

ΕΜΠ
ΣΕΜΦΕ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθετες διαμορφώσεις του
γραφενίου:
Σταθερότητα και φυσικές
ιδιότητες.

Συγγραφέας:
Μαριλένα Τζαβαλά

Επιβλέπων:
Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ
Λεωνίδας Τσέτσερης

26 Απριλίου 2007

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.	6
I	Θεωρία και μεθοδολογία των υπολογιστικών προσομοιώσεων στα υλικά.	10
2	Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές στα υλικά.	10
2.1	Υπολογιστικές μέθοδοι για προσομοιώσεις στα υλικά.	10
2.2	Το κβαντομηχανικό πρόβλημα στην ύλη.	11
2.3	Μέθοδοι Hartree και Hartree-Fock	12
2.3.1	Προσέγγιση Hartree	12
2.3.2	Hartree-Fock	12
2.3.3	Μοντέλο Jellium.	13
2.4	Θεμελίωση της DFT	13
2.4.1	Θεωρήματα Kohn-Hohenberg	14
2.4.2	Εξισώσεις Kohn-Sham	14
2.4.3	Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού	16
2.5	Οι υπολογισμοί DFT.	18
2.5.1	Η βάση ιδιοσυναρτήσεων των επίπεδων κυμάτων.	19
2.5.2	Το ψευδοδυναμικό των ιόντων.	20
2.5.3	Ο προσδιορισμός των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα.	22
2.6	Εκτέλεση υπολογισμών DFT.	22
2.6.1	Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος.	23
2.6.2	Οι μαγνητικοί υπολογισμοί.	24
2.7	Το υπολογιστικό σύστημα Hellas Grid.	25
2.7.1	Το Hellas Grid	25
2.7.2	Η χρήση του Hellas Grid	25
2.7.3	Message Passing interface (MPI).	25
3	Έλεγχος της ακρίβειας των υπολογισμών.	27
3.1	Περιγραφή του γραφίτη	27
3.2	Υπολογισμοί DFT με αλληλεπιδράσεις van der Waals.	28
3.3	Η σύγκλιση ολικής ενέργειας στο γραφίτη.	30
3.3.1	Σύγκλιση ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο.	30
3.3.2	Σύγκλιση ως προς την ενέργεια αποκοπής.	33
3.3.3	Ρύθμιση των παραμέτρων του Grimme.	35
3.3.4	Υπολογισμοί της ενέργειας για το γραφίτη.	35
II	Υπολογισμοί DFT στις δομές του γραφενίου.	38
4	Το γραφένιο και οι διαμορφώσεις του.	38
4.1	Το γραφένιο	38
4.1.1	Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου.	40
4.1.2	Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του γραφενίου.	42
4.1.3	Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην ελαστική ενέργεια και στις αλληλεπιδράσεις van der Waals.	42
4.2	Νανολωρίδες γραφενίου [Graphene Nanoribbons (GNR)].	44
4.3	Οι νανοσωλήνες άνθρακα [Carbon Nanotubes (CNTs)].	45
4.3.1	Η δομή των ενεργειακών ζωνών των νανοσωλήνων.	47

4.4	Νανοπάπυροι άνθρακα [Carbon Nanoscrolls (CNS)]	48
4.5	Άλλες σύνθετες διαμορφώσεις.	48
4.6	Χημεία και εφαρμογές των σύνθετων δομών του γραφενίου στην τεχνολογία	49
5	Οι νανοπάπυροι άνθρακα [Carbon Nanoscrolls (CNS)].	52
5.1	Η δομή και οι ιδιότητες των CNS.	52
5.2	Μελέτη DFT για την περιέλιξη γραφενίου με νανοπάπυρους.	53
5.2.1	Σύγκλιση ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο.	53
5.2.2	Η συνολική ενέργεια των συστημάτων CNS-CNT.	55
5.2.3	Μελέτη της ενέργειας συνοχής του συστήματος CNS-CNT.	60
5.2.4	Μαγνητικοί υπολογισμοί πάνω στο σύστημα CNS-CNT.	63
5.2.5	Δομή των ενεργειακών ζωνών.	66
6	Αναδιπλωμένο γραφένιο [Folded Graphene (FG)].	68
6.1	Υπολογισμοί της ολικής ενέργειας για το FG.	68
6.2	Μαγνητικοί υπολογισμοί για το FG.	70
6.3	Συμπεράσματα:	71
7	Νανο-μαϊάνδροι άνθρακα [Carbon Nanomeanders (CNM)].	73
7.1	Υπολογισμοί της ολικής ενέργειας για το σύστημα CNM-CNT.	73
7.2	Δομή ενεργειακών ζωνών για το σύστημα CNM-CNT.	74
8	Συμπεράσματα.	76

Ευχαριστίες.

Για την υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τον Επίκ. Καθηγητή ΕΜΠ Λεωνίδα Τσέτσερη για την πολύτιμη καθοδήγηση και εξαιρετική συνεργασία καθόλη τη διάρκεια του έτους 2012-2013. Επίσης επιθυμώ να ευχαριστήσω τους διδακτορικούς φοιτητές Γιώργο Βολωνάκη και Ελευθερία Γκογκώση για την σημαντική βοήθεια τους στην πραγματοποίηση των υπολογισμών.

Περίληψη

Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της σταθερότητας και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων δομών που προκύπτουν από το γραφένιο αλλάζοντας τη μορφολογία της επιφάνειάς του. Τέτοιες δομές είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανο-πάπυροι, τα νανο-σύρματα, το αναδιπλωμένο γραφένιο, οι νανο-μαϊάνδροι και σύνθετα συστήματα των δομών αυτών.

Στην πράξη οι δομές που μπορούν να προκύψουν από μέσω της ελαστικής παραμόρφωσης της αρχικά επίπεδης επιφάνειάς του. Η παραμόρφωση πραγματοποιείται αλλάζοντας την επίπεδη γεωμετρία του γραφενίου. Η φαντασία μας μπορεί να μας οδηγήσει στο να δοκιμάσουμε ένα πλήθος από δισδιάστατες γεωμετρίες στο αρχικά επίπεδο φύλλο του γραφενίου. Έτσι ένα πλήθος από διαφορετικές διαμορφώσεις προκύπτουν, οι οποίες χρειάζεται να μελετηθούν ως προς τις ιδιότητές τους.

Όπως περιγράφεται στο πρώτο μέρος της εργασίας, τα κρυσταλλικά συστήματα που προκύπτουν από την παραμόρφωση του γραφενίου, λόγω της πολυπλοκότητάς τους, μελετώνται με τη χρήση αλγορίθμων και υπολογιστικών μεθόδων. Τα αποτελέσματα των υπολογιστικών προσομοιώσεων προσδιορίζουν τις ιδιότητες των δομών αυτών και τις χαρακτηρίζουν με βάση την καταλληλότητά τους για τεχνολογικές εφαρμογές. Για την εργασία αυτή πραγματοποιήσαμε κβαντομηχανικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές, για την μελέτη σύνθετων δομών του άνθρακα. Η θεωρητική βάση των κβαντομηχανικών υπολογιστικών προσομοιώσεων είναι η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας DFT, τα βασικότερα χαρακτηριστικά της οποίας αναφέρονται στην πρώτη ενότητα. Επιπλέον, στην πρώτη ενότητα περιλαμβάνεται η σύντομη περιγραφή του λογισμικού και των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των υπολογισμών DFT. Για την εξασφάλιση της σύγκλισης των υπολογισμών, πραγματοποιούμε μελέτη σύγκλισης της ενέργειας του γραφίτη ως προς παραμέτρους του προβλήματος που απαιτούν ρύθμιση. Μια σύντομη εισαγωγή στις παράγωγες δομές του γραφενίου και μια περιγραφή των βασικότερων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους εκτυλίσσεται στην δεύτερη ενότητα. Η δεύτερη ενότητα περιλαμβάνει και κάποιες ενδιαφέρουσες εφαρμογές.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογιστικών προσομοιώσεων πάνω στα συστήματα νανοσωλήνων με νανο-πάπυρους, αναδιπλωμένου γραφενίου και νανο-μαϊάνδρων με νανοσωλήνες. Τα συστήματα αυτά εξετάζονται ως προς τη σταθερότητα, τη συνοχή, τις μαγνητικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Στα συστήματα νανοσωλήνα με νανοπάπυρους και νανοσωλήνα με νανο-μαϊάνδρους, μελετάται ο ρόλος του νανοσωλήνα στη διαδικασία αναδίπλωσης του γραφενίου και η συμβολή του στη συνοχή της δομής.

Η εργασία ολοκληρώνεται με μια σύντομη επισκόπηση των σημαντικότερων σημείων της και μια συγκεντρωτική παρουσίαση των σημαντικότερων συμπερασμάτων από τους θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήσαμε πάνω στις διαφορετικές διαμορφώσεις του γραφενίου.

Abstract

The main purpose of this diploma thesis is to study the stability and electronic properties of graphene derived structures, implementing different morphologies. Such structures are Carbon Nanotubes (CNT), Carbon Nanoscrolls (CNS), Nanowires, Folded Graphene(FG), Nanomeanders (CNM) and complex systems composing of these structures. In fact these structures arise from graphene through elastic deformation of its flat surface. The deformation of graphene is implemented by altering its flat geometry. Our imagination can lead us to try many two dimensional geometries over the initially plane graphene. The different configurations arising from its deformation have to be studied in reference to their properties.

As described in the first part of this thesis, crystalline systems arising from graphene's deformation, due to their complexity, have to be studied using algorithms and computational methods. Simulations' results are useful in describing the properties of such systems and in characterizing them according to their suitability for technological applications. In this thesis we performed ab initio quantum mechanical calculations in order to study Carbon composite structures. The main features of Density Functional Theory (DFT) which constitutes the theoretical basis of the simulation process, are listed on the first section. What is more, the first section includes a short description of the software and system's infrastructure used in the simulation process. In order to prove the accuracy of the calculations, we carry out a convergence study of graphene binding energy on graphite structure over parameters of the problem that require adjustment. A brief description of the properties of graphene's derived structures unfolds in the second section. Moreover, the second section includes interesting applications.

DFT simulation's results over CNT-CNT, CNT-CNS, FG and CNT-CNM systems are included in the second part of this thesis. We compare these systems towards their stability, their cohesion, their magnetic and electronic properties. In CNT-CNS and CNT-CNM systems we study the nanotube's contribution in graphene's scrolling procedure and in the cohesion of these systems.

Concluding, we summarize the most important parts and conclusions arising from DFT simulations we carried out over graphene's different morphologies.

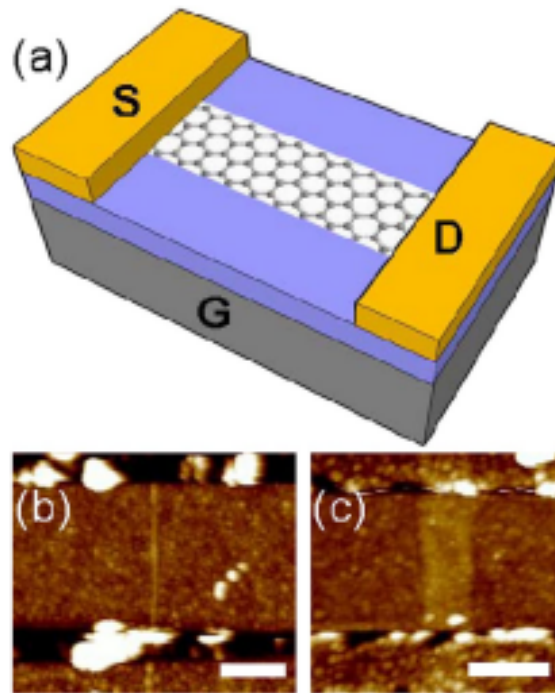
1 Εισαγωγή.

Στη σύγχρονη τεχνολογία υπάρχει η τάση για συνεχή σμίκρυνση των μηχανικών και ηλεκτρονικών διατάξεων. Στόχος είναι η ολοκλήρωση συστημάτων που να εκτελούν όσο το δυνατό περισσότερες λειτουργίες στο μικρότερο δυνατό χώρο. Έτσι υπάρχει η απαίτηση για την χρήση υλικών με διαστάσεις της τάξης των νανομέτρων (nm) ή ακόμα και των Angstrom (Å), που να παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν ανακαλυφθεί και μελετηθεί διάφορες νανοδομές και εξαιτάζεται η καταλληλότητά τους για συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια μια αληθινή επανάσταση έχει επέλθει στην τεχνολογία με την απομόνωση ενός φύλλου από άτομα άνθρακα, του γραφενίου.

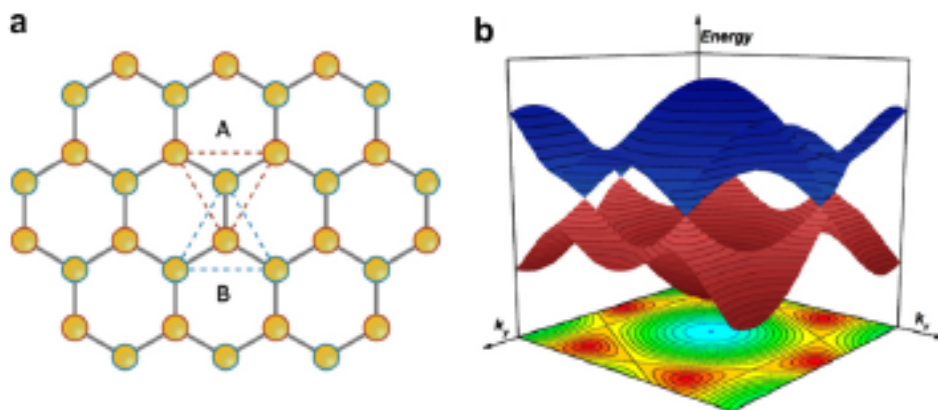
Το γραφένιο προέρχεται από το γραφίτη, που είναι μια κρυσταλλική δομή του άνθρακα γνωστή εδώ και χιλιάδες χρόνια. Η πιο απλή εφαρμογή του είναι το μολύβι που όλοι χρησιμοποιούμε ως γραφική ύλη. Ο γραφίτης αποτελείται από διαδοχικές στρώσεις ατόμων του άνθρακα τα οποία, ενώ στο επίπεδο παρουσιάζουν μεγάλη συνοχή, στο χώρο είναι ασθενώς συνδεδεμένα. Έτσι ένα στρώμα από άτομα του άνθρακα μπορεί να αφαιρεθεί από το γραφίτη και να μελετηθεί ως μια αυτόνομη νανοδομή. Η ερευνητική ομάδα των Geim και Novoselov ήταν οι πρώτοι [1] που κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου από το γραφίτη για αυτό και οι τελευταίοι τιμήθηκαν με το Nobel φυσικής το 2010. Αυτό το οποίο διαφοροποιεί τη νανοδομή γραφενίου είναι ότι το πάχος ενός φύλλου γραφενίου είναι όσο η διάμετρος ενός ατόμου άνθρακα ενώ δεν τίθεται κάποιος περιορισμός στις διαστάσεις της επιφάνειάς του. Η δυνατότητα να μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα στρώμα μόνο από άτομα του άνθρακα έχει πυροδοτήσει την τεχνολογική έρευνα των τελευταίων ετών γύρω από τη μελέτη των ιδιοτήτων του γραφενίου, την κατασκευή παράγωγων δομών, και τις εφαρμογές στην τεχνολογία.

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά του γραφενίου είναι η καλή μηχανική σταθερότητα, μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Λόγω του λεγόμενου κώνου του Dirac (σχήμα 2) που εμφανίζεται στη δομή των ενεργειακών ζωνών του, το γραφένιο διακρίνεται από υψηλή κινητικότητα φορέων φορτίου σε θερμοκρασία δωματίου. Το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος γεγονός που σημαίνει ότι διαρκώς θα άγει. Ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας μπορεί να ανοίξει με εφαρμογή εγκάρσιου ηλεκτρικού πεδίου, με περιορισμό των διαστάσεών του (σχηματισμός νανολωρίδας όπως φαίνεται στην εικόνα 1), είτε μέσω παραμόρφωσής του, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως κανάλι σε transistor[2]. Άλλες πιθανές εφαρμογές του γραφενίου στη μικροηλεκτρονική περιλαμβάνουν κβαντικές κηλίδες, p-n διόδους, τη χρήση του σε NEMs (Nanoelectromechanical systems) λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων του, επαφές λόγω χαμηλής αντίστασης, lab on a chip και μη πτητικές μνήμες [3]. Επίσης η δυνατότητά του να σχηματίζει χημικούς δεσμούς με συγκεκριμένα μόρια αερίων με σημαντικές μεταβολές στην κινητικότητα των φορέων φορτίου, τα καθιστά κατάλληλο για την κατασκευή αισθητήρων[4].

Ένα μεγάλο κομμάτι της έρευνας των τελευταίων ετών επικεντρώνεται στις δομές που προκύπτουν από το γραφένιο μέσω παραμόρφωσής του. Τέτοιες δομές αποτελούν οι νανοσωλήνες (Carbon Nanotubes), οι νανολωρίδες (Graphene Nanoribbons), το φουλερένιο, τα νανოსύρματα (Nanowires), οι νανοπάπυροι (Nanoscrolls), χημικές ενώσεις του άνθρακα με άλλα είδη ατόμων και σύνθετα συστήματα των δομών αυτών όπως φαίνονται στην εικόνα 3. Καθότι το γραφένιο είναι μια επίπεδη διάταξη ατόμων του άνθρακα, μπορούμε να δοκιμάσουμε ένα πλήθος συναρτήσεων στην επιφάνεια του[5] προκειμένου να αλλάξουμε τη μορφολογία του. Φαντασία και μαθηματική γνώση είναι τα

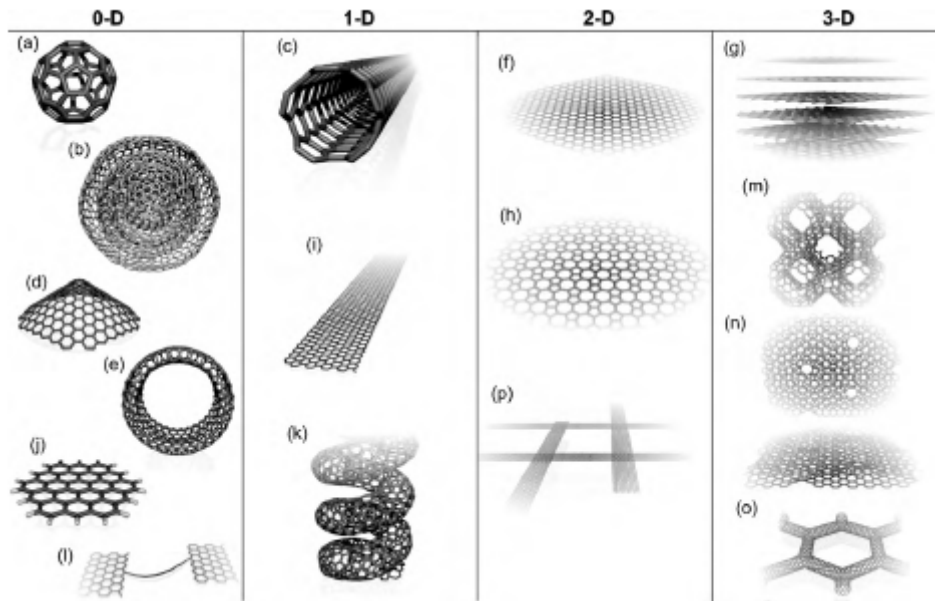


Σχήμα 1: Η χρήση ενός GNR ως κανάλι σε ένα transistor. (a) Σχηματική διάταξη με βάσει μια νανολωρίδα. (b, c) Πειραματική διάταξη με βάση μια νανολωρίδα (εικόνα b) πλάτους 2 nm και μήκους 236 nm, και (εικόνα c) πλάτους 60nm και μήκους 190 nm[6].



Σχήμα 2: Ο κώνος του Dirac για το εξαγωνικό πλέγμα honeycomb lattice του γραφενίου[4].

βασικά εφόδια προκειμένου να παραμορφώσουμε το επίπεδο γραφένιο[7]. Οι διαφορετικές μορφολογίες που προκύπτουν μελετώνται θεωρητικά και έχει βρεθεί ότι εμφανίζουν ένα εύρος ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων. Ο χαρακτήρας των δομών ποικίλει από μεταλλικός σε ημιμεταλλικός και ημιαγώγιμος [8] και από σιδηρομαγνητικές σε αντισιδηρομαγνητικές δομές[9].



Σχήμα 3: Διαφορετικές γεωμετρικές δομές από άτομα άνθρακα[10]. Το φουλερένιο (a) αποτελεί δομή μηδενικής διάστασης, οι νανοσωλήνες (c) και οι νανολωρίδες (i) είναι μονοδιάστατες δομές, το γραφένιο (f) αποτελεί δισδιάστατη δομή, ενώ ο γραφίτης είναι μια τρισδιάστατη δομή (g).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι παραπάνω δομές όσον αφορά τη χημική τους δραστηριότητα. Μελέτες έχουν γίνει πάνω σε ατέλειες O_2 , H_2 , N_2 , C_2H_2 , CO , CO_2 στην επιφάνεια νανοσωλήνων [11], αλλά και σε ατέλειες με τη μορφή ενδότητων ατόμων στο πλέγμα του γραφενίου [12]. Από υπολογισμούς DFT έχει προκύψει ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να εμβαπτισθούν στο SiO_2 χωρίς να παρουσιάζουν μεγάλες αλλαγές στις ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες αν υπάρχει αρκετό υδρογόνο για να περιορίσει τη χημική δραστηριότητα μεταξύ των δύο δομών[13]. Επιπλέον η εισαγωγή ατόμων H στα ανοιχτά άκρα ενός νανοσωλήνα μπορεί να ανοίξει τη δομή του νανοσωλήνα και να οδηγήσει στο σχηματισμό μιας νανολωρίδας [14]. Η εισαγωγή προσμίξεων αμμωνίας τύπου δότες στο γραφένιο μπορεί να μετατοπίσει το επίπεδο Fermi χωρίς να μεταβάλλει τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του γραφενίου[15].

Εκτός από το γραφένιο έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον σχετικά με την ύπαρξη και άλλων επίπεδων δομών από άτομα που εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό, όπως είναι φύλλα πυριτίου (silicene) και γερμανίου (germanene) με σημαντικές προβλέψεις όσον αφορά τις ιδιότητές τους και προοπτικές για εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική που πηγάζουν από διαφοροποιήσεις στη μορφολογία τους[16]. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την εναπόθεση στρωματικών δομών του πυριτίου σε μεταλλικές επιφάνειες Ag[17].

Με τη δυνατότητα απομόνωσης ενός φύλλου γραφενίου ξεκίνησε μια καινούρια εποχή για τα νανοϋλικά. Νέοι ορίζοντες στην τεχνολογική έρευνα αναδύονται διαρκώς. Πάρα πολλές ερευνητικές ομάδες σε όλο τον κόσμο εργάζονται πάνω στη μελέτη των στρωματικών υλικών. Με την ανακάλυψη των δομών του γραφενίου ανοίγει ένα νέο κεφάλαιο για νέες τεχνολογικές εφαρμογές, ενώ ανοίγει και ο δρόμος για έρευνα και άλλων υλικών εκτός από τον άνθρακα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μονοστρωματικές

δομές. Δεν είναι υπερβολή να αναφέρουμε ότι το γραφένιο και τα μονοστρωματικά υλικά κυριαρχούν στο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας Φυσικής και Χημείας Συμπυκνωμένης Ύλης, Επιστήμης Υλικών και Νανο-τεχνολογίας.

Μέρος I

Θεωρία και μεθοδολογία των υπολογιστικών προσομοιώσεων στα υλικά.

2 Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές στα υλικά.

2.1 Υπολογιστικές μέθοδοι για προσομοιώσεις στα υλικά.

Έχει αναπτυχθεί ένα πλήθος υπολογιστικών μεθόδων για τη μελέτη των στερεών δομών. Οι κυριότερες κατηγορίες είναι οι *ab initio* κβαντομηχανικές μέθοδοι όπου μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των διαφόρων δομών ανάγεται στην επίλυση της εξίσωσης ιδιοτιμών του προς μελέτη συστήματος ηλεκτρονίων και οι κλασσικές μέθοδοι Μοριακής δυναμικής Molecular Dynamics (MD) οι οποίες βασίζονται στην επίλυση των εξισώσεων κίνησης του συστήματος με τη χρήση αλγορίθμων[18].

Density Functional Theory (DFT) Ab initio κβαντομηχανική μέθοδος.

Στους *ab initio* υπολογισμούς οι εκφράσεις των διαφόρων ποσοτήτων προκύπτουν από την κβαντομηχανική θεωρηση του προς μελέτη συστήματος χωρίς να γίνεται χρήση εμπειρικών ποσοτήτων (παραμέτρων). Σε αυτές τις μεθόδους με την επίλυση της χαμιλτονιανής εξίσωσης του συστήματος προσδιορίζονται οι ιδιότητές του. Δεδομένου ότι οι υπολογισμοί των διαφόρων ποσοτήτων γίνονται από πρώτες αρχές, οι υπολογισμοί DFT θεωρούνται η πιο ακριβής μέθοδος υπολογιστικής μελέτης των υλικών.

Molecular Dynamics. Οι MD μέθοδοι αποτελούν κλασσικές μεθόδους επίλυσης των εξισώσεων κίνησης του συστήματος που μελετάται. Οι δυνάμεις πάνω στα σωματίδια του συστήματος προκύπτουν από δυναμικά πεδία *force fields* $U(x)$ μέσω παραγωγίσιμης $F = -\nabla U(x)$. Τα δυναμικά προκύπτουν από εμπειρικές εκφράσεις (*empirical potentials*). Η επίλυση των εξισώσεων κίνησης πραγματοποιείται αριθμητικά με τη χρήση ενός αλγορίθμου Verlet.

Κβαντική μοριακή δυναμική (Quantum molecular dynamics). Οι κβαντομηχανική μοριακή δυναμική αποτελεί μια *ab initio* μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Car-Parinello το 1985. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην επίλυση των εξισώσεων κίνησης για το σύστημα ηλεκτρονίων ιόντων. Σύμφωνα με την προσέγγιση των Car-Parrinello η συνολική ενέργεια του συστήματος $E(\psi_i, \mathbf{R}_i)$ είναι συνάρτηση των κλασσικών βαθμών ελευθερίας των ιόντων \mathbf{R}_I και των κβαντομηχανικών βαθμών ελευθερίας των ηλεκτρονίων ψ_i . Από την λαγκρανζιανή εξίσωση για το σύστημα ηλεκτρονίων-ιόντων, προκύπτουν οι εξισώσεις κίνησης των ηλεκτρονίων και των ιόντων. Οι εξισώσεις των ιόντων του πλέγματος επιλύονται κλασσικά με τη χρήση αριθμητικών μεθόδων, ενώ οι βαθμοί ελευθερίας των ηλεκτρονίων προκύπτουν κβαντομηχανικά μέσω υπολογισμών DFTών. Η ανακάλυψη της μεθόδου αυτής έφερε την επανάσταση στη θεωρητική μελέτη υλικών μέσω υπολογιστικής προσομοίωσης, καθότι παρέχει τη δυνατότητα μελέτης τόσο απλών όσο και σύνθετων μοριακών και στερεών δομών.

Finite Differences Method. Η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών είναι μια μέθοδος επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων. Μέσω της διακριτοποίησης της περιοχής επίλυσης της διαφορικής εξίσωσης οι μερικές παράγωγοι ανάγονται σε πεπερασμένες διαφορές ενώ ταυτόχρονα ικανοποιούνται οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες. Οπότε το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων ανάγεται στην επίλυση ενός αλγεβρικού συστήματος εξισώσεων πινάκων. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε μακροσκοπικά συστήματα.

Monte Carlo προσομοιώσεις. Με τις προσομοιώσεις Monte Carlo εξαιτάζεται η θερμική εξέλιξη ενός συστήματος με τη χρήση αλγορίθμων (αλγόριθμους Metropolis). Η μετάβαση του συστήματος από μια κατάσταση σε μια άλλη γίνεται με χρήση πιθανοτήτων. Οι μέθοδοι Monte Carlo δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού μέσω των τιμών θερμοδυναμικών ποσοτήτων του συστήματος.

Υπολογισμοί πολλαπλής κλίμακας. Οι πιο πάνω μέθοδοι μπορούν να συνδυαστούν σε υπολογιστικές προσομοιώσεις που έχουν παραπάνω από ένα επίπεδα υπολογισμών. Για παράδειγμα, για τη μελέτη ενός συστήματος πολλών σωμάτων (που περιλαμβάνει ιόντα και ηλεκτρόνια), μπορούν να συνδυαστούν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί DFT για τον υπολογισμό των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του συστήματος και Molecular Dynamics υπολογισμοί για τον προσδιορισμό των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο στερεό. Επίσης, μπορούν να συνδυαστούν μέθοδοι Molecular Dynamics για τον προσδιορισμό των θέσεων ισορροπίας ενός συστήματος από σώματα και Monte Carlo προσομοιώσεις για τη μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του.

2.2 Το κβαντομηχανικό πρόβλημα στην ύλη.

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τη χρήση ενός υλικού θα πρέπει να μελετήσουμε την ατομική δομή του. Λόγω των πολύ μικρών διαστάσεων ($\sim \text{\AA}$), του μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων και ιόντων και της διαρκούς μεταβολής του συστήματος στο χώρο και το χρόνο είναι δύσκολο να μελετήσουμε ένα τέτοιο σύστημα κλασσικά.

Το κβαντομηχανικό πρόβλημα στο στερεό περιγράφεται από ένα σύστημα εξισώσεων ιδιοτιμών-ιδιοσυναρτήσεων της μορφής:

$$\hat{H}\psi = E\psi ,$$

όπου ψ η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος ηλεκτρονίων-ιόντων και H ο τελεστής της χαμιλτονιανής:

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

όπου \mathbf{r}_i το διάνυσμα θέσης για το i ηλεκτρόνιο, \mathbf{R}_I το διάνυσμα θέσης για το I ιόν και $Z_I \cdot e$ το φορτίο που έχει το ιόν στη θέση \mathbf{R}_I .

Στην χαμιλτονιανή (εξίσωση 1) ο πρώτος όρος περιγράφει την κινητική ενέργεια του συστήματος των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση όλων των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος, ο τρίτος όρος περιγράφει την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων και ο τέταρτος την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των ιόντων του πλέγματος. Ο όρος της κινητικής ενέργειας των ιόντων στο πλέγμα μπορεί να αγνοηθεί στα πλαίσια της προσέγγισης ότι η μάζα των ιόντων είναι πολύ μεγαλύτερη

της μάζας των ηλεκτρονίων και επομένως η κινητική ενέργεια των ιόντων έχει αμελητέα συνεισφορά στην ενέργεια του συστήματος (Προσέγγιση Born -Oppenheimer). Ο τελευταίος όρος που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ιόντων μεταξύ τους μπορεί επίσης να αγνοηθεί αφού δεν έχει εξάρτηση από τα διανύσματα θέσης των ηλεκτρονίων και για το σύστημα των ηλεκτρονίων είναι απλώς μια σταθερή ποσότητα.

Η επίλυση των εξισώσεων ιδιοτιμών ανάγεται στην επίλυση ενός συστήματος από αλγεβρικές εξισώσεις διάστασης όση είναι η διάσταση του πίνακα της χαμιλτονιανής. Δεδομένου ότι στην έκφραση για τη χαμιλτονιανή οι όροι που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων συζεύγνουν τις εξισώσεις του συστήματος και δεδομένου ότι υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός ατόμων σε ένα κυβικό εκατοστό ύλης η επίλυσή τους είναι εξαιρετικά πολύπλοκη (πρακτικά αδύνατη) και πραγματοποιείται με προσεγγιστικές υπολογιστικές μεθόδους. Με την εφαρμογή της θεωρίας DFT όπως θα φανεί στη συνέχεια, το πρόβλημα απλοποιείται σημαντικά.

2.3 Μέθοδοι Hartree και Hartree-Fock

2.3.1 Προσέγγιση Hartree

Στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree τα ηλεκτρόνια ενός φυσικού συστήματος θεωρούνται ως μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Οπότε η συνολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος μπορεί να γραφτεί ως ένα γινόμενο μονοσωματιδιακών τροχιακών[28].

$$\Psi^H(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) . \quad (2)$$

Η εξίσωση ιδιοτιμών παίρνει τη μορφή:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j(\mathbf{r}') \rangle \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) . \quad (3)$$

Ο όρος

$$V^H = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j(\mathbf{r}') \rangle , \quad (4)$$

ονομάζεται Hartree δυναμικό και περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των ηλεκτρονίων στο στερεό.

2.3.2 Hartree-Fock

Λαμβάνοντας υπόψη τη φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων η κυματοσυνάρτηση του συστήματος θα πρέπει να υπακούει στην απαγορευτική αρχή του Pauli, δηλαδή θα πρέπει να αλλάζει πρόσημο κάτω από την εναλλαγή των συντεταγμένων δύο ηλεκτρονίων. Η απαίτηση για αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση ικανοποιείται αν επιλέξουμε για κυματοσυνάρτηση του συστήματος την ορίζουσα Slater των μονοσωματιδιακών τροχιακών[5].

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} . \quad (5)$$

Η εξίσωση ιδιοτιμών τότε παίρνει τη μορφή:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (6)$$

όπου εκτός από το Hartree δυναμικό εμφανίζεται και ένας επιπλέον όρος

$$V^X = -e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle, \quad (7)$$

ο οποίος περιγράφει την επίδραση που έχουν πάνω στο κάθε ηλεκτρόνιο οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπολοίπων ηλεκτρονίων και απορρέει από την απαίτηση η κυματοσυνάρτηση του συστήματος να είναι αντισυμμετρική. Αυτός ο δυναμικός όρος ονομάζεται για αυτό τον λόγο δυναμικό ανταλλαγής και χαμηλώνει περαιτέρω την ενέργεια του συστήματος.

2.3.3 Μοντέλο Jellium.

Στην πιο απλή περίπτωση θεωρούμε το δυναμικό των ιόντων ότι είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό ομοιόμορφης κατανομής θετικού φορτίου. Η πυκνότητα θετικού φορτίου ισούται με την πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων, οπότε στην χαμιλτονιανή το ιοντικό δυναμικό εξουδετερώνει τον όρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων (Hertree όρος). Οι μόνοι όροι που συνεισφέρουν στη ενέργεια είναι το δυναμικό ανταλλαγής και η κινητική ενέργεια. Το μοντέλο αυτό είναι γνωστό κα ως μοντέλο Jellium[28].

Η ενέργεια ανά ηλεκτρόνιο στο μοντέλο Jellium προκύπτει:

$$\frac{E^{HF}}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s \alpha_0)^2} - \frac{0.916}{r_s \alpha_0} \right] \text{Ry} \quad (8)$$

όπου r_s είναι η ακτίνα της σφαίρας η οποίας αντιστοιχεί στο μέσο όγκο που καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και δίνεται από τη σχέση $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = n^{-1}$ και $\alpha_0 = 0.529177 \text{\AA}$ είναι η ακτίνα του ατόμου του Bohr και n η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων. Στην σχέση 8 ο δεύτερος όρος αναπαριστά το δυναμικό ανταλλαγής και γράφεται ως:

$$\frac{E^X}{N} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} = -1.477 [\alpha_0^3 n]^{1/3} \text{Ry} \quad (9)$$

,όπου $1 \text{ Ry} = \frac{e^2}{2\alpha_0} = \frac{\hbar^2}{2m_e \alpha_0}$ και N ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος. Ο Slater πρότεινε τη γενίκευση της σχέσης 9 για την περίπτωση μη ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων, όπου η πυκνότητα θα είναι συνάρτηση της θέσης. Σε αυτή την περίπτωση το δυναμικό ανταλλαγής της χαμιλτονιανής παίρνει τη μορφή:

$$\frac{E^X}{N} = -\frac{3e^2}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3} = -2.954 [\alpha_0^3 n(\mathbf{r})]^{1/3} \text{Ry}. \quad (10)$$

Η γενίκευση του Slater αποτελεί την πρώτη προσπάθεια για την έκφραση της ενέργειας ως συναρτησιοειδής της πυκνότητας και μπορεί να θεωρηθεί ως ο πρόδρομος της DFT.

2.4 Θεμελίωση της DFT

Βασική ιδέα της θεωρίας DFT είναι ότι αντί να προσπαθήσουμε να επιλύσουμε επακριβώς το πρόβλημα του στερεού που απαιτεί τον προσδιορισμό των ιδιοσυναρτήσεων και των ιδιοτιμών της ενέργειας όλων των ηλεκτρονίων σε όλες τις θέσεις στο χώρο, μπορούμε να τροποποιήσουμε το πρόβλημα ώστε να η επίλυσή του να ανάγεται στον προσδιορισμό μίας και μόνο ποσότητας, της πυκνότητας ηλεκτρονιακού φορτίου. Αυτό απλοποιεί σημαντικά τους υπολογισμούς καθότι η πυκνότητα φορτίου εξαρτάται μόνο από τη θέση, είναι δηλαδή συνάρτηση μίας και μόνο μεταβλητής και επομένως δεν χρειάζεται να προσδιορίσουμε όλες τις ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος των ηλεκτρονίων.

2.4.1 Θεωρήματα Kohn-Hohenberg

Η θεμελίωση της DFT γίνεται με τα θεωρήματα Kohn-Hohenberg.

Θεώρημα I: Για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων το εξωτερικό δυναμικό για την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος ορίζεται μονοσήμαντα (παρά μια σταθερή ποσότητα). Γνωρίζοντας την έκφραση για το εξωτερικό δυναμικό, η έκφραση της ενέργειας του συστήματος προσδιορίζεται πλήρως, και επομένως και οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν από την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης. Επομένως όλες οι ιδιότητες του συστήματος (ενέργεια και κυματοσυναρτήσεις) μπορούν να προσδιοριστούν με βάση μία και μόνο ποσότητα, την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος[18].

Θεώρημα II: Η έκφραση για την ενέργεια ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας φορτίου εξαρτάται μόνο από τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος (αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων που έχουν την ίδια έκφραση για όλα τα συστήματα) και είναι ανεξάρτητη από το εξωτερικό δυναμικό. Για το κάθε εξωτερικό δυναμικό η πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος ελαχιστοποιεί το συναρτησιοειδές της ενέργειας. Επομένως το συναρτησιοειδές της ενέργειας επαρκεί για τον προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος.

Η ενέργεια ενός χβαντομηχανικού συστήματος ορίζεται ως η μέση τιμή του τελεστή της χαμιλτονιανής $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ και η πυκνότητα φορτίου ως

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

Επομένως και η ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας καταστάσεων

$$E = E(n(\mathbf{r})) = F(n(\mathbf{r})) + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (11)$$

όπου, $F(n(\mathbf{r})) = T + W$

Στην πιο πάνω έκφραση 11 για την ενέργεια του συστήματος διακρίνεται το εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ από την εσωτερική ενέργεια του συστήματος $F(n(\mathbf{r}))$. Η εσωτερική ενέργεια περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια T των ηλεκτρονίων και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ τους W τα οποία μπορούν να γράφονται ως συναρτησιοειδή της πυκνότητας φορτίου. Συνήθως ως εξωτερικό δυναμικό θεωρούμε το ιοντικό δυναμικό, δηλαδή το δυναμικό που περιλαμβάνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος. Σύμφωνα με τα θεωρήματα Kohn-Hohenberg ο προσδιορισμός όλων των ενεργειακών ποσοτήτων και των ιδιοσυναρτήσεων ανάγεται στον σωστό προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος. Για τον προσδιορισμό της σωστής πυκνότητας φορτίου που αντιστοιχεί σε ένα εξωτερικό δυναμικό η ενέργεια του συστήματος θα πρέπει να ελαχιστοποιείται.

2.4.2 Εξισώσεις Kohn-Sham

Για την έκφραση της πυκνότητας καταστάσεων ως:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (12)$$

χρειαζόμαστε μια βάση ιδιοσυναρτήσεων ϕ_i .

Η πρώτη παραδοχή των Kohn και Sham είναι ότι προκειμένου να κατασκευάσουμε μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης μπορούμε να θεωρήσουμε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Επομένως μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα μονοσωματιδιακά τροχιακά, ενώ η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος θα έχει τη μορφή της ορίζουσας του Slater, θα υπακούει δηλαδή στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Τα τροχιακά αυτά αποτελούν μια βολική βάση ιδιοσυναρτήσεων για την έκφραση της ενέργειας του συστήματος αλλά σε καμία περίπτωση δεν περιγράφουν τα πραγματικά σωματίδια (ηλεκτρόνια) που το αποτελούν. Η δεύτερη παραδοχή ανάγεται στο ότι όλες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων συνοψίζονται σε ένα ενεργό δυναμικό το οποίο δρα ως τελεστής στα μονοσωματιδιακά τροχιακά.

Στα πλαίσια των παραπάνω παραδοχών το συναρτησιοειδές της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος εκφράζεται ως:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E^{XC}[n(\mathbf{r})] . \quad (13)$$

Η πιο πάνω εξίσωση εκτός από την κινητική ενέργεια και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση περιλαμβάνει και έναν όρο, συναρτησιοειδές της πυκνότητας, ο οποίος περιγράφει τα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχετισμού του συστήματος των ηλεκτρονίων. Σε αυτόν τον όρο συνοψίζονται οι συνέπειες του φερμιονικού χαρακτήρα των σωματιδίων του συστήματος αλλά και το γεγονός ότι κάθε σωματίδιο εκτός από την ηλεκτροστατική φύση αλληλεπίδραση με τα γειτονικά του σωματίδια υφίσταται κάποια αλλαγή στην ενέργειά του λόγω και των αλληλεπιδράσεων που έχουν και όλα τα υπόλοιπα σωματίδια μεταξύ τους. Η κίνηση του κάθε σωματιδίου στο χώρο επηρεάζεται από όλους τους συσχετισμούς μεταξύ των υπολοίπων σωματιδίων, και αυτό αποτελεί μια αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας μέσα στο στερεό σώμα.

Εφαρμόζοντας την αρχή των μεταβολών που απαιτεί η ενέργεια του συστήματος να ελαχιστοποιείται για την σωστή πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, προκύπτουν οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης, οι εξισώσεις Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))\right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (14)$$

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} . \quad (15)$$

Στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης το ενεργό δυναμικό, που εισάγεται ως ένα συναρτησιοειδές της πυκνότητας, περιλαμβάνει το εξωτερικό δυναμικό του συστήματος των σωματιδίων, την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και έναν όρο που αντιπροσωπεύει τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχετισμού των σωματιδίων του συστήματος. Αυτός ο όρος είναι κύριας σημασίας, διότι προκειμένου η ενέργεια που υπολογίζεται να είναι αντιπροσωπευτική του φυσικού συστήματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα πραγματικά σωματίδια, τα ηλεκτρόνια δεν είναι μη αλληλεπιδρώντα όπως υποθέσαμε αρχικά. Η απαγορευτική αρχή του Pauli και ο συσχετισμός όλων των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους θα πρέπει να εισαχθούν ως επιπλέον διαταραχή στην ενέργεια του συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, με το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Το συναρτησιοειδές της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού είναι το κλειδί της DFT καθότι εισάγει όλη τη φυσική ενός συσχετισμένου συστήματος ηλεκτρονίων στην προσάθεια προσομοίωσής του με χρήση αλγορίθμων που να επιλύουν επαναληπτικά τις εξισώσεις Kohn-Sham. Η μορφή του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού δεν

μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς, αλλά γίνονται διάφορες προσεγγίσεις των οποίων η επιτυχία κρίνεται από το πόσο καλά ο θεωρητικός υπολογισμός της ενέργειας του συστήματος από τις εξισώσεις Kohn-Sham, συγκλίνει στην πειραματικά-υπολογίσιμη τιμή.

Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της DFT η πυκνότητα είναι συνάρτηση μόνο των θέσεων των ηλεκτρονίων. Για να μελετήσουμε συστήματα όπου υπάρχει μη μηδενική πόλωση των σπιν των ηλεκτρονίων θα πρέπει να συμπεριλάβουμε στην έκφραση για την πυκνότητα και τους βαθμούς ελευθερίας των σπιν των ηλεκτρονίων. Οπότε η πυκνότητα φορτίου θα συμβολίζεται ως: $n^\sigma(\mathbf{r})$, όπου χρησιμοποιούμε το δείκτη σ για να δηλώσουμε τα σπιν των ηλεκτρονίων.

Για την εύρεση των ιδιοσυναρτήσεων και των ιδιοτιμών της ενέργειας απαιτείται η επαναληπτική και αυτοσυνεπής επίλυση των πιο πάνω εξισώσεων. Δηλαδή πρώτα κάνουμε μια εκτίμηση του ενεργού δυναμικού και το εισάγουμε στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης 14. Στη συνέχεια επιλύουμε τις εξισώσεις αυτές και βρίσκουμε τις ιδιοσυναρτήσεις και τις ιδιοτιμές του συστήματος. Από τις ιδιοσυναρτήσεις κατασκευάζουμε την πυκνότητα φορτίου των σωματιδίων (εξίσωση 12) και υπολογίζουμε το νέο ενεργό δυναμικό ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας από την εξίσωση 15. Έπειτα επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία αυτή όσες φορές χρειαστεί ώστε να πετύχουμε την επιθυμητή σύγκλιση στην ενέργεια του συστήματος.

2.4.3 Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού

Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού δίνεται από το ολοκλήρωμα στο χώρο ενός συναρτησιακού της πυκνότητας επί την πυκνότητα, με τη γενική μορφή:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int (\epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} . \quad (16)$$

Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού ενσωματώνει στην έκφραση για την ενέργεια το φερμιονικό χαρακτήρα των σωματιδίων και το συσχετισμό της κίνησής τους στο στερεό. Αν θέλουμε να λάβουμε υπόψη μας και τους βαθμούς ελευθερίας των σπιν των ηλεκτρονίων το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού παίρνει τη μορφή:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int (\epsilon_x[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} . \quad (17)$$

Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού που συμμετέχει στην έκφραση για το ενεργό δυναμικό όπως δίνεται στην εξίσωση 15, προκύπτει ως συναρτησιακή παράγωγος της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού ως:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} . \quad (18)$$

Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας [Local Density Approximation (LDA)]

. Ένα συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ στην πιο απλή περίπτωση έχει τοπική εξάρτηση από την πυκνότητα. Αυτό σημαίνει ότι μας ενδιαφέρει η τιμή της πυκνότητας σε ένα και μόνο ένα σημείο στο χώρο σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Στην προσέγγιση αυτή το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού της ενέργειας προκύπτει από την ενέργεια ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Η LDA συχνά δίνει εκτιμήσεις των φυσικών ιδιοτήτων του συστήματος αρκετά κοντά στους πειραματικούς υπολογισμούς.

Το συναρτησιακό ανταλλαγής για την LDA. Το συναρτησιακό ανταλλαγής της ενέργειας προκύπτει από την πυκνότητα της ενέργειας όπως δίνεται για ομογενές αέριο ηλεκτρονίων:

$$\epsilon_x^\sigma = \frac{E_x^\sigma}{N^\sigma} = -3/4 \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{1/3} . \quad (19)$$

Στην περίπτωση που δεν υπάρχει πόλωση των σπιν η πιο πάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\epsilon_x = \epsilon_x^\uparrow = \epsilon_x^\downarrow = -\frac{3}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} / r_s , \quad (20)$$

όπου $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n(\mathbf{r})}$.

Αν λάβουμε υπόψη και τα σπιν των ηλεκτρονίων τότε το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής γράφεται ως το άθροισμα

$$\epsilon_x = \epsilon_x^\uparrow + \epsilon_x^\downarrow .$$

Μπορούμε να εκφράσουμε το συναρτησιακό ως συνάρτηση των ποσοτήτων $\zeta = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n}$, που εκφράζει την πόλωση των σπιν ($n^\uparrow - n^\downarrow$ είναι η πυκνότητα των σπιν) και $n = n^\uparrow + n^\downarrow$ που είναι συνολική πυκνότητα φορτίου του συστήματος. οπότε το συναρτησιακό ανταλλαγής για την περίπτωση που λαμβάνουμε υπόψη τα σπιν των ηλεκτρονίων του συστήματος παίρνει τη μορφή:

$$\epsilon_x(n, \zeta) = \epsilon_x(n, 0) + [\epsilon_x(n, 1) - \epsilon_x(n, 0)] f_x(\zeta) , \quad (21)$$

όπου

$$f_x(\zeta) = \frac{1}{2} \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1} .$$

Το συναρτησιακό συσχετισμού για την LDA. Το συναρτησιακό που εκφράζει τα φαινόμενα συσχετισμού στο όριο υψηλής πυκνότητας φορτίου όταν δεν υπάρχει πόλωση των σπιν δίνεται από μια έκφραση της μορφής:

$$\epsilon_c(r_s) = A \ln(r_s) + B + r_s (C \ln(r_s) + D) + \dots , \quad (22)$$

ενώ στο όριο χαμηλής πυκνότητας δίνεται από την έκφραση:

$$\epsilon_c(r_s) = \frac{a_1}{r_s} + \frac{a_2}{r_s^{3/2}} + \frac{a_3}{r_s^2} . \quad (23)$$

Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Από την έκφραση για το συναρτησιοειδές ανταλλαγής συσχετισμού και από τη σχέση 18, στα πλαίσια της LDA το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού προκύπτει παίρνοντας μεταβολές της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού ως εξής:

$$\delta E_{xc}(n) = \sum \int [d\mathbf{r} (\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^\sigma})_{\mathbf{r}, \sigma}] \delta n(\mathbf{r}, \sigma) . \quad (24)$$

Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού θα παίρνει τελικά τη μορφή:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = (\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^\sigma})_{\mathbf{r}, \sigma} . \quad (25)$$

Η LDA περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια στερεά που η πυκνότητά τους είναι σχεδόν ομογενής. Επίσης θεωρείται ότι υπερεκτιμά τη συνοχή του συστήματος δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων.

[Generalised Gradient Approximation (GGA)]

Στα πλαίσια της GGA το συναρτησιοειδές ανταλλαγής συσχετισμού μπορεί να εξαρτάται όχι μόνο από την πυκνότητα, αλλά και από τη βαθμίδα της πυκνότητας και να παίρνει τη μορφή:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|) \quad (26)$$

$$= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|), \quad (27)$$

όπου $e_z^{hom}(n)$ το συναρτησιακό της ομογενούς πυκνότητας του αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η συνάρτηση

$$F_{xc} = F_x + F_c,$$

ενσωματώνει στην έκφραση για το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού τις ανώτερης τάξης βαθμίδες της πυκνότητας. Για τα φαινόμενα ανταλλαγής προκύπτει η έκφραση

$$F_x = \sum_m a_m s_m^2, \quad (28)$$

ενώ για τα φαινόμενα συσχετισμού

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}}{\epsilon_x^{LDA}} (1 - a_1 s_1^2 + \dots), \quad (29)$$

όπου

$$s_n = \frac{\nabla^n n(\mathbf{r})}{2^m (3\pi^2)^{n/3} n^{1+n/3}}. \quad (30)$$

Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού στα πλαίσια της GGA με βάση τη σχέση 18 δίνεται από μεταβολές της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού ως εξής:

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_\sigma \int d(\mathbf{r}) \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla} n^\sigma \nabla \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) \quad (31)$$

$$V_{xc}[n] = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla} n^\sigma \nabla \right]_{\mathbf{r}, \sigma}. \quad (32)$$

Στα άτομα σε πολλές περιπτώσεις υπάρχουν διακυμάνσεις της πυκνότητας οι οποίες οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές της ενέργειας συνοχής του συστήματος. Επομένως το δυναμικό GGA έχει την τάση να δίνει χαμηλότερη ενέργεια συνοχής για τα στερεά, ενώ ταυτόχρονα διορθώνει την τάση του LDA να υπερεκτιμά την ισχύ των ατομικών δεσμών.

2.5 Οι υπολογισμοί DFT.

Στους υπολογισμούς DFT για την αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham θα πρέπει αρχικά να προσδιορίσουμε τη βάση των ιδιοσυναρτήσεων στην οποία θα αναπτύξουμε τις κυματοσυναρτήσεις του συστήματος και το εξωτερικό δυναμικό του συστήματος των ηλεκτρονίων. Το εξωτερικό δυναμικό για το σύστημα των ηλεκτρονίων

είναι το ιοντικό δυναμικό που περιγράφει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα ιόντα του πλέγματος. Η βάση των ιδιοσυναρτήσεων θέλουμε να είναι όσο το δυνατό μικρότερη ώστε ο πίνακας της χαμιλτονιανής που θα διαγωνοποιήσουμε να έχει τη μικρότερη δυνατή διάσταση.

2.5.1 Η βάση ιδιοσυναρτήσεων των επίπεδων κυμάτων.

Η επιλογή των επίπεδων κυμάτων ως βάση ιδιοσυναρτήσεων αποτελεί μια βολική επιλογή καθότι τα επίπεδα κύματα υπακούουν στο θεώρημα Bloch και άρα εκφράζουν σωστά την περιοδικότητα του κρυστάλλου, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν την άμεση μετάβαση από τον ευθύ στον αντίστροφο χώρο μέσω μετασχηματισμού Fourier. Στη βάση των επίπεδων κυμάτων οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος των ηλεκτρονίων θα έχουν τη μορφή:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle . \quad (33)$$

Η χαμιλτονιανή για ανεξάρτητο σωματίδιο έχει τη μορφή:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) . \quad (34)$$

Όπου το ενεργό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Δρώντας τον τελεστή της χαμιλτονιανής πάνω στη βάση των επίπεδων κυμάτων $|\mathbf{q}\rangle$ προκύπτει η εξίσωση πινάκων:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q} | H | \mathbf{q}' \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \mathbf{q} | \nabla^2 | \mathbf{q}' \rangle + \langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{q}) | \mathbf{r} \rangle \right) \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q} | H | \mathbf{q}' \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + V_{eff}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right) . \end{aligned} \quad (35)$$

Αν αντικαταστήσουμε

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \quad (36)$$

$$\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} , \quad (37)$$

όπου $\mathbf{G}_m, \mathbf{G}_{m'}$ τα διανύσματα μετατόπισης πάνω στο πλέγμα στον αντίστροφο χώρο, η χαμιλτονιανή εξίσωση ιδιοτιμών παίρνει τη μορφή

$$\begin{aligned} \sum_m H_{mm'} c_{im}(\mathbf{k}) &= \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{im'}(\mathbf{k}) \quad (38) \\ \text{με } \sum_m H_{mm'} &= \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) . \end{aligned}$$

Όπου ο πίνακας της χαμιλτονιανής του συστήματος έχει τη μορφή:

$$H_{mm'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle . \quad (39)$$

Αν στην έκφραση για την συνολική ενέργεια του συστήματος όπως προκύπτει από την εξίσωση 38 προσθέσουμε την έκφραση για το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού και το δυναμικό του Hartree προκύπτει η έκφραση για τη συνολική ενέργεια του συστήματος στη βάση επίπεδων κυμάτων.

Για τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας μιας δομής προκειμένου να μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα επίπεδα κύματα ως βάση ιδιοσυναρτήσεων για τον προσδιορισμό των κυματοσυναρτήσεων του συστήματος των ηλεκτρονίων, θα πρέπει να υπάρχει περιοδικότητα στο χώρο. Για μικρές κρυσταλλικές δομές με σαφώς καθορισμένο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας αυτό συμβαίνει. Ωστόσο προκειμένου να μελετήσουμε συστήματα με μεγάλο αριθμό ατόμων και πολύπλοκη γεωμετρία κατασκευάζουμε μια υπερκυψελίδα (περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό ατόμων) μέσω της οποίας επιβάλλουμε την περιοδικότητα που θέλουμε να δώσουμε στη δομή στο χώρο.

Υπολογισμός της δομής των ενεργειακών ζωνών (Band structure calculations). Από την εξίσωση 38 οι ιδιοτιμές της ενέργειας συναρτήσει του κυματανύσματος \mathbf{k} μας δίνουν τις ενεργειακές ζώνες του συστήματος που μελετάμε κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin.

Υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων (Density Of States). Η πυκνότητα καταστάσεων στη βάση επίπεδων κυμάτων για το σύστημα που μελετάμε δίνεται από την εξίσωση:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (40)$$

Όπου $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$ η κατανομή Fermi-Dirac του ηλεκτρονίου στη θέση \mathbf{k} με ενέργεια ϵ_i . $n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ είναι η πυκνότητα φορτίου για το ηλεκτρόνιο στη θέση i στον ευθύ χώρο ως συνάρτηση της θέσης του, ενώ $n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ είναι η πυκνότητα φορτίου για το i ηλεκτρόνιο στον αντίστροφο χώρο συναρτήσει του κυματανύσματος \mathbf{k} .

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp((\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}) \quad (41)$$

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) . \quad (42)$$

Το μέγεθος της βάσης ιδιοσυναρτήσεων ορίζεται από την ενέργεια αποκοπής (E_{cutoff}). Για τα σημεία στον \mathbf{k} -χώρο για τα οποία υπολογίζουμε τις τιμές της ενέργειας και της πυκνότητας καταστάσεων ισχύει $1/2|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cutoff}$.

2.5.2 Το ψευδοδυναμικό των ιόντων.

Το ιοντικό δυναμικό είναι το δυναμικό που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος, έχει εξάρτηση από τις θέσεις των ιόντων στο πλέγμα και συνεισφέρει στη συνολική ενέργεια του συστήματος. Το ιοντικό δυναμικό είναι το δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια όταν τοποθετούνται στο στερεό. Αποτελεί δηλαδή ένα εξωτερικό δυναμικό για το σύστημα των ηλεκτρονίων. Προκειμένου να επιλύσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης θα πρέπει να προσδιορίσουμε το ιοντικό δυναμικό.

Τα ηλεκτρόνια που είναι πολύ κοντά στον πυρήνα ελάχιστα επηρεάζονται από την τοποθέτηση άλλων ηλεκτρονίων ή ιοντικών κέντρων στο πλέγμα. Αυτά τα οποία επηρεάζονται κυρίως είναι τα ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι η συνεισφορά του ιοντικού δυναμικού στην ενέργεια του συστήματος θα προέρχεται κυρίως από τα στοιχεία πίνακα της χαμιλτονιανής που περιλαμβάνουν κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους. Είναι σκόπιμο να

διαχωρίσουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους από τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα. Με αυτό τον τρόπο θέλουμε να κατασκευάσουμε ένα πιο ομαλό δυναμικό για τα ηλεκτρόνια σθένους του συστήματος απαλλαγμένο από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων του πυρήνα.

Για να κατασκευάσουμε το ιοντικό δυναμικό ξεκινάμε από τις ιδιοσυναρτήσεις λύσεις των μονοσωματιδιακών εξισώσεων Kohn-Sham. Διαχωρίζουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους από τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα ως εξής:

$$\begin{aligned} H|\psi^{(v)}\rangle &= \epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \\ H|\psi^{(c)}\rangle &= \epsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \end{aligned}$$

Ορίζουμε καινούρια βάση μονοσωματιδιακών τροχιακών ηλεκτρονίων σθένους ως εξής:

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\phi^{(v)}\rangle - \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} | \phi^{(v)} \rangle, \quad (43)$$

και δρούμε σε αυτά με τον τελεστή της χαμιλτονιανής.

$$\begin{aligned} H|\psi^{(v)}\rangle &= H|\phi^{(v)}\rangle - H \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} | \phi^{(v)} \rangle = \epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \\ \Rightarrow (H - \sum_c \epsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} |) |\phi^{(v)}\rangle &= \epsilon^{(v)} (1 - \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} |) |\phi^{(v)}\rangle \\ \Rightarrow (H + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} |) |\phi^{(v)}\rangle &= \epsilon^{(v)} |\phi^{(v)}\rangle. \end{aligned} \quad (44)$$

Οπότε προκύπτουν οι νέες μονοσωματιδιακές εξισώσεις 44 για τα νέα τροχιακά σθένους που κατασκευάσαμε. Τα νέα τροχιακά σθένους δίνουν τις ίδιες ιδιοτιμές της ενέργειας, αλλά προκύπτουν από διαφορετική έκφραση για το ιοντικό δυναμικό:

$$V^{ps} = V + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}|, \quad (45)$$

το οποίο ονομάζεται ψευδοδυναμικό. Η νέα έκφραση για το δυναμικό έχει το πλεονέκτημα ότι μέσω του προβολικού τελεστή αφαιρεί από τις κυματοσυναρτήσεις σθένους οποιαδήποτε αλληλεπικάλυψη με τα τροχιακά του πυρήνα, χωρίς να αλλάζει τις ιδιοτιμές της ενέργειας των μονοσωματιδιακών εξισώσεων κίνησης. Επιπλέον ο πρόσθετος όρος

$$\sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}|,$$

στο ψευδοδυναμικό έχει απωστικό χαρακτήρα και επομένως το ψευδοδυναμικό περιγράφει το ενεργό δυναμικό που νιώθουν τα ηλεκτρόνια αν η μόνη συνεισφορά των ηλεκτρονίων του πυρήνα είναι να απωθούν τα ηλεκτρόνια σθένους από την περιοχή του πυρήνα. Επομένως το ψευδοδυναμικό είναι ένα Coulomb δυναμικό το οποίο στην περιοχή του πυρήνα παρουσιάζει πιο ομαλή συμπεριφορά, ενώ σε μεγάλες αποστάσεις παρουσιάζει την ασυμπτωτική συμπεριφορά του δυναμικού Coulomb. Τελικά κατασκευάσαμε ένα νέο σύνολο από κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων σθένους οι οποίες αισθάνονται ένα ασθενέστερο και πιο ομαλό δυναμικό κοντά στον πυρήνα του ατόμου, αλλά το σωστό ιοντικό δυναμικό σε μεγαλύτερες αποστάσεις.

2.5.3 Ο προσδιορισμός των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα.

Ο προσδιορισμός των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο σύστημα που μελετάμε γίνεται επαναληπτικά και αποτελεί έναν ξεχωριστό κύκλο αυτοσυνεπούς επίλυσης των εξισώσεων κίνησης των ιόντων. Το δυναμικό πεδίο που αισθάνονται τα ιόντα προκύπτει από τη συνολική αλληλεπίδραση με τα ηλεκτρόνια του συστήματος. Σύμφωνα με το θεώρημα Hellman-Feynman, η δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν στη θέση I θα ισούται με:

$$F_{\mathbf{R}_I} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi \rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (46)$$

όπου E_{II} η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ιόντων μεταξύ τους και H η χαμιλτονιανή του συστήματος που περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια, το ιοντικό δυναμικό και τα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχετισμού για το σύστημα πολλών σωμάτων. Σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα, οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στα ιόντα και καθορίζουν τις θέσεις ισορροπίας τους στο χώρο προκύπτουν από τη μέση τιμή της συνολικής ενέργειας του συστήματος, όπως έχει προκύψει από τους υπολογισμούς DFT για το σύστημα των ηλεκτρονίων αν λάβουμε υπόψη μας και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων.

Τα ιόντα μπορούν να αντιμετωπιστούν ως κλασσικά σωματίδια αφού διαθέτουν μάζα και ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα παίρνει τη μορφή:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (47)$$

Στην περίπτωση των ιόντων έχουμε χρονική εξέλιξη της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος οπότε κάνουμε χρήση μεθόδου MD. Χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Verlet, υπολογίζουμε τις θέσεις των ιόντων για διακριτά χρονικά διαστήματα όπως φαίνεται στην εξίσωση 48 και σταματάμε όταν η ενέργεια του συστήματος συγκλίνει με την επιθυμητή ακρίβεια στην κατάσταση ισορροπίας.

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I. \quad (48)$$

2.6 Εκτέλεση υπολογισμών DFT.

Υπάρχουν διάφοροι κώδικες για την εκτέλεση των υπολογισμών DFT. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας του VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Ο κώδικας αυτός είναι ένας πολύπλοκος κώδικας Fortran ο οποίος επιλύει επαναληπτικά τις Kohn-Sham εξισώσεις και υπολογίζει ιδιότητες του συστήματος όπως είναι η ενέργεια, η μαγνητισή, η πυκνότητα καταστάσεων και η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου. Παρέχει τη δυνατότητα μελέτης τόσο στοιχειωδών κρυσταλλικών δομών με μικρό αριθμό ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα, όσο και σύνθετων κρυσταλλικών συστημάτων με δεκάδες άτομα στη θεμελιώδη κυψελίδα. Επίσης επιτρέπει τη χρήση διαφόρων προσεγγίσεων για το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού και το ιοντικό δυναμικό του συστήματος.

Στους υπολογισμούς DFT που πραγματοποιήσαμε με το πρόγραμμα VASP[19] χρησιμοποιήσαμε δυναμικό LDA ανταλλαγής-συσχετισμού[20], παραμετροποιημένο από τους Ceperley-Adler, με βάση ιδιοσυναρτήσεων επίπεδα κύματα [Plane Waves(PW)], US (ultrasoft) pseudopotential method [21], και δυναμικό GGA ανταλλαγής-συσχετισμού με τη λεγόμενη μέθοδο του Grimme [22] παραμετροποιημένο από τους Perdew, Burke,

Ernzerhof[23] στη βάση ιδιοσυναρτήσεων επιπέδων κυμάτων Plane Augmented Waves (PAW)[24].

2.6.1 Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος.

Το VASP απαιτεί τέσσερα αρχεία ως είσοδο, στα οποία συγκεντρώνεται η απαιτούμενη πληροφορία για την πραγματοποίηση υπολογισμών. Τα αρχεία αυτά είναι τα INCAR, POSCAR, POTCAR, KPOINTS[25].

INCAR Στο INCAR (σχήμα 4) ρυθμίζονται τιμές παραμέτρων και τίθενται όρια ακρίβειας για τους υπολογισμούς.

```

System = si-si02
!ISTART = 1
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.1
ENCUT = 350
!EMAG = 0.5
!PREC = medium
LREAL = .TRUE.

LVDW = .TRUE.
VDW_RADIUS = 30.0 ! cutoff radius (C) for pair interactions
VDW_SCALING = 0.75 ! global scaling factor optimized for PBE
VDW_D = 20.0 ! damping parameter
VDW_C0 = 1.3 0.14 ! parameters for each species defined in POSCAR
VDW_R0 = 1.5 1.001 ! parameters for each species defined in POSCAR

LCHARG = .FALSE.
!LWAVE = .FALSE.
!ISPIN = 2
!MAGMOM = 0.5 62*0.0 -0.5 26*0.0
NGX = 60
NGY = 98
NGZ = 108
!NELECT = 388.0
!ROPT = 1

NELMIN = 3
EDIFF = 5.0e-5
EDIFFG = 1.0e-4
NSW = 1
POTIM = 0.08
!SPRING = 0
IBRION = 2
!SMAS = 2
!IMAGES = 0
!END

```

Σχήμα 4: Το αρχείο INCAR με τις βασικές παραμέτρους για την πραγματοποίηση υπολογισμών με τον κώδικα VASP.

Υπάρχει η δυνατότητα καθορισμού του μεγέθους της βάσης των ιδιοσυναρτήσεων αλλάζοντας την τιμή στο ENCUT.

$$E_{max} = \frac{p_{max}^2}{2m}$$

$$p \leq p_{max} \longrightarrow (FFT)\Psi \leq \Psi_{max}$$

Επιπλέον μέσω των τιμών EDIFF (eV) και EDIFFG (eV) καθορίζονται τα όρια σύγκλισης των υπολογισμών. Οι υπολογισμοί για τον προσδιορισμό των ιδιοσυναρτήσεων και των ιδιοτιμών των ηλεκτρονίων σταματούν όταν η διαφορά στην συνολική ενέργεια του συστήματος των ηλεκτρονίων για δύο διαδοχικούς υπολογισμούς γίνει μικρότερη από τη διαφορά EDIFF. Αντίστοιχα οι υπολογισμοί της συνολικής ενέργειας του συστήματος των ιόντων στο πλέγμα και η αναδιάταξή τους σταματούν όταν η συνολική ενέργεια του συστήματος για δύο διαδοχικούς υπολογισμούς διαφέρει λιγότερο από EDIFFG. Μέσω της παραμέτρου NSW ορίζουμε τον αριθμό των βημάτων που θα κάνει το πρόγραμμα για τον υπολογισμό των θέσεων ισορροπίας και της συνολικής ενέργειας των ιόντων στο πλέγμα. Για κάθε βήμα το πρόγραμμα επαναπροσδιορίζει τις θέσεις των ατόμων με στόχο την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος, υπολογίζει την

ενέργεια του συστήματος και γράφει τις νέες συντεταγμένες των ατόμων στο αρχείο CONTCAR. Για υπολογισμούς με μεγάλο αριθμό βημάτων, το πρόγραμμα πραγματοποιεί έναν αριθμό βημάτων μέχρι η σύγκλιση στην ενέργεια να είναι αυτή που ορίζεται στην παράμετρο EDIFFG.

Στο INCAR αρχείο επίσης ρυθμίζονται και παράμετροι οι οποίοι χρησιμοποιούνται από άλλα αρχεία στον υπολογισμό και είναι χαρακτηριστικές του είδους των ατόμων στο πλέγμα. Τέτοιες είναι κάποιες από τις παραμέτρους του ψευδοδυναμικού του συστήματος.

POSCAR Στο POSCAR αρχείο (σχήμα 5) περιέχεται όλη η πληροφορία για το πλέγμα των ιόντων. Στις πέντε πρώτες γραμμές αναγράφονται η σταθερά του πλέγματος και τα διανύσματα πλέγματος που ορίζουν τη μοναδιαία υπερκυψελίδα της δομής. Στη συνέχεια αναγράφεται ο αριθμός των ατόμων για κάθε είδος ατόμων που περιλαμβάνει η μοναδιαία υπερκυψελίδα. Στις ακόλουθες γραμμές καταγράφονται οι συντεταγμένες των ατόμων κανονικοποιημένες στο μήκος των διανυσμάτων πλέγματος σε κάθε διάσταση. Δίνεται η δυνατότητα στο χρήστη να επιλέξει ποια άτομα θα μετακινηθούν στο πλέγμα

```

spiral
1.0000000000000000
88.0529988897899959 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 2.4421916386700002 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 21.4566326335500008
C H
88 2
Direct
0.0682556871198124 0.2678321702063063 0.0469542829992399 T T T
0.0766770503643067 0.7679688631705345 0.0471657301306075 T T T
0.0945914619302230 0.7684918384066015 0.0475150814822931 T T T
0.1033595644889730 0.2686562163252040 0.0476163691189840 T T T
0.1210015185252693 0.2691819660465295 0.0477134336501578 T T T

```

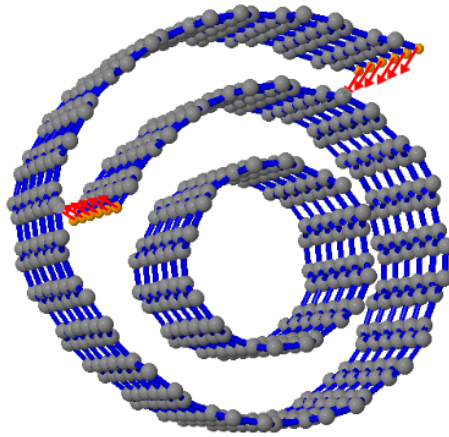
Σχήμα 5: Το αρχείο POSCAR με τα διανύσματα πλέγματος και τις θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα.

για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος (T T T) και ποια θα μείνουν ως έχει (F F F) προσθέτοντας την γραμμή selective dynamics.

POTCAR, KPOINTS Το αρχείο POTCAR περιγράφει τη μορφή του ψευδοδυναμικού για τα διάφορα είδη των ατόμων που περιλαμβάνει το πλέγμα. Επίσης περιλαμβάνει πληροφορίες για το σθένος και τη μάζα των διαφόρων ατόμων του πλέγματος, αλλά και τιμές για το ελάχιστο και το μέγιστο μέγεθος βάσης ιδιοσυναρτήσεων στο πλέγμα (ENMIN,ENMAX). Το αρχείο KPOINTS περιλαμβάνει τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο πάνω στα οποία γίνεται η ολοκλήρωση των διαφόρων ποσοτήτων που θέλουμε να υπολογίσουμε. Ο αριθμός των σημείων στον αντίστροφο χώρο θα πρέπει είναι αντιστρόφως ανάλογος των διαστάσεων του πλέγματος στον ευθύ χώρο.

2.6.2 Οι μαγνητικοί υπολογισμοί.

Για να πραγματοποιήσουμε σιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς θέτουμε στο αρχείο INCAR τη παράμετρο ISPIN=2. Έτσι προσδιορίζουμε την αρχική κατάσταση των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα της διαμόρφωσης που μελετάμε να είναι σιδηρομαγνητική. Το πρόγραμμα ξεκινάει από μια αρχική κατάσταση του συστήματος με τις μαγνητικές διπολικές ροπές όλων των ατόμων παράλληλα προσανατολισμένες και υπολογίζει τη συνολική μαγνήτιση και ενέργεια του συστήματος. Για να πραγματοποιήσουμε αντισιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς, προσδιορίζουμε την αρχική αντισιδηρομαγνητική κατάσταση του συστήματος επιβάλλοντας στα δύο ακριανά άτομα του γραφενίου στη μοναδιαία κυψελίδα της διαμόρφωσης να έχουν αντιπαράλληλες μαγνητικές διπολικές ροπές όπως φαίνεται και στο σχήμα 6. Έτσι το πρόγραμμα VASP ξεκινάει από αντισιδηρομαγνητικό σύστημα και υπολογίζει και πάλι τη συνολική μαγνήτιση και ενέργεια του συστήματος, για αντιπαράλληλη διάταξη των μαγνητικών διπολικών ροπών των ατόμων.



Σχήμα 6: Αρχική κατάσταση του συστήματος NSC-CNT για (6,6) νανοσωλήνα για αντισιδηρομαγνητική αρχική κατάσταση.

2.7 Το υπολογιστικό σύστημα Hellas Grid.

2.7.1 Το Hellas Grid

Η υποδομή του Hellas Grid [26] περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό υπολογιστών για τις ανάγκες ενός εικονικού οργανισμού (SEE-VO, Scientific Eastern European Virtual Organisation) από επιστήμονες. Στα μέλη του οργανισμού δίνεται η δυνατότητα να αποθηκεύουν δεδομένα, και να μοιράζονται επιστημονικό λογισμικό και πληροφορίες. Το Hellas Grid προωθεί και υποστηρίζει έτσι την επιστημονική συνεργασία και επικοινωνία για ερευνητικούς σκοπούς. Αποτελεί το μεγαλύτερο δίκτυο της Νοτιοδυτικής Ευρώπης και είναι μια από τις κύριες ευρωπαϊκές υποδομές δικτύου. Στόχος του είναι να καλύψει τις ανάγκες της Ελληνικής ερευνητικής κοινότητας σε υπολογιστικό λογισμικό που είναι δύσκολο μεμονωμένα άτομα να έχουν πρόσβαση. Για αυτό και εξυπηρετεί χρήστες από πολλούς επιστημονικούς τομείς, όπως είναι η φυσική υψηλών ενεργειών, υπολογιστική χημεία, πληροφορική, βιολογία και ιατρική, μετεωρολογία, σεισμολογία, κλπ. Το Hellas Grid διαθέτει στην Ελλάδα 6 ομάδες από υπολογιστές για αποθήκευση πληροφορίας και την πραγματοποίηση υπολογισμών. Τρία τέτοια συστήματα βρίσκονται στην Αθήνα, ένα στη Θεσσαλονίκη, ένα στην Πάτρα και ένα στο Ηράκλειο της Κρήτης.

2.7.2 Η χρήση του Hellas Grid

Ο χρήστης του Hellas Grid [26] διαθέτει μια προσωπική περιοχή στο εικονικό περιβάλλον του συστήματος στην οποία μπορεί να ανεβάζει δεδομένα, να χρησιμοποιεί το κοινόχρηστο λογισμικό για την πραγματοποίηση υπολογισμών και στην οποία μπορεί να κάνει περιορισμένη χρήση βασικών προγραμμάτων Linux για επιστημονικούς σκοπούς. Τρέχοντας κάποιο υπολογιστικό πακέτο όπως είναι το VASP ο χρήστης πρέπει να διευκρινίσει σε πόσους επεξεργαστές θα τρέξουν παράλληλα οι υπολογισμοί (τον αριθμό των CPUs).

2.7.3 Message Passing interface (MPI).

Το MPI είναι ένα περιβάλλον το οποίο επιτρέπει την παράλληλη μετάδοση πληροφορίας σε διαφορετικούς επεξεργαστές [27]. Στην περίπτωση μας το Hellas Grid επιτρέπει

μέσω MPI την παράλληλη εκτέλεση του κώδικα VASP από διαφορετικούς επεξεργαστές. Επομένως για την επίλυση της εξίσωσης ιδιοτιμών για τα διάφορα συστήματα, η διαγωνιοποίηση της χαμιλτονιανής γίνεται σε κάθε σημείο στον αντίστροφο ξεχωριστά και το MPI επιτρέπει την παράλληλη εκτέλεση των υπολογισμών από διαφορετικούς επεξεργαστές. Έτσι επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση χρόνου και απλοποίηση των υπολογισμών.

3 Έλεγχος της ακρίβειας των υπολογισμών.

3.1 Περιγραφή του γραφίτη

Ο γραφίτης αποτελεί μια κρυσταλλική δομή του άνθρακα. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής αυτής περιλαμβάνει τέσσερα άτομα άνθρακα τα οποία διατάσσονται όπως φαίνεται στο σχήμα 7. Τα θεμελιώδη διανύσματα πλέγματος του γραφίτη είναι:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)a'$$

$$\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right)a'$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, 6.7)$$

$$\text{όπου } a' = \sqrt{a^2 + a^2 + \frac{1}{2}2a^2} = \sqrt{3}a$$

Όπου $a = 1.41\text{\AA}$, το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Επίσης τα διανύσματα βάσης του γραφίτη για τα άτομα A και A' του σχήματος 7 είναι:

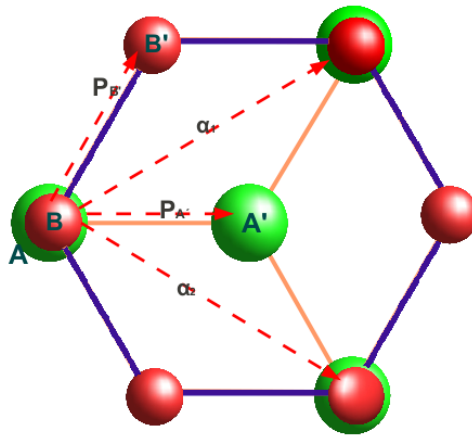
$$\mathbf{p}_A = (0, 0, 0)a$$

$$\mathbf{p}_{A'} = (1, 0, 0)a$$

ενώ για τα B και B' είναι:

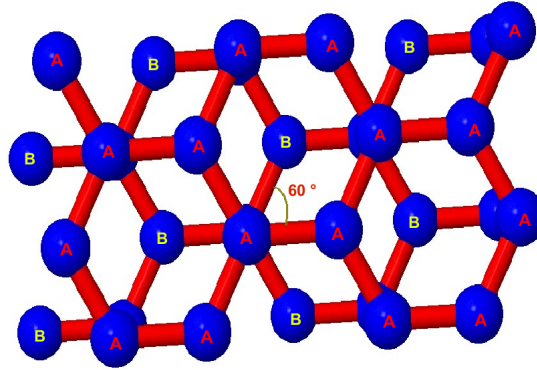
$$\mathbf{p}_B = (0, 0, 3.35)$$

$$\mathbf{p}_{B'} = \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 3.35\right)$$

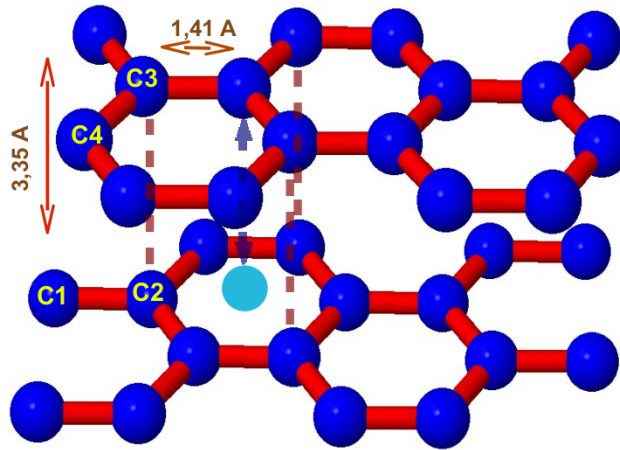


Σχήμα 7: Το πλέγμα του γραφίτη. Τα 4 άτομα άνθρακα A, A', B, B' δίνουν την δομή του γραφίτη. Τα $\mathbf{p}_{A'}$ και $\mathbf{p}_{B'}$ είναι τα διανύσματα βάσης του γραφίτη, ενώ τα \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 είναι τα 2 διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος (πλέγμα του γραφενίου). Το \mathbf{a}_3 είναι κάθετο στο επίπεδο του σχήματος.

Η επανάληψη της δομής του γραφίτη στο χώρο δίνει μια συνεχή δομή με διαδοχικά επίπεδα ατόμων άνθρακα, όπως φαίνεται στα σχήματα 8 και 9. Κάθε τέτοιο επίπεδο από άτομα άνθρακα είναι ένα φύλλο γραφενίου. Διαδοχικά φύλλα γραφενίου διατάσσονται όπως φαίνεται στο σχήμα 8.



Σχήμα 8: Η διάταξη των ατόμων άνθρακα σε δύο διαδοχικά επίπεδα του γραφίτη. Το πρώτο επίπεδο περιλαμβάνει τα άτομα A, ενώ το δεύτερο επίπεδο τα άτομα B.



Σχήμα 9: Τα 4 άτομα άνθρακα C_1, C_2, C_3, C_4 συνθέτουν την δομή του γραφίτη.

3.2 Υπολογισμοί DFT με αλληλεπιδράσεις van der Waals.

Τα συναρτησιοειδή ανταλλαγής-συσχετισμού που χρησιμοποιούνται στην DFT δεν περιλαμβάνουν τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ γειτονικών ατόμων, οδηγώντας έτσι σε σφάλματα στον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος. Οι van der Waals αλληλεπιδράσεις, ή αλλιώς αλληλεπιδράσεις κυμαινόμενου διπόλου προκύπτουν από τις διακυμάνσεις στην πύλωση της κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων του ενός ατόμου λόγω την παρουσίας άλλων ατόμων γύρω από αυτό. Η ημιεμπειρική μέθοδος του Grimme [22] αποτελεί μια διόρθωση στο δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού η οποία εισάγει τις van der Waals αλληλεπιδράσεις. Έχει προκύψει ότι ως διόρθωση στο δυναμικό GGA ανταλλαγής-συσχετισμού δίνει σωστές εκτιμήσεις για την ενέργεια συστημάτων όπου οι αλληλεπιδράσεις van der Waals έχουν σημαντική συνεισφορά.

Η ημιεμπειρική διόρθωση του Grimme έχει τη μορφή:

$$E = -\frac{s}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{L}} \frac{C_{ij}}{|\mathbf{r}^{i,0} - \mathbf{r}^{j,\mathbf{L}}|^6} \cdot f(|\mathbf{r}^{i,0} - \mathbf{r}^{j,\mathbf{L}}|), \quad (49)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο πλέγμα, s ένας παράγοντας κανονικοποίησης, C μια παράμετρος για το ζεύγος ατόμων i,j , \mathbf{L} όλες οι δυνατές μεταθέσεις πάνω στο πλέγμα των ατόμων και $\mathbf{r}^{i,\mathbf{L}}$ η θέση του ατόμου i αφού έχει πραγματοποιήσει \mathbf{L} μεταθέσεις πάνω στο πλέγμα [25].

Η εξάρτηση $\frac{1}{r^6}$ που παρουσιάζεται στον όρο του Grimme εκφράζει τις van der Waals αλληλεπιδράσεις με τρόπο ανάλογο με το Lenard-Jones δυναμικό[28]:

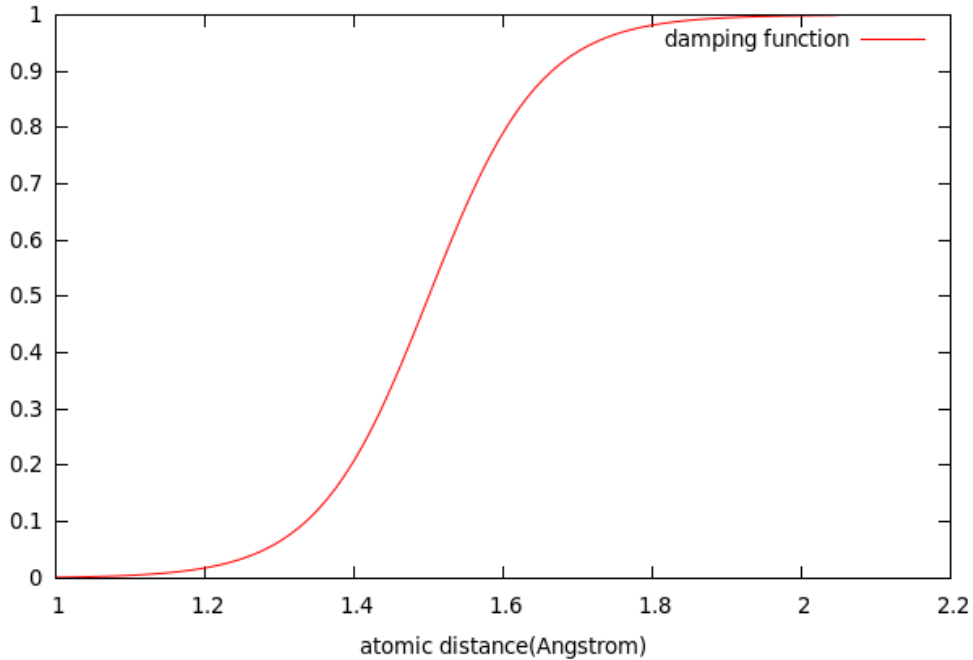
$$V_{LJ} \sim \left(\frac{1}{r^{12}}\right) - \left(\frac{1}{r^6}\right). \quad (50)$$

Η έντονα απωστική συμπεριφορά της μορφής $\frac{1}{r^{12}}$ σε πολύ μικρές αποστάσεις, δεν χρειάζεται να συμπεριληφθεί στη διόρθωση του Grimme καθότι έχει συμπεριληφθεί στη χαμιλτονιανή του συστήματος μέσω της απαγορευτικής αρχής του Pauli.

Ο όρος $f(\mathbf{r}^{i,j})$ είναι ένας παράγοντας απόσβεσης της μορφής:

$$f(\mathbf{r}^{i,j}) = \frac{1}{1 + e^{-d(r^{i,j}/R_0^{i,j} - 1)}}, \quad (51)$$

ο οποίος εισάγεται ώστε να περιορίζει τη συνεισφορά του όρου Grimme μόνο σε αποστάσεις όπου οι αλληλεπιδράσεις van der Waals συνεισφέρουν στην ενέργεια του συστήματος (σχήμα 10). Η R_0 είναι η απόσταση στην οποία ο όρος του Grimme αρχίζει να έχει συνεισφορά στην ενέργεια του συστήματος. Σε πολύ μικρές και σε μεγάλες αποστάσεις ο όρος του Grimme μηδενίζεται. Από το σχήμα 10 φαίνεται ότι ο όρος του



Σχήμα 10: Γραφική αναπαράσταση της f όπως προκύπτει από τη σχέση 51 για ($d=20.0$, $R_0=1.5$). Στον οριζόντιο άξονα είναι η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων.

Grimme συνεισφέρει στην ενέργεια του συστήματος σε αποστάσεις μεταξύ των ατόμων, 1.2-2.0 Å. Οι παράμετροι C και R_0 είναι χαρακτηριστικές του είδους των ατόμων του πλέγματος.

3.3 Η σύγκλιση ολικής ενέργειας στο γραφίτη.

Η LDA για το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού έχει βρεθεί ότι δίνει μια σωστή εκτίμηση της απόστασης μεταξύ των διαδοχικών φύλλων του άνθρακα για το γραφίτη παρότι δεν λαμβάνει υπόψη τις *van der Waals* αλληλεπιδράσεις. Το δυναμικό GGA για μεγάλες αποστάσεις αυξάνει την ενέργεια του συστήματος και αποτυγχάνει να δώσει μια σωστή περιγραφή του. Η GGA με τη διόρθωση του Grimme ενσωματώνει στην έκφραση για την ενέργεια τις *van der Waals* αλληλεπιδράσεις και δίνει εξίσου ικανοποιητικά με την LDA μια σωστή εκτίμηση της ενέργειας του γραφίτη και της απόστασης μεταξύ διαδοχικών φύλλων γραφενίου.

Προκειμένου να ελέγξουμε την ακρίβεια των LDA και GGA να περιγράψουν σωστά τις αλληλεπιδράσεις *van der Waals* στα συστήματα με άτομα του άνθρακα πραγματοποιούμε μελέτη της σύγκλισης της ενέργειας του γραφίτη ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο και το μέγεθος της βάσης ιδιοσυναρτήσεων.

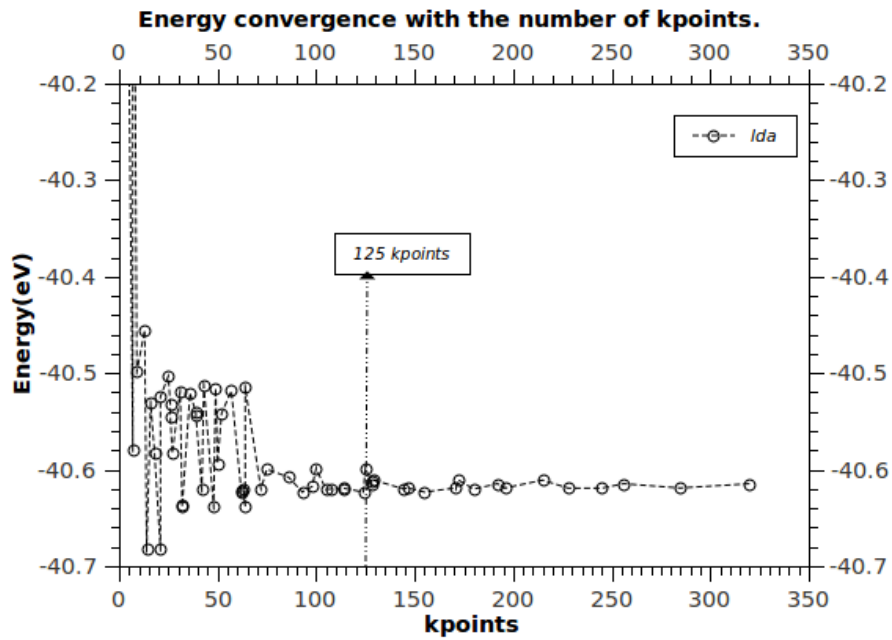
Για το σκοπό αυτό τοποθετούμε δύο φύλλα γραφενίου σε διάφορες αποστάσεις μεταξύ τους και πραγματοποιούμε υπολογισμούς DFT της ενέργειας του γραφίτη. Στην απόσταση ισορροπίας των δύο φύλλων άνθρακα η ενέργεια του γραφίτη θα ελαχιστοποιείται.

Θέλουμε να έχουμε την μικρότερη δυνατή βάση ιδιοσυναρτήσεων και τον μικρότερο δυνατό αριθμό σημείων στον αντίστροφο χώρο που ικανοποιούν τα κριτήρια σύγκλισης ως προς την ενέργεια του συστήματος. Επομένως πραγματοποιούμε μια σειρά από υπολογισμούς της ενέργειας συνοχής του συστήματος δύο φύλλων γραφενίου για διάφορες τιμές της ενέργειας κατωφλίου E_{cut} και για διάφορους αριθμούς σημείων στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin μέχρι να πετύχουμε την επιθυμητή σύγκλιση στην ενέργεια.

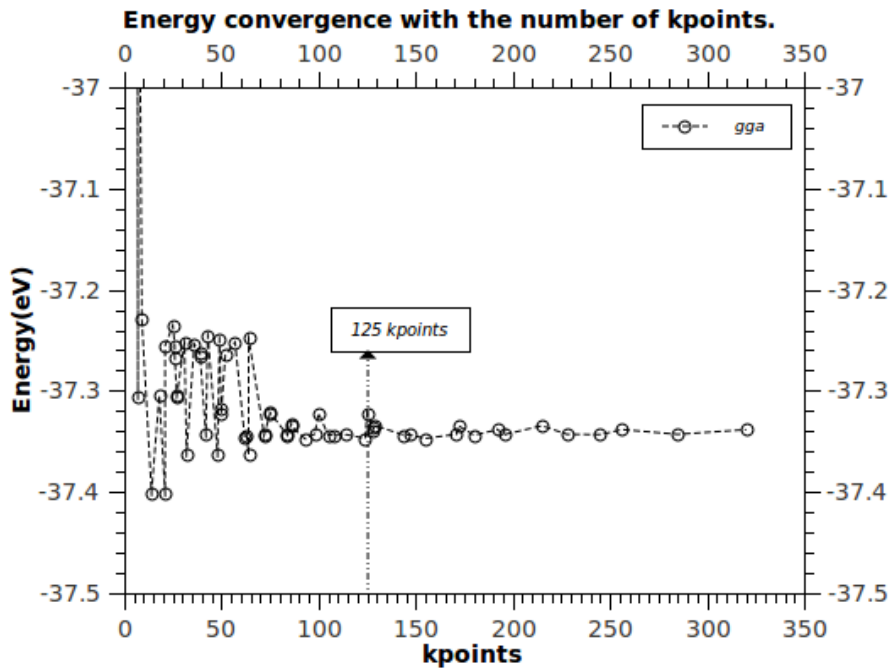
Οι συνιστώσες στα διανύσματα πλέγματος στον αντίστροφο χώρο είναι αντιστρόφως ανάλογες των διανυσμάτων στον ευθύ χώρο. Λόγω της συμμετρίας των διανυσμάτων του πλέγματος του γραφενίου στο xy επίπεδο ($|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$) επιλέγουμε τον ίδιο αριθμό σημείων στους k_x και k_y άξονες ενώ στον k_z περιμένουμε μικρότερο αριθμό σημείων ($|\mathbf{a}_3| > |\mathbf{a}_2|$). Για μια μικρή μοναδιαία κυψελίδα όπως είναι η κυψελίδα του γραφίτη που αποτελείται από 4 άτομα άνθρακα θα χρειαστούμε μεγάλο αριθμό σημείων στον αντίστροφο χώρο.

3.3.1 Σύγκλιση ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο.

Για να επιλέξουμε τον αριθμό των σημείων του αντιστρόφου πλέγματος πραγματοποιούμε μια μελέτη της σύγκλισης της ενέργειας του γραφίτη ως προς τον αριθμό των σημείων στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin. Ως ενέργεια του γραφίτη εννοούμε την τιμή της ενέργειας των ατόμων του άνθρακα που τοποθετούνται στην δομή του γραφίτη. Ως ενέργεια συνοχής δύο φύλλων γραφενίου στο γραφίτη εννοούμε την ενέργεια που πρέπει να προσφέρουμε σε δύο φύλλα από άτομα άνθρακα στο γραφίτη προκειμένου να τα απομακρύνουμε σε άπειρη μεταξύ τους απόσταση. Για τη μελέτη αυτή θέτουμε την ενέργεια αποκοπής να είναι για το LDA δυναμικό στα 300 eV και για το δυναμικό GGA στα 420 eV.

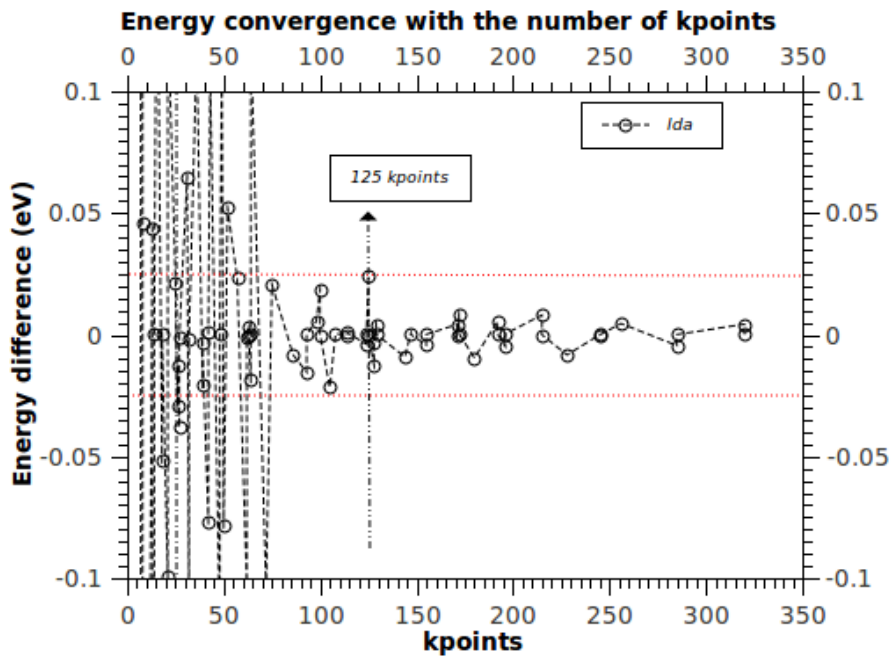


Σχήμα 11: Η ενέργεια του γραφίτη ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο για το δυναμικό LDA.

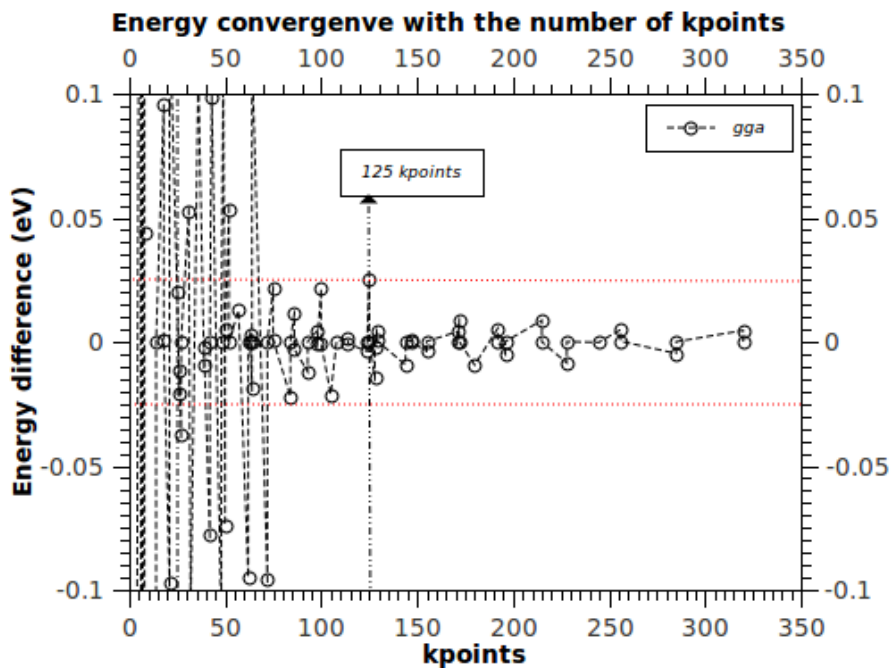


Σχήμα 12: Η ενέργεια του γραφίτη ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme.

Στα σχήματα 13 και 14 φαίνεται ότι οι αλλαγές στην ενέργεια του συστήματος για 125 σημεία και άνω στη μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin είναι της τάξης των 0.01 eV, ενώ



Σχήμα 13: Η αλλαγή στην ενέργεια του γραφίτη ($dE(kpoints)$) ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο για το δυναμικό LDA.



Σχήμα 14: Η αλλαγή στην ενέργεια του γραφίτη ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme.

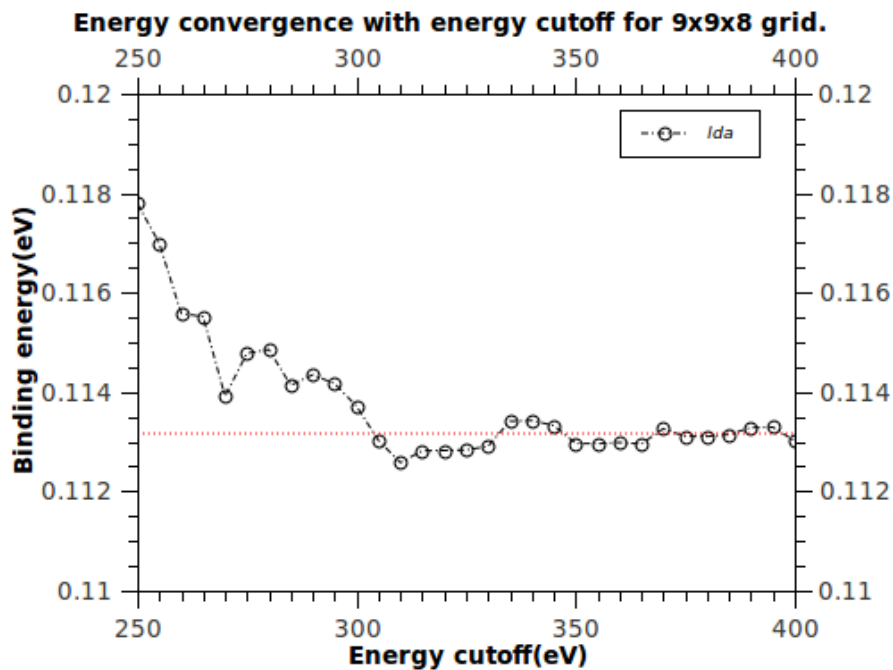
η ενέργεια συνοχής δύο φύλλων από άτομα άνθρακα στο γραφίτη είναι της τάξης των 0.1 eV. Η επιλογή ενός πλέγματος από 125 σημεία στη μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin

δίνει σύγκλιση στις ενεργειακές ποσότητες 10^{-1} . Ένα σύνολο από 125 σημεία στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin αντιστοιχούν σε ένα πλέγμα σημείων $9 \times 9 \times 8$ στην πρώτη ζώνη Brillouin.

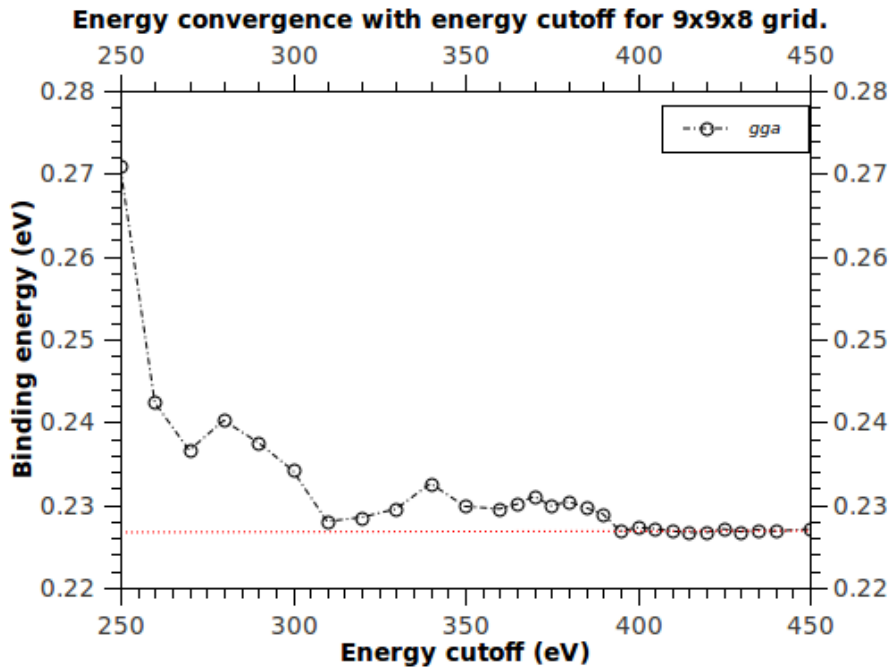
3.3.2 Σύγκλιση ως προς την ενέργεια αποκοπής.

Στη συνέχεια επιθυμούμε να ελαχιστοποιήσουμε το E_{cut} . Για το σκοπό αυτό μας ενδιαφέρει η σύγκλιση της ενέργειας συνοχής των φύλλων του γραφενίου στο γραφίτη ως προς την ενέργεια αποκοπής. Για το σκοπό αυτό αυξάνουμε τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στον z άξονα από την απόσταση ισορροπίας που είναι στα 3.35 Å, στα 9 Å όπου και θεωρούμε ότι η μεταξύ τους αλληλεπίδραση γίνεται αμελητέα και υπολογίζουμε τη μεταβολή στην ενέργεια του συστήματος.

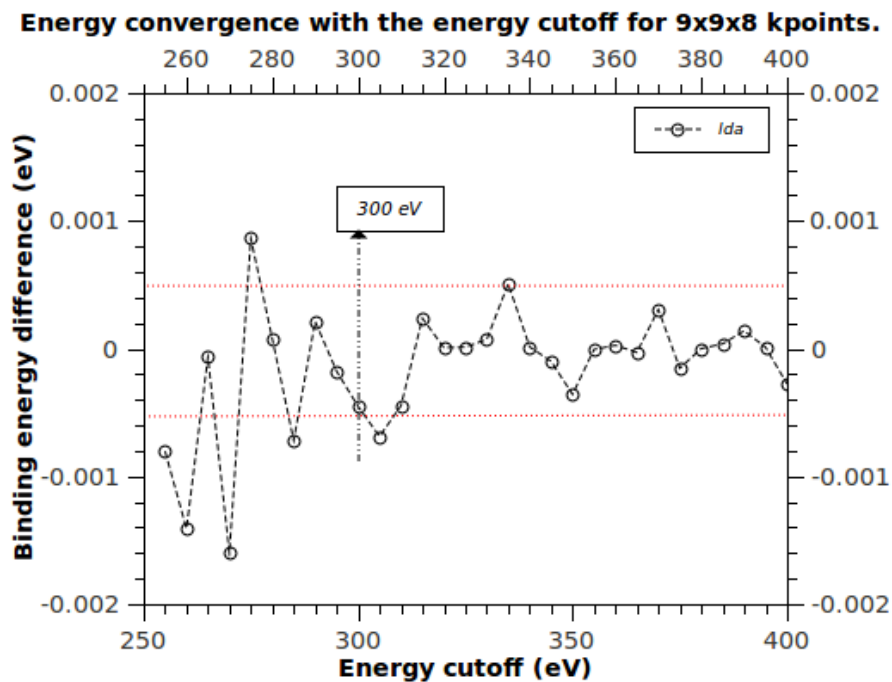
Στα σχήματα 17 και 18 μελετάμε τη μεταβολή των διακυμάνσεων της ενέργειας συνοχής των φύλλων του γραφενίου στο γραφίτη για τις διάφορες τιμές της ενέργειας αποκοπής του συστήματος.



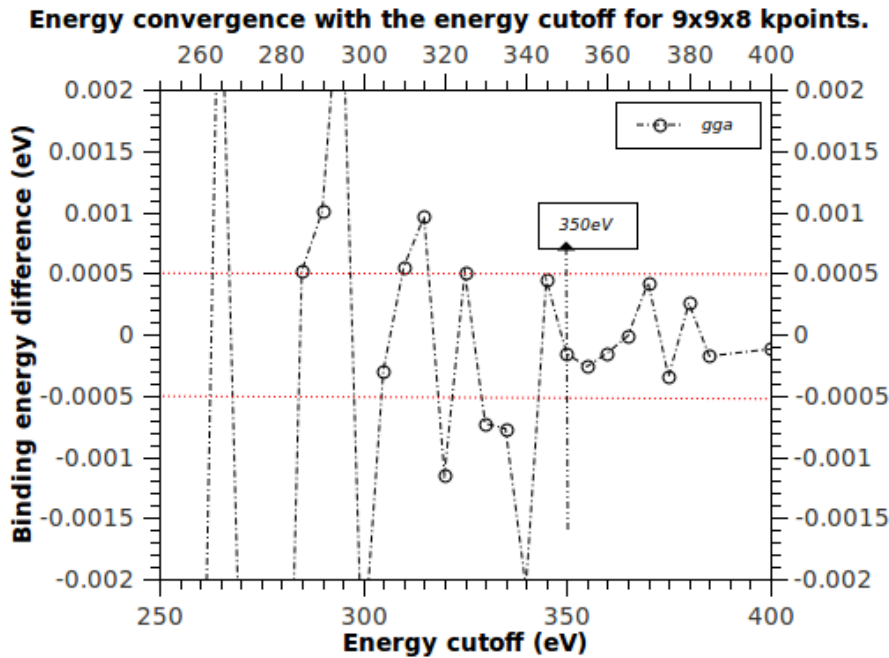
Σχήμα 15: Η ενέργεια συνοχής των δύο φύλλων γραφενίου στο γραφίτη ως προς το κατώφλι της ενέργειας για το LDA δυναμικό.



Σχήμα 16: Η ενέργεια συνοχής των δύο φύλλων γραφενίου στο γραφίτη ως προς το κατώφλι της ενέργειας για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme.



Σχήμα 17: Η αλλαγή στην ενέργεια συνοχής [$dE(E_{cut})$] ως προς το κατώφλι της ενέργειας για το LDA δυναμικό.



Σχήμα 18: Η αλλαγή στην ενέργεια συνοχής ως προς το κατώφλι της ενέργειας για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme.

Στα σχήματα 15 και 16 φαίνεται ότι η ενέργεια συνοχής των δύο φύλλων γραφενίου στο γραφίτη είναι της τάξης του 0.1 eV. Στα σχήματα 17 και 18 φαίνεται ότι οι διακυμάνσεις στην ενέργεια συνοχής είναι της τάξης του 0.0001 eV για $E_{cut} = 300$ eV για το δυναμικό LDA και $E_{cut} = 350$ eV για το δυναμικό GGA. Επομένως με αυτές τις τιμές του E_{cut} πετυχαίνουμε σύγκλιση στην ενέργεια συνοχής των φύλλων γραφενίου της τάξης του 10^{-3} .

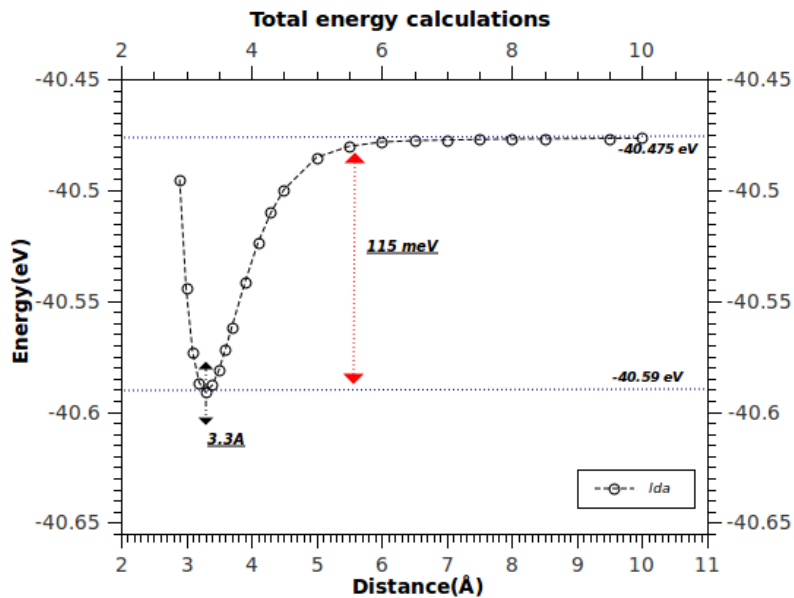
3.3.3 Ρύθμιση των παραμέτρων του Grimme.

Η χρήση της μεθόδου του Grimme από το GGA ψευδοδυναμικό απαιτεί τον καθορισμό των τιμών των παραμέτρων C και R_0 μέσα στο αρχείο INCAR για τα άτομα υδρογόνου και άνθρακα που περιλαμβάνει το πλέγμα. Για το υδρογόνο προτεινόμενες τιμές από τη βιβλιογραφία [25] είναι $C = 0.14 \text{ Jnm}^6\text{mol}^{-1}$ και $R_0 = 1.00 \text{ \AA}$, ενώ για τον άνθρακα $C = 1.75 \text{ Jnm}^6\text{mol}^{-1}$ και $R_0 = 1.452 \text{ \AA}$. Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές για τις παραμέτρους του Grimme διαπιστώνουμε ότι οι ενεργειακοί υπολογισμοί δίνουν μικρότερη απόσταση επιπέδων $2.9 - 3.0 \text{ \AA}$ από την πειραματικά διαπιστωμένη τιμή 3.35 \AA . Έτσι πραγματοποιήσαμε μια σειρά από υπολογισμούς για διάφορες τιμές των παραμέτρων του Grimme προκειμένου να βρούμε τις τιμές που μας δίνουν τη σωστή απόσταση μεταξύ των φύλλων στο γραφίτη. Οι τιμές αυτές προέκυψαν να είναι $C = 1.3 \text{ Jnm}^6\text{mol}^{-1}$ και $R_0 = 1.5 \text{ \AA}$. Αυτές τις τιμές των παραμέτρων του Grimme χρησιμοποιούμε στη συνέχεια σε όλους τους υπολογισμούς που θα πραγματοποιήσουμε με δυναμικό GGA.

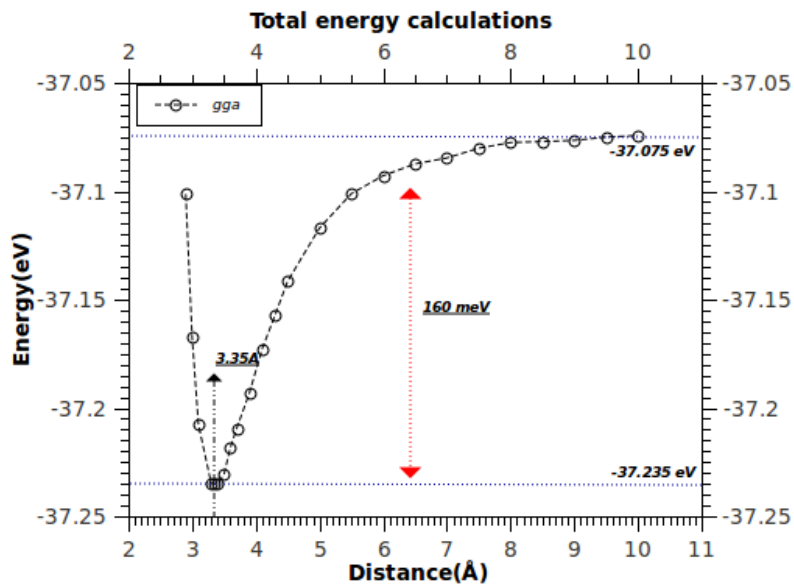
3.3.4 Υπολογισμοί της ενέργειας για το γραφίτη.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των παραμέτρων που υπολογίσαμε παραπάνω, πλέγμα $9 \times 9 \times 8$ σημείων στην πρώτη ζώνη Brillouin, κατώφλι της ενέργειας 300 eV για το LDA δυναμικό και 350 eV για το δυναμικό GGA με van der Waals, είμαστε σε θέση να

πραγματοποιήσουμε τους τελικούς υπολογισμούς της ενέργειας του γραφίτη συναρτήσει της απόστασης των δύο φύλλων των ατόμων άνθρακα. Ο υπολογισμός αυτός θα μας δώσει τη τιμή για την ενέργεια συνοχής των επιπέδων του γραφίτη και την απόσταση ισορροπίας των δύο φύλλων.



Σχήμα 19: Υπολογισμός της συνολικής ενέργειας του γραφίτη συναρτήσει της απόστασης των δύο φύλλων γραφενίου για το LDA δυναμικό.



Σχήμα 20: Υπολογισμός της συνολικής ενέργειας του γραφίτη συναρτήσει της απόστασης των δύο φύλλων γραφενίου για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme.

Όπως προκύπτει από τα σχήματα 19 και 20 τα δύο δυναμικά δίνουν τη σωστή απόσταση μεταξύ των δύο φύλλων στο γραφίτη 3.3-3.35 Å και παρεμφερείς τιμές για την ενέργεια συνοχής του γραφίτη. Στο γραφίτη η μοναδιαία κυψελίδα περιλαμβάνει 4 άτομα άνθρακα, ενώ ένα φύλλο γραφενίου βρίσκεται ανάμεσα σε άλλα δύο φύλλα. Η ενέργεια του συστήματος φαίνεται στα σχήματα 19 και 20. Η ενέργεια συνοχής κατά άτομο θα είναι το 1/8 αυτής της ποσότητας που αντιστοιχεί σε 14 meV/atom για το LDA δυναμικό και σε 20 meV/atom για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme. Και οι δύο αυτές τιμές είναι στα πλαίσια των πειραματικών εκτιμήσεων και μπορούν να παρέχουν ένα πλαίσιο για τις πειραματικά αναμενόμενες τιμές της ενέργειας του γραφίτη.

Η διαφοροποίηση στην ενέργεια του συστήματος ανάμεσα στα LDA και GGA δυναμικά είναι στο 43% της τιμής του LDA. Το δυναμικό LDA δίνει το ελάχιστο στην ενέργεια του συστήματος στα 3.3 Å, τιμή που είναι πολύ κοντά στα 3.35 Å που είναι η πειραματικά αναμενόμενη τιμή. Το δυναμικό GGA, επιλέγοντας τιμές για τις παραμέτρους του Grimme, το ρυθμίσαμε να δίνει απόσταση μεταξύ των φύλλων του γραφενίου ακριβώς 3.35 Å.

Μέρος II

Υπολογισμοί DFT στις δομές του γραφενίου.

4 Το γραφένιο και οι διαμορφώσεις του.

4.1 Το γραφένιο

Το γραφένιο αποτελεί μια επίπεδη δομή που προκύπτει από το γραφίτη αν αποσχίσουμε ένα φύλλο ατόμων άνθρακα. Στο γραφένιο τα άτομα του άνθρακα είναι τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα όπως φαίνεται στο σχήμα 21. Το κάθε άτομο άνθρακα έχει τρεις πλησιέστερους γείτονες και η γωνία μεταξύ των δεσμών που κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει με τα γειτονικά του, είναι 120 μοίρες.

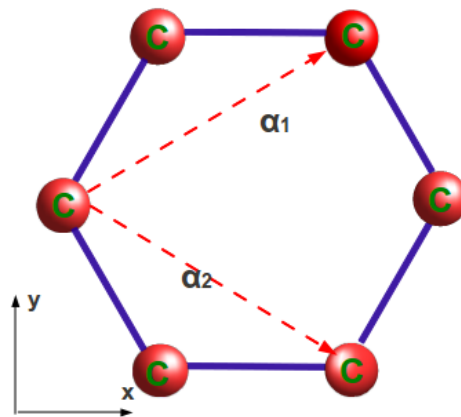
Τα θεμελιώδη διανύσματα πλέγματος του γραφενίου είναι:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)\alpha'$$

$$\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right)\alpha'$$

$$\text{όπου } \alpha' = \sqrt{a^2 + a^2 + \frac{1}{2}2a^2} = \sqrt{3}a$$

Όπου $a = 1.41 \text{ \AA}$, το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Σε ένα φύλλο γραφενίου τα άτομα του άνθρακα διατάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα κηρύθρας (honeycomb lattice).



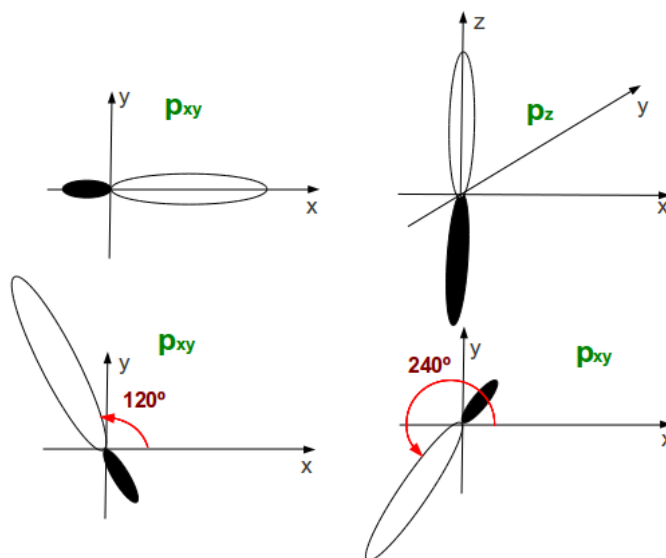
Σχήμα 21: Τα διανύσματα πλέγματος του γραφενίου και το εξαγωνικό πλέγμα των ατόμων του άνθρακα.

Ο χημικός τύπος του άνθρακα είναι s^2p^2 , δηλαδή ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Τα s τροχιακά είναι σφαιρικά συμμετρικά, ενώ τα p έχουν κατευθυντικό χαρακτήρα. Τα άτομα του άνθρακα στο εξαγωνικό πλέγμα εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό. Τα s

τροχιακά αναμειγνύονται με τα p_x, p_y τροχιακά και σχηματίζουν τρία sp_2 κατευθυντικά τροχιακά στο επίπεδο του γραφενίου όπως φαίνεται στις εικόνες 22. Για παράδειγμα αν θεωρήσουμε τα s,p ηλεκτρόνια σθένους ενός ατόμου A στο πλέγμα του γραφενίου οι υβριδικές ιδιοκαταστάσεις των ηλεκτρονίων θα δίνονται ως ένας γραμμικός συνδυασμός των s και p τροχιακών ως εξής:

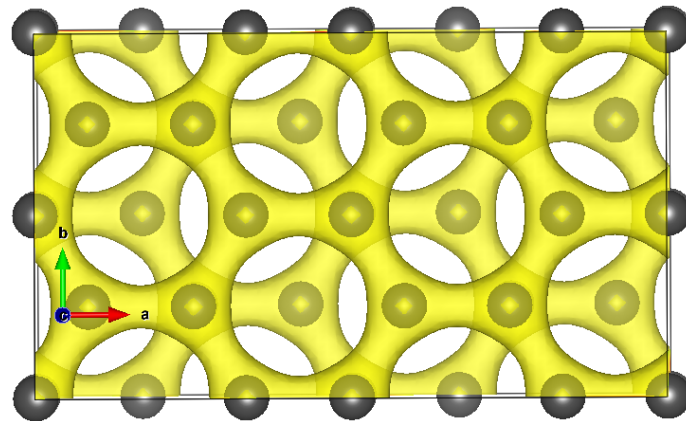
$$\begin{aligned}\phi_1^A &= \frac{1}{2}[s^A - p_x^A - p_y^A - p_z^A] \\ \phi_2^A &= \frac{1}{2}[s^A + p_x^A - p_y^A + p_z^A] \\ \phi_3^A &= \frac{1}{2}[s^A + p_x^A + p_y^A - p_z^A] \\ \phi_4^A &= p_z\end{aligned}, \tag{52}$$

όπου τα τροχιακά $\phi_1^A, \phi_2^A, \phi_3^A$ βρίσκονται στο xy επίπεδο και το τροχιακό ϕ_4^A βρίσκεται στο z άξονα.

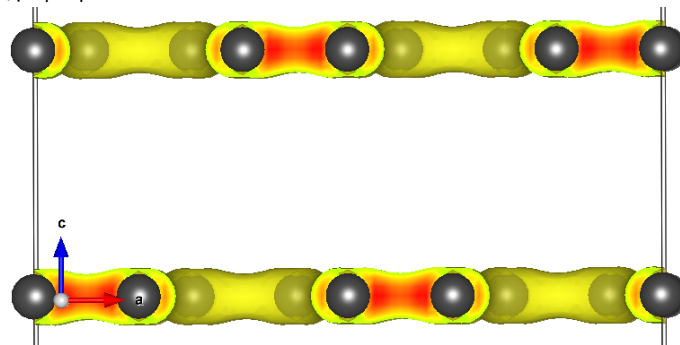


Σχήμα 22: Τα τρία υβριδικά p_{xy} τροχιακά και το p_z τροχιακό στον sp^2 υβριδισμό.

Τα υβριδικά τροχιακά έχουν ισχυρή αλληλεπικάλυψη με τα αντίστοιχα sp^2 τροχιακά των γειτονικών ατόμων άνθρακα δίνοντας ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι στο γραφένιο κάθε άτομο του άνθρακα πλαισιώνεται από άλλα τρία άτομα με τα οποία μπορεί να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς γωνίας 120 μοιρών. Το τέταρτο τροχιακό p_z έχει κατευθυντικό χαρακτήρα και έχει ασθενή αλληλεπικάλυψη με τα αντίστοιχα p_z τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα με το οποία δίνει ασθενείς δεσμούς. Η επίπεδη δομή του γραφενίου και η συνοχή του στο επίπεδο οφείλεται στους σ και π δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ τα διαδοχικά φύλλα γραφενίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν ασθενώς με δυνάμεις van der Waals. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι το μήκος του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων του άνθρακα στο ίδιο επίπεδο είναι 1.41 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ διαδοχικών φύλλων γραφενίου είναι 3.35 Å. Η van der Waals αλληλεπίδραση μεταξύ διαδοχικών φύλλων γραφενίου ευθύνεται για τη συνοχή στο γραφίτη.



(α) Κάτοψη της πυκνότητας φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα στο γραφίτη.



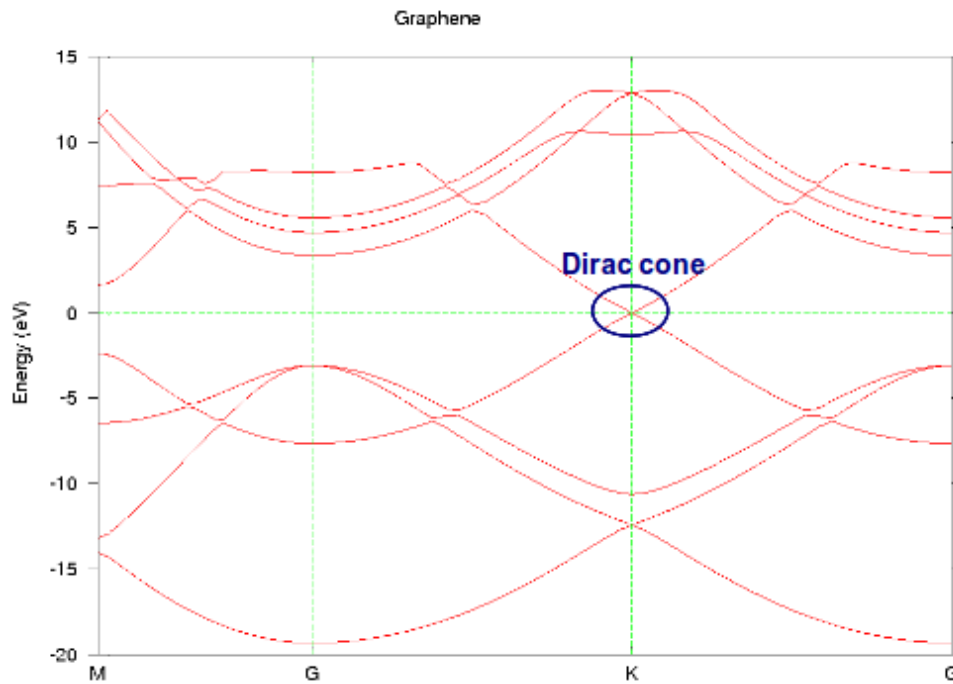
(β) Η πυκνότητα φορτίου σε μια τομή του γραφίτη

Σχήμα 23: Η πυκνότητα φορτίου στη μοναδιαία κυψελίδα του γραφίτη. Οι κόκκινες περιοχές στο σχήμα 23β' είναι οι περιοχές με υψηλή πυκνότητα φορτίου οι οποίες βρίσκονται στο επίπεδο ατόμων του άνθρακα.

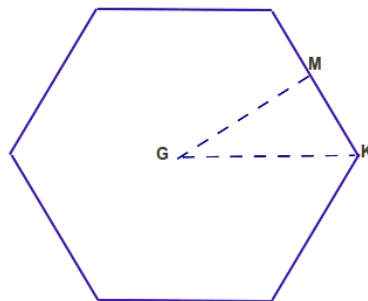
Στο σχήμα 23 απεικονίζεται η πυκνότητα φορτίου για δύο φύλλα γραφενίου στο γραφίτη. Οι κόκκινες περιοχές, όπου υπάρχει υψηλή πυκνότητα φορτίου βρίσκονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα όπου υπάρχει ομοιοπολικός δεσμός. Επίσης σε ένα επίπεδο γραφίτη υπάρχει ομογενής πυκνότητα φορτίου η οποία είναι συγκεντρωμένη στις περιοχές που σκιαγραφούν το εξαγωνικό πλέγμα. Το διάγραμμα της πυκνότητας φορτίου δείχνει την επιτυχία της χβαντομηχανικής να περιγράψει τον υβριδισμό των ηλεκτρονίων και τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στο γραφίτη.

4.1.1 Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου.

Στο διάγραμμα 24 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του γραφενίου κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα 25. Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών φαίνονται οι 4 κατειλημμένες ενεργειακές ζώνες που έχουν ενέργεια χαμηλότερη από την ενέργεια Fermi και οι 4 ενεργειακές ζώνες που είναι κενές. Στο σημείο K παρατηρούμε ότι οι τρεις ενεργειακές ζώνες βρίσκονται πολύ χαμηλά σε σχέση με την τέταρτη η οποία έχει κορυφή στο επίπεδο Fermi. Οι τρεις ενεργειακές ζώνες που είναι αρκετά χαμηλά αντιστοιχούν στα 3 sp^2 τροχιακά τα οποία ευθύνονται για τους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο επίπεδο



Σχήμα 24: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου. Όπου G είναι το σημείο Γ της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin.



Σχήμα 25: Η πρώτη ζώνη Brillouin για το γραφένιο. Η μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin περιέχεται στην περιοχή που ορίζουν οι γραμμές υψηλής συμμετρίας G-K, M-G. Όπου G είναι το σημείο Γ της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin.

του γραφενίου. Η ζώνη σθένους ακουμπάει τη ζώνη αγωγιμότητας στο επίπεδο Fermi στο σημείο K όπου και σχηματίζεται ο κώνος του Dirac. Στον κώνο του Dirac η σχέση διασποράς που περιγράφει τις ενέργειες των ηλεκτρονίων γίνεται γραμμική

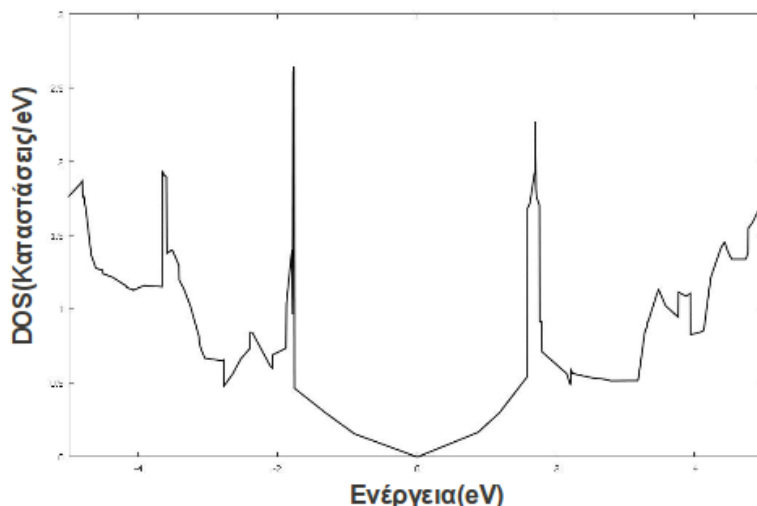
$$E = \alpha k,$$

α μια σταθερή ποσότητα. Τέτοια σχέση διασποράς περιγράφει τις ενέργειες σχετικιστικών σωματιδίων με μηδενική μάζα και ταχύτητες κοντά στην ταχύτητα του φωτός

$$E = \mathbf{p}\mathbf{v} + m \cdot c^2, \quad m = 0 \quad \mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k}.$$

Επομένως στο σημείο αυτό φορείς φορτίου μπορούν να μεταβαίνουν μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας με πολύ υψηλές ταχύτητες, γεγονός το οποίο δίνει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα στο γραφένιο. Το μηδενικό ενεργειακό χάσμα στο σημείο K της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin δίνει στο γραφένιο ημιμεταλλικό χαρακτήρα.

4.1.2 Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του γραφενίου.



Σχήμα 26: Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του γραφενίου. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

Στο σχήμα 26, η πυκνότητα καταστάσεων του γραφενίου είναι συμμετρική ως προς το επίπεδο Fermi και μηδενίζεται ακριβώς πάνω σε αυτό. Ωστόσο δεν υπάρχει κάποια περιοχή ενεργειών με μηδενική πυκνότητα καταστάσεων και αυτό καθιστά το γραφένιο ημιαγωγό μηδενικού χάσματος.

4.1.3 Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην ελαστική ενέργεια και στις αλληλεπιδράσεις van der Waals.

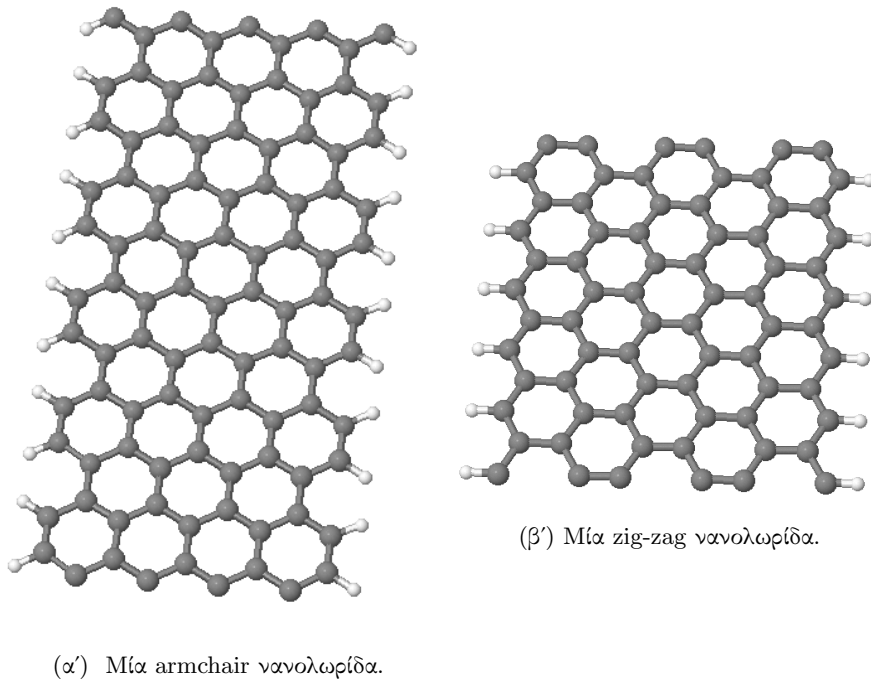
Η δημιουργία διαφορετικών διαμορφώσεων από το αρχικά επίπεδο φύλλο του γραφενίου προϋποθέτει την τοπική παραμόρφωση των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα[5]. Μια τέτοια παραμόρφωση αυξάνει την ενέργεια του συστήματος των ατόμων του άνθρακα και το καθιστά ασταθές. Από την άλλη πλευρά όταν δύο φύλλα γραφενίου βρεθούν σε κοντινές μεταξύ τους αποστάσεις, τότε αναπτύσσονται van der Waals αλληλεπιδράσεις οι οποίες χαμηλώνουν την ενέργεια του συστήματος και το καθιστούν ευσταθές[7]. Επομένως η πρόκληση είναι να εισάγουμε μια παραμόρφωση στην αρχικά επίπεδη γεωμετρία του, ικανή να αναδιπλώσει περιοχές του σε αρκετά κοντινές αποστάσεις ώστε να αρχίσουν να αλληλεπιδρούν μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals. Αν οι van der Waals αλληλεπιδράσεις επαρκούν για να καλύψουν το κόστος του σε ενέργεια λόγω ελαστικής παραμόρφωσης, η διαμόρφωση εξελίσσεται με φυσικό τρόπο μέχρι την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος και τη σταθεροποίηση της δομής. Στην περίπτωση που το κόστος σε ενέργεια λόγω ελαστικής παραμόρφωσης είναι πολύ μεγάλο και οι van der Waals αλληλεπιδράσεις δεν επαρκούν για να το καλύψουν, το σύστημα επιστρέφει στην αρχική δομή του.

Δομές που προκύπτουν από τον ανταγωνισμό ανάμεσα στην ελαστική ενέργεια του συστήματος και τις van der Waals αλληλεπιδράσεις είναι οι νανοπάπυροι άνθρακα [Carbon Nanoscrolls (CNS)] και Νανοζώνες άνθρακα [Carbon Nanobelts (CNB)][29] που αποτελούν σπείρες φύλλων γραφενίου, και το Αναδιπλωμένο γραφένιο [Folded Graphene (FG)][7]. Οι ιδιότητες αυτών των δομών θα μελετηθούν εκτενώς στη συνέχεια.

Η πρόκληση για τα συστήματα αυτά είναι να βρεθεί κάποιος τρόπος να εισαχθεί μια αρχική παραμόρφωση μέχρι να ενεργοποιηθούν οι van der Waals αλληλεπιδράσεις. Μια τέτοια μέθοδος είναι μέσω υδρογονοποίησης ενός μέρους της επιφάνειας του επίπεδου γραφενίου[30]. Με την εναπόθεση ατόμων υδρογόνου πάνω στα άτομα του άνθρακα ο sp^2 υβριδισμός μετατρέπεται σε sp^3 με συνέπεια να αλλάζουν οι γωνίες μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στο χώρο και να εισάγεται με φυσικό τρόπο παραμόρφωση στο πλέγμα του γραφενίου (καμπυλότητα της δομής). Ένας άλλος τρόπος τον οποίο και θα μελετήσουμε στη συνέχεια είναι η αλληλεπίδραση του γραφενίου με ένα νανοσωλήνα. Μέσω του σύνθετου συστήματος νανοσωλήνα-γραφενίου επάγονται διάφορες τοπολογίες στο αρχικά επίπεδο γραφένιο και προκύπτουν δομές με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Αντίστοιχοι μηχανισμοί είναι τα συστήματα από μεταλλικά ή ημιαγώγιμα νανოსύρματα nanowires και νανολωρίδες GNRs[31][32].

4.2 Νανολωρίδες γραφενίου [Graphene Nanoribbons (GNR)].

Οι νανολωρίδες προκύπτουν από το φύλλο του γραφενίου και ανάλογα με τη διάταξη των ατόμων στα άκρα τους χωρίζονται σε zig-zag και armchair. Οι νανολωρίδες χαρακτηρίζονται από το μεγάλο πηλίκιο των δύο διαστάσεων και ονομάζονται με βάση τη διάταξη των ατόμων του άνθρακα στη διάσταση με το μεγαλύτερο μήκος, όπως φαίνεται στο σχήμα 27.

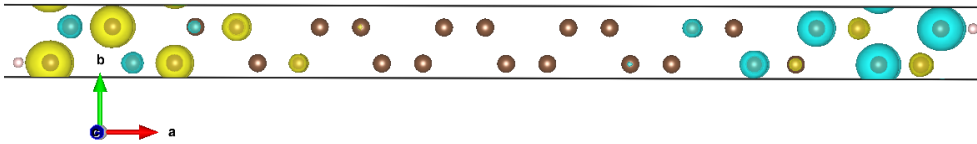


Σχήμα 27: Armchair και zigzag νανολωρίδες με υδρογόνα στα άκρα τους. Τα άτομα υδρογόνου έχουν προστεθεί ώστε να μην υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια στα ακριανά άτομα τα οποία αναζητούν άλλα άτομα για να σχηματίσουν δεσμούς

Οι zigzag νανολωρίδες είναι σιδηρομαγνητικές, ενώ οι armchair δεν παρουσιάζουν μαγνητισμό. Οι zig-zag νανολωρίδες παρουσιάζουν το μαγνητισμό στα άκρα τους ενώ στο κέντρο τους δεν είναι μαγνητικές όπως φαίνεται στα σχήματα 28. Για τη νανολωρίδα του σχήματος 28 η σιδηρομαγνητική κατάσταση είναι χαμηλότερη ενεργειακά από την αντισιδηρομαγνητική κατά 1.6 meV . Οι armchair νανολωρίδες εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα το οποίο μειώνεται με το πλάτος τους, ενώ οι zig-zag εμφανίζουν μια έντονη κορυφή στο επίπεδο Fermi. Οι νανολωρίδες αποτελούν δομές οι οποίες είναι ανοιχτές σε παραμορφώσεις και μπορούν να παρουσιάσουν διάφορες τοπολογίες όταν αλληλεπιδράσουν με άλλα συστήματα ατόμων του άνθρακα ή με το περιβάλλον τους. Επίσης αποτελούν βάση για σύνθετες δομές άνθρακα τις οποίες θα μελετήσουμε στη συνέχεια.



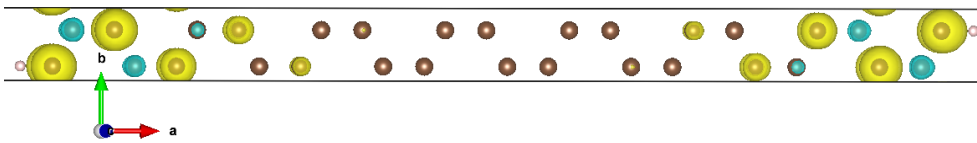
(α) Αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Φαίνεται ο διαχωρισμός των περιοχών με αντίθετο προσανατολισμό των μαγνητικών διπολικών ροπών στα άκρα της νανολωρίδας.



(β) Αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Κάτοψη. Όσο προχωράμε προς τα άκρα της νανολωρίδας διαχωρίζονται οι μπλε από τις κίτρινες περιοχές.



(γ) Σιδηρομαγνητική κατάσταση. Όσο προχωράμε προς τα άκρα της νανολωρίδας επικρατούν οι κίτρινες περιοχές.



(δ) Σιδηρομαγνητική κατάσταση. Κάτοψη. Η πυκνότητα στα άκρα της νανολωρίδας σπιν είναι συμμετρικά κατανομημένη ως προς το κέντρο του.

Σχήμα 28: Διάγραμμα πυκνότητας των spin για ένα zigzag GNR με 30 άτομα C και 2 άτομα H.

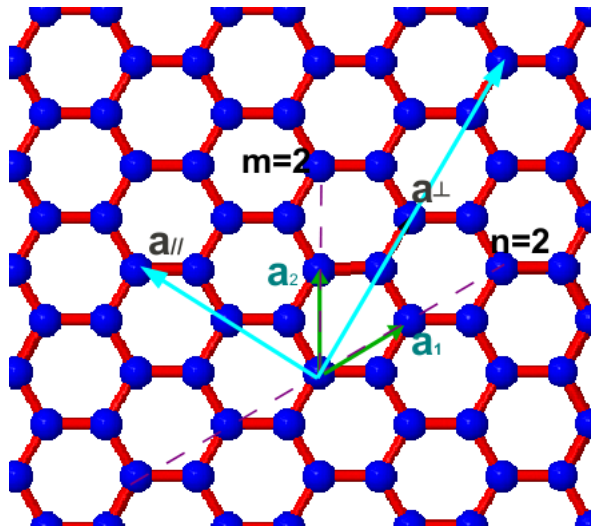
4.3 Οι νανοσωλήνες άνθρακα [Carbon Nanotubes (CNTs)].

Ένας νανοσωλήνας προκύπτει από ένα φύλλο γραφενίου το οποίο διπλώνεται σε σωληνοειδές σχήμα. Το αποτέλεσμα είναι μια κλειστή κυλινδρική δομή από άτομα άνθρακα. Το είδος του νανοσωλήνα περιγράφεται από τους δείκτες m, n . Οι δείκτες αυτοί δρουν ως πολλαπλασιαστές στα διανύσματα του πλέγματος του γραφενίου $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ για να μας δώσουν τα διανύσματα πλέγματος του νανοσωλήνα $\mathbf{a}_\perp, \mathbf{a}_\parallel$ όπως φαίνεται και στο σχήμα 29. Το κάθετο διάνυσμα πλέγματος (κάθετο στον άξονα συμμετρίας του νανοσωλήνα, παράλληλο στην περιφέρειά του) είναι:

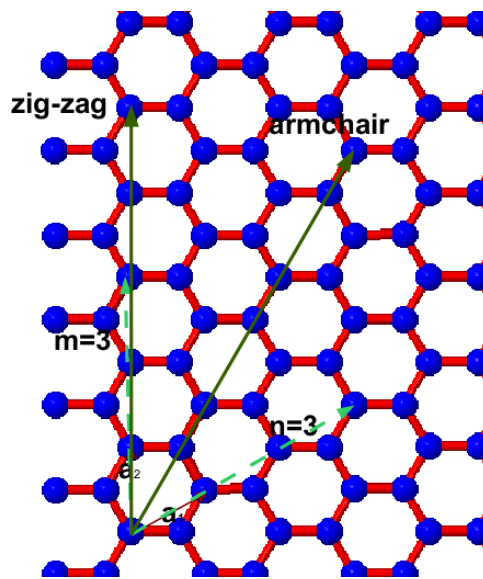
$$\mathbf{a}_\perp = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n + m)\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{x}} + (n - m)\frac{1}{2}\hat{\mathbf{y}},$$

ενώ το διάνυσμα πλέγματος παράλληλο στον άξονα συμμετρίας του νανοσωλήνα δίνεται ως:

$$\mathbf{a}_\parallel = -(n - m)\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{x}} - (n + m)\frac{1}{2}\hat{\mathbf{y}}.$$



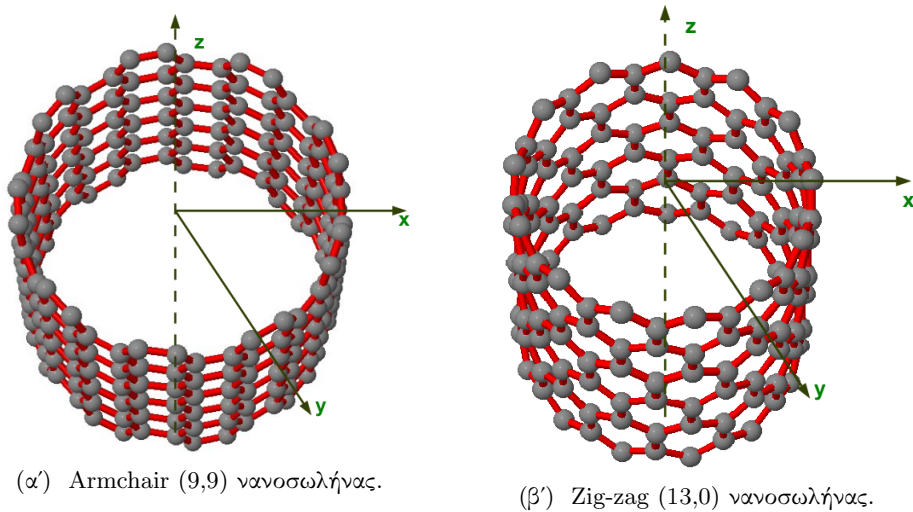
Σχήμα 29: Στο σχήμα φαίνονται τα διανύσματα πλέγματος του γραφενίου $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ και τα διανύσματα πλέγματος $\mathbf{a}_\perp, \mathbf{a}_\parallel$ του νανοσωλήνα (2,2)



Σχήμα 30: Στο σχήμα φαίνεται πως πρέπει να κόψουμε ένα φύλλο γραφενίου για να πάρουμε έναν (3,3) armchair νανοσωλήνα και έναν (3,0) zig-zag. Τα διανύσματα του σχήματος είναι τα διανύσματα παράλληλα στην περιφέρεια του νανοσωλήνα.

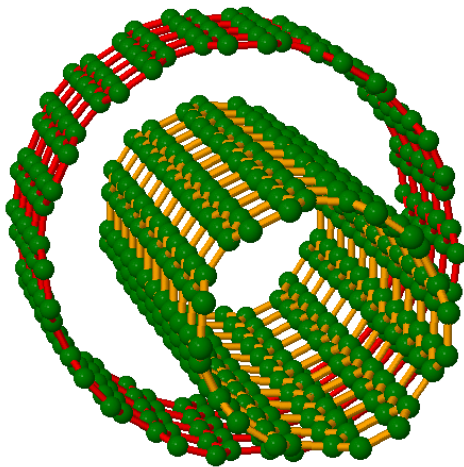
Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανάλογα με το πλέγμα τους χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- 1) Τους zig-zag για τους οποίους $n \neq 0, m = 0$,
 - 2) τους armchair για τους οποίους $n = m$ και
 - 3) τους χειραλικούς chiral για τους οποίους ισχύει $n > m$.
- Όπως φαίνεται από τα σχήματα 29 και 30 για έναν armchair νανοσωλήνα το \mathbf{a}_\perp κόβει το γραφένιο σε σχηματισμό armchair, ενώ το \mathbf{a}_\parallel σε σχηματισμό zig zag. Στον zig zag νανοσωλήνα το \mathbf{a}_\perp κόβει το γραφένιο σε σχηματισμό zig zag και το \mathbf{a}_\parallel σε σχηματισμό armchair.



Σχήμα 31: Νανοσωλήνες άνθρακα armchair και zig zag. Η περιφέρεια του νανοσωλήνα βρίσκεται στο επίπεδο xy , ενώ ο άξονας z είναι ο άξονας συμμετρίας του νανοσωλήνα.

Μια άλλη διάκριση μεταξύ των νανοσωλήνων είναι σε νανοσωλήνες μονών (SWNT) και πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNT). Οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από διαδοχικούς ομοαξονικούς νανοσωλήνες που απέχουν ακτινικές αποστάσεις μεταξύ τους $3.3\text{-}3.5 \text{ \AA}$ όπως φαίνεται και στο σχήμα, αποστάσεις οι οποίες είναι κοντά στην απόσταση ισορροπίας των δύο φύλλων γραφενίου στο γραφίτη.



Σχήμα 32: Ένας νανοσωλήνας πολλαπλών τοιχωμάτων.

4.3.1 Η δομή των ενεργειακών ζωνών των νανοσωλήνων.

Οι νανοσωλήνες ανάλογα με τους δείκτες m , n χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ως προς το ενεργειακό χάσμα:

I. Για $m=n$ είναι μεταλλικοί καθότι έχουν μηδενικό ενεργειακό χάσμα

II. Για $2m + n = 3I$ οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα, $E_g \simeq R^{-2}$
 III. Για $2m + n \neq 3I$ οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μικρό ενεργειακό χάσμα $E_g \simeq R^{-1}$.
 Όπου R η ακτίνα του νανοσωλήνα.

4.4 Νανοπάπυροι άνθρακα [Carbon Nanoscrolls (CNS)]

Οι νανοπάπυροι άνθρακα CNS αποτελούν δομές που προκύπτουν από την αναδίπλωση του φύλλου του γραφενίου, όπως και οι νανοσωλήνες. Τα CNS μπορούν να παρομοιαστούν με νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων. Η διαφορά στην τοπολογία μεταξύ των δύο δομών έγκειται στο ότι τα CNS είναι ανοιχτές δομές, ενώ οι νανοσωλήνες είναι κλειστές δομές. Τα CNS έχουν την επιπλέον ελευθερία ότι μπορούν να μεταβάλλουν την ακτίνα τους και τη μορφολογία της επιφάνειάς τους αλληλεπιδρώντας με άλλες δομές αλλά και με το περιβάλλον τους. Το σχήμα των CNS δίνεται από τη σπείρα του Αρχιμήδη η οποία παραμετροποιείται ως εξής:

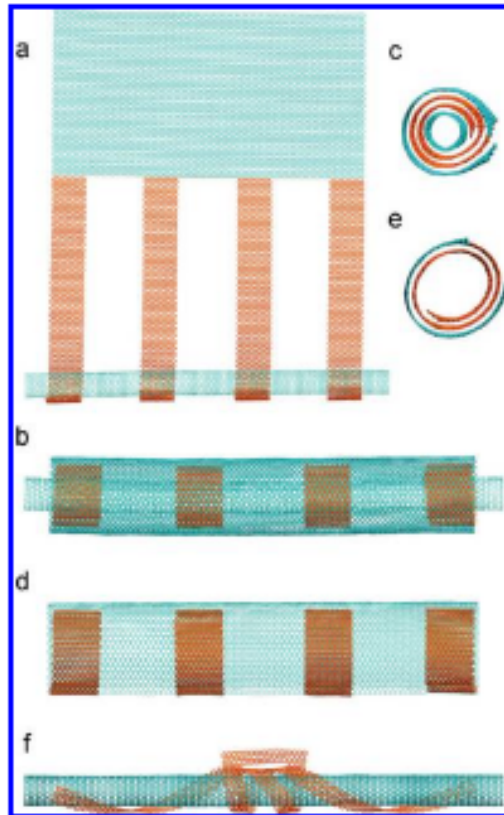
$$r = a\phi + a_0, \quad (53)$$

όπου r, ϕ οι πολικές συντεταγμένες και a, a_0 σταθερές. Η σταθερά a είναι ίση με $a = d/2\pi$, όπου $d \approx 3.35\text{\AA}$ η απόσταση μεταξύ δύο φύλλων γραφενίου.

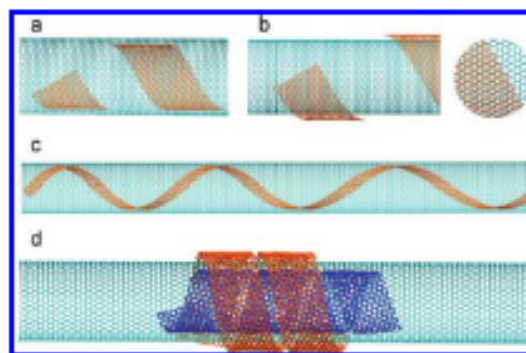
4.5 Άλλες σύνθετες διαμορφώσεις.

Συνδυάζοντας τις παραπάνω δομές μπορεί να προκύψει ένα πλήθος από ενδιαφέρουσες σύνθετες διαμορφώσεις. Για παράδειγμα μπορούμε να συνδυάσουμε λεπτές νανολωρίδες όπως φαίνεται στο σχήμα 33 συνδεδεμένες σε ένα φύλλο γραφενίου [33]. Στο στάδιο a η δομή μοιάζει με χτένα και για αυτό ονομάζεται hairbrush. Αν τοποθετήσουμε ένα νανοσωλήνα στο άκρο των νανολωρίδων, αυτός θα αρχίσει να τυλίγεται και οι νανολωρίδες θα σχηματίζουν μια σειρά από πολυστρωματικούς δακτυλίους (στάδια b,c). Στο σύνολό της όλη η δομή καλύπτεται από ένα φύλλο γραφενίου. Αν αφαιρέσουμε το νανοσωλήνα, η δομή σταθεροποιείται (στάδιο d,e). Αν ο νανοσωλήνας τοποθετηθεί μεταξύ δύο νανολωρίδων που συνδέονται μεταξύ τους, τότε αυτές θα σχηματίσουν ένα πλέγμα (στάδιο f).

Μια άλλη σύνθετη διαμόρφωση περιλαμβάνει το σχηματισμό έλικας από μια νανολωρίδα μέσα και έξω από ένα νανοσωλήνα [33], όπως φαίνεται στο σχήμα 34. Ο σχηματισμός της έλικας γύρω από το νανοσωλήνα εξαρτάται από τη γωνία που έχει αρχικά η νανολωρίδα ως προς τον άξονα του νανοσωλήνα, το πλάτος της νανολωρίδας και τη διάμετρο του νανοσωλήνα.



Σχήμα 33: Η σύνθετη διαμόρφωση που μπορεί να προκύψει συνδυάζοντας νανολωρίδες, ένα φύλλο γραφενίου και ένα νανოსωλήνα. [33]



Σχήμα 34: Στις εικόνες a και c η έλικα σχηματίζεται στο εσωτερικό του νανοςωλήνα, ενώ στην b στο εξωτερικό του. Στο σχήμα d απεικονίζεται ένας νανοςωλήνας με δύο έλικες, μία στο εσωτερικό του και μία στο εξωτερικό του.[33]

4.6 Χημεία και εφαρμογές των σύνθετων δομών του γραφενίου στην τεχνολογία

Εφαρμογή των GNR στη μικροηλεκτρονική. Τα GNRs πλάτους μικρότερου από 10 nm έχει προκύψει ότι παρουσιάζουν ημιαγωγική συμπεριφορά με $I_{on}/I_{off} \sim 10^7$,

ρεύμα λειτουργίας $200\mu A/\mu m$ και μήκος καναλιού $l \sim 200 - 300nm$ έχοντας πολύ καλή επίδοση ως κανάλι σε FETs (Field-Effect Transistors). Επιπλέον συνδέοντας νανολωρίδες με διάφορα μήκη και πλάτη (τάξης μεγέθους 10-100 nm), σε διαφορετικές μεταξύ τους γωνίες, μπορούν να κατασκευαστούν δίοδοι [34].

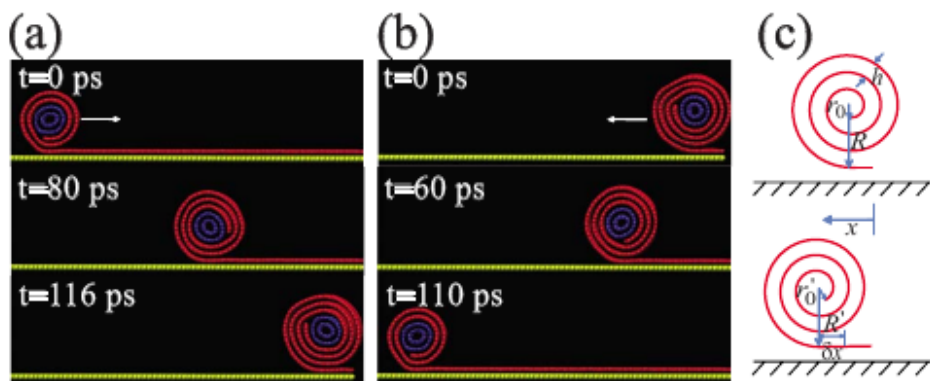
Το σύστημα νανოსωλήνας-νανοσύρμα [Nanowire-Nanotube (NW-CNT)].

Ένα σύστημα το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς είναι το σύστημα Nanowire-Nanotube. Αναλυτικά μοντέλα και υπολογιστικές προσομοιώσεις έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη δυνατότητα μεταλλικών και ημιαγωγικών nanowires να αλληλεπιδρούν μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals με ένα φύλλο γραφενίου και να διευκολύνουν το σχηματισμό CNS[31]. Πιο συγκεκριμένα νανοσύρματα πυριτίου με p-τύπου προσμείξεις, ακτίνας μεγαλύτερης από 5 Å, ευνοούν το σχηματισμό CNS στο εξωτερικό τους[32]. Νανοσύρματα σιδήρου ευνοούν το σχηματισμό Nanoscrolls και χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά φαρμάκων, ενζύμων και καταλυτών στα κύτταρα βιολογικών οργανισμών. Η ουσία που θέλουμε να μεταφερθεί αρχικά τοποθετείται στην νανολωρίδα και καθώς η τελευταία τυλίγεται γύρω από το νανοσύρμα, η ουσία ενσωματώνεται στο σίδηρο[35].

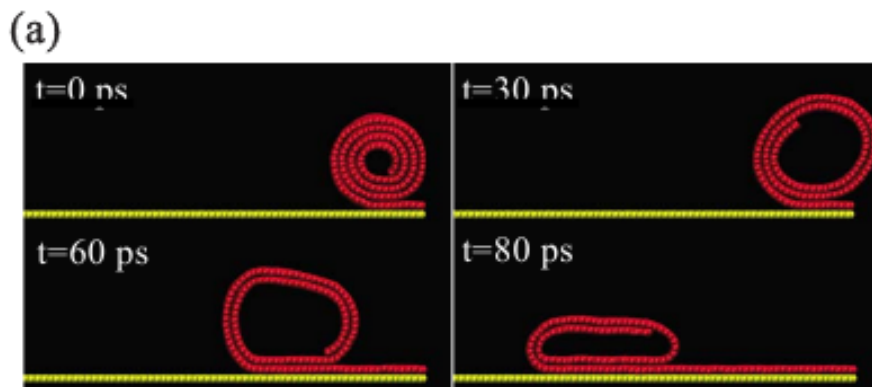
Εφαρμογές των CNS για αποθήκευση αερίων Για πολλές εφαρμογές είναι επιθυμητή η χρήση υλικών μικρού όγκου, τα οποία έχουν την ιδιότητα να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής έχουν δείξει ότι τα CNS [36] λόγω της μορφολογίας τους επιτρέπουν την γρήγορη εισχώρηση του υδρογόνου στις περιοχές ανάμεσα στα τοιχώματά τους. Σε θερμοκρασίες δωματίου η απορρόφηση του υδρογόνου είναι χαμηλή (< 1% wt), ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες στους 77 K η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνει σε 9-11% wt[36]. Επίσης έχει βρεθεί ότι η περιεκτικότητα σε υδρογόνο αυξάνει όσο αυξάνει η εσωτερική διάμετρος του CNS [37].

Τα αυξημένα επίπεδα CO₂ λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης επιτάσσουν την αναζήτηση νέων τεχνικών για τη δέσμευση και αποθήκευση CO₂. Τα μέσα αποθήκευσης πρέπει να έχουν τη δυνατότητα δέσμευσης μεγάλων ποσοτήτων CO₂ σε μικρούς όγκους σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και ατμοσφαιρικών πιέσεων. Επίσης θα πρέπει να επιτρέπουν τη γρήγορη δέσμευση και αποδέσμευση του CO₂. Στα CNS, λόγω της ανοιχτής τοπολογίας τους, το CO₂ βρίσκει διέξοδο για να εισέλθει στο εσωτερικό της δομής. Αποθηκεύεται στην εσωτερική περιοχή της με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, στην περιοχή μεταξύ των τοιχωμάτων και στην εξωτερική περιοχή [38]. Η απορρόφηση του CO₂ εξαρτάται από την εσωτερική διάμετρο του CNS και την απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων του[39].

Η εφαρμογή των CNS-CNT ως ενεργοποιητές nanoactuators και ταλαντωτές oscillators. Έχει προταθεί αναλυτικό μοντέλο και έχουν πραγματοποιηθεί υπολογισμοί μοριακής δυναμικής πάνω στην ταλάντωση που εκτελεί το σύστημα CNS-CNT με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου [40], [41]. Όπως φαίνεται στην εικόνα 35α' χωρίς την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, λόγω των αλληλεπιδράσεων van der Waals, το σύστημα CNS-CNT κινείται προς τα δεξιά. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η αλληλεπίδραση CNS-CNS ελαττώνεται και το σύστημα κινείται προς τα αριστερά. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου ελέγχουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ των τοιχωμάτων του CNS και επιδρούμε στην κίνησή του. Αν, τώρα εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο σε ένα CNS χωρίς το νανοςωλήνα να ελέγχει την εσωτερική του διάμετρο, αρχικά θα αυξηθεί η εσωτερική ακτίνα του μέχρι κάποια οριακή τιμή και έπειτα θα ξεκινήσει η ταλάντωση [42]. Τέτοιοι ενεργοποιητές βρίσκουν εφαρμογές ως μηχανικά συστήματα μεταφοράς και ως φίλτρα[43].



(α') Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου ο ενεργοποιητής CNS-CNT αρχίζει να ταλαντώνεται στον οριζόντιο άξονα.



(β') Ο ενεργοποιητής CNS με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου πρώτα θα μεγαλώσει την ακτίνα του και στη συνέχεια θα αρχίσει να ταλαντώνεται.

Σχήμα 35: Η λειτουργία του ενεργοποιητή από CNS.

5 Οι νανοπάπυροι άνθρακα [Carbon Nanoscrolls (CNS)].

5.1 Η δομή και οι ιδιότητες των CNS.

Για το σχηματισμό των CNS από ένα φύλλο γραφενίου, απαιτείται αρχικά η προσφορά ενέργειας. Η καμπυλότητα που πρέπει να αποκτήσει το γραφένιο αυξάνει την ενέργεια του συστήματος καθότι εισάγει ελαστική παραμόρφωση στο άκαμπτο λόγω ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών πλέγμα των ατόμων άνθρακα. Ωστόσο αν καταφέρουν τα δύο άκρα του γραφενίου να έρθουν σε επαφή, τότε εμφανίζονται οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ τους οι οποίες χαμηλώνουν την ενέργεια του συστήματος. Επομένως αναπτύσσεται ένας ανταγωνισμός μεταξύ των αλληλεπιδράσεων van der Waals και των ελαστικών παραμορφώσεων που υφίσταται το γραφένιο. Αν οι van der Waals αλληλεπιδράσεις δεν επαρκούν για να εξισορροπήσουν την ενέργεια που απαιτείται για την αναδίπλωση του γραφενίου, τότε το γραφένιο θα παραμείνει επίπεδο, ενώ αν επικρατούν οι van der Waals αλληλεπιδράσεις, τότε το γραφένιο αναδιπλώνεται και δημιουργείται το CNS. Έχει αποδειχτεί ότι υπάρχει κάποια κρίσιμη τιμή της εσωτερικής ακτίνας του CNS για την οποία ευνοείται ενεργειακά ο σχηματισμός του [43]. Από υπολογισμούς μοριακής δυναμικής έχει προκύψει ότι για μικρή ακτίνα του CNS οι ελαστικές παραμορφώσεις είναι πολύ ισχυρές για να εξουδετερωθούν από τις van der Waals και το CNS δε σχηματίζεται. Αντιθέτως μεγάλη ακτίνα ευνοεί το σχηματισμό των δομών αυτών [44]. Υπάρχει μια κρίσιμη τιμή της ακτίνας για κάθε CNS πάνω από την οποία ευνοείται η πλήρης αναδίπλωση του γραφενίου και ο σχηματισμός των CNS.

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την παραμόρφωση του αρχικά επίπεδου γραφενίου. Ένα τέτοιος μηχανισμός είναι η εισαγωγή ατόμων υδρογόνου στο πλέγμα του γραφενίου [30]. Με την εισαγωγή ατόμων υδρογόνου ο sp^2 υβριδισμός αλλάζει σε sp^3 με συνέπεια να αλλάζουν τοπικά οι γωνίες των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και να εισάγεται καμπυλότητα στη δομή. Το αν θα ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του CNS εξαρτάται από τις διαστάσεις της επιφάνειας του γραφενίου όπου έχουν εναποτεθεί τα άτομα του υδρογόνου.

Άλλες μέθοδοι για το σχηματισμό του CNS από το αρχικά επίπεδο φύλλο γραφενίου είναι η περιέλιξη γύρω από νανοσωλήνες άνθρακα [46], αλλά και η περιέλιξη ενός GNR γύρω από ένα nanowire πυριτίου με πολύ καλές προοπτικές για εφαρμογές στην τεχνολογία [32].

Ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των CNS.

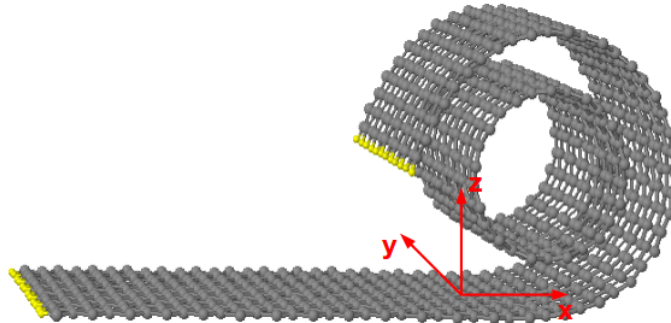
Τα Zig-zag CNS έχει βρεθεί ότι έχουν μεταλλικό ή ημιμεταλλικό χαρακτήρα ενώ τα Armchair CNS είναι ημιαγωγοί [8][45]. Τα Armchair CNS προκύπτουν από τα armchair nanoribbons.

Όπως συμβαίνει και στα zig-zag GNR, έτσι και στα zig-zag CNS οι μαγνητικές διπολικές ροπές στα δύο άκρα του CNS έχουν αντιπαράλληλο προσανατολισμό, προκύπτουν δηλαδή να είναι αντισιδηρομαγνητικά. Επιπλέον για τα αντισιδηρομαγνητικά zig-zag CNS αίρεται ο εκφυλισμός μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας στο επίπεδο Fermi και ανοίγει ένα ενεργειακό χάσμα, το οποίο και μικραίνει όσο μειώνεται η καμπυλότητα της δομής (όσο αυξάνεται η εξωτερική διάμετρος του CNS) [9].

5.2 Μελέτη DFT για την περιέλιξη γραφενίου με νανοπάτυρους.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ενδιαφέρον γύρω από τη χρήση των νανοσωλήνων ως έναν εναλλακτικό τρόπο για την παραμόρφωση του γραφενίου και το σχηματισμό CNS. Όπως αναφέρθηκε ήδη στα προηγούμενα, μελέτες μοριακής δυναμικής έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο να αναδείξουν την κρίσιμη ακτίνα του νανοσωλήνα για την οποία η σύνθετη διαμόρφωση CNS-CNT καθίσταται ενεργειακά ευνοϊκή καταλήγοντας στο σχηματισμό του CNS, και να μελετήσουν τα συστήματα αυτά ως προς τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες[46][47][48]. Ωστόσο δεν έχουν αναφερθεί σχετικοί *ab initio*, DFT υπολογισμοί πάνω στα συστήματα αυτά. Στόχος μας είναι να μελετήσουμε τη σύνθετη διαμόρφωση CNS-CNT με υπολογισμούς DFT και να μελετήσουμε μέσω πολύ καλής ποιότητας *ab initio* υπολογισμών τις ιδιότητες αυτών των συστημάτων.

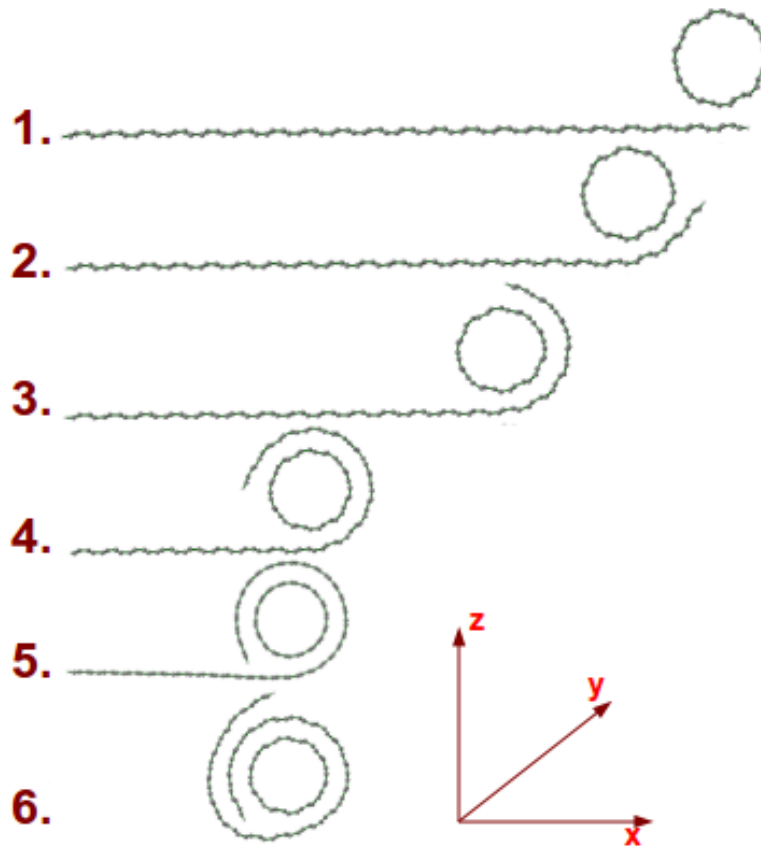
Συγκεκριμένα, για τη μελέτη της σύνθετης διαμόρφωσης πραγματοποιούμε DFT υπολογισμούς με τον κώδικα VASP. Οι τιμές για την ενέργεια αποκοπής για τα LDA και GGA δυναμικά και για τις παραμέτρους του Grimme είναι αυτές που έχουν προκύψει από τη μελέτη στο γραφίτη. Το σύστημα CNS-CNT που μελετάμε περιλαμβάνει ένα απομονωμένο φύλλο γραφενίου και ένα νανοσωλήνα και παρουσιάζει περιοδικότητα μόνο στον y άξονα όπως φαίνεται στο σχήμα 36. Για να περιοριστεί η χημική του δραστηριότητα στα άκρα του έχουν προστεθεί άτομα υδρογόνου. Η μοναδιαία κυψελίδα του συστήματος περιλαμβάνει τη διάταξη όπως φαίνεται στο xz επίπεδο, αλλά στον y άξονα ένα μόνο στρώμα από άτομα άνθρακα. Στο εξής, τα σχήματα θα αναφέρονται στη μοναδιαία κυψελίδα για τα συστήματα που μελετώνται και η περιοδικότητα στον y άξονα εννοείται.



Σχήμα 36: Ένα Armchair GNR έχει ολοκληρώσει περιέλιξη κατά 270 μοίρες γύρω από έναν zigzag νανοσωλήνα.

5.2.1 Σύγκλιση ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο.

Οι διαμορφώσεις που μελετάμε εξελίσσονται στο xz επίπεδο, και επαναλαμβάνονται στην y διάσταση με την περιοδικότητα του εξαγωνικού πλέγματος. Επομένως στις xz διευθύνσεις το μέγεθος της μοναδιαίας υπερκυψελίδας είναι πολύ μεγάλο σε σχέση με τη διάστασή της στην y διεύθυνση. Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών χρειαζόμαστε ένα πλέγμα σημείων με μικρό αριθμό σημείων στον k_x και k_z άξονα και μεγαλύτερο αριθμό σημείων στον k_y άξονα. Πραγματοποιούμε λοιπόν μελέτη της σύγκλισης της ενέργειας ως προς το πλέγμα των σημείων στον αντίστροφο χώρο για μικρό αριθμό



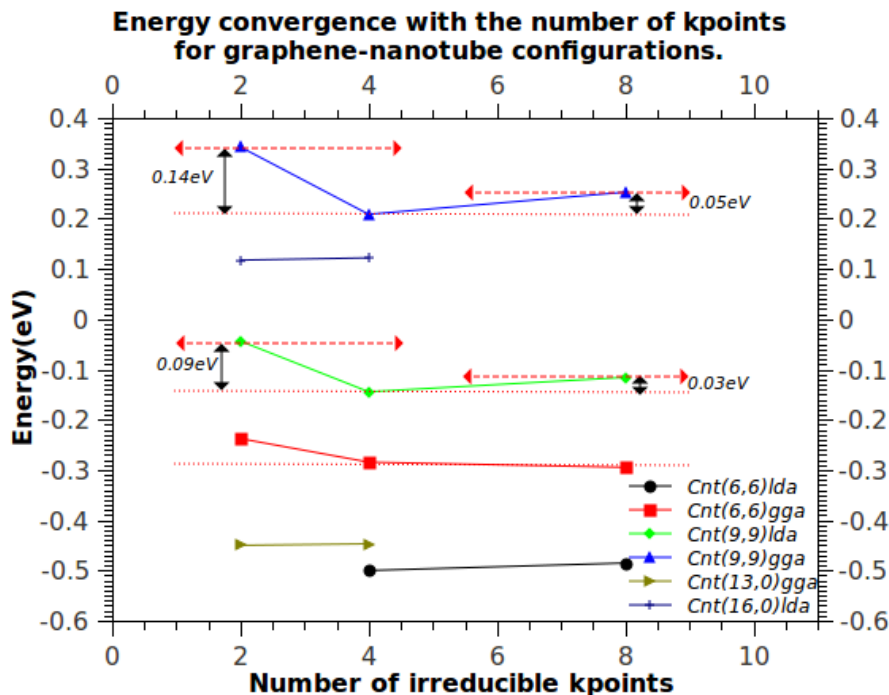
Σχήμα 37: Στην εικόνα φαίνονται τα στάδια της περιέλιξης του γραφενίου γύρω από νανοσωλήνα για τα συστήματα που μελετάμε.

σημείων στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin όπως δίνεται στον πίνακα 1. Τις διακυμάνσεις της ενέργειας τις υπολογίζουμε πάνω στην ενέργεια που χρειάζεται το γραφένιο για να περιτυλιχθεί γύρω από το νανοσωλήνα σε γωνία 360 μοιρών και παραθέτουμε τα αποτελέσματα στο γράφημα 38.

Πλέγμα σημείων στον αντίστροφο χώρο	Αριθμός σημείων στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin
$1 \times 4 \times 1$	2
$1 \times 8 \times 1$	4
$1 \times 16 \times 1$	8

Πίνακας 1: Ο αριθμός των σημείων στην μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin για τα πλέγματα στα οποία πραγματοποιούμε τη μελέτη της σύγκλισης για την ενέργεια.

Για ύπαρξη σύγκλισης θέλουμε αυξάνοντας τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο, η ενέργεια περιέλιξης να παρουσιάζει όλο και μικρότερες διακυμάνσεις. Όπως προκύπτει από το γράφημα 38 για υπολογισμούς σε 4 σημεία της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin οι διακυμάνσεις της ενέργειας είναι της τάξης του 0.1 eV για τους armchair και της τάξης του 0.01 eV για τους zig-zag. Αν λάβουμε υπόψη μας ότι οι τιμές της



Σχήμα 38: Η σύγκλιση στην ενέργεια περιέλιξης του γραφενίου σε γωνία 360 μοιρών γύρω από το νανοσωλήνα για τα συστήματα γραφενίου-νανοσωλήνα ως προς τον αριθμό των σημείων στον αντίστροφο χώρο.

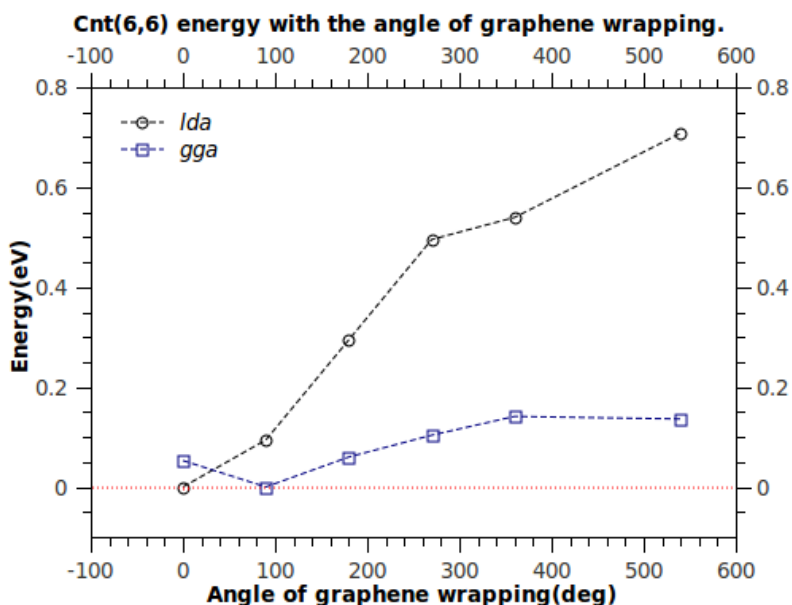
ενέργειας που υπολογίζουμε (ενεργειακές διαφορές από την χαμηλότερη ενέργεια του συστήματος) είναι της τάξης των 0.1-1 eV, με 4 σημεία στη μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin δεν επιτυγχάνουμε σύγκλιση. Αν πραγματοποιήσουμε υπολογισμούς με 8 σημεία στη μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin οι διακυμάνσεις της ενέργειας είναι της τάξης του 0.01 eV, οπότε σε αυτή την περίπτωση πετυχαίνουμε σύγκλιση της στις τιμές της ενέργειας που θέλουμε να υπολογίσουμε 10^{-1} . Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για ένα πλέγμα $1 \times 8 \times 1$ σημείων, έχουμε σύγκλιση στην ενέργεια του συστήματος. Οι υπολογισμοί για το σύστημα γραφενίου-νανοσωλήνα που ακολουθούν πραγματοποιούνται σε ένα πλέγμα $1 \times 8 \times 1$ σημείων στον αντίστροφο χώρο.

5.2.2 Η συνολική ενέργεια των συστημάτων CNS-CNT.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συνολικής ενέργειας του συστήματος CNS-CNT καθώς εξελίσσεται η περιέλιξη της νανολωρίδας γύρω από το νανοσωλήνα (γωνίες περιέλιξης 0-540 μοίρες). Με χρήση γραφημάτων παρουσιάζεται η διαφορά από την ενέργεια της πιο σταθερής διαμόρφωσης για νανοσωλήνες διαφορετικής διαμέτρου zig-zag και armchair για τα διάφορα στάδια της περιέλιξης της νανολωρίδας γύρω από το γραφένιο. Επίσης σε όλους τους υπολογισμούς αντιπαραβάλλονται το GGA και το δυναμικό LDA, τα οποία, όπως καταλήξαμε και για το γραφίτη, μπορούν να μας δώσουν ένα πλαίσιο για τις τιμές της ενέργειας στα συστήματα του άνθρακα.

Νανοσωλήνες (6,6) Για τους νανοσωλήνες (6,6) προκύπτει ότι όσο εξελίσσεται η περιέλιξη της νανολωρίδας γύρω από το νανοσωλήνα, η ενέργεια του συστήματος αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι ένα τέτοιο σύστημα είναι ασταθές. Συγκρίνοντας τους

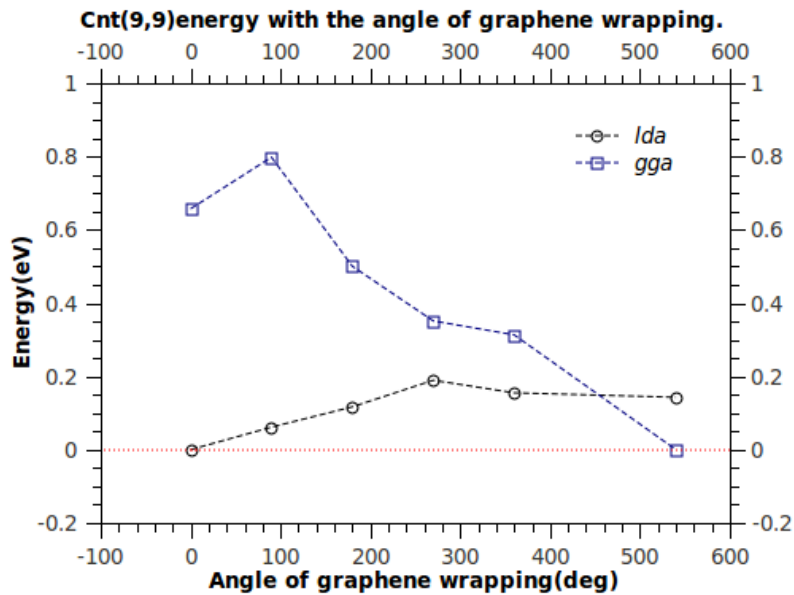
υπολογισμούς με τα LDA και GGA δυναμικά, οι δύο προσεγγίσεις συμφωνούν ως προς τη συμπεριφορά του συστήματος, αλλά διαφέρουν ως προς την τιμή της ενέργειας που υπολογίζουν. Το δυναμικό LDA δίνει πιο άκαμπτο το γραφένιο και άρα όσο η περιέλιξη εξελίσσεται η ενέργεια του συστήματος αυξάνεται περισσότερο σε σύγκριση με το GGA δυναμικό.



Σχήμα 39: Σύστημα GNR- CNT(6,6).

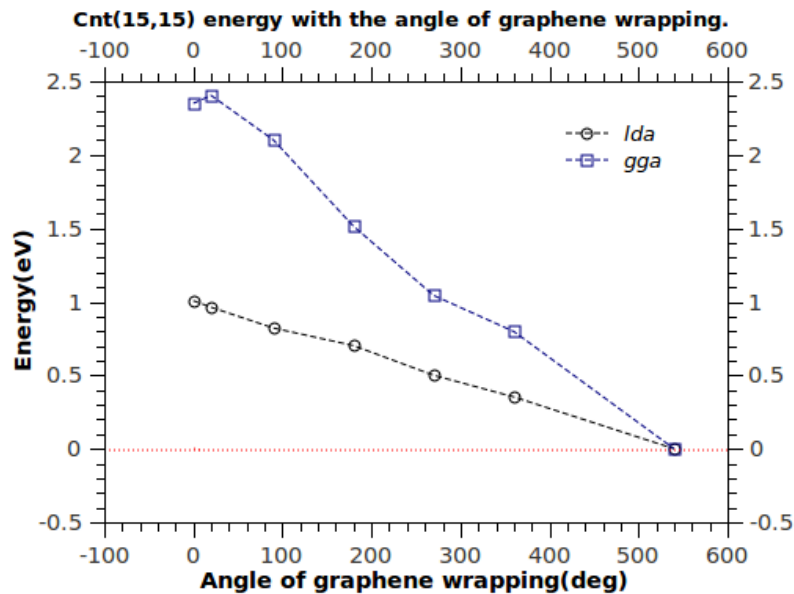
Νανοσωλήνες (9,9) Στους νανοσωλήνες (9,9), που είναι μεσαίου μεγέθους, όπως φαίνεται από το σχήμα 40, με το δυναμικό LDA, η ενέργεια του συστήματος αυξάνει καθώς εξελίσσεται η περιέλιξη. Ωστόσο απαιτείται μικρότερη προσφορά ενέργειας για να ολοκληρωθεί η περιέλιξη σε σχέση με τον (6,6) νανοσωλήνα. Αν η νανολωρίδα φτάσει να έχει τυλιχτεί σε γωνία 270 μοιρών (διαμόρφωση με τον αριθμό 4), με το δυναμικό LDA προκύπτει ότι είναι ενεργειακά ευνοϊκή η ολοκλήρωση της περιέλιξης. Αυτό δείχνει ότι αν προσφερθεί η απαιτούμενη ενέργεια ώστε να επαχθεί στο σύστημα αρχική παραμόρφωση μέχρι τις 270 μοίρες, τότε η περιέλιξη θα συνεχιστεί με φυσικό τρόπο και θα ολοκληρωθεί με το σχηματισμό του CNS.

Αντίθετα για το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme προκύπτει ότι η ενέργεια της διαμόρφωσης χαμηλώνει κατά όλη τη διάρκεια της περιέλιξης, με πιο σταθερή την κατάσταση στην οποία το γραφένιο έχει τυλίξει πλήρως το νανοσωλήνα.



Σχήμα 40: Σύστημα GNR-CNT(9,9).

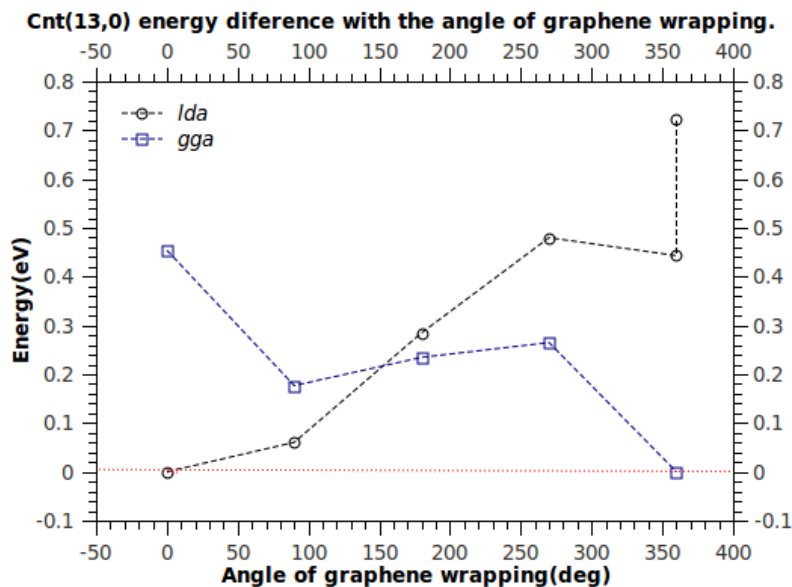
Νανοσωλήνες (15,15) Στους νανοσωλήνες (15,15), οι οποίοι είναι νανοσωλήνες μεγάλης διαμέτρου, από το σχήμα 41 προκύπτει ότι τόσο για το δυναμικό LDA, όσο και για το GGA, η περιέλιξη του γραφενίου γύρω από το νανοσωλήνα είναι ενεργειακά ευνοϊκή. Το σύστημα χαμηλώνει περαιτέρω την ενέργειά του με το σχηματισμό του CNS γύρω από το νανοσωλήνα. Οι δύο προσεγγίσεις για το δυναμικό συμφωνούν ως προς την πορεία της διαμόρφωσης, αλλά το GGA με τη διόρθωση του Grimme δυναμικό δίνει μεγαλύτερες ενεργειακές αποκλίσεις.



Σχήμα 41: Σύστημα GNR-CNT(15,15).

Νανοσωλήνες (13,0) Στους νανοσωλήνες (13,0), από το σχήμα 42 με το δυναμικό LDA προκύπτει ότι για την περιέλιξη του γραφενίου γύρω από το νανοσωλήνα απαιτείται προσφορά ενέργειας. Ωστόσο αν το γραφένιο καταφέρει να τυλίξει το νανοσωλήνα σε ένα τόξο 270 μοιρών, ο σχηματισμός του CNS ολοκληρώνεται αυθόρμητα.

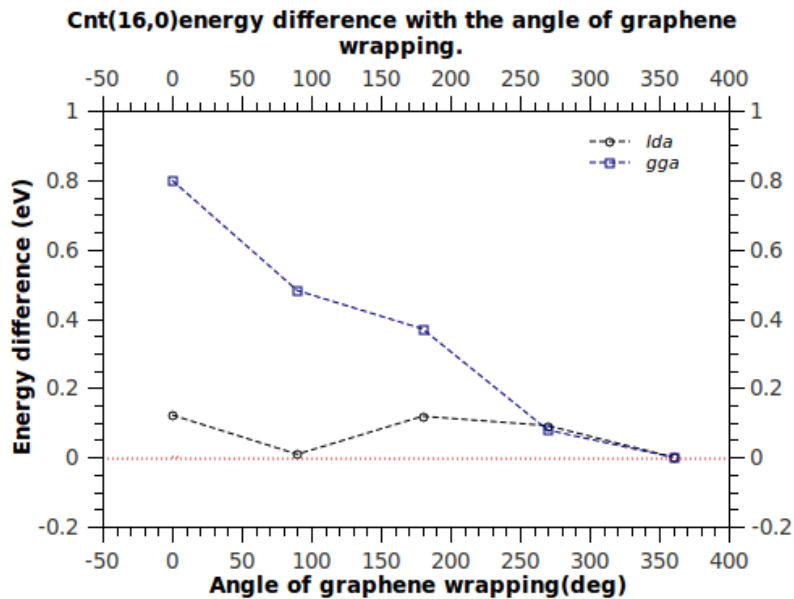
Οι υπολογισμοί με το δυναμικό GGA δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα. Το GGA δυναμικό σε γενικές γραμμές ευνοεί τον σχηματισμό του CNS γύρω από το νανοσωλήνα. Ωστόσο απαιτείται προσφορά ενέργειας στα 0.1 eV για την περιέλιξη από τις 90 μοίρες στις 270 μοίρες όπως φαίνεται από το γράφημα 42.



Σχήμα 42: Σύστημα GNR-CNT(13,0).

Νανοσωλήνες (16,0) Στους νανοσωλήνες (16,0), για το δυναμικό LDA φαίνεται ότι το γραφένιο αυθόρμητα σχηματίζει γύρω από το νανοσωλήνα ένα τόξο 90 μοιρών, ενώ για το πέρασμα σε τόξο 180 μοιρών απαιτείται προσφορά ενέργειας ($\sim 0.2\text{eV}$). Στη συνέχεια η περιέλιξη εξελίσσεται αυθόρμητα και καταλήγει στο σχηματισμό του CNS.

Το δυναμικό GGA ευνοεί το σχηματισμό του CNS γύρω από το νανοσωλήνα. Ωστόσο και πάλι επιβεβαιώνει την διαπίστωση ότι οι zig-zag νανοσωλήνες αντιστέκονται περισσότερο στην περιέλιξη του γραφενίου. Αν συγκρίνουμε το (16,0) με το (15,15) παρατηρούμε ότι με το δυναμικό GGA ο (15,15) που έχει τη μεγαλύτερη διάμετρο, στα 20 Å, χαμηλώνει την ενέργειά του συστήματος κατά 2.5 eV, ενώ ο (16,0), με διάμετρο 13.24 Å, χαμηλώνει την ενέργεια του συστήματος κατά μόλις 0.8 eV. 43.



Σχήμα 43: Σύστημα GNR-CNT (16,0) νανοσωλήνα.

Συμπεράσματα

Για νανοσωλήνες μεγάλης διαμέτρου (15,15), (16,0) armchair και zig-zag αντίστοιχα, η παρουσία του νανοσωλήνα καταλήγει στο σχηματισμό CNS γύρω από το νανοσωλήνα από το αρχικά επίπεδο φύλλο γραφενίου. Παρατηρούμε ότι ανεξάρτητα από το είδος του νανοσωλήνα (zig-zag, armchair), αυξανόμενης της διαμέτρου του, μειώνεται η συνεισφορά της ελαστικής ενέργειας στο σύστημα και ευνοείται ο σχηματισμός των CNS.

Επίσης στους νανοσωλήνες (13,0) για το GGA δυναμικό και (9,9) για το LDA παρατηρούμε ότι ενώ απαιτείται προσφορά ενέργειας για να πραγματοποιηθούν τα αρχικά στάδια της περιέλιξης, στα τελευταία στάδια (περιέλιξη σε τόξο 270 μοιρών) το σύστημα οδηγείται αυθόρμητα στο σχηματισμό του CNS. Αυτό συμβαίνει καθότι πέρα από την αλληλεπίδραση της νανολωρίδας με το νανοσωλήνα, τα άκρα της νανολωρίδας πλησιάζουν αρκετά ώστε οι van der Waals αλληλεπιδράσεις να υπερσχύουν της ελαστικής ενέργειας και άρα η ενέργεια του συστήματος να χαμηλώνει με το σχηματισμό του CNS. Οι νανοσωλήνες (13,0) που έχουν διάμετρο 10 Å αποτελούν την οριακή περίπτωση σχηματισμού armchair CNS για το δυναμικό GGA. Δηλαδή με χρήση ενός νανοσωλήνα (13,0) διαμέτρου 10 Å, μπορούμε να έχουμε σχηματισμό CNS εσωτερικής διαμέτρου 13.35 Å. Αντίστοιχα η οριακή περίπτωση για το σχηματισμό zig-zag CNS είναι οι νανοσωλήνες (9,9), διαμέτρου 12 Å, οι οποίοι οδηγούν σε ένα CNS εσωτερικής διαμέτρου 15.35 Å.

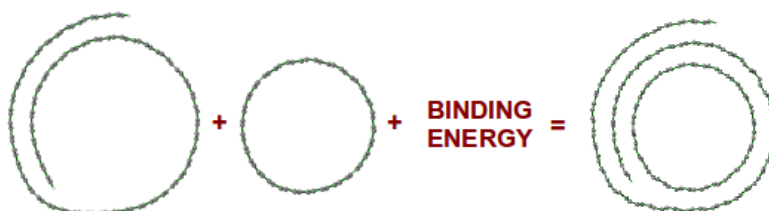
Επιπλέον συγκρίνοντας το LDA με το δυναμικό GGA με van der Waals αλληλεπιδράσεις, το δυναμικό GGA έχει την τάση να επιτρέπει το σχηματισμό CNS με νανοσωλήνες μικρότερου μεγέθους σε σχέση με το LDA δυναμικό, και να εμφανίζει αυξημένες ενεργειακές διαφορές. Γενικά το δυναμικό GGA με τη διόρθωση του Grimme, επιτρέπει μεγαλύτερες παραμορφώσεις από ό,τι το δυναμικό LDA.

5.2.3 Μελέτη της ενέργειας συνοχής του συστήματος CNS-CNT.

Στην ενότητα αυτή επιθυμούμε να μελετήσουμε τη δομή CNS-CNT ως προς τη συνοχή της. Ενέργεια συνοχής για το σύστημα CNS-CNT είναι η ενέργεια που πρέπει να προσφέρουμε για να διαχωρίσουμε το νανοσωλήνα από το CNS. Δηλαδή είναι η διαφορά ανάμεσα στην ενέργεια της σύνθετης διαμόρφωσης και στην ενέργεια των διαφορετικών δομών που την απαρτίζουν αν τις απομονώσουμε. Για το σύστημα που μελετάμε:

$$E_{binding} = E_{CNS-CNT} - E_{CNS} - E_{NT} .$$

Αρνητική ενέργεια συνοχής σημαίνει ότι ευνοείται ενεργειακά το σύνθετο σύστημα CNS-CNT, ενώ θετική ενέργεια συνοχής ότι το σύστημα θέλει να διασπαστεί σε ένα νανοσωλήνα και ένα CNS. Όσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια συνοχής, τόσο πιο σταθερό είναι το σύνθετο σύστημα.



Σχήμα 44: Η ενέργεια συνοχής όπως ορίζεται για νανοσωλήνα, όπου το γραφένιο έχει περιελιχθεί σε τόξο 540 μοιρών. Η ενέργεια συνοχής μπορεί να οριστεί με τον αντίστοιχο τρόπο και για την περίπτωση όπου το γραφένιο έχει τυλίξει το νανοσωλήνα διαγράφοντας τόξο 360 μοιρών.

Για τα σχήματα 45 και 46, η αντιστοιχία της διαμέτρου με το είδος του νανοσωλήνα δίνεται στον πίνακα 2. Έχουν πραγματοποιηθεί δύο σειρές υπολογισμών, χωρίς αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα (unrelaxed structure) και με αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα (relaxed structure).

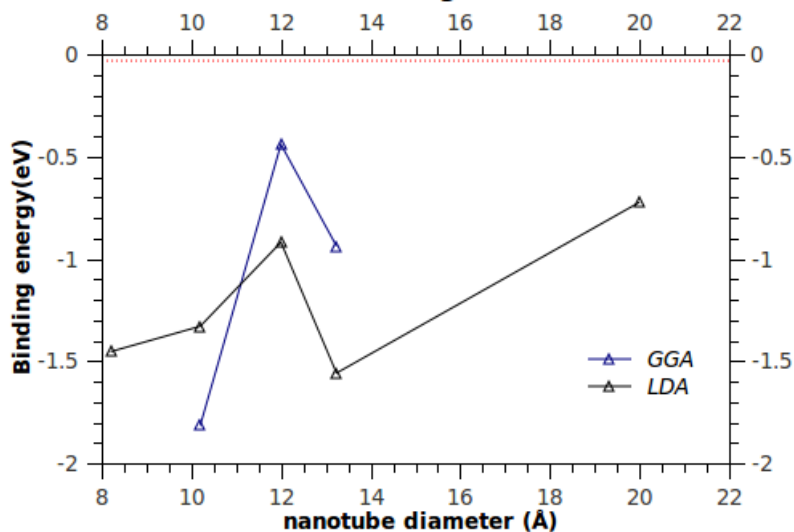
Είδος νανοσωλήνα	Διάμετρος Å
(6,6)	8.2
(9,9)	12
(15,15)	20
(13,0)	10.2
(16,0)	13.24

Πίνακας 2: Στον παραπάνω πίνακα δίνεται η διάμετρος του νανοσωλήνα για κάθε είδος νανοσωλήνα που μελετάμε.

Πραγματοποιώντας ενεργειακούς υπολογισμούς βρίσκουμε ότι για τα συστήματα γραφενίου-νανοσωλήνα η ενέργεια συνοχής παίρνει στις περισσότερες περιπτώσεις αρνητικές τιμές, γεγονός το οποίο ευνοεί την ύπαρξη τέτοιων σύνθετων συστημάτων στη φύση.

Από το σχήμα 45 φαίνεται ότι η ενέργεια συνοχής για περιέλιξη του γραφενίου 360 μοίρες γύρω από το νανοσωλήνα κατά απόλυτο τιμή κυμαίνεται για το δυναμικό LDA μεταξύ 0.7-1.7 eV ενώ για το GGA μεταξύ 0.4-2 eV.

CNS-NT binding energy study for 360 deg graphene scrolling.



Σχήμα 45: Η ενέργεια συνοχής για τη διαμόρφωση 5 όπου το γραφένιο έχει περιελιχθεί κατά γωνία 360 μοιρών γύρω από το νανοσωλήνα ως συνάρτηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στους υπολογισμούς χωρίς αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα. Οι γραμμές που κόβονται στην εικόνα συνεχίζονται είτε σε πολύ χαμηλές, είτε σε πολύ υψηλές τιμές της ενέργειας.

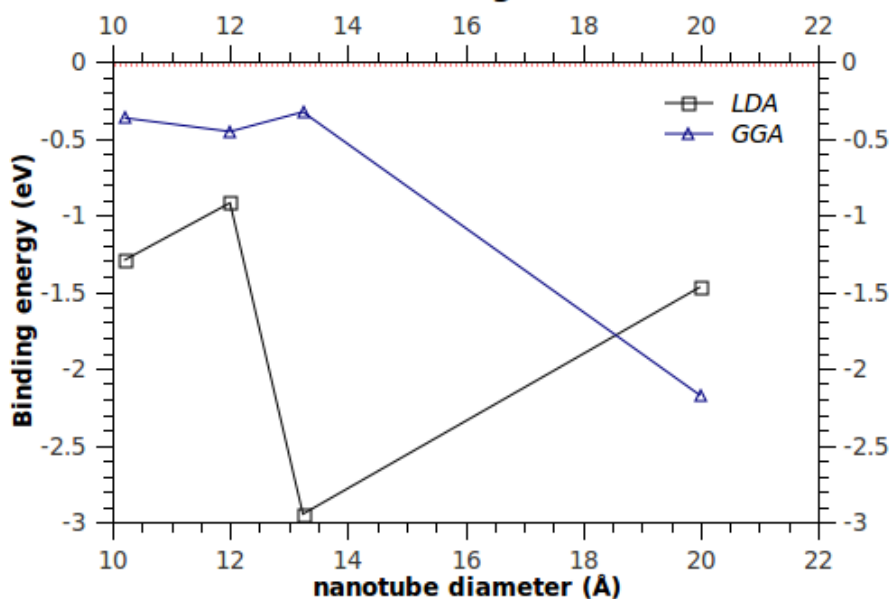
Στα συστήματα όπου το γραφένιο έχει περιτυλίξει τους νανοσωλήνες κατά 360 μοίρες, παρατηρούμε μια τάση να μειώνεται η ενέργεια συνοχής με αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα (για το δυναμικό GGA κυρίως). Ανάλογα με τη διάμετρο του νανοσωλήνα η ενέργεια συνοχής παρουσιάζει διακυμάνσεις. Παρατηρούμε επίσης ότι στο LDA δυναμικό μετά την αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα, η ενέργεια συνοχής του συστήματος παρουσιάζει πολύ μικρή διαφοροποίηση.

Όσον αφορά τη διαμόρφωση στην οποία το γραφένιο έχει περιελιχθεί γύρω από το νανοσωλήνα σε τόξο 540 μοιρών, από το σχήμα 46, παρατηρούμε ότι η ενέργεια συνοχής παρουσιάζει μια τάση να μειώνεται όσο αυξάνεται η διάμετρος του νανοσωλήνα. Η ενέργεια συνοχής για το GGA δυναμικό κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών 0.3-2 eV κατά απόλυτο τιμή, ενώ για το δυναμικό LDA κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών 1-3 eV. Το LDA δυναμικό εμφανίζει δομές με αυξημένη τη συνοχή τους μετά την αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα, ενώ το GGA εμφανίζει δομές με μειωμένη συνοχή. Εξάιρεση αποτελούν οι νανοσωλήνες (15,15) στους οποίους το GGA δυναμικό προσδίδει μεγαλύτερη συνοχή σε σχέση με το LDA.

Συμπέρασμα: Τα σύνθετα συστήματα CNS-CNT παρουσιάζουν συνοχή. Δηλαδή αν θέλουμε να διασπάσουμε το σύστημα στις δομές που το αποτελούν, θα πρέπει και πάλι να προσφέρουμε ενέργεια. Επιπλέον, η ενέργεια συνοχής του συστήματος εξαρτάται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και την γωνία περιέλιξης του γραφενίου γύρω από αυτό.

Το δυναμικό LDA κατά την αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα για την ελαχιστοποίηση της συνολικής ενέργειας του συστήματος αυξάνει τη συνοχή του συστήματος

CNS-NT binding energy study for 540 deg graphene scrolling.






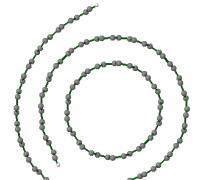
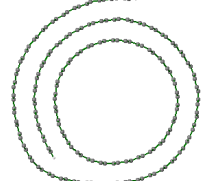
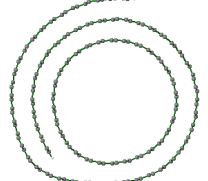
Σχήμα 46: Η ενέργεια συνοχής για τη διαμόρφωση θ όπου το γραφένιο έχει περιελιχθεί σε τόξο 540 μοιρών γύρω από το νανοσωλήνα ως συνάρτηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στους υπολογισμούς χωρίς αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα. Η γραμμή που κόβεται στην εικόνα συνεχίζει σε πολύ χαμηλές τιμές της ενέργειας.

και επομένως οδηγεί σε περισσότερο άκαμπτες και συνεκτικές δομές. Αντιθέτως το δυναμικό GGA έχει την τάση να μειώνει τη συνοχή του σύνθετου συστήματος μετά την αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα και καταλήγει σε δομές με μικρότερη ενέργεια συνοχής σε σχέση με το LDA. Δηλαδή το GGA δυναμικό καταλήγει σε πιο εύκαμπτες και ευμετάβλητες δομές.

5.2.4 Μαγνητικοί υπολογισμοί πάνω στο σύστημα CNS-CNT.

Προκειμένου να μελετήσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες του σύνθετου συστήματος νανοσωλήνα-γραφενίου πραγματοποιούμε υπολογισμούς της συνολικής ενέργειας και μαγνήτισης του σύνθετου συστήματος CNS-CNT. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν από ενεργειακούς υπολογισμούς για την πιο σταθερή ενεργειακά διαμόρφωση γραφενίου-νανοσωλήνα ξεκινώντας από σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική αρχική διάταξη των μαγνητικών διπολικών ροπών των ατόμων στο πλέγμα. Η αντιστοιχία της πιο σταθερής διαμόρφωσης CNS-CNT με το είδος του νανοσωλήνα και την προσέγγιση για το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού των ηλεκτρονίων, παρουσιάζεται στον πίνακα 3. Πάνω στις διαμορφώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν μαγνητικοί υπολογισμοί.

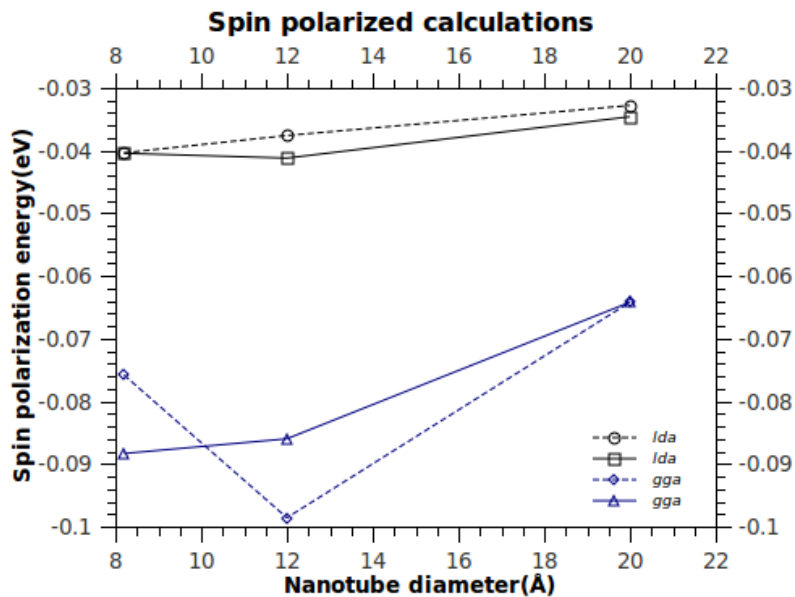
Οι διαμορφώσεις στους μαγνητικούς υπολογισμούς.

Nanotube	LDA	GGA
(6,6)		
(9,9)		
(15,15)		

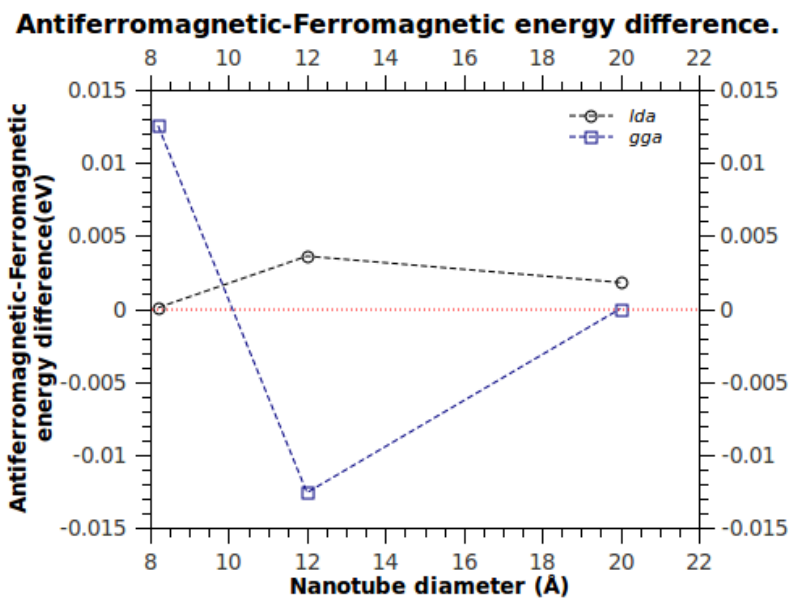
Πίνακας 3: Οι πιο σταθερές ενεργειακά διαμορφώσεις ανάλογα με το είδος του νανοσωλήνα και την προσέγγιση για το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού των ηλεκτρονίων.

Ο νανοσωλήνας δεν συνεισφέρει στη συνολική τιμή της μαγνήτισης του συστήματος καθότι λόγω της συμμετρίας του, η μαγνήτισή του θα είναι μηδενική. Οπότε ο μαγνητικός χαρακτήρας της σύνθετης διαμόρφωσης προέρχεται από το γραφένιο που περιβάλλεται γύρω από το νανοσωλήνα. Οι armchair νανολωρίδες δεν εμφανίζουν σιδηρομαγνητισμό και επομένως η ακόλουθη συζήτηση αναφέρεται στα συστήματα με zigzag νανολωρίδες-armchair νανοσωλήνες.

Από τα γραφήματα 49 φαίνεται ότι η σύνθετη διαμόρφωση CNS-CNT εμφανίζει μαγνητισμό επιλέγοντας να μεταβεί, είτε στη σιδηρομαγνητική, είτε στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Συνδυάζοντας τα γραφήματα 48 και 49, παρατηρούμε ότι για το δυναμικό GGA προκύπτει ότι όλοι οι νανοσωλήνες δίνουν σιδηρομαγνητικά CNS. Στον (15,15) νανοσωλήνα η αντισιδηρομαγνητική κατάσταση του CNS είναι ενεργειακά ισοδύναμη με

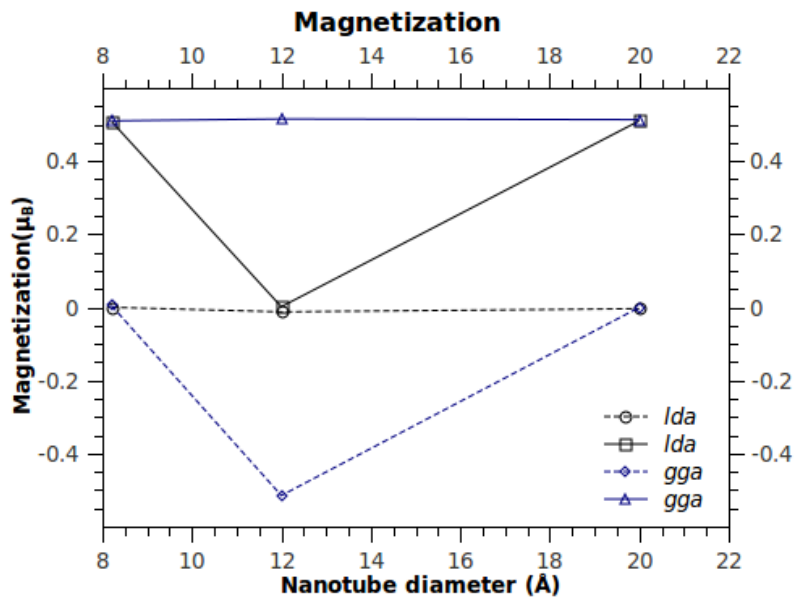


Σχήμα 47: Η διαφοροποίηση στην ενέργεια του συστήματος σε σχέση με την ενέργεια των παραμαγνητικών υπολογισμών συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Η διακεκομμένη γραμμή αναφέρεται σε αντισιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς, ενώ η συνεχής γραμμή σε σιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς.



Σχήμα 48: Η διαφοροποίηση στην ενέργεια του συστήματος μεταξύ αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών υπολογισμών. Η διακεκομμένη γραμμή αναφέρεται σε αντισιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς, ενώ η συνεχής γραμμή σε σιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς.

τη σιδηρομαγνητική κατάσταση για το δυναμικό GGA. Για το δυναμικό LDA οι νανοσωλήνες (15,15) και (6,6) δίνουν σιδηρομαγνητικά CNS, ενώ οι νανοσωλήνες (9,9)



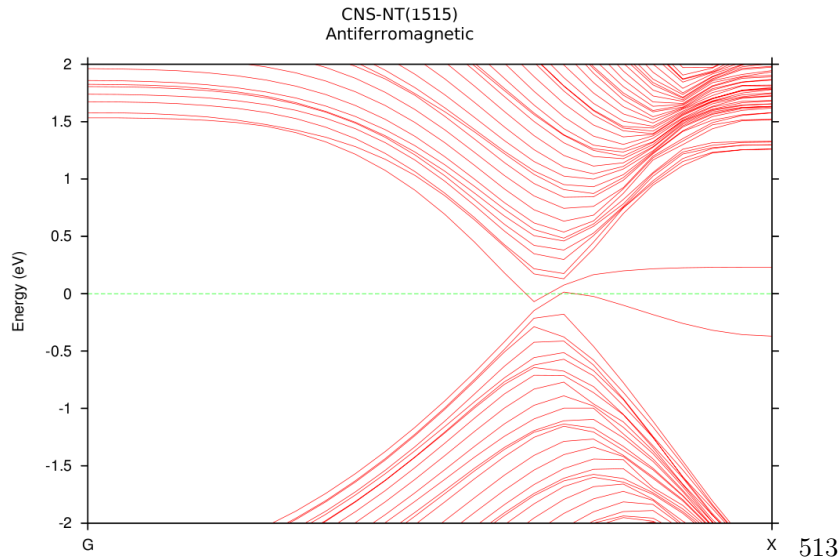
Σχήμα 49: Η μαγνήτιση της σύνθετης διαμόρφωσης νανοσωλήνα-γραφενίου συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Η διακεκομμένη γραμμή αναφέρεται σε αντισιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς, ενώ η συνεχής γραμμή σε σιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς. Με τα σχήματα του υπομνήματος επισημαίνονται οι τιμές της μαγνήτισης του συστήματος όπως προκύπτουν για τον κάθε υπολογισμό.

δίνουν αντισιδηρομαγνητικό CNS. Για τους νανοσωλήνες (6,6) η σιδηρομαγνητική και η αντισιδηρομαγνητική κατάσταση των CNS είναι ενεργειακά ισοδύναμες.

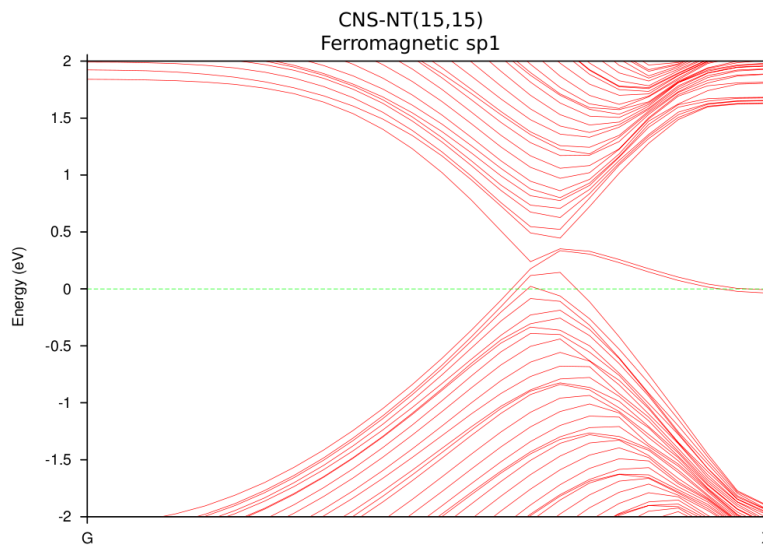
Συμπεραίνουμε ότι η παρουσία του νανοσωλήνα επηρεάζει τη μαγνητική συμπεριφορά του CNS. Ανάλογα τη διάμετρο του νανοσωλήνα το σύστημα CNS-CNT σταθεροποιείται ενεργειακά στη σιδηρομαγνητική ή στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση.

5.2.5 Δομή των ενεργειακών ζωνών.

Για τα συστήματα CNS-CNT με νανοσωλήνες (15,15) που δίνουν σταθερές ενεργειακά διαμορφώσεις, πραγματοποιούμε υπολογισμούς της δομής των ενεργειακών ζωνών για την σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν.

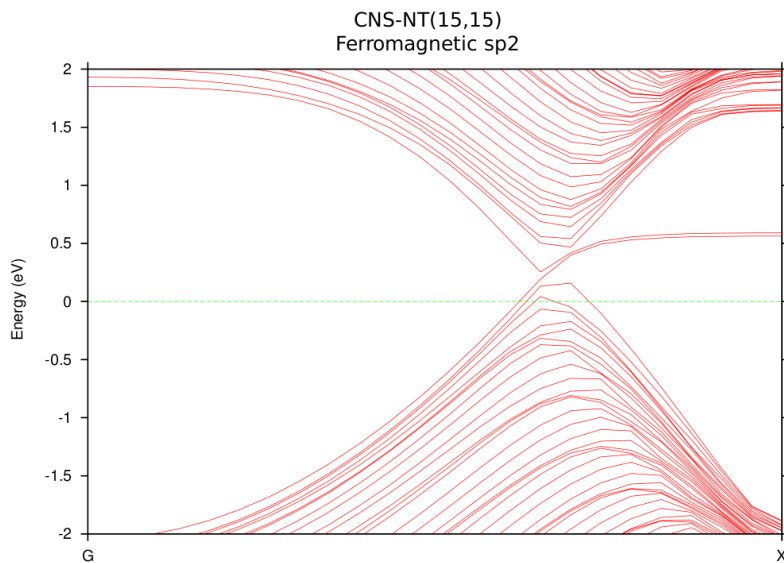


Σχήμα 50: Η δομή των ενεργειακών ζωνών κατά μήκος της ΓX διεύθυνσης της μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin. Το σημείο G αντιστοιχεί στο σημείο Γ.



Σχήμα 51: Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το σύστημα CNS-CNT(15,15) για το κανάλι 1 των σπιν στη σιδηρομαγνητική κατάσταση.

Από τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών αρχικά παρατηρούμε ότι ο κώνος του Dirac έχει μετατοπιστεί στα 2/3 της ΓX διεύθυνσης. Το σχεδόν κωνικό σχήμα οφείλεται στο



Σχήμα 52: Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το σύστημα CNS-CNT(15,15) για το κανάλι 2 των σπιν στη σιδηρομαγνητική κατάσταση.

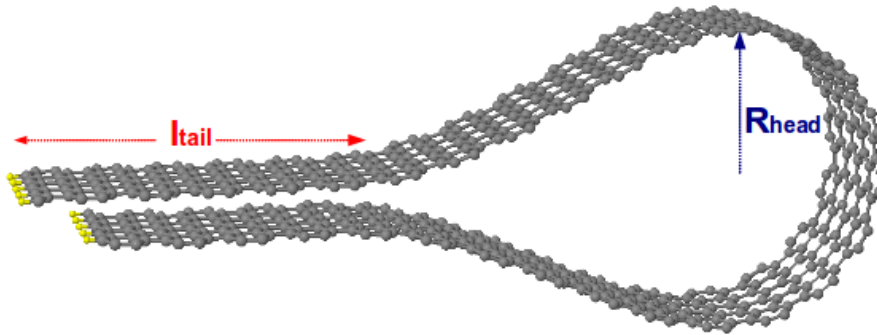
νανοσωλήνα, ενώ η επίπεδη δομή των ζωνών όσο πλησιάζουμε προς το σημείο X, στο νανοπάπυρο.

Στο σχήμα 50 φαίνεται ότι για την αντισιδηρομαγνητική κατάσταση του συστήματος το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται λίγο προς τα πάνω και τέμνει τη ζώνη αγωγιμότητας. Ο κώνος του Dirac έχει χάσει τη συμμετρία του. Πλέον οι δύο ζώνες που σχημάτιζαν τον κώνο στο γραφένιο δεν τέμνονται στο επίπεδο Fermi, ενώ είναι και οι δύο κατειλημμένες.

Στο σχήμα 51 για το κανάλι 1 των σπιν στη σιδηρομαγνητική κατάσταση του συστήματος φαίνεται ότι το επίπεδο Fermi χαμηλώνει. Τέσσερις ζώνες σθένους τέμνουν το επίπεδο Fermi επιτρέποντας στα ηλεκτρόνιά τους να συμπεριφέρονται ως ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στο σχήμα 52 για το κανάλι 2 των σπιν οι καταστάσεις έχουν μετατοπιστεί λίγο προς τα πάνω σε σύγκριση με το κανάλι 1 των σπιν.

6 Αναδιπλωμένο γραφένιο [Folded Graphene (FG)].

Αν εισαχθεί μια παραμόρφωση στο αρχικά επίπεδο φύλλο του γραφενίου, ικανή ώστε να φέρει το ένα άκρο της νανολωρίδας σε απόσταση τέτοια ώστε να αλληλεπιδρά με τον εαυτό της μέσω van der Waals αλληλεπιδράσεων, έχει προκύψει από υπολογισμούς MD ότι η νανολωρίδα θέλει να μεγιστοποιήσει την επιφάνεια επαφής με τον εαυτό της[7]. Επομένως προκύπτει μια νέα δομή σε σχήμα ρακέτας η οποία περιλαμβάνει δύο διακριτά μέρη όπως φαίνεται στο σχήμα 53: Την κεφαλή της ρακέτας, όπου υπάρχει ελαστική παραμόρφωση η οποία είναι απαραίτητη για την αναδίπλωση της νανολωρίδας, και την ουρά της ρακέτας όπου η αλληλεπίδραση van der Waals μεταξύ των δύο στρωμάτων γραφενίου χαμηλώνει την ενέργεια του συστήματος. Ο ανταγωνισμός μεταξύ της ελαστικής ενέργειας και των van der Waals αλληλεπιδράσεων εκφράζεται μέσω του λόγου των διαστάσεων, της ακτίνας καμπυλότητας της κεφαλής προς το μήκος της ουράς όπου εκτείνονται οι van der Waals αλληλεπιδράσεις.



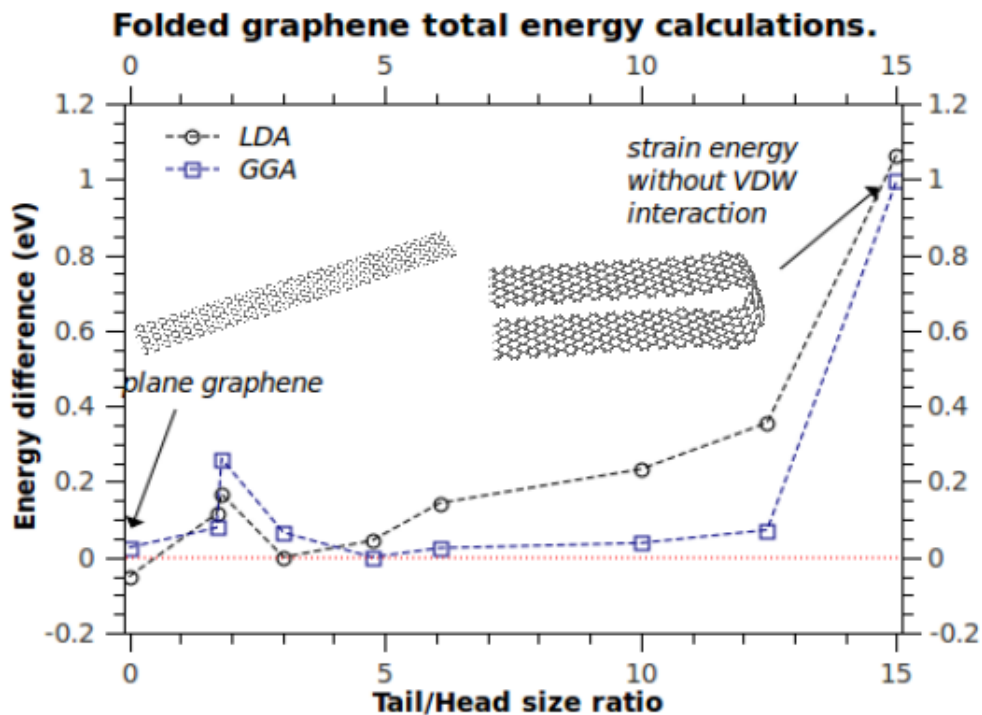
Σχήμα 53: Η διαμόρφωση του αναδιπλωμένου γραφενίου.

6.1 Υπολογισμοί της ολικής ενέργειας για το FG.

Πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς DFT πάνω στη δομή του αναδιπλωμένου γραφενίου για μια νανολωρίδα από 122 άτομα άνθρακα με άτομα υδρογόνου στα άκρα της. Χρησιμοποιήσαμε LDA και GGA δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας του συστήματος. Οι διάφορες διαμορφώσεις αναδιπλωμένου γραφενίου διακρίνονται από τον λόγο του μήκους της επίπεδης περιοχής όπου αναπτύσσονται οι van der Waals αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων του γραφενίου προς την ακτίνα καμπυλότητας του κεφαλιού της αναδίπλωσης, δεδομένου ότι το τελικό μήκος της νανολωρίδας είναι σταθερό (όλες οι διαμορφώσεις έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων). Οι ενέργειες υπολογίζονται από την ενέργεια της πιο σταθερής ενεργειακά διαμόρφωσης όπως προκύπτει για το κάθε δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού.

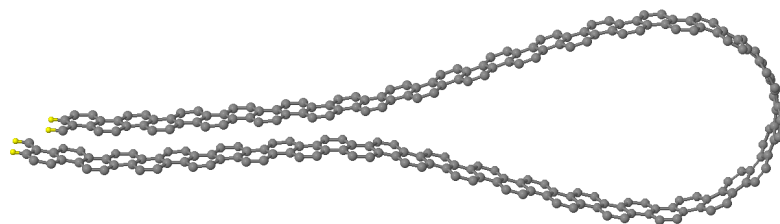
Όπως φαίνεται στο σχήμα 54 για το LDA δυναμικό η πιο σταθερή ενεργειακά διαμόρφωση έχει μήκος ουράς $l_{tail} = 3 \cdot R_{head}$. Επίσης το επίπεδο γραφένιο είναι πιο σταθερό ενεργειακά από την αναδίπλωση. Για το LDA δυναμικό προκύπτει ότι θα πρέπει να προσφέρουμε ενέργεια στο σύστημα προκειμένου να προκαλέσουμε την αναδίπλωση της νανολωρίδας.

Για το δυναμικό GGA και για την πιο σταθερή ενεργειακά διαμόρφωση προκύπτει $l_{tail} = 5 \cdot R_{head}$. Για $\frac{l_{tail}}{R_{head}} \sim 5 - 6$ η αναδίπλωση του γραφενίου και ο σχηματισμός του folded graphene πραγματοποιείται αυθόρμητα από το επίπεδο γραφένιο.

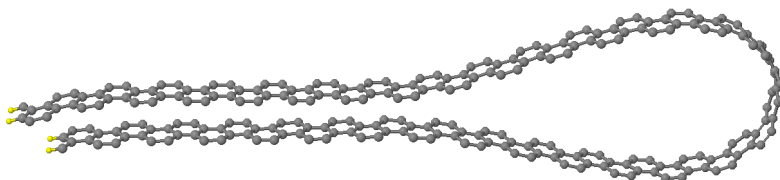


Σχήμα 54: Η ενέργεια του αναδιπλωμένου γραφενίου ως προς τον λόγο μεγέθους ουράς-κεφαλής της αναδίπλωσης.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι η ενέργεια του συστήματος, αν αφαιρέσουμε από το σύστημα τις van der Waals αλληλεπιδράσεις, αυξάνει, και το σύστημα γίνεται ενεργειακά ασταθές τόσο για το LDA όσο και για το GGA δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού.



(α') LDA δυναμικό.

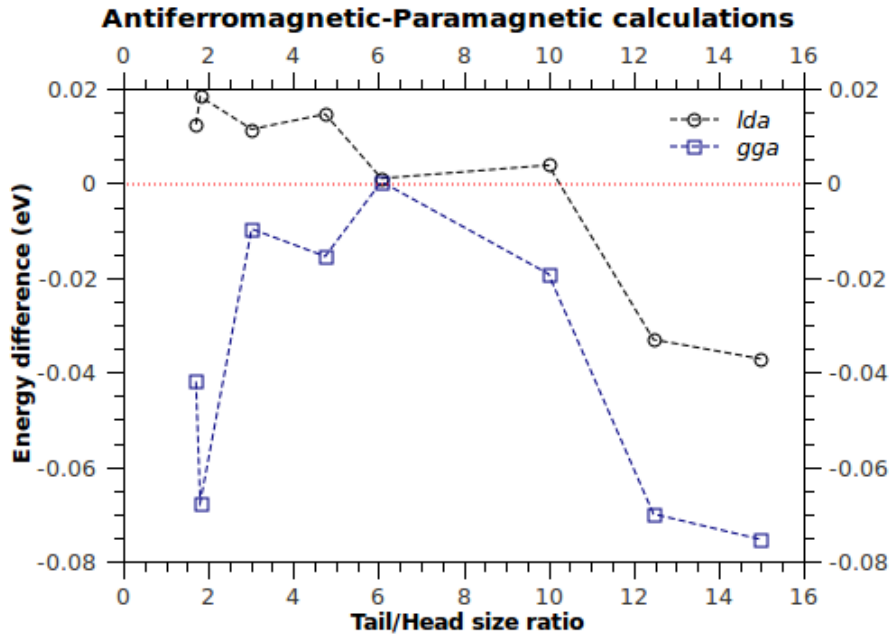


(β') GGA δυναμικό.

Σχήμα 55: Οι πιο σταθερές ενεργειακά διαμορφώσεις για το αναδιπλωμένο γραφένιο.

6.2 Μαγνητικοί υπολογισμοί για το FG.

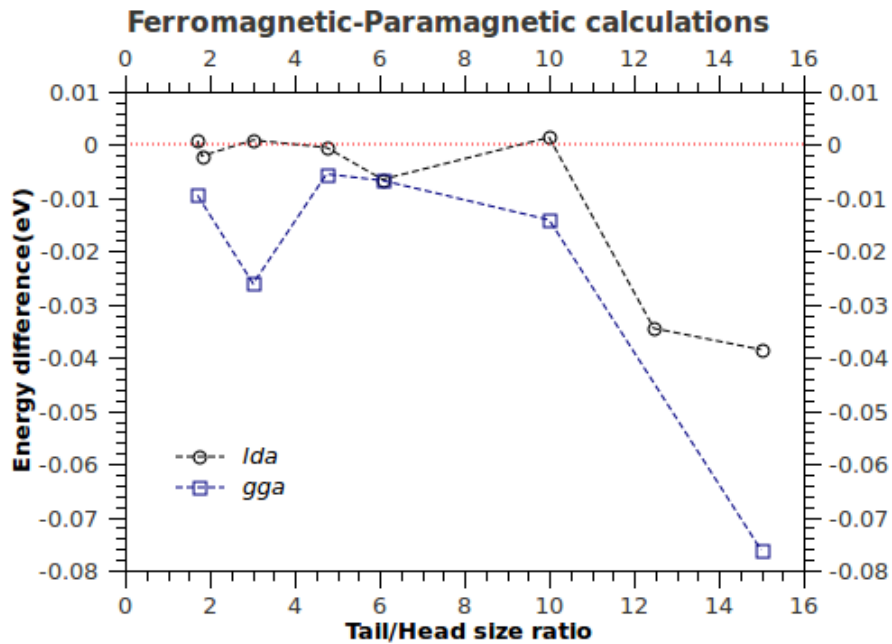
Πραγματοποιούμε μαγνητικούς υπολογισμούς πάνω στις διαμορφώσεις FG για να μελετήσουμε τη μαγνητική κατάσταση της διαμόρφωσης. Παραθέτουμε τα αποτελέσματα στα ακόλουθα διαγράμματα.



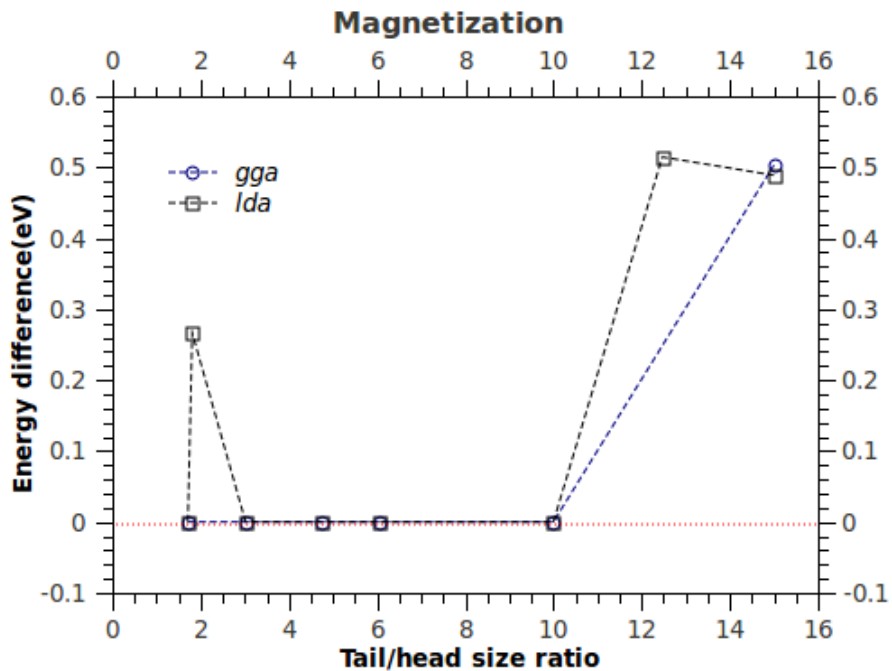
Σχήμα 56: Η διαφοροποίηση στην ενέργεια μεταξύ της αντισιδηρομαγνητικού και παραμαγνητικού υπολογισμού ως συνάρτηση του λόγου των διαστάσεων της διαμόρφωσης.

Από το διάγραμμα 56 παρατηρούμε ότι το δυναμικό GGA ευνοεί την αντισιδηρομαγνητική κατάσταση σε σχέση με την παραμαγνητική κατάσταση για όλες τις διαμορφώσεις του FG. Για $l_{tail} \approx 6R_{head}$ το FG είναι παραμαγνητικό, ενώ για $l_{tail} \gg l_{head}$ το σύστημα σταθεροποιείται ενεργειακά στη αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Το δυναμικό LDA ευνοεί την παραμαγνητική κατάσταση για μικρές τιμές του $\frac{l_{tail}}{l_{head}}$ ενώ για $l_{tail} > 12R_{head}$ το σύστημα σταθεροποιείται στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση.

Από το διάγραμμα 57 σε συνδυασμό με το διάγραμμα της μαγνήτισης του συστήματος παρατηρούμε ότι σιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν έχουμε μόνο για $l_{tail} > 12R_{head}$, ενώ στις άλλες περιπτώσεις το σύστημα προτιμά να παραμείνει στην παραμαγνητική κατάσταση. Για $l_{tail} > 10R_{head}$ η ενέργεια της αντισιδηρομαγνητικής κατάστασης είναι ελάχιστα μικρότερη από την ενέργεια της σιδηρομαγνητικής κατάστασης (διαφοροποίηση της τάξης του 0.001eV).



Σχήμα 57: Η διαφοροποίηση στην ενέργεια μεταξύ σιδηρομαγνητικού-παραμαγνητικού υπολογισμού ως συνάρτηση του λόγου των διαστάσεων της διαμόρφωσης.



Σχήμα 58: Η μαγνήτιση του FG από το σιδηρομαγνητικό υπολογισμό ως συνάρτηση του λόγου των διαστάσεων της διαμόρφωσης.

6.3 Συμπεράσματα:

Η αναδίπλωση του γραφενίου στον εαυτό του είναι σταθερή ενεργειακά για $l_{tail} = 3 - 6R_{tail}$. Το δυναμικό GGA όπως έχουμε τονίσει και σε προηγούμενες ενότητες

προσδίδει μεγαλύτερη ανοχή σε παραμορφώσεις στο σύστημα και επομένως επιτρέπει μεγαλύτερη καμπυλότητα στην κεφαλή της διαμόρφωσης (μικρότερη ακτίνα). Επίσης το δυναμικό GGA για μεγάλη καμπυλότητα στην κεφαλή ευνοεί την αυθόρμητη εξέλιξη της αναδίπλωσης του αρχικά επίπεδου γραφενίου καθώς γρήγορα επικρατούν οι van der Waals αλληλεπιδράσεις.

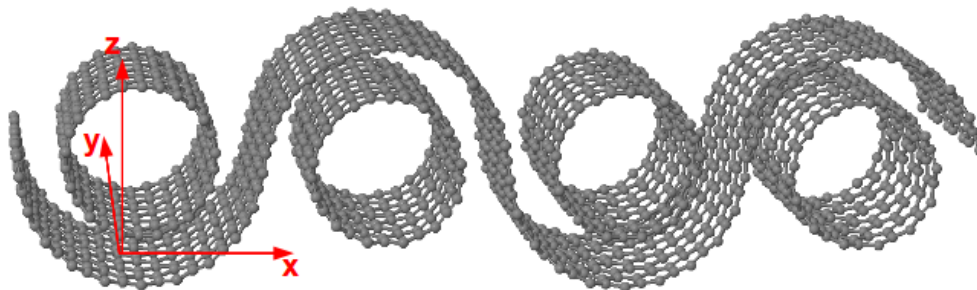
Υπάρχει μια κρίσιμη τιμή του λόγου $\frac{l_{tail}}{l_{head}}$ για την οποία εμφανίζεται μαγνητισμός στο FG. Για $l_{tail} > 12R_{head}$ τόσο το LDA όσο και το GGA δυναμικό συμφωνούν ότι στο σύστημα ευνοείται η αντισιδηρομαγνητική ή σιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν.

7 Νανο-μαϊάνδροι άνθρακα [Carbon Nanomeanders (CNM)].

Μέχρι στιγμής έχουμε καταλήξει ότι το γραφένιο, τόσο για τους armchair όσο και για τους zig-zag νανοσωλήνες, για κάποια κρίσιμη τιμή της ακτίνας του νανοσωλήνα, χαμηλώνει την ενέργειά του με περιέλιξη γύρω από αυτόν. Επίσης γνωρίζουμε ότι οι νανοσωλήνες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω van der Waals αλληλεπιδράσεων. Εφόσον λοιπόν το γραφένιο περιελίσσεται γύρω από τους νανοσωλήνες, το ερώτημα που ανακύπτει είναι αν εισάγουμε μια νανολωρίδα σε μια μονοδιάστατη περιοδική διάταξη από νανοσωλήνες τί διαδρομή θα ακολουθήσει και ποια είναι η σύνθετη διαμόρφωση που θα προκύψει.

7.1 Υπολογισμοί της ολικής ενέργειας για το σύστημα CNM-CNT.

Στην ενότητα αυτή υπολογίζουμε την ολική ενέργεια του συστήματος νανο-μαϊάνδρος-νανοσωλήνας. Όπως φαίνεται από το σχήμα 59 ο μαϊάνδρος προκύπτει αν εισάγουμε μια νανολωρίδα σε μια σειρά από νανοσωλήνες. Η θεμελιώδης κυψελίδα του μαϊάνδρου περιλαμβάνει μία νανολωρίδα η οποία περιελίσσεται κατά 180 μοίρες γύρω από δύο νανοσωλήνες ακολουθώντας μια ημιτονοειδή καμπύλη. Στην περίπτωση μας ονομάζουμε τους μαϊάνδρους από τη χειραλικότητα των νανοσωλήνων γύρω από τους οποίους περιελίσσονται. Η δομή του νανο-μαϊάνδρου παρουσιάζει περιοδικότητα στις δύο διαστάσεις x και y ενώ στη z διάσταση είναι απομονωμένη. Πραγματοποιούμε υπολογισμούς της ολικής ενέργειας του συστήματος CNM-CNT χρησιμοποιώντας δυναμικό GGA ανταλλαγής-συσχετισμού με τη διόρθωση του Grimme για $1 \times 8 \times 1$ σημεία στον αντίστροφο χώρο και με $E_{\text{cut}} = 350$ eV.



Σχήμα 59: Ο CNM (13,0)

Αν αφαιρέσουμε την περιοδικότητα της διάταξης στη x - διεύθυνση, απομονώσουμε την θεμελιώδη κυψελίδα τοποθετώντας άτομα H στα άκρα του Nanoribbon και προσθέσουμε κενό στη x -διεύθυνση, μπορούμε να μελετήσουμε τη διαφοροποίηση στην ενέργεια του νανο-μαϊάνδρου λόγω συμμετοχής του στην περιοδική διάταξη. Και πράγματι προκύπτει ότι εισάγοντας περιοδικότητα στη x -διεύθυνση, η ενέργεια του (13,0) ανεβαίνει κατά 12eV και του (16,0) κατά 14 eV.

Προκειμένου να διαπιστώσουμε αν η διαμόρφωση του νανο-μαϊάνδρου σε ένα σύστημα από νανοσωλήνες είναι ενεργειακά ευνοϊκή, πραγματοποιούμε υπολογισμούς της συνολικής ενέργειας μιας περιοδικής στο x άξονα διάταξης από νανοσωλήνες με ένα φύλλο γραφενίου. Τοποθετούμε το φύλλο του γραφενίου αρχικά σε επίπεδη διαμόρφωση και



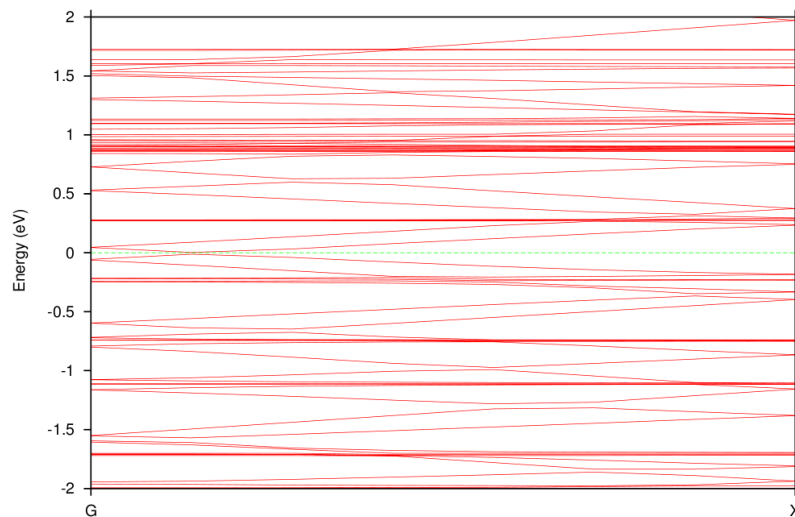
(α) Η επίπεδη διαμόρφωση ενός φύλλου γραφε- (β) Ένας νανο-μαϊάνδρος σχηματίζεται στο νίσι μεταξύ δύο νανοσωλήνων.

Σχήμα 60: Το περιοδικό σύστημα των νανοσωλήνων με το γραφένιο.

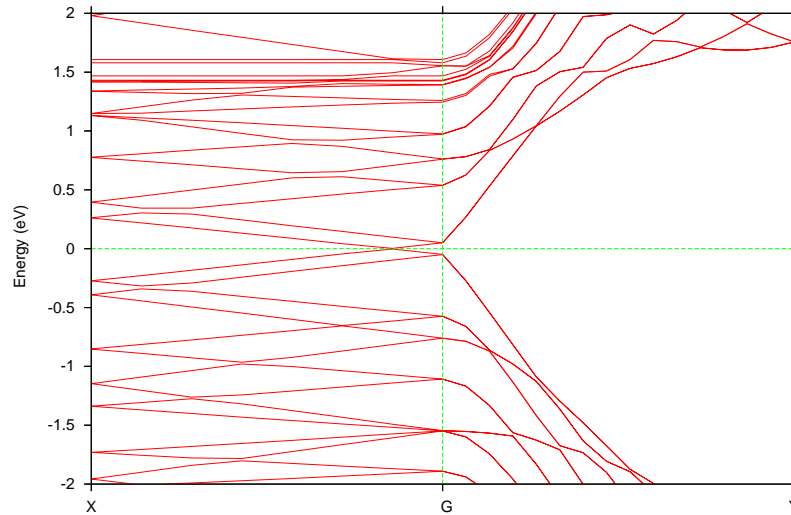
μετέπειτα στη διαμόρφωση του νανο-μαϊάνδρου όπως φαίνεται στα σχήματα 60. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών δείχνουν ότι οι δύο διαμορφώσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, και πως με μια μικρή προσφορά ενέργειας αν εισάγουμε ένα επίπεδο φύλλο γραφενίου σε μια περιοδική διάταξη από νανοσωλήνες, αυτό θα σχηματίσει ένα νανο-μαϊάνδρο. Αν συμπίεσουμε λίγο τη δομή της εικόνας 60α' το γραφένιο θα μετατραπεί στο νανο-μαϊάνδρο της εικόνας 60β'.

7.2 Δομή ενεργειακών ζωνών για το σύστημα CNM-CNT.

Πραγματοποιούμε υπολογισμούς της δομής των ενεργειακών ζωνών του νανο-μαϊάνδρου (13,0) προκειμένου να μελετήσουμε την επίδραση του νανοσωλήνα στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του CNM (13,0). Η δομή του CNM παρουσιάζει περιοδικότητα στους x και y άξονες. Στον y άξονα η διαμόρφωση έχει την επίπεδη γεωμετρία του γραφενίου, ενώ στην x διεύθυνση ακολουθεί ημιτονοειδή διαδρομή.



Σχήμα 61: Οι ενεργειακές ζώνες του (13,0) CNM κατά μήκος της ΓX διεύθυνσης, όπου υπάρχει περιοδικότητα στη δομή του νανο-μαϊάνδρου. Ο κώνος του Dirac βρίσκεται κοντά στο σημείο Γ.



Σχήμα 62: Η δομή των ενεργειακών ζωνών του νανοσωλήνα κατά τις ΓΧ και ΓΥ διευθύνσεις. ΓΧ είναι η διεύθυνση του μαϊάνδρου, ενώ ΓΥ είναι η διεύθυνση της επίπεδης διαμόρφωσης του γραφενίου.

Στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών 62 κατά τη ΓΥ διεύθυνση διακρίνουμε τη γραμμική σχέση διασποράς, όπως προκύπτει και για το γραφένιο, με τον κώνο του Dirac πάνω στο σημείο Γ. Κατά μήκος της ΓΧ διεύθυνσης παρατηρούμε ότι ο κώνος του Dirac είναι λίγο μετατοπισμένος από το σημείο Γ.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 61 και 62 παρατηρούμε ότι η παρουσία του νανοσωλήνα δεν επηρεάζει τη δομή των ενεργειακών ζωνών. Κατά μήκος της ΓΧ διεύθυνσης οι ενεργειακές ζώνες έχουν την ίδια δομή στα διαγράμματα 61 και 62 και κατά μήκος της ΓΥ διεύθυνσης διατηρείται η γραμμική σχέση διασποράς του επίπεδου γραφενίου. Επομένως η παρουσία του νανοσωλήνα δεν επηρεάζει τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του CNM.

Ωστόσο, για μια τέτοια σύνθετη διαμόρφωση ανακύπτουν ενδιαφέροντα ερωτήματα όσον αφορά τη μεταβολή των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου. Κατά πόσο δηλαδή με την εφαρμογή μαγνητικού ή ηλεκτρικού πεδίου θα μεταβληθεί το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της σύνθετης διαμόρφωσης CNT-CNS, ανοίγοντας κάποιο ενεργειακό χάσμα. Επιπλέον, αναμένεται η μελέτη των δομών αυτών ως προς τη χημική τους δραστηριότητα με άλλες ουσίες και τις μεταβολές στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες που μπορούν να προκύψουν από αυτές.

8 Συμπεράσματα.

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία πραγματοποιήσαμε *ab initio* κβαντομηχανικούς υπολογισμούς προκειμένου να μελετήσουμε σύνθετες διαμορφώσεις του γραφενίου. Συνοπτικά καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα:

Ο νανοσωλήνας ευνοεί τον σχηματισμό του νανο-παπύρου CNS, για νανοσωλήνες *armchair* και *zigzag* μεγάλου μεγέθους. Συγκεκριμένα, από τους υπολογισμούς συνολικής ενέργειας του συστήματος CNS-CNT προέκυψε ότι το κρίσιμο μέγεθος νανοσωλήνα για σχηματισμό CNS είναι ένας *armchair* (9,9) και ένας *zigzag*(13,0) για τα *zigzag* και *armchair* CNS αντίστοιχα. Επιπλέον, τα συστήματα CNS-CNT παρουσιάζουν συνοχή. Η ενέργεια του σύνθετου συστήματος είναι χαμηλότερη από την ενέργεια των μεμονωμένων CNT και CNS. Από μαγνητικούς υπολογισμούς στα συστήματα CNS-CNT προέκυψε ότι η μαγνητική κατάσταση του CNS, διαφέρει ανάλογα την ακτίνα του νανοσωλήνα. Τέλος, η δομή των ενεργειακών ζωνών του συστήματος CNS-CNT είναι διαφορετική από τη δομή ενεργειακών ζωνών του γραφενίου καθώς αλλάζουν οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες του συστήματος.

Μελετώντας το σύστημα του αναδιπλωμένου γραφενίου, εκτιμούμε τον κρίσιμο λόγο της αναδίπλωσης του γραφενίου για τον οποίο η δομή FG είναι ενεργειακά ευνοϊκή. Επιπλέον εκτιμούμε τον λόγο των διαστάσεων για τον οποίο εμφανίζεται μαγνητισμός στο FG.

Τέλος μελετούμε μια καινούρια διάταξη, το νανο-μαϊάνδρο του γραφενίου γύρω από τους νανοσωλήνες. Μελετώντας το νανο-μαϊάνδρο γύρω από ένα (13,0) νανοσωλήνα συμπεραίνουμε ότι το επίπεδο γραφένιο, με πολύ μικρή προσφορά ενέργειας, εισχωρεί σε ένα σύστημα από νανοσωλήνες σχηματίζοντας ένα νανο-μαϊάνδρο. Επιπλέον, συμπεραίνουμε ότι η παρουσία του νανοσωλήνα στο νανο-μαϊάνδρο δεν επηρεάζει τις ηλεκτρονιακές του ιδιότητες.

Τα αποτελέσματα της μελέτης DFT που πραγματοποιήσαμε, αφορούν σύνθετα συστήματα νανοσωλήνων με ένα φύλλο γραφενίου. Αν οι υπολογιστικές μελέτες πάνω στις δομές αυτές συνδυαστούν με το ήδη υπάρχον υπόβαθρο από άλλες μελέτες γύρω από τις ιδιότητες και τις τεχνολογικές εφαρμογές τους, αναδεικνύεται ένα μεγάλο εύρος από διαφορετικές δομές με ποικίλες ιδιότητες και χαρακτηριστικά που μπορούν να προσαρμολογηθούν στις ανάγκες συγκεκριμένων εφαρμογών.

Αναφορές

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Sci.* **306** 5696 (2004).
- [2] F. Schwierz, "Graphene transistors", *N. Nano.* **10** 1038 (2010).
- [3] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Sci.* **324**, 1530 (2009).
- [4] C. Soldano, A. Mahmood , E. Dujardin, "Production, Properties and potential of graphene", *Carbon* **48** 2127 –2150 (2010).
- [5] V. B. Shenoy, C. D. Reddy, A. Ramasubramaniam, and Y. W. Zhang, "Edge-Stress-Induced Warping of Graphene Sheets and Nanoribbons", *Phys. Rev. Lett.* **101** 245501 (2008).
- [6] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, "Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors", *Phys.Rev.Lett.* **100** 206803 (2008).
- [7] Z. Xu and M. J. Buehler, "Geometry Controls Conformation of Graphene Sheets: Membranes, Ribbons, and Scrolls", *ACS Nano* **4** 3869 (2010).
- [8] Y. Chen, J. Lu, and Z. Gao, "Structural and Electronic Study of Nanoscrolls Rolled up by a Single Graphene Sheet", *J. Phys. Chem. C* **111** 1625 (2007).
- [9] L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Y. Chen, H. Li, Z. Gao, G. Li , W. N. Mei , Y. Maeda , T. Akasaka , and S. Sanvito, "Magnetism in Carbon Nanoscrolls: Quasi-Half-Metals and Half-Metals in Pristine Hydrocarbons", *Nano Res* **2** 844 (2009).
- [10] M. Terrones , A. R. Botello-Méndez , J. Campos-Delgado , F. López-Urías , Y. I. Vega-Cantú , F. J. Rodríguez-Macías , A. L. Elías , E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez , J.-C. Charlier , H. Terrones, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications", *Nano Today* **5** 351—372 (2010).
- [11] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Adsorbate-Induced Defect Formation and Annihilation on Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B* **113** 941 (2009).
- [12] L. Tsetseris,S.T. Pantelides," Adatom complexes and self-healing mechanisms on graphene and single-wall carbon nanotubes", *Carbon* **47** 901–908 (2009).
- [13] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Encapsulation of Floating Carbon Nanotubes in SiO₂", *Phys. Rev. Lett.* **97** 266805 (2006).
- [14] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Molecular doping of graphene with ammonium groups", *Phys. Rev. B* **85** 155446 (2012).
- [15] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Molecular doping of graphene with ammonium groups", *Phys. Rev. B* **85** 155446 (2012).
- [16] D. Kaltsas and L. Tsetseris, "Stability and electronic properties of ultrathin films of silicon and germanium", *Chem. Phys.* **15** 9710 (2013).

- [17] D. Kaltsas, L. Tsetseris and A. Dimoulas, "Structural evolution of single-layer films during deposition of silicon on silver: a first-principles study", *J. Phys.: Condens. Mat.* **24** 442001 (2012).
- [18] Richard M. Martin, "Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B* **54** 11169–11186 (1996).
- [20] J.P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B* **23** 5048–5079 (1981).
- [21] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B* **41** 7892–7895 (1990).
- [22] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction", *J. Comp. Chem.* **27** 1787 (2006).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–3868 (1996).
- [24] P.E. Blöchl, "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* **50** 17953–17979 (1994).
- [25] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/>
- [26] <http://www.hellasgrid.gr/>
- [27] <https://computing.llnl.gov/tutorials/mpi/>
- [28] Efthimios Kaxiras, "Atomic and Electronic structure of solids", Cambridge University Press.
- [29] B. V. C. Martins and D. S. Galvão, "Curved graphene nanoribbons: structure and dynamics of carbon nanobelts", *Nanotechnol.* **21** 075710 (2010).
- [30] S. Zhu and T. Li, "Hydrogenation enabled scrolling of graphene", *J. Phys. D* **46** 075301 (2013).
- [31] Y. F. Li, H. Q. Li, H. Li, C. G. An, K. Zhang, K. M. Liew, and X. F. Liu, "How Do Metal/Graphene Self-Assemble into Core-Shell Composite Nanostructures?", *J. Phys. Chem. C* **115** 6229 (2011).
- [32] D. Xia, Q. Xue, J. Xie, H. Chen, and C. Lv, "Silicon/graphene core/shell nanowires produced by self-scrolling", *Comp. Mater. Sci.* **49** 588–592 (2010).
- [33] N. Patra, Y. Song, and P. Kral, "Self-Assembly of Graphene Nanostructures on Nanotubes", *ACS Nano* **5** 1798 (2011).
- [34] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, "Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors", *Sci.* **319** 1229 (2008).
- [35] Y. Li, H. Li, K. Zhang, K. M. Liew, "The theoretical possibility of a graphene sheet spontaneously scrolling round an iron nanowire", *Carbon* **50** 566 (2012).
- [36] S.F. Braga, V.R. Coluci, R.H. Baughman, D.S. Galvão, "Hydrogen storage in carbon nanoscrolls: An atomistic molecular dynamics study", *Chem. Phys. Lett.* **441** 78 (2007).

- [37] V. R. Coluci, S. F. Braga, R. H. Baughman, and D. S. Galvão, "Prediction of the hydrogen storage capacity of carbon nanoscrolls", *Phys. Rev. B* **75** 125404 (2007).
- [38] D. Mantzalis and N. Asproulis, D. Drikakis, "Enhanced carbon dioxide adsorption through carbon nanoscrolls", *Phys. Rev. E* **84** 066304 (2011).
- [39] X. Peng, J. Zhou, W. Wang, D. Cao, "Computer simulation for storage of methane and capture of carbon dioxide in carbon nanoscrolls by expansion of interlayer spacing", *Carbon* **48** 3760 (2010).
- [40] X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, H. Gao, "A translational nanoactuator based on carbon nanoscrolls on substrates", *Appl. Phys. Lett.* **96** 053115 (2010).
- [41] Y. Cheng, X. Shi, N. M. Pugno, H. Gao, "Substrate-supported carbon nanoscroll oscillator", *Phys. E* **44** 955 (2012).
- [42] R. Rurali, V. R. Coluci, and D. S. Galvão, "Prediction of giant electroactuation for papyruslike carbon nanoscroll structures: First-principles calculations", *Phys. Rev. B* **74** 085414 (2006).
- [43] X. Shi, N. M. Pugno, H. Gao, "Mechanics of Carbon Nanoscrolls: A Review", *Acta. Mech. Sol. Sin.* **23** 484 (2010).
- [44] S.F. Braga, V.R. Coluci, S.B. Legoas, R. Giro, D.S. Galvao, R. H. Baughman, "Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls", *Nano Lett.* **4** 881 (2004).
- [45] T.S Li, M. F. Lyn, J.Y. Wu, "The effect of transverse electric field on the electronic properties of an armchair carbon nanoscroll", *Philos. Mag.* **91** 1557 (2011).
- [46] Z. Zhang and T. Li, "Carbon nanotube initiated formation of carbon nanoscrolls", *Appl. Phys. Lett.* **97** 081909 (2010).
- [47] J. G. Lavin, S. Subramoney, R. S. Ruoff, S. Berber, and D. Tomanek, "Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes.", *Carbon* **40** 1123 (2002).
- [48] W. Ruland, A. K. Schaper, H. Hou, and A. Greiner, "Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structures", *Carbon* **41** 423 (2003).
- [49] Z. Zhang and T. Li, "Ultrafast nano-oscillators based on interlayer-bridged carbon nanoscrolls", *Nanosc. Res. Lett.* **6** 470 (2011).