέον, είναι δυνατή η εξέταση περιοδικών συστημάτων, χρησιμοποιώντας περιοδικές συνοριακές συνθήκες.

Ως έξοδο το πρόγραμμα επιστρέφει την κινητική και τη δυναμική ενέργεια, τη θερμοκρασία, όπως υπολογίζεται από την κινητική ενέργεια και για το μοντέλο Lennard-Jones την πίεση από το άθροισμα virial. Εξάγονται επίσης οι ατομικές θέσεις και ταχύτητες για διάφορους υπολογισμούς καθώς και δυναμικές ποσότητες όπως η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N^2 r_n^2 \Delta r} \quad (5.1)$$

η οποία κατανέμει τις αποστάσεις r_{ij} σε ιστόγραμμα πλάτους Δr όπου $r_n = (n-0.5)\Delta r$, V ο όγκος του συστήματος, N ο αριθμός των σωματιδίων και h_n ο αριθμός των ζευγών που βρίσκονται στην κλάση n , για τα οποία θα ισχύει $(n-1)\Delta r \leq r_{ij} < n\Delta r$.

Άλλη δυναμική ποσότητα που υπολογίζεται είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των ταχυτήτων (VACF)

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{u}_i(t_0) \cdot \bar{u}_i(t)}{\bar{u}_i(t_0) \cdot \bar{u}_i(t_0)} \quad (5.2)$$

Ο μετασχηματισμός Fourier της $C(t)$ δίνει την πυκνότητα των φωνονικών καταστάσεων του συστήματος, με κορυφές στις χαρακτηριστικές συχνότητες των κανονικών τρόπων δόνησης. Πέραν της ολικής πυκνότητας καταστάσεων των φωνονίων, από τα δεδομένα

των ατομικών θέσεων και των ταχυτήτων μπορεί να υπολογιστεί και η διασπορά των κανονικών τρόπων δόνησης κατά μήκος δεδομένων διευθύνσεων στον αντίστροφο χώρο. Για μία δεδομένη πόλωση $p = x, y, z$ και ένα κυματόνισμα \bar{k} , ορίζουμε την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης

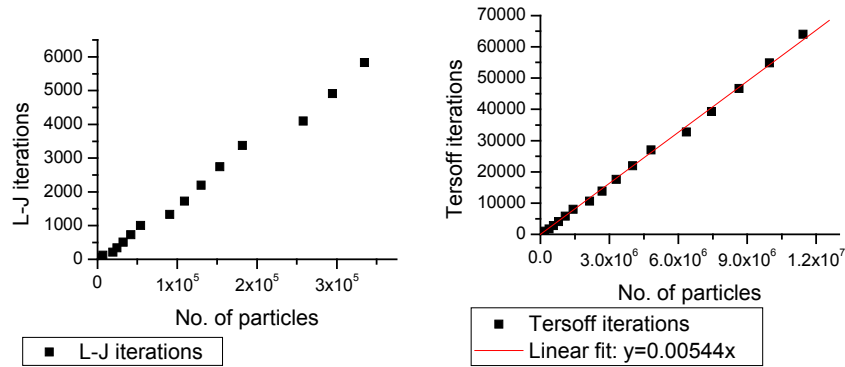
$$A^p(k, t) = \frac{v_k^p(t_0)v_k^p(t)}{\sum_p v_k^p(t_0)v_k^p(t_0)} \quad (5.3)$$

όπου

$$v_k^p(t) = \sum_j u_j^p(t) e^{-i\bar{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (5.4)$$

Οι κορυφές του φάσματος ισχύος που λαμβάνονται από το μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης (5.4) αντιστοιχούν στις συχνότητες των καμπυλών διασποράς (Paranicolaou et al, 1995).

Τέλος, στο τμήμα του υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων έχει εφαρμοστεί ένας αλγόριθμος εξοικονόμησης υπολογιστικού χρόνου βασισμένος στη μέθοδο των κελιών συνδεδεμένων λιστών (linked-list cells method) (Hockney and Eastwood, 1989).



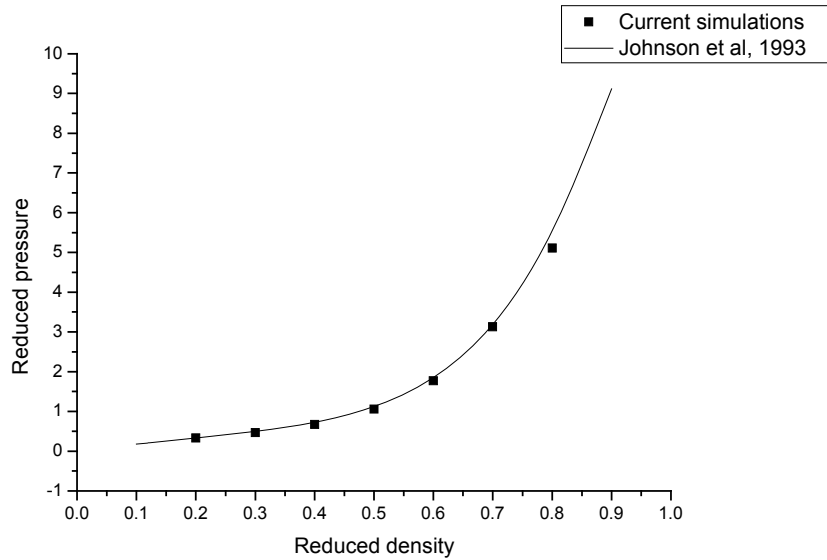
Διάγραμμα 5.1: Το πλήθος των υπολογισμών της απόστασης r_{ij} για τις αλληλεπιδράσεις L-J (δεξιά) και των αποστάσεων r_{ij} και r_{ik} για τις αλληλεπιδράσεις Tersoff.

5.2 Δοκιμαστικές προσομοιώσεις

Για τον έλεγχο της ορθότητας των αποτελεσμάτων που επιστρέφει το πρόγραμμα της μοριακής δυναμικής εκτελέστηκε μία σειρά δοκιμαστικών προσομοιώσεων πάνω σε συστήματα για τα οποία υπάρχουν δεδομένα αναφοράς από τη βιβλιογραφία.

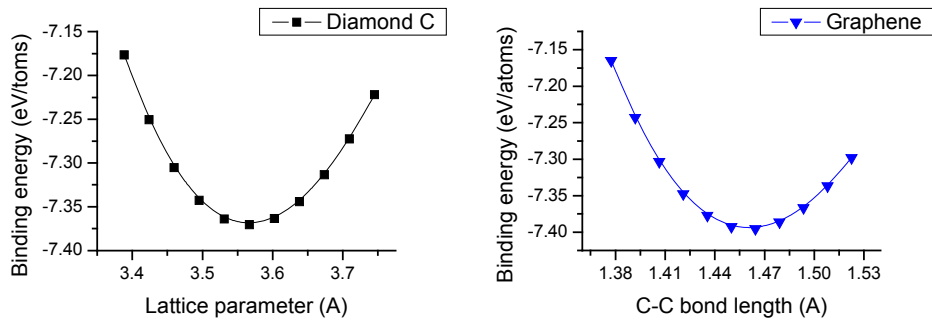
Για τον έλεγχο των αλληλεπιδράσεων Lennard-Jones πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις NVT/NVE υγρού Ar. Αρχικά το σύστημα φέρεται στη θερμοκρασία των 239 K με τη χρήση θερμοστάτη Andersen. Στη συνέχεια διακόπτεται η επαφή με το θερμοδοχείο και το σύστημα αφήνεται να ηρεμήσει στη θερμοκρασία αυτή. Όταν επέλθει ισορροπία, μετράται η πίεση από το άθροισμα virial ως μέσος όρος σε δεδομένο χρονικό διάστημα. Η προσομοίωση αυτή εκτελέστηκε για επτά τιμές της πυκνότητας λαμβάνοντας υπόψη και τις διορθώσεις στην πίεση λόγω αποκοπής (Frenkel and Smit,

1996). Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων σε αντιπαραβολή με αυτά των Johnson et al, 1993.

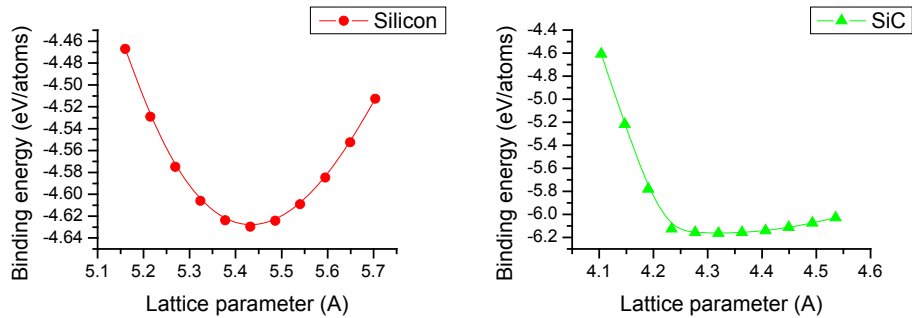


Διάγραμμα 5.2: Η ισόθερμη καμπύλη του Ar για $T=239$ K. Τα σημεία αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και η συνεχόμενη καμπύλη στα αποτελέσματα των Johnson et al, 1993.

Για τον έλεγχο των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων Tersoff πραγματοποιήθηκαν στατικοί υπολογισμοί σε συστήματα όγκου (bulk) κρυσταλλικού πυριτίου, άνθρακα και καρβιδίου του πυριτίου (SiC) στη δομή αδάμαντα ως προς την κρυσταλλική σταθερά και σε φύλλο γραφενίου ως προς το μήκος του δεσμού C-C.



Διαγράμματα 5.3: Πλεγματική σταθερά του κρυσταλλικού άνθρακα στη δομή αδάμαντα (αριστερά) και μήκος του δεσμού C-C στο γραφένιο (δεξιά).



Διαγράμματα 5.4: Πλεγματικές σταθερές του κρυσταλλικού πυριτίου (αριστερά) και του SiC (δεξιά).

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι κρυσταλλικές σταθερές και τα μήκη δεσμών ελάχιστης ενέργειας για το πυρίτιο, τον άνθρακα, το SiC και το γραφένιο και η αντιπαραβολή τους με δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 5.1: Αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων στατικών υπολογισμών της κρυσταλλικής σταθεράς, του μήκους του δεσμού και της ενέργειας συνοχής με αποτελέσματα στατικών υπολογισμών της βιβλιογραφίας.

Δομή	Μέγεθος	Παρούσα εργασία	Πειραματικά δεδομένα αναφοράς
Diamond Si	Κρυσταλλική σταθερά (Å)	5.4320	5.429 ⁽¹⁾
	Μήκος δεσμού (Å)	2.3521	2.3508 ^(a)
	Ενέργεια συνοχής (eV/atoms)	4.6296	4.67 ⁽¹⁾
Diamond C	Κρυσταλλική σταθερά (Å)	3.5656	3.567 ⁽¹⁾
	Μήκος δεσμού (Å)	1.5440	1.5446 ^(a)
	Ενέργεια συνοχής (eV/atoms)	7.3705	7.37 ⁽¹⁾
Zincblende SiC	Κρυσταλλική σταθερά (Å)	4.3191	4.36 ⁽²⁾
	Μήκος δεσμού (Å)	1.8702	1.8879 ^(a)
	Ενέργεια συνοχής (eV/atoms)	6.1646	6.34 ⁽²⁾
Graphene	Κρυσταλλική σταθερά (Å)	2.5297	2.459 ⁽³⁾
	Μήκος δεσμού (Å)	1.4605	1.42 ^(a)
	Ενέργεια συνοχής (eV/atoms)	7.3955	7.374 ⁽³⁾

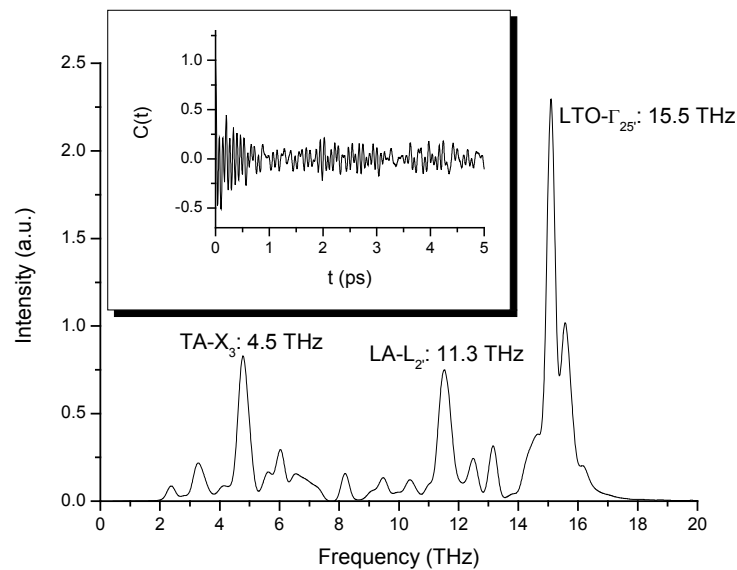
^(a) όπως υπολογίζεται από την κρυσταλλική σταθερά

⁽¹⁾ Yin and Cohen, 1981 και εσωτερικές αναφορές.

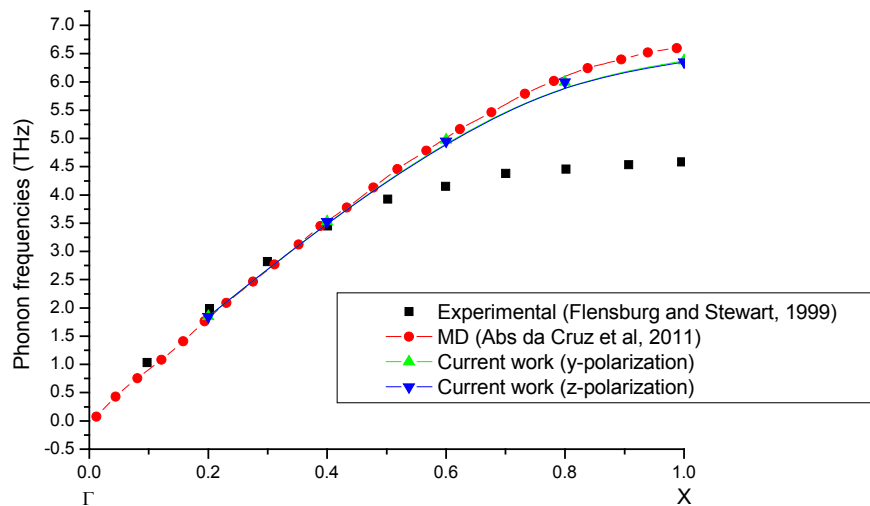
⁽²⁾ Chang and Cohen, 1987 και εσωτερικές αναφορές.

⁽³⁾ Baskin and Meyer, 1955.

Επιπλέον, εξετάστηκαν οι δονητικές ιδιότητες του κρυσταλλικού πυριτίου μέσω υπολογισμών της ολικής πυκνότητας των φωνονίων και της διασποράς του TA κλάδου κατά τη διεύθυνση [100]. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα αποτελέσματα και η αντιπαραβολή τους με δεδομένα αναφοράς.



Διάγραμμα 5.5: Η ολική πυκνότητα καταστάσεων των φωνονίων του πυριτίου σε θερμοκρασία 300 K και η ταυτοποίηση τριών τρόπων δόνησης (Tubino et al, 1972). Στο ένθετο διάγραμμα φαίνεται η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των ταχυτήτων.

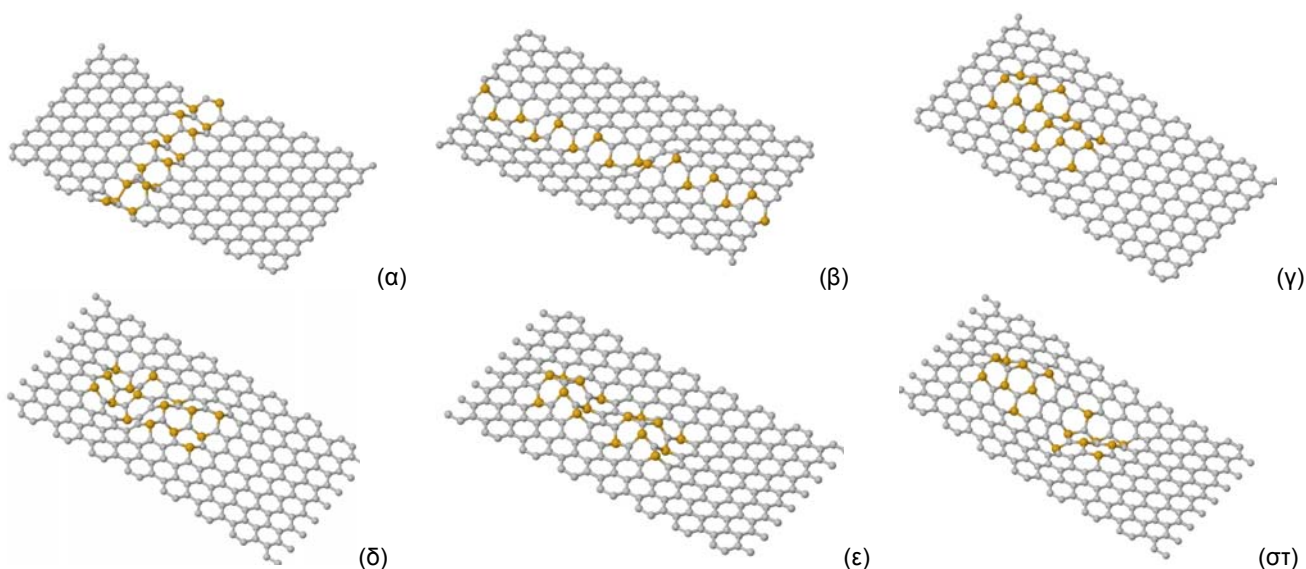


Διάγραμμα 5.6: Οι καμπύλες διασποράς του TA [100] κλάδου του πυριτίου.

5.3 Χαρακτηριστικές προσομοιώσεις συστημάτων άνθρακα και πυριτίου

Εξετάστηκε στη συνέχεια η ενέργεια ενός φύλλου γραφενίου με περιοχές SiC διαφορετικής συμμετρίας. Θεωρήθηκε ένα φύλλο γραφενίου με 240 άτομα άνθρακα και 16 άτομα πυριτίου, με τα τελευταία να σχηματίζουν οργανωμένες δομές SiC με τη μορφή:

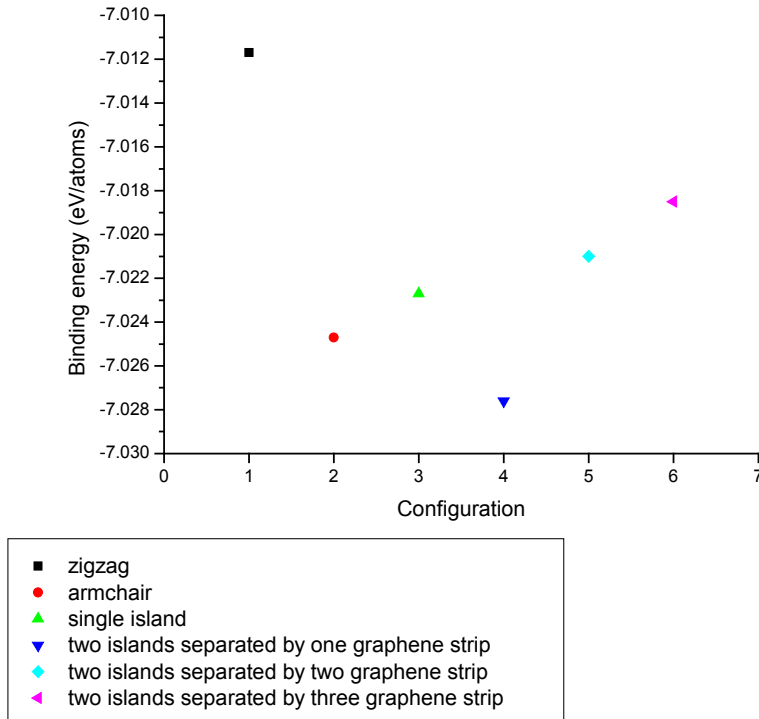
- περιοδικής λωρίδας zigzag SiC
- περιοδικής λωρίδας armchair SiC
- ενιαίας νησίδας SiC
- δύο νησίδων SiC 8 ατόμων σε τρεις χαρακτηριστικές αποστάσεις



Εικόνες 5.7: SiC σε φύλλο γραφενίου: zigzag (α) και armchair (β) λωρίδα, ενιαία νησίδα (γ) και δύο νησίδες με κενό μίας (δ), δύο (ε) και (στ) τριών ατομικών γραμμών γραφενίου.

Για τα παραπάνω συστήματα εκτελέστηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με το δυναμικό Tersoff, υπό σταθερή θερμοκρασία με τη χρήση του θερμοστάτη Andersen. Επιλέχθηκε χρονικό βήμα 0.2 fs, με το συνολικό χρόνο της προσομοίωσης στα 40 ps. Στα πρώτα 20 ps εφαρμόστηκε θέρμανση σε 1100 K, ενώ στα υπόλοιπα 20 ps ψύξη σε θερμοκρασία 300 K.

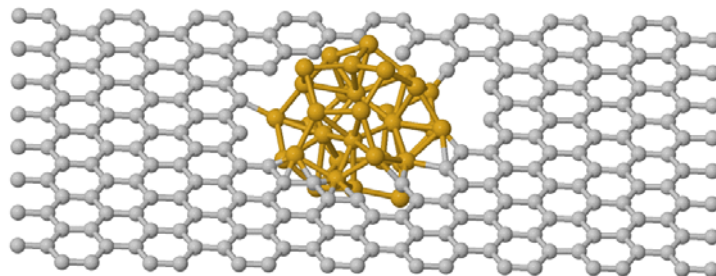
Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η ενέργεια συνοχής του κάθε συστήματος, που υπολογίστηκε ως μέσος όρος από τις τιμές της δυναμικής ενέργειας του τελευταίου 1 ps δέκα διαφορετικών προσομοιώσεων, με το κάθε σύστημα να έχει σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία 300 K.



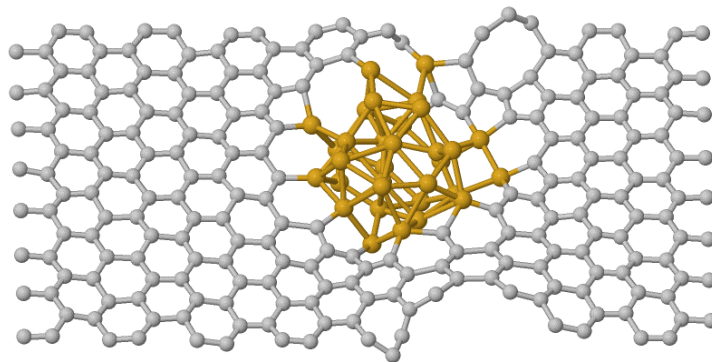
Διάγραμμα 5.8: Ενέργεια συνοχής γραφενίου με περιοχές SiC.

Παρατηρείται ότι η διαμόρφωση της περιοδικής zigzag λωρίδας εμφανίζει τη μεγαλύτερη ενέργεια, με το ελάχιστο να παρουσιάζεται στη διαμόρφωση των δύο νησίδων που χωρίζονται από μία γραμμή ατόμων άνθρακα.

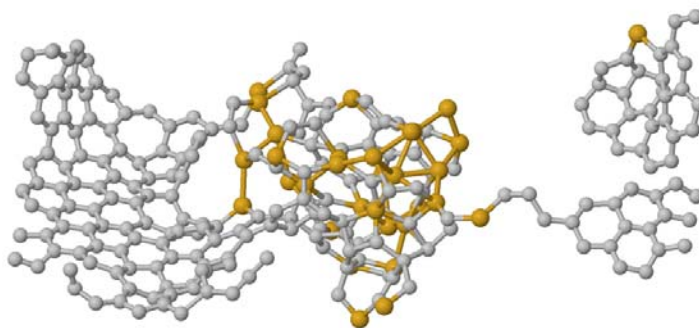
Στη συνέχεια μελετήθηκε ένα φύλλο γραφενίου με 224 άτομα άνθρακα και 32 άτομα πυριτίου υπό τη μορφή συγχωνευμένου συσσωματώματος.



Εικόνα 5.9.α: Το ενσωματωμένο συσσωμάτωμα πυριτίου στην αρχική του κατάσταση. Η ενέργεια του συστήματος βρίσκεται στα -6.585 eV/atoms.



Εικόνα 5.9.β: Το ενσωματωμένο συσσωμάτωμα πυριτίου σε θερμοκρασία 1800 K, μετά από 0.4 ns προσομοίωσης. Η ενέργεια του συστήματος βρίσκεται στα -6.451 eV/atoms.



Εικόνα 5.9.γ: Το ενσωματωμένο συσσωμάτωμα πυριτίου σε θερμοκρασία 3000 K, μετά από 1.2 ns προσομοίωσης. Η ενέργεια του συστήματος βρίσκεται στα -5.106 eV/atoms.

Όπως φαίνεται και στις παραπάνω εικόνες, στη θερμοκρασία των 1800 K^1 το συσσωμάτωμα φαίνεται να είναι προσαρτημένο στο φύλλο γραφενίου. Στη θερμοκρασία 3000 K , προκαλούνται ατέλειες στο φύλλο του γραφενίου και το συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ένα άμορφο δίκτυο SiC.

Τέλος, εξετάστηκε αν η κατάσταση κατά την οποία το συσσωμάτωμα είναι συγχωνευμένο στο φύλλο γραφενίου είναι ενεργειακά προτιμότερη σε σχέση με μία διαμόρφωση στην οποία το φύλλο γραφενίου έχει μείνει με μία αντίστοιχη οπή στη δομή του, όπως θα προέκυπτε από την εξαγωγή του συσσωματώματος.

Σε θερμοκρασία 300 K , η ενέργεια του συστήματος με το συσσωμάτωμα συγχωνευμένο διαμορφώνεται στα -6.69 eV , ενώ η ενέργεια του γραφενίου με την οπή αντιστοιχεί και το συσσωμάτωμα απομακρυσμένο αντιστοιχεί στην τιμή -6.55 eV . Παρατηρείται λοιπόν ότι το σύστημα με το συσσωμάτωμα προσαρτημένο είναι ενεργειακά προτιμότερο.

¹ Να σημειωθεί πως το δυναμικό Tersoff υπερεκτιμά την θερμοκρασία τήξης του πυριτίου.

Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα των DFT υπολογισμών συμπεραίνουμε ότι το chair graphane υπό μονοαξονική συμπίεση, παρουσιάζει μία ενεργειακή προτίμηση όσον αφορά στο σχηματισμό μίας ή περισσοτέρων λωρίδων washboard. Οι λωρίδες w-graphane που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό έχουν τη zigzag διεύθυνση συμμετρίας τους κάθετη ως προς τη διεύθυνση συμπίεσης, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό περιοδικών υπερπλεγμάτων.

Κατά τη μελέτη των C-W υπερπλεγμάτων υπό συμπίεση, προκύπτει ότι οι washboard περιοχές παρουσιάζουν μία ιδιαίτερη δομική σταθερότητα, μεταφέροντας το φορτίο συμπίεσης στις chair περιοχές υπό τη μορφή πτυχώσεων. Παρατηρείται όμως ότι μετά από ένα κρίσιμο λόγο συμπίεσης, οι chair περιοχές επανακτούν εν μέρει την επιπεδότητά τους, οδηγώντας έτσι σε μία αρθρωτή διαμόρφωση επίπεδων φάσεων chair και washboard graphane.

Στην περίπτωση των υπερπλεγμάτων με λωρίδες washboard σε άνισες αποστάσεις, στις μικρές συμπίεσεις παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός πτυχώσεων στις chair περιοχές. Όσο όμως εντείνεται η συμπίεση, οι περιοχές μικρότερου μήκους μεταξύ των δύο λωρίδων washboard επιστρέφουν σε επίπεδη διαμόρφωση, ενώ οι περιοχές μεγαλύτερου μήκους παρουσιάζουν πιο εκτεταμένη πτύχωση.

Όσον αφορά στα κενά υδρογόνου, τα υπερπλέγματα που εξετάστηκαν έχουν κοινό χαρακτηριστικό την προτίμηση τοποθέτησης του κενού στη washboard περιοχή. Παρόλα αυτά, η δημιουργία μίας συνεχόμενης γραμμής κενών υδρογόνου κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης δεν ευνοείται ενεργειακά σε σύγκριση με τη δημιουργία αντίστοιχης γραμμής κενών στην chair φάση. Αναφορικά με τα διπλά κενά υδρογόνου, αυτά της πρώτης γειτονίας που οδηγούν στο σχηματισμό C-C dumbbells ευνοούνται κυρίως στην chair περιοχή. Τα διπλά κενά υδρογόνου δεύτερης γειτονίας εμφανίζουν μία συγκεκριμένη προτίμηση στην περιοχή της διεπιφάνειας, όπου μετατρέπονται σε κενό πρώτης γειτονίας με σχηματισμό μίας C-C dumbbells ατέλειας.

Επιπλέον, οι υπολογισμοί της πυκνότητας των ηλεκτρονικών καταστάσεων δείχνουν ότι όλα τα παραπάνω συστήματα διατηρούν το ευρύ τους ημιαγωγικό χάσμα. Παρόλα αυτά, εμφανίζεται μία μειωτική τάση όσο αυξάνεται η συμπίεση, με τη μεγαλύτερη μεταβολή στα ~ 0.4 eV στην περίπτωση του σχηματισμού της αρθρωτής διαμόρφωσης του υπερπλέγματος με 50% περιεκτικότητα σε washboard φάση.

Αναφορικά με τις ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, το φύλλο γραφενίου με ενσωματωμένες περιοχές SiC στο πλέγμα του, παρουσιάζει αποκλίσεις από την επιπεδότητα στις περιοχές αυτές, γεγονός που οφείλεται στη διαφορά του μήκους των δεσμών C-C και C-Si. Η δομή με την υψηλότερη ενέργεια αντιστοιχεί στην περιοδική zigzag λωρίδα SiC, ενώ οι δομές της περιοδικής armchair λωρίδας, της νησίδας SiC και των δύο χωρισμένων νησίδων αντιστοιχούν σε διαμορφώσεις χαμηλότερων και ταυτόχρονα συγκρίσιμων ενεργειών. Τέλος, στη μελέτη της ενσωμάτωσης ενός συσσωματώματος πυριτίου 32 ατόμων, παρατηρήθηκε ότι απαιτούνται αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (~ 3000 K) ώστε να τηχθεί το συσσωμάτωμα και να σχηματιστούν δεσμοί C-Si, πέραν των περιφερειακών δεσμών γύρω από το συσσωμάτωμα. Σε αυτές όμως τις θερμοκρασίες, προκαλούνται εκτεταμένες ατέλειες στο φύλλο γραφενίου, με τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός άμορφου δικτύου SiC στην περιοχή όπου εισήχθηκε αρχικά το συσσωμάτωμα. Τέλος, από ενεργειακούς υπολογισμούς σε θερμοκρασία δωματίου (~ 300 K), προέκυψε ότι η προσάρτηση του συσσωματώματος είναι ενεργειακά προτιμότερη σε σχέση με την εξαγωγή του και τη δημιουργία ενός αντίστοιχου δομικού κενού στο γραφενικό φύλλο.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Abs da Cruz, C., K. Termentzidis, P. Chantrenne and X. Kleber, 2011, J. Appl. Phys. **110**, 034309.
2. Adelman, S. A. and J. D. Doll, 1976, J. Chem. Phys. **64**, 2375.
3. Allen, M. P. and D. J. Tildesley, 1991, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford).
4. Andersen, H. C., 1980, J. Chem. Phys. **72**, 2384.
5. Artyukhov, V. I. and L. A. Chernozatonskii, 2010, J. Phys. Chem. A **114**, 5389.
6. Baskin, Y. and L. Meyer, 1955, Phys. Rev. **100**, 544.
7. Beeman, D., 1976, Journal of Computational Physics **20**, 130.
8. Berendsen, H. J. C., J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola and B. Haak, 1984, J. Chem. Phys. **81**, 3684.
9. Blochl, P. E., O. Jepsen and O. K. Andersen, 1994, Phys. Rev. B **49**, 16223.
10. Box, G. E. P. and M. E. Muller, 1958, Ann. Math. Statist. **29**, 610.
11. Brenner, D. W., 1990, Phys. Rev. B **42**, 9458.
12. Brenner, D. W., O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni and S. B. Sinnott, 2002, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 783.
13. Cadelano, E., P. L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, 2010, Phys. Rev. B **82**, 235414.
14. Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, 2009, Rev. Mod. Phys. **81**, 109.
15. Ceperley, D. M. and B. J. Alder, 1980, Phys. Rev. Lett. **45**, 566.
16. Chang, K. J. and M. L. Cohen, 1987, Phys. Rev. B **35**, 8196.
17. Delhaes, P., J. P. Issi, S. Bonnamy and P. Launois, 2006, in *Understanding Carbon Nanotubes*, edited by A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche and J.-P. Salvetat (Springer, Berlin), Lect. Notes Phys. 667.
18. Elias, D. C., R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim and K. S. Novoselov, 2009, Science **323**, 610.
19. Flensburg, C. and R. F. Stewart, 1999, Phys. Rev. B **60**, 284.
20. Frenkel, D. and B. Smit, 1996, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego).

21. Gasirowicz, S., 2003, *Quantum Physics - 3rd Edition* (John Wiley & Sons, New Jersey).
22. Gear, C., 1971, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* (Prentice-Hall, New Jersey).
23. Griebel, M., S. Knapek and G. Zumbusch, 2007, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics* (Springer, Berlin).
24. Hamann, D. R., M. Schluter and C. Chiang, 1979, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494.
25. Hockney, R. W. and J. W. Eastwood, 1989, *Computer simulation using particles* (Adam Hilger, Bristol).
26. Hohenberg, P. and W. Kohn, 1964, Phys. Rev. **136**, B864.
27. Hoover, W. G., 1985, Phys. Rev. A **31**, 1695.
28. Hu, Y., O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett and D. W. Brenner, 2006, Rep. Prog. Phys. **69**, 1847.
29. Ilyin, A. M., N. R. Guseinov, I. A. Tsyganov and R. R. Nemkaeva, 2011, Physica E **43**, 1262.
30. Johnson, J. K., J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, 1993, Mol. Phys. **78**, 591.
31. Kaxiras, E., 2003, *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge).
32. Kohn, W. and L. J. Sham, 1965, Phys. Rev. **140**, A1133.
33. Kresse, G. and D. Joubert, 1999, Phys. Rev. B **59**, 1758.
34. Kresse, G. and J. Furthmuller, 1996, Phys. Rev. B **54**, 11169.
35. Los, J. H., L. M. Ghiringhelli, E. J. Meijer and A. Fasolino, 2005, Phys. Rev. B **72**, 2005.
36. Martin, R. M., 2004, *Electronic Structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, Cambridge).
37. Matsunaga, K. and Iwamoto Y., 2001, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 2213.
38. Monkhorst, H. J. and J. D. Park, 1976, Phys. Rev. B **13**, 5188.
39. Munetoh, S., T. Motooka, K. Moriguchi and A. Shintani, 2007, Computational Materials Science **39**, 334.
40. Murty, M. V. R. and H. A. Atwater, 1995, Phys. Rev. B **51**, 4889.
41. Nose, S., 1984, J. Chem. Phys. **81**, 511.
42. Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Gregorieva and A. A. Firsov, 2004, Science **306**, 666.

43. Papanicolaou, N. I., I. E. Lagaris and G. A. Evangelakis, 1995, *Surf. Sci.* **337**, L819.
44. Parr, R. G. and W. Yang, 1989, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford).
45. Parrinello, M. and A. Rahman, 1981, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182.
46. Perdew, J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, 1992, *Phys. Rev. B* **46**, 6671.
47. Perdew, J. P., K. Burke and M. Ernzerhof, 1996, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865.
48. Pierson, H. O., 1995, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes* (Noyes Publications, New Jersey).
- 49.
50. Rapaport, D. C., 2004, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, Cambridge).
51. Reich, S., J. Maultzsch, C. Thomsen and P. Ordejón, 2002, *Phys. Rev. B* **66**, 035412.
52. Stuart, S. J., A. B. Tutein and J. A. Harrison, 2000, *J. Chem. Phys.* **112**, 6472.
53. Swope, W., H. Andersen, P. Berens and K. Wilson, 1982, *J. Chem. Phys.* **76**, 637.
54. Tersoff, J., 1989, *Phys. Rev. B* **39**, 5566.
55. Thijssen, J. M., 2003, *Computational Physics* (Cambridge University Press, Cambridge).
56. Tubino, R., L. Piseri and G. Zerbi, 1972, *J. Chem. Phys.* **56**, 1972.
57. Vanderbilt, D., 1990, *Phys. Rev. B* **41**, 7892.
58. Verlet, L., 1967, *Phys. Rev.* **159**, 98.
59. Vosko, S. J., L. Wilk and M. Nusair, 1980, *Can. J. Phys.* **58**, 1200.
60. Wallace, P. R., 1947, *Phys. Rev.* **71**, 622.
61. Yin, M. T. and M. L. Cohen, 1981, *Phys. Rev. B* **24**, 6121.