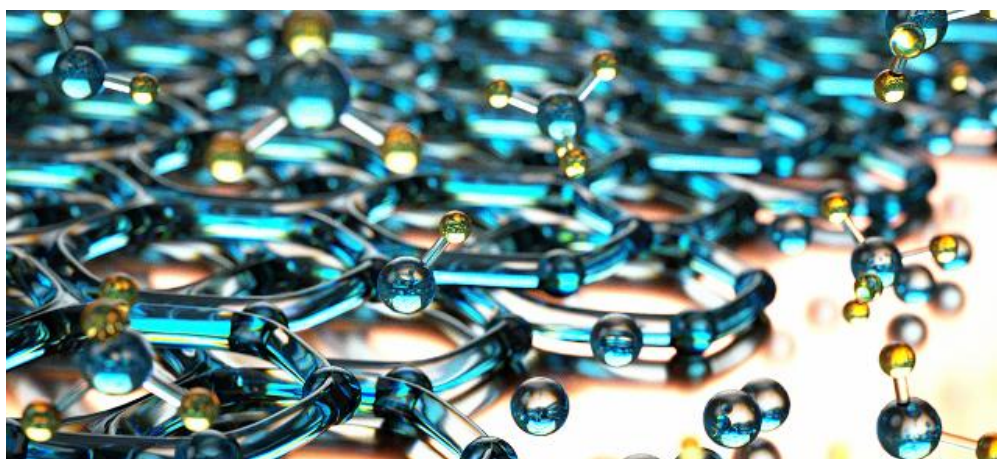




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

«Μελέτη των δομικών ιδιοτήτων και της διάχυσης νιφάδων γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110) με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής»



Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (M.Sc.)

ΜΠΑΛΕΡΜΠΑ ΑΘΑΝΑΣΙΑ – ΚΥΡΙΑΚΗ

Επιβλέπουσα: Επίκουρος Καθηγήτρια Λέκκα Ε. Χριστίνα

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, το χρονικό διάστημα 2012-2013, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου σε όσους συνετέλεσαν στην υλοποίησή της:

Στην Επίκουρο Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κα. **Χριστίνα Ε. Λέκκα**, που μου έδωσε το έναυσμα για να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και τη σημαντική βοήθειά της. Η συμβολή της στην πραγματοποίηση της διατριβής αυτής ήταν πραγματικά καταλυτική και οφείλω να την ευχαριστήσω ιδιαίτερα για τον ενθουσιασμό που μου μετέδωσε, το χρόνο που δαπάνησε και τις πολύτιμες συμβουλές της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω επίσης και στον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. **Δημήτριο Γ. Παπαγεωργίου** για την πολύτιμη καθοδήγησή του σε καίρια ζητήματα της παρούσας εργασίας.

Σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών για την πολύτιμη βοήθειά τους και για το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν κατά την πορεία της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Κλείνοντας τον κύκλο των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες στην οικογένεια μου.

Περιεχόμενα	3
--------------------	----------

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1	6
1. Εισαγωγή	6
1.1 Νανοτεχνολογία	7
1.2 Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του	8
1.3 Γραφένιο	10
1.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του γραφενίου	10
1.3.2 Ιστορική αναδρομή	12
1.3.3 Πειραματική ανακάλυψη	12
1.3.4 Ιδιότητες γραφενίου	13
1.3.5 Εφαρμογές γραφενίου	14
1.3.6 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου	15
Κεφάλαιο 2 Υπολογιστικές προσομοιώσεις & προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής	20
2.1 Υπολογιστικές προσομοιώσεις (computer simulations)	20
2.2 Μοριακή δυναμική	22
2.2.1 Εισαγωγή	22
2.2.2 Ιστορική αναδρομή	24
2.2.3 Εφαρμογές της μοριακής δυναμικής	25
2.2.4 Νευτώνια δυναμική	27
2.2.5 Χαμιλτόνια δυναμική	27
2.2.6 Περιοδικές Συνθήκες (ΠΣ)	28
2.2.7 Δυναμικά αλληλεπίδρασης	30
2.2.7.1 Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις	30
Δυναμικό Lennard-Jones (LJ)	30
Δυναμικό Ενσωμάτωσης Ατόμου-Embedded Atom Method (EAM)	32
2.2.8 Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης	33
2.2.9 Αρχικές θέσεις και ταχύτητες	37
Κεφάλαιο 3 Παράλληλοι αλγόριθμοι MD και κώδικας LAMMPS	39
3.1 Παράλληλοι αλγόριθμοι MD	39
3.2 Ο παράλληλος κώδικας LAMMPS	41
3.3 VMD (Visual Molecular Dynamics)	43

Υπολογιστικό Μέρος

Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα	45
4.1 Επιλογή και έλεγχος δυναμικών αλληλεπίδρασης	45
4.2 Δημιουργία της επιφάνειας Cu (110)	48
4.3 Περιπτώσεις που μελετήθηκαν	52
4.3.1 Τετράγωνες νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)	53
4.3.2 Ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)	58
4.3.3 Κάθετες ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)	61
4.3.4 Ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου με την πλευρά armchair παράλληλη στο κανάλι στην επιφάνεια Cu (110)	63
4.3.5 Εξαγωνικές νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)	65

4.3.6	Νιφάδες γραφενίου C ₂₈ στην επιφάνεια Cu (110)	66
4.3.7	Διάχυση νιφάδων γραφενίου πάνω στην Cu (110)	69
4.3.7.1	Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig5-arm3 και zig17-arm15 πάνω στην Cu (110) στους 700K	69
4.3.7.2	Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig5-arm3, arm3-zig5 και arm5-zig3 πάνω στην Cu (110) στους 900K	71
4.3.7.3	Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig7-arm5, arm5-zig7 και arm7-zig5 πάνω στην Cu (110) στους 900K	73
4.3.7.4	Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig9-arm7 και arm7-zig9 πάνω στην Cu (110) στους 900K	75
4.3.7.5	Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig11-arm9 και arm9-zig11 πάνω στην Cu (110) στους 900K	76
4.3.7.6	Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig13-arm11 και arm11-zig13 πάνω στην Cu (110) στους 900K	78
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα - Περίληψη		80
Βιβλιογραφία		82

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1^ο

1. Εισαγωγή

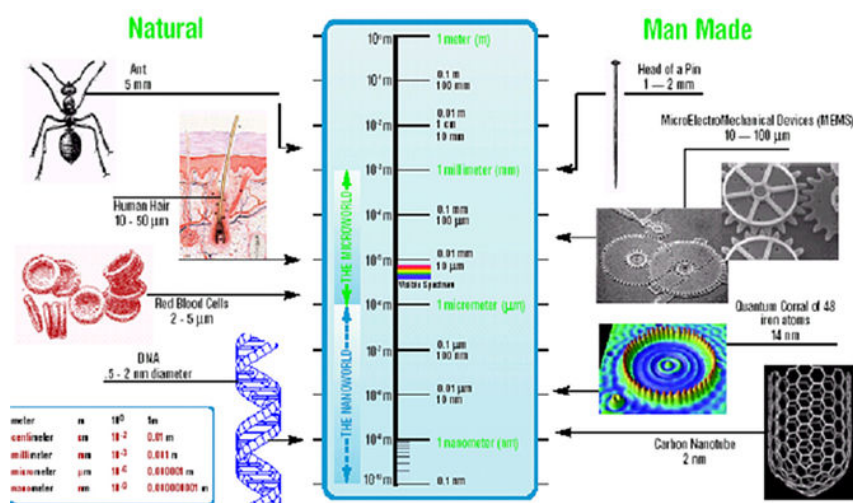
Από την αρχή του 21^{ου} αιώνα ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει παρατηρηθεί για τα υλικά με δομικές μονάδες νανοκλίμακας. Οι δομικές αυτές μονάδες είναι σε μέγεθος μικρότερες από 100nm (τουλάχιστον η μια από τις διαστάσεις τους είναι από 1 έως 100nm) [1]. Παρόλο που τα νανοϋλικά θεωρούνται συχνά ως νέα υλικά, κάτι τέτοιο δεν ισχύει, αφού ολόκληρα επιστημονικά πεδία όπως η χημεία και η βιολογία ανέκαθεν δούλευαν σε τέτοιες διαστάσεις παρόλο που ο όρος νανοεπιστήμη εισήχθη μόλις πρόσφατα. Η έρευνα υλικών σε διαστάσεις νανοκλίμακας επέδρασε καταλυτικά στην ανάπτυξη των νανοτεχνολογιών, που περιλαμβάνουν στοχευμένο χειρισμό της ύλης σε ατομικό επίπεδο και συγκρότηση δομών για την επίτευξη προκαθορισμένων ιδιοτήτων, λειτουργιών, υλικών και προϊόντων [2]. Ο λόγος που τα υλικά και οι δομές παρουσιάζουν τόσο μεγάλο ενδιαφέρον σε διαστάσεις νανοκλίμακας, είναι γιατί η μείωση του μεγέθους σε αυτό το επίπεδο οδηγεί συχνά σε νέα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υλικού. Σε αυτή την κλίμακα, τα υλικά μπορεί να παρουσιάσουν διαφορετικές χημικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες [3].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο πλαίσιο της νανοτεχνολογίας αποτελούν οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, πιο συγκεκριμένα τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Ο άνθρακας σχηματίζει τις περισσότερες ενώσεις από κάθε άλλο στοιχείο, περίπου δέκα εκατομμύρια καθαρές ενώσεις έχουν αναφερθεί έως τώρα, οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούν ελάχιστο μέρος των ενώσεων που θεωρητικά είναι πιθανές να παρατηρηθούν υπό κανονικές συνθήκες [4]. Ανάμεσα στα υλικά του άνθρακα, το γραφένιο έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών του χαρακτηριστικών και εξαιρετικών του ιδιοτήτων και αποτελεί τη βάση για την κατανόηση των χαρακτηριστικών όλων των αλλοτροπικών δομών του άνθρακα.

1.1 Νανοτεχνολογία

Νανοτεχνολογία είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και τη χρήση λειτουργικών δομών, των οποίων τουλάχιστον η μία από τις δύο διαστάσεις είναι της τάξεως από 1 έως 100nm [5,6]. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μια εκτενής μελέτη και έρευνα για τις νανοδομές του άνθρακα. Οι ιδιαίτερες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητές του έχουν προκαλέσει ευρύ ενδιαφέρον σε διάφορα επιστημονικά πεδία, που με τη σειρά τους έχουν οδηγήσει σε καινούργιες ανακαλύψεις νανο-υλικών και σε αντίστοιχες πρότυπες εφαρμογές τους [7]. Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας κύριο ρόλο έπαιξε η σημαντική ανακάλυψη των μικροσκοπικών ατομικών δομών. Σταθμοί στη πορεία αυτή μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα με ιδιαίτερες ιδιότητες: α) σε μορφή σφαίρας, γνωστές ως φουλερένια, β) σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα και γ) προσφάτως του δυσδιάστατου γραφενίου [8,9].

Τα νανοϋλικά είναι ιδιαίτερα ελκυστικά διότι διαφοροποιούν τις φυσικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές τους ιδιοτήτων καθώς μειώνεται το μέγεθός τους. Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων τους από τα συμβατικά υλικά σχετίζεται τις περισσότερες φορές με επιφανειακά φαινόμενα ή αλλιώς με το υψηλό ποσοστό ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια [10,11]. Τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ήδη σε εκατοντάδες εφαρμογές και καταναλωτικά προϊόντα, για παράδειγμα από τις οδοντόπαστες έως τις μπαταρίες, τις βαφές και τα ενδύματα. Οι καινοτομικές αυτές ουσίες συνιστούν ένα σημαντικό παράγοντα ώθησης της ευρωπαϊκής ανταγωνιστικότητας, ενώ διαθέτουν επίσης σημαντικό δυναμικό προόδου σε πεδία όπως η ιατρική, η περιβαλλοντική προστασία και η ενεργειακή απόδοση.



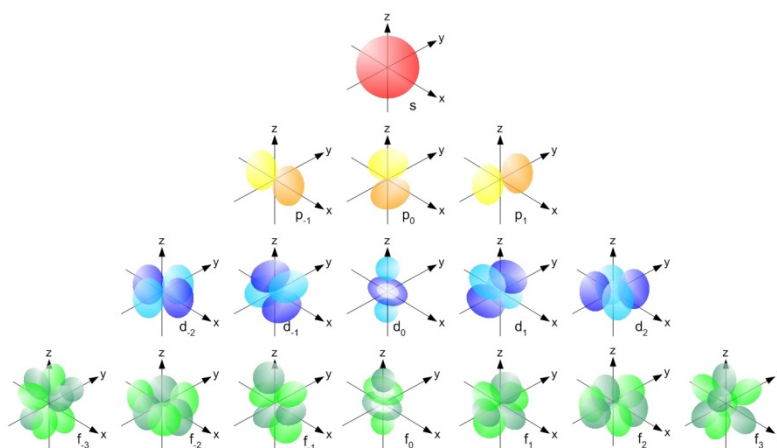
Σχήμα 1.1 : Χαρακτηριστικά παραδείγματα σε micro και nano διαστάσεις

1.2 Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του

Ο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο, συμβολίζεται με το σύμβολο C και έχει ατομικό αριθμό 6. Ανήκει στην 4^η περίοδο και στην 2^η κύρια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα (IV_A). Περιλαμβάνει δηλαδή 6 ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα του. Διαθέτει 4 μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και για το λόγο αυτό μπορεί να σχηματίζει αναρίθμητες ενώσεις, που οι περισσότερες ταξινομούνται στις οργανικές.

Ο τρόπος με τον οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια περιγράφεται μαθηματικά σύμφωνα με την εξίσωση του Schrödinger. Η λύση αυτής της εξίσωσης καλείται κυματική συνάρτηση ή τροχιακό, και δηλώνεται με το ελληνικό γράμμα ψ [12]. Για τη μορφή αυτών των τροχιακών υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά σχήματα που συμβολίζονται ως s, p, d και f [13,14] (Σχήμα 1.2.1). Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να θεωρηθούν ομαδοποιημένα σε διαφορετικές στιβάδες γύρω από τον πυρήνα. Η ηλεκτρονική διάταξη της βασικής κατάστασης του άνθρακα είναι η εξής: $1s^2, 2s^2, 2p^2$.

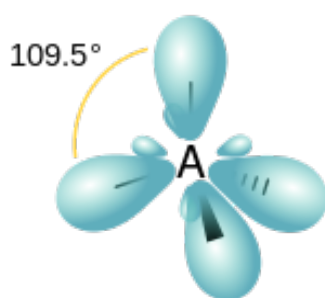
Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του ατόμου του άνθρακα είναι η ικανότητά του να συνδέεται με άλλα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας αλυσίδες και δακτύλιους μιας τεράστιας ποικιλίας. Φαίνεται λοιπόν, ότι ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει 2 ισοδύναμους δεσμούς αφού έχει δύο μόνο ελεύθερα ηλεκτρόνια στο τελευταίο τροχιακό του.



Σχήμα 1.2.1: Απεικόνιση των s, p, d και f τροχιακών

Αποδεικνύεται ότι στο πιο απλό μόριο, όπως σε αυτό του μεθανίου υπάρχουν 4 άτομα υδρογόνων γύρω από το κεντρικό άτομο του άνθρακα και μάλιστα οι δεσμοί που προκύπτουν είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους. Η παρουσία των 4 υδρογόνων

υποδηλώνει ότι το άτομο του άνθρακα έχει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία δεσμού σθένους, τα τέσσερα τροχιακά σθένους που υπάρχουν, συνδυάζονται κατά τη δημιουργία του δεσμού και σχηματίζουν τέσσερα νέα, αλλά ισοδύναμα, υβριδικά τροχιακά. Ο συνδυασμός ενός s και τριών p τροχιακών δίνει 4 ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά sp^3 . Τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά αποτελούνται από ένα s και 2 p τροχιακά, ενώ τα δυο sp υβριδικά τροχιακά από ένα s και ένα p τροχιακό (Σχήμα 1.2.2) [15,16].

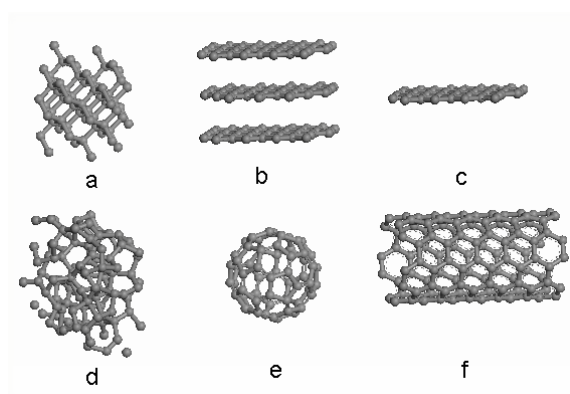


Σχήμα 1.2.2: Χαρακτηριστικά υβριδισμού sp^3

Αλλότροπα [17] ονομάζονται τα στοιχεία, τα οποία εμφανίζονται με περισσότερες της μιας φυσικές μορφές, διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική τους δομή, και τα άτομά τους συνδέονται με διαφορετικό τρόπο. Οι διαφορές που παρουσιάζουν οι υπάρχουσες αλλοτροπικές μορφές στις ιδιότητές τους, οφείλονται στο διαφορετικό ενεργειακό περιεχόμενο της μοριακής ή κρυσταλλικής τους κατασκευής.

Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές [18,19] μορφές του άνθρακα με πιο γνωστές το διαμάντι, το γραφίτη και τον άμορφο άνθρακα. Στα μέσα της δεκαετίας του '80 και της δεκαετίας του '90 ανακαλύφθηκαν ακόμα 3 αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, τα φουλερένια, το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Η ατομική δομή των νανοδομών του άνθρακα προσδιορίζει τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες όπως τη σκληρότητα ή την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, η οποία εξαρτάται από τον υβριδισμό και τη δομική διάταξη των ατόμων. Στο διαμάντι κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται τετραεδρικά (sp^3 υβριδισμός) [20] με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης έχει επίπεδη 2-διάστατη δομή. Κάθε στρώμα αποτελείται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με τρία άλλα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας μια εξαγωνική εικόνα ατόμων διευθετημένων σε ένα επίπεδο. Τα στρώματα μεταξύ τους συγκρατούνται μέσω δυνάμεων van den Waals [21]. Οι δεσμοί των ατόμων άνθρακα

έχουν sp^2 υβριδισμό με ταυτόχρονη παρουσία μη εντοπισμένων π υβριδισμένων ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.2.3: Σχηματική απεικόνιση αλλοτροπικών δομών Άνθρακα, α) διαμάντι, β) γραφίτης, γ) γραφένιο, δ) άμορφος, ε) φουλερένια C_{60} , ς) νανοσωλήνες μονού τοιχώματος.

1.3 Γραφένιο

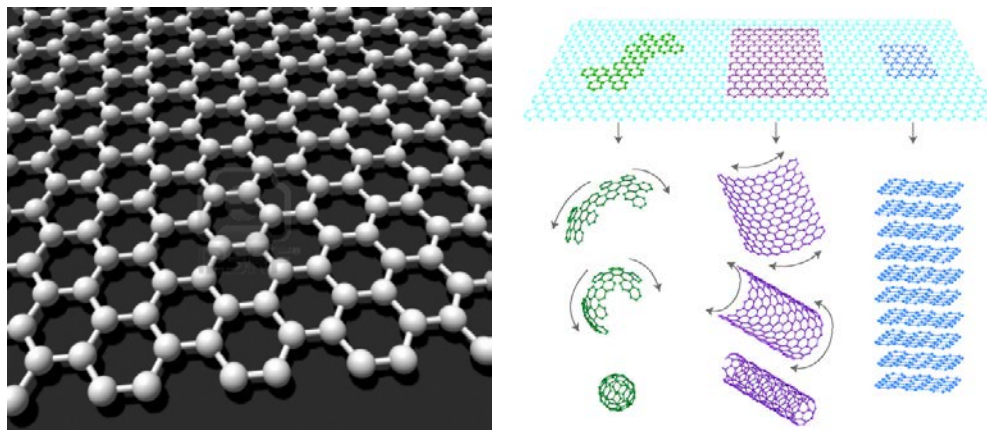
1.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του γραφενίου

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στραφεί στο καινοτόμο υλικό γραφένιο, γεγονός που υποδεικνύει έναν διαρκώς εντεινόμενο ανταγωνισμό για την ηγεσία μιας πιθανής τεχνολογικής επανάστασης. Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 και αποτελείται από ένα μοναδικό στρώμα από άτομα άνθρακα γεγονός που το καθιστά ως το λεπτότερο υλικό που κατασκευάστηκε ποτέ, με τεράστιες προοπτικές και εφαρμογές στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, τα φωτοβολταϊκά και την ιατρική.

Το γραφένιο αποτελεί μία δισδιάστατη δομή η οποία σύμφωνα με τους Landau και Peierls έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η επίτευξη όμως της θερμοδυναμικής ισορροπίας πραγματοποιείται στον τρισδιάστατο χώρο με το σχηματισμό αναδιπλώσεων ή «κυματισμών». Οι κυματισμοί αυτοί μπορούν να είναι εγγενείς λόγω της αστάθειας των δισδιάστατων κρυστάλλων ή μπορούν να είναι εξωγενείς, προερχόμενοι από τον πανταχού παρόντα ρύπο που εμφανίζεται σε όλες τις εικόνες TEM, του γραφενίου. Ο σχηματισμός λοιπόν αυτών των αναδιπλώσεων δίνει την απαραίτητη ισχύ ώστε το φύλλο γραφενίου να παραμένει ενωμένο.

Αναλυτικότερα, το γραφένιο αποτελεί μια επίπεδη αλλότροπη μορφή του άνθρακα, όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Επίσης, θεωρείται ως η βασική συστατική μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι άλλες αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Όπως φαίνεται στην

Εικόνα 1.3.1 τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνουμε έναν νανοσωλήνα άνθρακα, ενώ στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου σχηματίζεται η δομή του γραφίτη.



Εικόνα 1.3.1: Το επίπεδο φύλλο γραφενίου (αριστερά) και οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (δεξιά)

Οι αναδιπλώσεις οι οποίες παρατηρούνται στο γραφένιο προσδίδουν κέρδος όσον αφορά στην ελαστική ενέργεια αλλά καταστέλλουν τις θερμικές δονήσεις. Εκτός όμως από την θερμοδυναμική ισορροπία οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι αποδείχθηκαν πως αποτελούν και υλικά εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας. Η ποιότητα αυτή του εξαγωνικού πλέγματος μπορεί να παρατηρηθεί κατά την κίνηση των φορέων φορτίου, που στο γραφένιο δύναται να «ταξιδέψουν» για πολύ μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Η ισχυρή φύση του δεσμού μεταξύ των ανθρακικών ατόμων επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη εξαρθρώσεων και άλλων ατελειών, οι οποίες αδυνατούν να αναπτυχθούν ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στο γραφένιο, τα $2s$ ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, ενώ το «ηλεκτρονιακό νέφος» κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο μη εντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου.

1.3.2 Ιστορική αναδρομή

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά ενώσεων παρεμβολής του γραφίτη (GICs). Επίσης χρησιμοποιήθηκε στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και για την κρυσταλλική αύξηση του γραφενίου και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Μεγαλύτερα μόρια ή φύλλα γραφενίου (έτσι ώστε να μπορούν να θεωρηθούν ως πραγματικά απομονωμένοι 2D κρύσταλλοι) δεν μπορούσαν να δημιουργηθούν. Οι στρώσεις γραφίτη προηγουμένως (αρχής γενομένης από τη δεκαετία του 1970) προέρχονταν με τη βοήθεια κρυσταλλικής αύξησης από τα άλλα υλικά. Αυτό το «κρυσταλλικό αυξανόμενο γραφένιο» αποτελείται από ένα μονοατομικού πάχους εξαγωνικό πλέγμα των sp^2 δεσμών των ατόμων άνθρακα, όπως και στο αυτοτελές γραφένιο. Ωστόσο, υπάρχει σημαντική μεταφορά φορτίου από το υπόστρωμα στο κρυσταλλικά ανεπτυγμένο γραφένιο και σε ορισμένες περιπτώσεις υβριδοποίησης μεταξύ των τροχιακών d των ατόμων υποστρώματος και των τροχιακών p του γραφενίου, η οποία μεταβάλλει σημαντικά την ηλεκτρονιακή δομή του κρυσταλλικά αυξανόμενου γραφενίου.

1.3.3 Πειραματική ανακάλυψη

Στρώσεις γραφίτη παρατηρήθηκαν με μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) σε ακατέργαστα υλικά, ιδίως σε αιθάλη που λήφθηκε με χημική αποφλοίωση. Υπήρξαν επίσης πολλές προσπάθειες για να κατασκευαστούν πολύ λεπτές ταινίες από γραφίτη με μηχανική αποφλοίωση (από το 1990 και μέχρι μετά το 2004), αλλά κανένα από αυτά που παρήχθησαν δεν ήταν λεπτότερο των 50 με 100 στρωμάτων.

Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου έγινε όταν ο Andre Geim και ο Konstantin Novoselov, δύο ερευνητές ρωσικής καταγωγής του πανεπιστημίου του Manchester, κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη το 2004. Οι ερευνητές αυτοί απομάκρυναν στρώματα γραφενίου από γραφίτη και τα μετέφεραν σε λεπτό διοξείδιο του πυριτίου πάνω σε δίσκο πυριτίου με μια διαδικασία που αποκαλείται μικρομηχανική διάσπαση. Το διοξείδιο του πυριτίου απομονωμένο ηλεκτρικά από το

γραφένιο αλληλεπίδρασε ασθενώς με το γραφένιο, παρέχοντας ουδέτερα φορτισμένα στρώματα.

Η τεχνική της μικρομηχανικής διάσπασης οδήγησε άμεσα στην πρώτη παρατήρηση του ανώμαλου κβαντικού φαινομένου του Hall στο γραφένιο, το οποίο παρείχε άμεση απόδειξη της θεωρητικά προβλεπόμενης φάσης π του Berry των χωρίς μάζα φερμιονίων του Dirac στο γραφένιο. Το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall στο γραφένιο αναφέρθηκε μέσω προσομοίωσης από τους Geim και Novoselov καθώς και τους Philip Kim και Yuanbo Zhang από το πανεπιστήμιο Κολούμπια.

Έξι χρόνια μετά την απομόνωση ενός μονοατομικού πάχους φύλλου γραφενίου από τους Geim και Novoselov η Βασιλική Ακαδημία Επιστημών της Σουηδίας ανακοίνωσε στις 5 Οκτωβρίου, ότι απονέμει το Nobel Φυσικής για το 2010 από κοινού στους δύο προαναφερθέντες ερευνητές για τα «**ρηξικέλευθα**» πειράματα τους σχετικά με αυτό το σούπερ νέο υλικό, το γραφένιο.

1.3.4 Ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο διαφέρει εντελώς από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Παρουσιάζει ένα πλήθος από αξιοσημείωτες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στην χαρακτηριστική δομή του. Εικόνες διάθλασης ηλεκτρονίων παρουσίασαν το αναμενόμενο εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου. Επίσης, το απομονωμένο γραφένιο παρουσίασε «κυματισμό» του επίπεδου φύλλου, με εύρος περίπου ενός νανομέτρου. Έχει θεωρητική ειδική επιφάνεια ίση με $2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [22], ενώ η τιμή που έχει μετρηθεί με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) κυμαίνεται από 270 μέχρι $1550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [23]. Η πυκνότητά του είναι ίση με 0.77 mg/m^2 . Στον **πίνακα 1.3.4.1** παρουσιάζονται συνοπτικά και οι υπόλοιπες ιδιότητες του γραφενίου.

Ιδιότητες	Ανάλυση
Μηχανικές	Μέτρο Ελαστικότητας Young 1TPa Αντοχή σε εφελκυσμό 130 GPa Αντοχή σε θραύση 42 Nm^{-2}

Ηλεκτρικές	Ημιμέταλλο ή μηδενικού χάσματος ημιαγωγός [24,25]. Κινητικότητα φορέων αγωγιμότητας $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Θερμικές	Θερμική αγωγιμότητα [26] $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ έως $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Μαγνητικές	Συνύπαρξη σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων [27]
Οπτικές	Σχεδόν διαφανές, οπτική διαπερατότητα 97.7%[28]

Πίνακας 1.3.4.1: Ιδιότητες του γραφενίου

1.3.5 Εφαρμογές γραφενίου

Το γραφένιο εξαιτίας των ιδιοτήτων του βρίσκει πλήθος εφαρμογών:

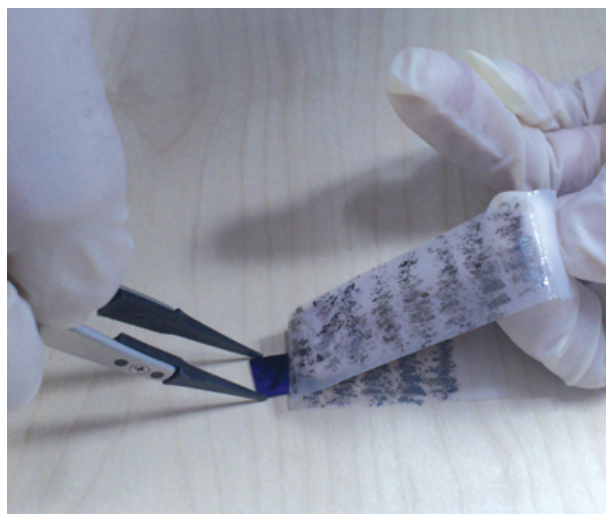
1. **Ενίσχυση Πολυμερών:** Κατά την έγχυση γραφενίου σε πολυμερή, αυξάνεται η αντοχή του υλικού, η αγωγιμότητα και η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες [29].
2. **Μικροτσίπ:**
 - **Transistor:** Λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος, οι πρώτες εφαρμογές αφορούν αναλογική ενίσχυση. Συγκριτικά [29] με τα αντίστοιχα transistor πυριτίου, τα ισοδύναμα από γραφένιο, έχουν τετραπλάσια ταχύτητα. Σύμφωνα με πρόσφατη ανακοίνωση (8/4/2011) η IBM κατασκεύασε transistor γραφενίου με συχνότητα 155GHz και μέγεθος 40nm, με το αντίστοιχο όριο του πυριτίου να είναι στα 40GHz και μέγεθος 240nm.
 - **Spintronics:** Αποτελεί νέο κλάδο ηλεκτρονικής, και βασίζεται όχι στο φορτίο των φορέων, αλλά στη διεύθυνση του spin τους.
3. **Heat pipes:** Η αυξημένη θερμική απαγωγή του γραφενίου είναι από τις βασικές του ιδιότητες. Με τη χρήση του, επιτυγχάνεται η απαγωγή θερμότητας από νανοκυκλώματα [30].
4. **Solar Panels από γραφένιο:** Στον τομέα απόδοσης υστερούν σε σχέση με τα παραδοσιακά φωτοβολταϊκά. Αποτελούνται όμως, από φθηνότερο υλικό σε σχέση με το ITO (Indium tin oxide) που χρησιμοποιείται. Είναι επίσης

εύκαμπτα, ελαφρύτερα και οπτικά διαπερατά. Απορροφούν το $\approx 2.3\%$ του λευκού φωτός [30].

5. **Χημικοί αισθητήρες** για την ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων ή ατόμων [31].
6. **P-doped Graphane** [31]: Είναι ουσιαστικά γραφένιο το οποίο φέρει άτομα υδρογόνου με δεσμούς sp^3 . Πρώιμες μελέτες, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η έγχυση p-φορέων σε γραφένιο μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία υπεραγώγιμου υλικού με θερμοκρασία λειτουργίας στους 90K.

1.3.6 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Μετά την πειραματική ανακάλυψη του γραφενίου αναπτύχθηκε μια πληθώρα τεχνικών και μεθόδων σύνθεσής του. Το γραφένιο αποφυλλοποιήθηκε μηχανικά (HOPG) για πρώτη φορά όπως προαναφέρθηκε το 2004. Στη μέθοδο της μικρομηχανικής αποφυλλοποίησης το αρχικό υλικό είναι υψηλού βαθμού διάταξης **πυρολυτικός** γραφίτης, από τον οποίο αποκολλείται με χρήση κολλητικής ταινίας ένα φύλλο γραφίτη και στη συνέχεια μεταφέρεται σε ένα υπόστρωμα πυριτίου (**Σχήμα 1.3.6.1**). Δυστυχώς, το γραφένιο που παράγεται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης των μm , με περίεργο σχήμα νιφάδων και με ακαθόριστο αζιμουθιακό προσανατολισμό. Με τη μέθοδο αυτή δε μπορεί να παραχθεί μεγάλη ποσότητα γραφενίου. Για αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα και έχουν ανακαλυφθεί διάφορες μέθοδοι παραγωγής γραφενίου.



Σχήμα 1.3.6.1: Μηχανική αποφυλλοποίηση γραφενίου χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία

Η κυριότερη μέθοδος παραγωγής γραφενίου είναι αυτή της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη με ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Είναι δηλαδή ένα φύλλο γραφενίου που στην επιφάνεια του είναι ενωμένο με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (υδροξυ-, εποξυ-, καρβοξυλ- ομάδες). Στην συνέχεια, ανάγεται ώστε να απομακρυνθούν οι παραπάνω λειτουργικές ομάδες, λαμβάνοντας έτσι φύλλα γραφενίου. Λόγω των πολλαπλών κατεργασιών, το τελικό γραφιτικό πλέγμα πολλές φορές περιέχει ατέλειες και sp^3 υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Για την αποκατάσταση του πλέγματος πραγματοποιείται ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία υπό κενό ή υπό ροή αερίων υδρογονανθράκων. Άλλες τεχνικές παραγωγής γραφενίου είναι με κρυσταλλική ανάπτυξη σε καρβίδιο πυριτίου (SiC) ή σε μεταλλικά υποστρώματα, [32,33] με κατά μήκος τομή νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, [34,35] με εκκένωση τόξου, [36,37] με υδροθερμική μέθοδο [38] καθώς και με μετατροπή σκόνης νανοδιαμαντιού με θερμική κατεργασία [39]. Επιπλέον, γραφένιο έχει παραχθεί με χημική σύνθεση υπό μορφή «κορδέλας-ταινίας» αλλά και με διασπορά γραφίτη σε διάφορους διαλύτες [40,41]. Τέλος, μονοατομικά υμένια γραφενίου έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας την τεχνική Langmuir-Blodgett [42,43].

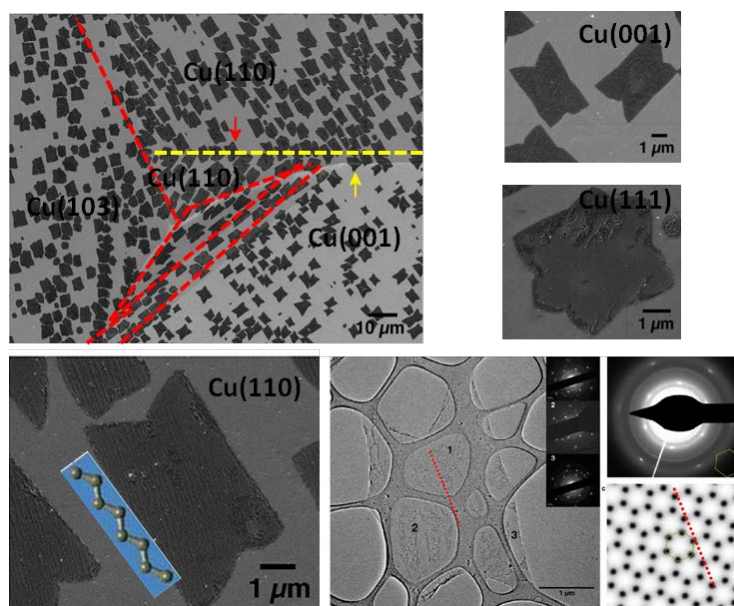
Στο σημείο αυτό, θα ακολουθήσει μία εκτενέστερη αναφορά στη μέθοδο της κρυσταλλικής ανάπτυξης γραφενίου πάνω σε υποστρώματα μετάλλων. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί την ατομική δομή ενός υποστρώματος μετάλλου για την έναρξη της ανάπτυξης του γραφενίου. Συγκεκριμένα, η παραγωγή γραφενίου γίνεται με χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), με διαφορετικά υποστρώματα μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Ru, Pt, Ir, Fe) καθώς επίσης και με διαφορετικούς υδρογονάνθρακες. Το γραφένιο που καλλιεργείται πάνω σε ρουθίνιο δεν αποφέρει συνήθως δείγμα γραφενίου με ομοιόμορφο πάχος στρωμάτων καθώς και η σύνδεση μεταξύ του κατώτερου στρώματος γραφενίου και του υποστρώματος μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες των στρωμάτων άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, το γραφένιο που καλλιεργείται πάνω σε ιρίδιο είναι πολύ αδύναμα συνδεδεμένο, με ομοιόμορφο πάχος και μπορεί να έχει πολύ καλή διάταξη. Όπως και σε πολλά άλλα υποστρώματα, το γραφένιο πάνω σε ιρίδιο είναι ελαφρά κυματιστό. Λόγω της διάταξης του μεγάλου άξονα αυτών των κυματισμών, γίνεται ορατή η δημιουργία μικροκενών στους ηλεκτρονιακούς δεσμούς της δομής (κώνου Dirac). Υψηλής ποιότητας φύλλα ολιγοστρωματικού γραφενίου που υπερβαίνει το 1 cm^2 ($0,2$ τετραγωνικές ίντσες) έχουν συντεθεί μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών πάνω σε

λεπτές ταινίες νικελίου. Τα φύλλα αυτά έχουν μεταφερθεί με επιτυχία σε διάφορα υποστρώματα διασφαλίζοντας την απόδειξη της βιωσιμότητας για πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Ένα μεγάλο βήμα βελτίωσης της τεχνικής αυτής έχει επιτευχθεί με τη βοήθεια της χρήσης υποστρώματος φύλλων χαλκού. Πειραματικά η σύνθεση γραφενίου με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα διαφορετικές επιφάνειες χαλκού έχει προσελκύσει πρόσφατα το ενδιαφέρον μεγάλου μέρους της επιστημονικής κοινότητας και ταυτόχρονα αποτέλεσε το μεγάλο έναυσμα για την ενασχόληση μας με το συγκεκριμένο θέμα.

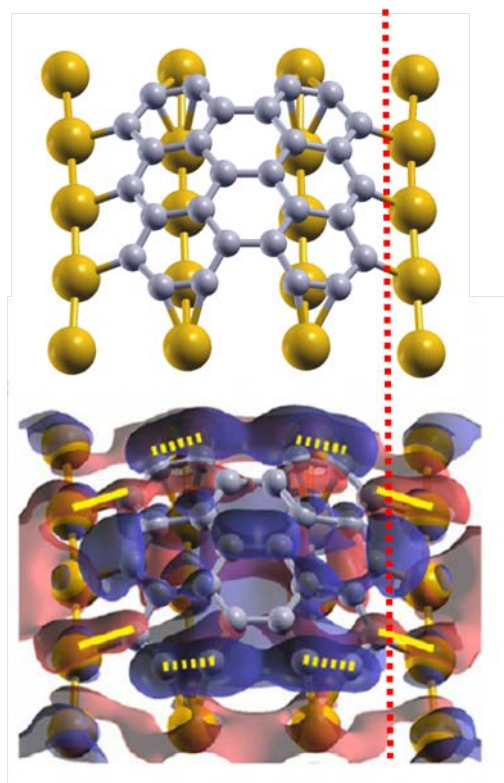
Συγκεκριμένα, αυτός ο νέος τρόπος ανάπτυξης γραφενίου απουσία ατελειών οι οποίες μειώνουν την σταθερότητα του και εμποδίζοντας την ελεύθερη ροή των ηλεκτρονίων θα μπορούσε να ανοίξει μια νέα οδό στην παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα συσκευών βασισμένες στο γραφένιο με εφαρμογές στην ηλεκτρονική, την ενέργεια και την υγεία.

Πράγματι, μια επιστημονική ομάδα με επικεφαλή την καθ. Nicole Grobert κατάφερε να υπερνικήσει το πρόβλημα κλειδί στην ανάπτυξη γραφενίου με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας υπόστρωμα χαλκού καταφέροντας να ελέγξει τον προσανατολισμό των αναπτυσσόμενων νιφάδων γραφενίου [44]. Οι νιφάδες αυτές είναι καλά ευθυγραμμισμένες και θα μπορούσαν να δημιουργήσουν ένα υλικό καλής ποιότητας, ανθεκτικό και ιδιαίτερα «ηλεκτρονικά φιλικό». Επίσης είναι πιθανό με την βοήθεια της τεχνικής αυτής να αναπτυχθεί διστρωματικό γραφένιο, το οποίο θα προσελκύσει ξεχωριστό ενδιαφέρον για τις ασυνήθιστες ηλεκτρονικές ιδιότητές του.



Σχήμα 1.3.6.2: Ανάπτυξη νιφάδων γραφενίου με επιλεγμένο σχήμα και προσανατολισμό σε πολυκρυσταλλική επιφάνεια Cu.

Στο **σχήμα 1.3.6.2** φαίνεται η ανάπτυξη νιφάδων γραφενίου διαφορετικού σχήματος ανάλογα με την επιφάνεια χαλκού που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα. Συγκεκριμένα στην επιφάνεια Cu(001) παρατηρήθηκαν ορθογώνιες νιφάδες, ενώ στην επιφάνεια Cu(111) αναπτύχθηκαν εξαγωνικές νιφάδες γραφενίου. Όσον αφορά την επιφάνεια Cu(110) η οποία αποτελεί το αντικείμενο μελέτης μας παρατηρήθηκε ανάπτυξη ορθογώνιων νιφάδων γραφενίου προσανατολισμένες κατά μήκος του καναλιού που σχηματίζει η συγκεκριμένη επιφάνεια. Μάλιστα λεπτομερέστερη παρατήρηση έδειξε ότι η μεγαλύτερη πλευρά των παραπάνω νιφάδων γραφενίου, η οποία είναι προσανατολισμένη κατά μήκος του καναλιού της επιφάνειας αντιστοιχεί στην zigzag ακμή.



Σχήμα 1.3.6.3: Κυματοσυνάρτηση του υβριδικού συστήματος, νιφάδα γραφενίου με 28 άτομα άνθρακα στην επιφάνεια Cu(101), στην ενέργεια Fermi.

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα εξηγήθηκαν όπως φαίνεται και στο **σχήμα 1.3.6.3** και με θεωρητικούς υπολογισμούς με την βοήθεια της θεωρίας του συναρτησιακού πυκνότητας [44]. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε υβριδισμός μεταξύ των 3d τροχιακών του Cu και των 2p τροχιακών του C καταδεικνύοντας έναν δυνατό κατευθυντικό δεσμό μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την αναντιστοιχία πλέγματος. Παρόλα αυτά οι υπολογισμοί αυτοί περιορίστηκαν σε μικρού μεγέθους συστήματα.

Ο περιορισμός στο μέγεθος των υπό μελέτη συστημάτων της παραπάνω μεθόδου υπήρξε το εφιαλτήριο για την χρήση μιας άλλης μεθόδου που θα επέτρεπε την μελέτη συστημάτων με χιλιάδες άτομα. Έτσι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η μέθοδος της μοριακής δυναμικής με την οποία έχουμε την δυνατότητα να μελετήσουμε συστήματα χιλιάδων ατόμων. Βάσει της συγκεκριμένης μεθόδου στόχος μας είναι να διερευνήσουμε και εξηγήσουμε με σαφήνεια τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα όσο και τους θεωρητικούς υπολογισμούς με την θεωρία του συναρτησιακού πυκνότητας.

Κεφάλαιο 2^ο

Υπολογιστικές προσομοιώσεις & προσομοιώσεις μοριακής Δυναμικής

2.1 Υπολογιστικές προσομοιώσεις (computer simulations)

Σύμφωνα με τα ιστορικά δεδομένα, κατά την διάρκεια του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου και αμέσως μετά, είχε αναπτυχθεί η κατάλληλη τεχνολογία για τη δημιουργία και εκμετάλλευση υπολογιστικών μηχανών. Οι υπολογιστικές αυτές μηχανές ήταν ικανές να εκτελούν πολύπλοκους υπολογισμούς με τελικό στόχο την ανάπτυξη πυρηνικών όπλων ενώ χρησίμευαν και για λόγους αποκρυπτογράφησης (code breaking). Ωστόσο, στις αρχές της δεκαετίας του '50 οι συγκεκριμένοι υπολογιστές χρησιμοποιήθηκαν και για μη στρατιωτικούς σκοπούς. Τότε λοιπόν ξεκίνησε η ευρεία χρήση τους για την πραγματοποίηση προσομοιώσεων λιγότερο ή περισσότερο πολύπλοκων συστημάτων [45].

Έτσι, με την έλευση αυτών των υπολογιστών υψηλής ταχύτητας, το τοπίο στο πεδίο των επιστημών μεταβλήθηκε καθώς εισήχθη ένα νέο στοιχείο για την διεξαγωγή έρευνας το οποίο εντάσσεται μεταξύ πειράματος και θεωρίας, το λεγόμενο «υπολογιστικό πείραμα». Σε ένα υπολογιστικό πείραμα το μοντέλο του υπό μελέτη συστήματος αν και παρέχεται από τους θεωρητικούς, οι υπολογισμοί διεξάγονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή ακολουθώντας μία συγκεκριμένη «συνταγή» στην ουσία δηλαδή έναν αλγόριθμο υλοποιημένο στην κατάλληλη γλώσσα προγραμματισμού. Κατ' αυτόν τον τρόπο δόθηκε η δυνατότητα για την διερεύνηση αρκετά πολύπλοκων και περισσότερο ρεαλιστικών συστημάτων, ανοίγοντας τον δρόμο για την καλύτερη κατανόηση του πραγματικού πειράματος. Περιττό είναι να πούμε, το γεγονός ότι, η ανάπτυξη των υπολογιστικών πειραμάτων μετέβαλλε ουσιαστικά την παραδοσιακή σχέση μεταξύ θεωρίας και πειράματος. Από την μία πλευρά, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις αύξησαν την απαίτηση για μεγαλύτερη ακρίβεια των μοντέλων. Για παράδειγμα, μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής επιτρέπει την εκτίμηση του σημείου τήξεως ενός υλικού, το οποίο έχει μοντελοποιηθεί σύμφωνα με έναν συγκεκριμένο νόμο αλληλεπίδρασης. Αυτό

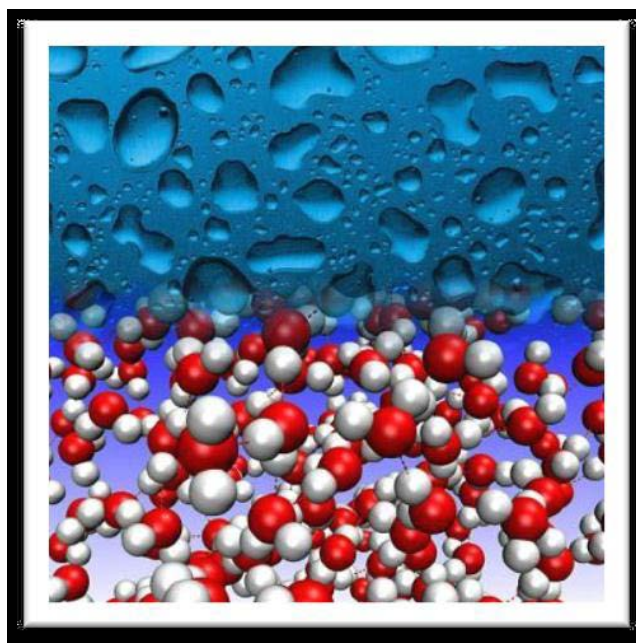
αποτελεί ένα δύσκολο τεστ για ένα θεωρητικό μοντέλο, ένα τεστ το οποίο δεν μπορούσε σαφώς να πραγματοποιηθεί στο παρελθόν. Επιπλέον μέσω της προσομοίωσης μιμούμαστε τα φυσικά συστήματα αποκαλύπτοντας κρίσιμα σημεία για την κατανόηση τους και παρέχοντας διάφορες προτάσεις για την βελτίωση αυτών.

Από την άλλη πλευρά, μία προσομοίωση μπορεί να προσεγγίσει εξίσου καλά τις πειραματικές συνθήκες ενώ τα αποτελέσματα αυτής έχουν την δυνατότητα άμεσης σύγκρισης με αυτά των πειραματικών. Όταν συμβαίνει αυτό, τότε η προσομοίωση γίνεται όχι μόνο ένα εξαιρετικά δυνατό εργαλείο για την κατανόηση και ερμηνεία των πειραμάτων σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά δίνεται και η δυνατότητα μελέτης πεδίων μη πειραματικά προσβάσιμων. Επίσης, με προσομοιώσεις καθίσταται δυνατή η διεξαγωγή πειραμάτων τα οποία είναι πολύ δαπανηρά και δύσκολα για να υλοποιηθούν σε ένα πραγματικό πείραμα. Με τους υπολογιστές μπορούμε να προσομοιώσουμε ένα σύστημα σε οποιαδήποτε (σχεδόν) θερμοκρασία και πίεση. Επιπλέον, με υπολογιστικές προσομοιώσεις μπορούμε να προβλέψουμε ακόμα και ιδιότητες υλικών που δεν έχουν ακόμα κατασκευαστεί. Τέλος, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν απλά και ως εξερευνητικό εργαλείο που μπορεί να προσφέρει αξιόλογη πληροφορία για την κατανόηση των βιολογικών διεργασιών [45].

2.2 Μοριακή δυναμική ^[46]

2.2.1 Εισαγωγή

Η μοριακή δυναμική είναι μια τεχνική προσομοίωσης με την οποία παρακολουθούμε τη χρονική εξέλιξη ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων επιλύοντας τις εξισώσεις κίνησης του συστήματος.



Σχήμα 2.2.2.1: Αναπαράσταση των μορίων του νερού σε μία μοριακή προσομοίωση

Στην κλασική μοριακή δυναμική εφαρμόζουμε τους νόμους της κλασικής μηχανικής και ειδικότερα τον δεύτερο νόμο κίνησης του Νεύτωνα:

$$\overline{F}_i = m_i \overline{a}_i$$

για κάθε σωματίδιο i ενός συστήματος που αποτελείται από N αριθμό σωματιδίων.

Στην παραπάνω εξίσωση m_i είναι η μάζα του σωματιδίου, $\overline{a}_i = \frac{d^2 \overline{r}_i}{dt^2}$ είναι η

επιτάχυνση και $\overline{F}_i$ η δύναμη που δρα στο σωματίδιο εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με τα άλλα σωματίδια. Συνεπώς, σε αντίθεση με τη μέθοδο Monte Carlo, η μοριακή δυναμική είναι μία ντετερμινιστική μέθοδος, με δοσμένες τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες των σωματιδίων η εξέλιξη του συστήματος είναι κατ' αρχήν εντελώς προσδιορισμένη.

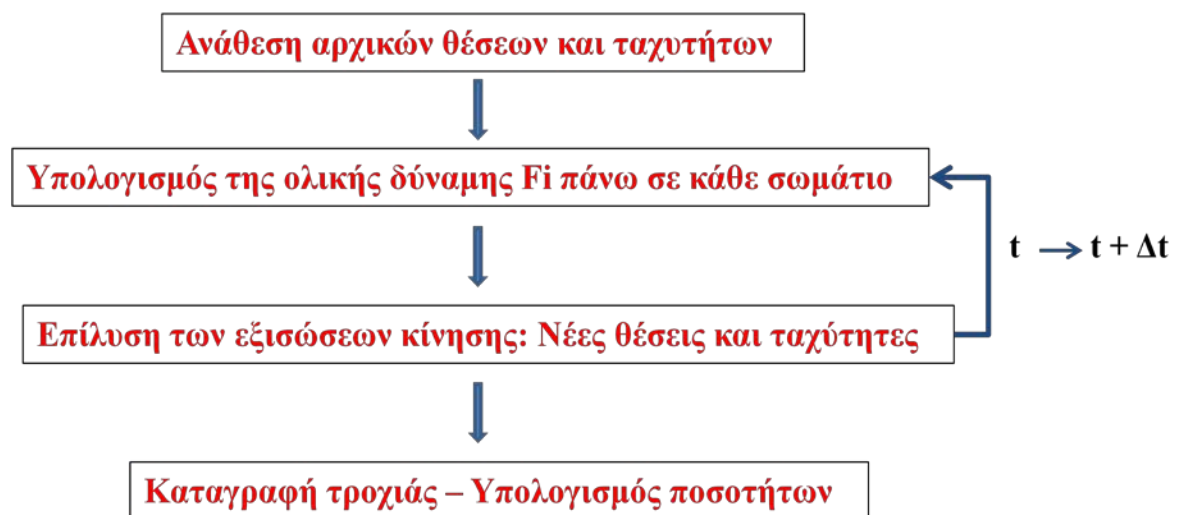
Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.1 η προσομοίωση με μοριακή δυναμική μοιάζει με ένα πραγματικό πείραμα. Σε ένα πραγματικό πείραμα η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: Αρχικά ετοιμάζουμε το δείγμα του υλικού που θέλουμε να μελετήσουμε. Έπειτα, ανάλογα με την ιδιότητα που θέλουμε να μετρήσουμε επιλέγουμε και την κατάλληλη συσκευή. Τέλος, ξεκινάμε την μέτρηση της ιδιότητας που μας ενδιαφέρει για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Αν οι μετρήσεις μας παρουσιάζουν στατιστικό θόρυβο (όπως συνήθως συμβαίνει) τότε όσο περισσότερες μετρήσεις πραγματοποιούμε, τόσο ακριβέστερο αποτέλεσμα παίρνουμε. Σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής ακολουθούμε ανάλογη διαδικασία. Επιλέγουμε ένα μοντέλο συστήματος που αποτελείται από N σωματίδια και κατόπιν επιλύουμε τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα μέχρις ότου οι ιδιότητες του συστήματος να μην αλλάζουν με το χρόνο (ισορροπία συστήματος). Μετά την ισορροπία του συστήματος πραγματοποιούμε τις μετρήσεις.

Με τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στοχεύουμε στην μελέτη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός συστήματος όπως ο υπολογισμός της θερμοκρασίας, της πίεσης, των σχετικών εφησυχασμένων θέσεων κα. Η σύνδεση μεταξύ της μικροσκοπικής συμπεριφοράς και της θερμοδυναμικής γίνεται μέσω της στατιστικής μηχανικής (Wilde and Singh,1998). Έτσι μια μικροσκοπική ιδιότητα μετατρέπεται σε μακροσκοπική όπως η πίεση, η ενέργεια και η θερμότητα. Σύμφωνα με το θεμελιώδες αξίωμα της στατιστικής μηχανικής ο συνολικός μέσος (ensemble average) είναι ίσος με το χρονικό μέσο (time average) που υπολογίζεται από τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Οι φυσικές λοιπόν ποσότητες αντιπροσωπεύονται από μέσες τιμές που λαμβάνονται από καταστάσεις του συστήματος που είναι κατανεμημένες σύμφωνα με κάποιο στατιστικό σύνολο.

Ορισμένα παραδείγματα στατιστικών συνόλων είναι: το μικροκανονικό σύνολο όπου η συνολική ενέργεια του συστήματος παραμένει σταθερή, το κανονικό ή ισόθερμο, όπου η θερμοκρασία είναι σταθερή, και το ισόθερμο-ισοβαρές όπου η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερές. Η τροχιά (οι θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων) που λαμβάνεται από μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής μας παρέχει ένα τέτοιο σύνολο καταστάσεων. Γι' αυτό η μέτρηση μιας φυσικής ποσότητας με προσομοίωση μοριακής δυναμικής λαμβάνεται απλώς ως μέση τιμή από τις στιγμιαίες τιμές που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής αποτελείται από τα παρακάτω βήματα:

1. Καθορίζουμε τις παραμέτρους που προσδιορίζουν τις συνθήκες της προσομοίωσης (πχ θερμοκρασία, αριθμό σωματιδίων, πυκνότητα, χρονικό βήμα).
2. Αναθέτουμε αρχικές θέσεις και ταχύτητες στα σωματίδια.
3. Υπολογίζουμε τις δυνάμεις που δρουν στα σωματίδια.
4. Ολοκληρώνουμε τις εξισώσεις κίνησης. Αυτό και το προηγούμενο βήμα αποτελούν τον πυρήνα της προσομοίωσης και επαναλαμβάνονται μέχρι να έχουμε την εξέλιξη του συστήματος για το επιθυμητό χρονικό διάστημα.
5. Μετά την ολοκλήρωση των επαναλήψεων στον ανώτερο βρόγχο υπολογίζουμε τις επιθυμητές ποσότητες.



Σχήμα 2.2.2.2: Αλγόριθμος μοριακής δυναμικής

2.2.2 Ιστορική αναδρομή

Το πρώτο άρθρο που ανέφερε τη χρήση προσομοίωσης μοριακής δυναμικής ήταν από τους Alder και Wainright [47] το 1957. Σκοπός του άρθρου ήταν να διερευνήσει το διάγραμμα φάσης ενός συστήματος από σκληρές σφαίρες. Σε ένα σύστημα με σκληρές σφαίρες, τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με στιγμιαίες συγκρούσεις και κινούνται ως ελεύθερα σωματίδια μεταξύ των συγκρούσεων. Οι υπολογισμοί έγιναν σε υπολογιστές UNIVAC και IBM 704.

Το άρθρο «Dynamics of radiation damage» των J.B Gibson, A.N Goland, M. Milgram και H. Vineyard [48] από το διεθνές εργαστήριο Brookhaven, το 1960 είναι

πιθανώς το πρώτο παράδειγμα προσομοίωσης μοριακής δυναμικής με συνεχές δυναμικό βασισμένη σε ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης με πεπερασμένες διαφορές. Ο υπολογισμός για ένα σύστημα 500 ατόμων χρειάστηκε περίπου 1 λεπτό ανά βήμα σε ένα IBM 704. Το άρθρο αυτό αποδεικνύει τη συγχρονία του σχετικά με την μελέτη των ατελειών που προκαλούνται από την καταστροφική ακτινοβολία, έστω και αν αποτελεί κτήμα της επιστημονικής κοινότητας εδώ και 40 χρόνια.

Ο Aneesur Rahman από το διεθνές εργαστήριο Argonne, υπήρξε γνωστός πρωτοπόρος στην μοριακή δυναμική. Το 1964 μελέτησε τις ιδιότητες του υγρού Ar χρησιμοποιώντας δυναμικό Lennard-Jones με ένα σύστημα 804 ατόμων σε υπολογιστή CDC 3600 [49].

Ο Verlet υπολόγισε το 1967 το διάγραμμα φάσης του Ar χρησιμοποιώντας δυναμικό Lennard-Jones. Επίσης υπολόγισε συναρτήσεις συσχετισμού για να ελέγξει τις θεωρίες για την υγρή φάση. Ο μηχανισμός που είναι γνωστός ως λίστα Verlet παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στα άρθρα αυτά. Επιπλέον χρησιμοποίησε το γνωστό πλέον αλγόριθμο ολοκλήρωσης του Verlet για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων κίνησης.

2.2.3 Εφαρμογές της μοριακής δυναμικής

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε στους κύριους τομείς όπου οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής βρίσκουν εφαρμογή, καθώς και σε εκείνους όπου η συνεισφορά τους στο μέλλον ενδέχεται να είναι πολύ σημαντική.

Ρευστά (Fluids)

Όπως αναφέρθηκε και στη προηγούμενη ενότητα οι πρώτες εφαρμογές μοριακής δυναμικής ήταν σε ρευστά. Παρ' όλα αυτά αποτελούν ακόμα σημαντικό πεδίο έρευνας. Η διαθεσιμότητα νέων ρεαλιστικών μοντέλων αλληλεπίδρασης επιτρέπει τη μελέτη νέων, στοιχειωδών και πολυσύνθετων συστημάτων. Τέλος μέσω τεχνικών μη ισορροπίας, έχει καταστεί δυνατή η μελέτη φαινομένων μεταφοράς όπως είναι το ιξώδες και η ροή θερμότητας [50].

Ατέλειες (Defects)

Ένα άλλο πεδίο του οποίου η μελέτη με μοριακή δυναμική έχει αρχίσει εδώ και καιρό [51] είναι οι ατέλειες σε κρυστάλλους. Οι ατέλειες σε έναν κρύσταλλο παίζουν καθοριστικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες του ενώ επιπλέον αποτελούν ένα

τεχνολογικά ελκυστικό πεδίο. Το ενδιαφέρον τώρα μετατοπίζεται από τις σημειακές ατέλειες (κενά, παρεμβολές) στις γραμμικές (διαταραχές) και επίπεδες (όρια κόκκων, σφάλματα επιστοίβασης) ατέλειες. Έτσι βελτιώνοντας τα δυναμικά πετυχαίνουμε καλύτερη προσέγγιση των πραγματικών συστημάτων.

Επιφάνειες (Surfaces)

Η φυσική των επιφανειών γνώρισε μεγάλη έξαρση στη δεκαετία του 1980 χάρη στη διαθεσιμότητα πειραματικών συσκευών με μικροσκοπική ανάλυση. Η προσομοίωση παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση επιφανειακών φαινομένων όπως επιφανειακή αναδόμηση, πρόωρη τήξη, επιφανειακή διάχυση, επιφανειακή τραχύτητα κλπ, συχνά απαιτώντας μεγάλους χρόνους προσομοίωσης.

Θραύση (Fracture)

Υπό μηχανική καταπόνηση, τα στερεά υλικά είναι δυνατόν να υποστούν θραύση σε δύο ή και περισσότερα μέρη. Η διαδικασία της θραύσης μπορεί να συμβεί κάθε φορά με διαφορετικούς τρόπους και με διαφορετικές ταχύτητες ανάλογα με διάφορες παραμέτρους. Η τεχνολογική σπουδαιότητα είναι φανερή και η προσομοίωση συμβάλλει με τη βοήθειά της στην πρόληψη των παραπάνω φαινομένων.

Συστοιχίες (Clusters)

Συστοιχίες που περιέχουν από μερικά άτομα, μέχρι μερικές χιλιάδες άτομα αποτελούν τη γέφυρα μεταξύ μοριακών συστημάτων και στερεών και παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Συχνά, ένας εντυπωσιακά μεγάλος αριθμός διαφορετικών καταστάσεων έχει πολύ κοντινές ενέργειες, καθιστώντας ιδιαίτερα δύσκολο τον εντοπισμό σταθερών καταστάσεων. Οι ιδιότητες τήξης τους είναι πολύ διαφορετικές από αυτές των στερεών εξαιτίας του πεπερασμένου μεγέθους, την παρουσία επιφανειών και την ανισοτροπία. Οι μεταλλικές συστοιχίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές εξαιτίας των τεχνολογικών τους εφαρμογών, πχ ως καταλύτες σε σημαντικές χημικές διεργασίες.

Βιομόρια (Biomolecules)

Με προσομοίωση μοριακής δυναμικής μπορεί κάποιος να μελετήσει μεγάλα μακρομόρια, συμπεριλαμβανομένων βιολογικών συστημάτων, όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα (DNA, RNA), μεμβράνες κα [52]. Ο σχεδιασμός φαρμάκων χρησιμοποιείται συχνά στη φαρμακευτική βιομηχανία για να ελεγχθούν οι ιδιότητες ενός μορίου χωρίς να χρειάζεται να συντεθεί πράγμα το οποίο είναι πολύ δαπανηρό.

2.2.4 Νευτώνια δυναμική

Στη Νευτώνια θεώρηση η μεταφορική κίνηση ενός σωματιδίου είναι αποτέλεσμα μιας δύναμης που ασκείται πάνω στο σωματίδιο από κάποιο εξωτερικό παράγοντα. Πιο αναλυτικά, αν $\vec{f}_i$ είναι η ολική δύναμη η οποία εφαρμόζεται πάνω στο i-οστό σωματίδιο, $\vec{r}_i$ το διάνυσμα θέσης του και m_i η μάζα του, τότε είναι γνωστό πως:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i, \quad i=1 \dots N \quad (2.2.4.1)$$

Οι δυνάμεις ορίζονται ως οι αρνητικές παράγωγοι του δυναμικού $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ ως προς τα διανύσματα θέσης:

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.2.4.2)$$

Η κίνηση λοιπόν κάθε σωματιδίου στο σύστημα περιγράφεται από ένα σύστημα δύο εξισώσεων.

$$m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{p}_i \text{ και } \frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\nabla V = \vec{f}_i \quad (2.2.4.3)$$

όπου $\vec{p}_i$ η ορμή του σωματιδίου.

2.2.5 Χαμιλτόνια δυναμική

Η Μοριακή Δυναμική απαιτεί μια τεχνική για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης των ατομικών συστημάτων. Έχοντας κάνει την προσέγγιση ότι η κίνηση των σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί με Νευτώνια μηχανική η επίλυση των εξισώσεων κίνησης μπορεί να γίνει με διάφορους φορμαλισμούς. Για ένα σύστημα N αλληλεπιδρώντων σωματιδίων ο φορμαλισμός του Hamilton H ισούται με το άθροισμα κινητικής K και δυναμικής ενέργειας V . Χρησιμοποιώντας έναν απλό συμβολισμό:

$$\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (2.2.5.1)$$

$$\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (2.2.5.2)$$

η χαμιλτονιανή γράφεται ως εξής:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (2.2.5.3)$$

Οι γενικευμένες συντεταγμένες που περιγράφουν τις θέσεις και τις ταχύτητες των σωματιδίων είναι $\mathbf{q}_i$ και $\dot{\mathbf{q}}_i$ με $i = (1, 2, \dots, N)$ αντίστοιχα ενώ με $\mathbf{p}_i$ συμβολίζεται η γενικευμένη ορμή. Η ταχύτητα και η ορμή ικανοποιούν τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\mathbf{q}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{και} \quad \mathbf{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i}$$

Οι εξισώσεις του Hamilton για καρτεσιανές συντεταγμένες γράφονται:

$$\mathbf{r}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \mathbf{v}_i \quad \text{και} \quad \mathbf{p}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V = \mathbf{f}_i \quad (2.2.5.4)$$

όπου $\mathbf{f}_i$ είναι η δύναμη που δέχεται το σωματίδιο i . Οι εκφράσεις αυτές ταυτίζονται με τις εκφράσεις (2.2.4.3) που χρησιμοποιήθηκαν στην παράγραφο (2.2.4). Η επίλυση λοιπόν των εξισώσεων κίνησης είναι ουσιαστικά η ολοκλήρωση των $3N$ εξισώσεων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω:

$$m_i \mathbf{r}_i = \mathbf{f}_i \quad (2.2.5.5)$$

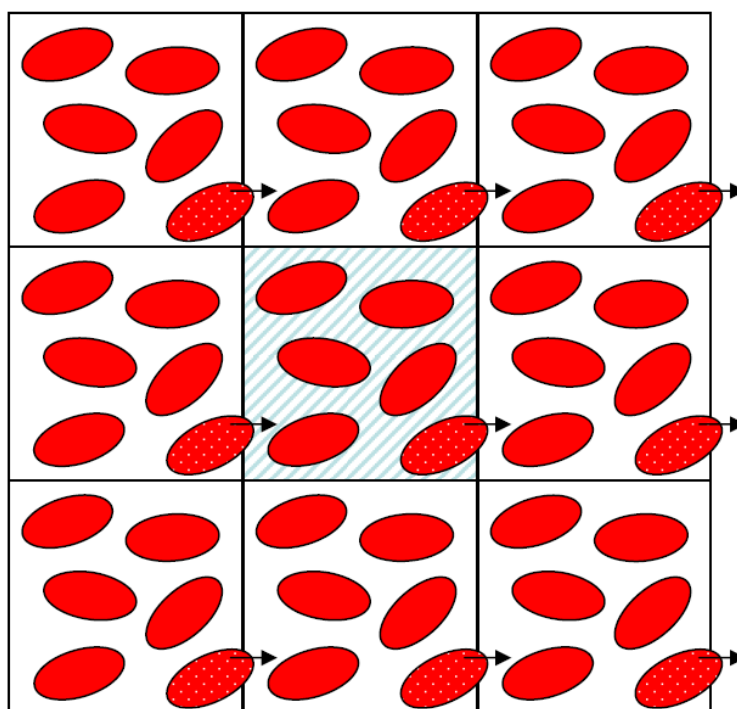
Στην κλασική θεώρηση των εξισώσεων κίνησης θα πρέπει η συνολική ενέργεια ή η Hamiltonian του συστήματος να διατηρείται σταθερή. Αυτό επιτυγχάνεται όταν η κινητική και η δυναμική ενέργεια του συστήματος γίνουν ανεξάρτητες του χρόνου. Στην πράξη αυτό γίνεται όταν οι δυνάμεις που ασκούνται στα σωματίδια γίνουν ανεξάρτητες του χρόνου και των ταχυτήτων. Το σύστημα θα πρέπει επίσης να ικανοποιεί την αρχή της αντιστρεπτότητας στο χρόνο. Με απλά λόγια αν αλλάξουν τα πρόσημα των ταχυτήτων θα πρέπει τα σωματίδια να διαγράψουν ακριβώς την ίδια τροχιά γυρνώντας προς τα πίσω.

2.2.6 Περιοδικές Συνθήκες (ΠΣ)

Η μεθοδολογία της μοριακής δυναμικής τυπικά εφαρμόζεται σε συστήματα που αποτελούνται από μερικές χιλιάδες άτομα. Τέτοια μικρά συστήματα κυριαρχούνται από επιφανειακά φαινόμενα (αλληλεπιδράσεις των ατόμων με τα τοιχώματα του δοχείου). Για παράδειγμα για να έχουμε 500 άτομα σε υγρή μορφή, ένα κυβικό δοχείο θα πρέπει να έχει ακμή ίση περίπου με 8.5 ατομικές διαμέτρους ενώ οι αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα του δοχείου εκτείνονται από 4 έως 10 ατομικές διαμέτρους από κάθε τοίχωμα. Η προσομοίωση ενός τέτοιου συστήματος θα παρείχε πληροφορίες για το υγρό δίπλα σε μια στερεή επιφάνεια και όχι πληροφορίες

για τον όγκο του υγρού. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούμε περιοδικές συνθήκες (ΠΣ).

Για να χρησιμοποιήσουμε περιοδικές συνθήκες σε μια προσομοίωση N ατόμων που περιέχονται σε όγκο V , φανταζόμαστε ότι ο όγκος V είναι μόνο ένα μικρό τμήμα του όγκου του υλικού. Ο όγκος V ονομάζεται κυρίως κυψελίδα και είναι αντιπροσωπευτική του όγκου του υλικού στο βαθμό που ο όγκος υποθέτουμε ότι αποτελείται από την κυρίως κυψελίδα περιτριγυρισμένη από αντίγραφα του εαυτού της. Τα αντίγραφα αυτά ονομάζονται είδωλα. Το κάθε είδωλο έχει το ίδιο σχήμα και μέγεθος όπως η κυρίως κυψελίδα. Κάθε είδωλο περιέχει N άτομα τα οποία είναι είδωλα των αντίστοιχων ατόμων στην κυρίως κυψελίδα. Έτσι η κυρίως κυψελίδα επαναλαμβάνεται περιοδικά σε όλες τις διευθύνσεις ώστε να δημιουργηθεί ένα μακροσκοπικό δείγμα του υλικού που μας ενδιαφέρει. Η περιοδικότητα επίσης περιλαμβάνει τις θέσεις και ορμές των ατόμων. Οι κυψελίδες χωρίζονται με (νοητά) ανοιχτά όρια, έτσι άτομα και είδωλα ατόμων μπορούν να εισέλθουν και να εξέλθουν από οποιαδήποτε κυψελίδα. Όμως ο αριθμός των ατόμων σε κάθε κυψελίδα είναι πάντα N , αφού όταν ένα άτομο i αναχωρεί από την κυρίως κυψελίδα, ένα είδωλο του i ταυτόχρονα εισέρχεται στην κυρίως κυψελίδα από την αντίθετη πλευρά, όπως φαίνεται στο **σχήμα 2.2.6.1**



Σχήμα 2.2.6.1: Περιοδικές συνθήκες σε δύο διαστάσεις με την κυρίως κυψελίδα να περιτριγυρίζεται από οχτώ κυψελίδες είδωλα. Όταν ένα άτομο αναχωρεί από την κυρίως κυψελίδα, ένα είδωλο του ατόμου αυτού ταυτόχρονα εισέρχεται στην κυρίως κυψελίδα από την αντίθετη πλευρά.

Κατά την διάρκεια μιας προσομοίωσης χρειάζεται να αποθηκεύουμε μόνο τις θέσεις των N ατόμων της κυρίως κυψελίδας. Οι θέσεις των ειδώλων μπορούν να υπολογιστούν όταν χρειάζονται μέσω μετασχηματισμών των συντεταγμένων.

2.2.7 Δυναμικά αλληλεπίδρασης

Για να οριστεί πλήρως το υπολογιστικό μοντέλο που προσομοιώνει το πραγματικό θα πρέπει να οριστούν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων της προσομοίωσης. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές ορίζονται μέσω εξισώσεων ενέργειας και αφορούν τα άτομα που είναι συνδεδεμένα με χημικό δεσμό (δεσμικές αλληλεπιδράσεις) καθώς και τα άτομα που δεν είναι συνδεδεμένα (μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις).

2.2.7.1 Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις

Δυναμικό Lennard-Jones (LJ)

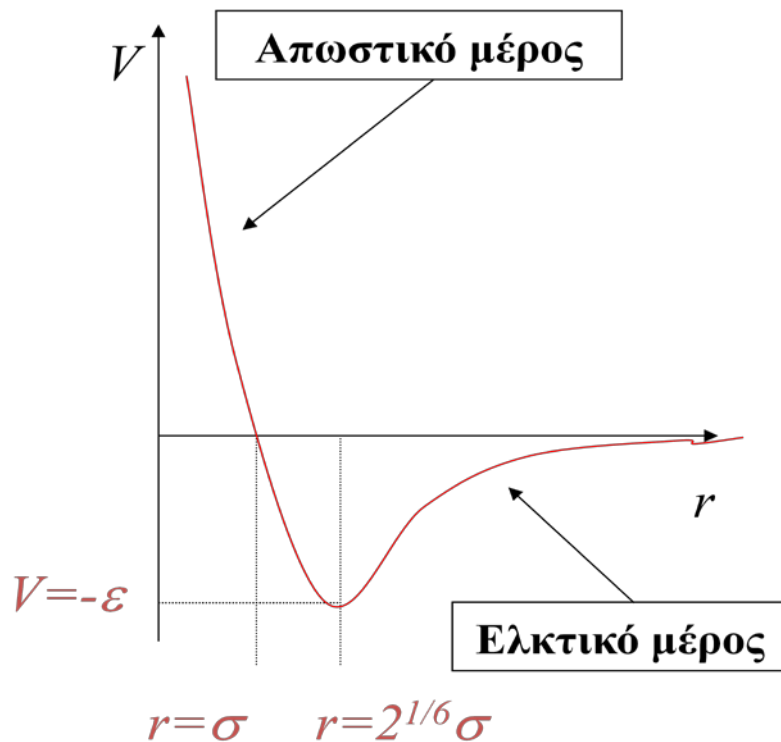
Το δημοφιλέστερο μοντέλο περιγραφής ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων αποτελεί το λεγόμενο δυναμικό Lennard-Jones (LJ). Το δυναμικό αυτό περιγράφει με σαφήνεια τις αλληλεπιδράσεις σε μοντέλα μαλακών σφαιρών και εισήχθη για πρώτη φορά το 1924 με σκοπό την περιγραφή ευγενών αερίων (Lennard-Jones, 1924a, Lennard-Jones, 1924b). Το δυναμικό Lennard-Jones έχει την ακόλουθη μορφή:

$$U_{ij}^{LJ} = k\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right] \quad (2.2.7.1a)$$

όπου

$$k = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} \quad (2.2.7.1b)$$

Αναλυτικότερα, το δυναμικό αυτό περιγράφει ικανοποιητικά τόσο τις απωστικές, όσο και τις ελκτικές δυνάμεις. Γραφικά το δυναμικό Lennard-Jones αναπαρίσταται ως εξής:



Σχήμα 2.2.7.2: Το δυναμικό Lennard-Jones

Οι μικρού εύρους απωστικές δυνάμεις στοχεύουν στη σταθερότητα του συστήματος όπως επίσης και οι μεγάλου εύρους ελκτικές δυνάμεις εμποδίζοντας και αυτές με την σειρά τους την διάλυση του συστήματος. Τα όρια των προαναφερθέντων δυνάμεων καθορίζονται από τις τιμές των n και m . Συνηθέστερα η μεταβλητή m λαμβάνει την τιμή 6 εξαιτίας του πρωταρχικού όρου στην θεωρία London (London, 1930) για την διασπορά που χαρακτηρίζεται ως $1/r^6$ και η τιμή της μεταβλητής n είναι ίση με $n=2m=12$. Οπότε το δυναμικό Lennard-Jones παρουσιάζει πλέον την ακόλουθη μορφή:

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2.7.1c)$$

όπου το σ καθορίζει την απόσταση στην οποία δύο άτομα ισορροπούν ενώ το ε εκφράζει την δύναμη – εύρος της αλληλεπίδρασης.

Με στόχο την ελαχιστοποίηση του χρόνου προσομοίωσης σχεδόν πάντα οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται σε μία απόσταση πάνω από τα όρια της καθορισμένης απόστασης r_c δεν λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς. Άρα βάσει του κριτηρίου αυτού ισχύουν τα παρακάτω:

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{για } r_{ij} \leq r_c$$

(2.2.7.1d)

$$U_{ij}^{LJ} = 0 \quad \text{για } r_{ij} > r_c$$

Δυναμικό Ενσωμάτωσης Ατόμου-Embedded Atom Method (EAM)

Ένας από τους κύριους περιορισμούς του δυναμικού Lennard-Jones είναι η αδυναμία του να περιγράψει με ακρίβεια τα μέταλλα μετάπτωσης. Συνεπώς, οι Daw et al [53] ανέπτυξαν το δυναμικό EAM χρησιμοποιώντας τη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας για τα quasi άτομα [54] και από την θεωρία ενεργού μέσου [55] με στόχο να περιγράψει με ακρίβεια τον μεταλλικό δεσμό στα μέταλλα που κρυσταλλώνονται στο πλέγμα fcc. Το δυναμικό EAM υπολογίζει τη δυναμική ενέργεια ενός συστήματος ως το άθροισμα της ενέργειας των αλληλεπιδράσεων των ατόμων του συστήματος καθώς επίσης και την ενέργεια που απαιτείται για να ενσωματωθεί ένα άτομο στο πλέγμα κάτω από την επιρροή της μέσης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Έτσι, η συνολική ενέργεια για το δυναμικό EAM δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$U(r^{ij}) = \frac{1}{2} \sum (\varphi(r^{ij}) + F(p^i)) \quad (2.2.7.2a)$$

Στην εξίσωση (2.2.7.2a) ο όρος $\varphi(r^{ij})$ είναι το δυναμικό που αντιπροσωπεύει την απωστική δύναμη μεταξύ κατιόντος-κατιόντος σε ένα πλέγμα ενώ ο όρος $F(p^i)$ αποτελεί την ενέργεια ενσωμάτωσης που απαιτείται όταν το i-οστό άτομο τοποθετείται στο πλέγμα με μια μέση ηλεκτρονιακή πυκνότητα, p^i . Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι το άθροισμα όλων των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των γειτονικών ατόμων όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$p^i = \sum \rho(r^{ij}) \quad (2.2.7.2b)$$

Στην εξίσωση (2.2.7.2b) η συνάρτηση $\rho(r^{ij})$ δίνει την τιμή που εκφράζει την μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και μόνο το άτομο που είναι μέσα στο κατώτερο όριο

της απόστασης λαμβάνεται για τον υπολογισμό του αθροίσματος της μέσης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Παίρνοντας την παράγωγο της εξίσωσης (2.2.7.2a) για τον καθορισμό της δύναμης του i-οστού ατόμου ενσωμάτωσης έχουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$F^i = -\Sigma(\varphi(r^{ij}) + [F^{i(p^i)} + F^{i(p^j)}]\rho(r^{ij})) \quad (2.2.7.2c)$$

Όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.2.7.2c), ο υπολογισμός των δυνάμεων EAM είναι υπολογιστικά πιο περίπλοκος σε σχέση με τον υπολογισμό των δυνάμεων στο δυναμικό Lennard-Jones και απαιτεί δύο υπολογιστικά στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι ο υπολογισμός των συναρτήσεων ενσωμάτωσης αθροίζοντας όλους τους όρους $\rho(r^{ij})$ ενώ το δεύτερο στάδιο αφορά στον υπολογισμό του παραμένοντος όρου στην εξίσωση (2.2.7.2c).

Προσαρμόζοντας εμπειρικά διάφορες παραμέτρους το δυναμικό EAM απέδειξε ότι μπορεί να υπολογίσει διάφορες ιδιότητες των καθαρών μετάλλων, όπως την πλεγματική σταθερά, τον διαμορφωμένο όγκο και την ενέργεια δημιουργίας κενών και αυτοπαρεμβολών, την επιφανειακή ενέργεια και άλλες με ακρίβεια. Συνεπώς το δυναμικό EAM που σχεδιάστηκε από τον Foiles και τους συνεργάτες του χρησιμοποιείται πλέον για την περιγραφή του πολυκρυσταλλικού χαλκού.

2.2.8 Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης

Στην μοριακή δυναμική πρέπει να γίνει επιλογή του κατάλληλου αλγόριθμου για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων κίνησης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κριτήρια τα οποία πρέπει να ικανοποιεί ένας αλγόριθμος μοριακής δυναμικής έτσι ώστε να είναι κατάλληλος.

- α)** να είναι γρήγορος
- β)** να έχει χαμηλές απαιτήσεις σε υπολογιστική μνήμη
- γ)** να επιτρέπει την χρήση μεγάλου βήματος ολοκλήρωσης Δt
- δ)** να μην απαιτεί τον υπολογισμό πολλών δυνάμεων ανά βήμα ολοκλήρωσης έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μείωση του υπολογιστικού χρόνου

ε) να ικανοποιεί την αρχή διατήρησης της ενέργειας

ζ) να είναι αντιστρεπτός στο χρόνο

Για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης οι πιο διαδεδομένοι αλγόριθμοι είναι αυτοί που βασίζονται στις αριθμητικές μεθόδους υψηλής τάξης, γνωστοί και ως αλγόριθμοι Gear. Στις μεθόδους ολοκλήρωσης υψηλής τάξης χρησιμοποιούνται αναπτύγματα Taylor των διανυσμάτων θέσης, των ταχυτήτων και άλλων δυναμικών παραγώγων της θέσης σε δεδομένο χρόνο t και υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά αυτά σε μία επόμενη χρονική στιγμή $(t+dt)$ ως ακολούθως:

$$\mathbf{r}^p(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^3}{6}\dddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^4}{24}\ddot{\ddot{\mathbf{r}}}(t) + \dots \quad (2.2.8.1)$$

$$\mathbf{v}^p(t+dt) = \mathbf{v}(t) + dt\ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^2}{2}\dddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^3}{6}\ddot{\ddot{\mathbf{r}}}(t) + \dots \quad (2.2.8.2)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}^p(t+dt) = \ddot{\mathbf{r}}(t) + dt\ddot{\ddot{\mathbf{r}}}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\ddot{\ddot{\mathbf{r}}}}(t) + \dots \quad (2.2.8.3)$$

$$\ddot{\ddot{\mathbf{r}}}^p(t+dt) = \ddot{\ddot{\mathbf{r}}}(t) + dt\ddot{\ddot{\ddot{\mathbf{r}}}}(t) + \dots \quad (2.2.8.4)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις ο εκθέτης p υποδηλώνει την προβλεπόμενη τιμή (prediction) και οι τελείες επάνω από τα διανύσματα θέσης υποδηλώνουν τις παραγώγους των θέσεων ως προς το χρόνο οι οποίες στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι μέχρι και τέταρτης τάξης. Εν συνεχεία υπολογίζονται οι δυνάμεις (ή ισοδύναμα οι επιταχύνσεις) από τις προβλεπόμενες θέσεις που έχουν υπολογιστεί και συγκρίνονται με τις προβλεπόμενες δυνάμεις (ή επιταχύνσεις):

$$\Delta \mathbf{x} = \ddot{\mathbf{r}}(\mathbf{r}^p(t+dt)) - \ddot{\mathbf{r}}^p(t+dt) \quad (2.2.8.5)$$

Το σφάλμα ($\Delta \mathbf{x}$) το οποίο υπολογίστηκε στη σχέση (2.2.8.5) συνεισφέρει στην τελική μορφή του βήματος πρόβλεψης ως εξής:

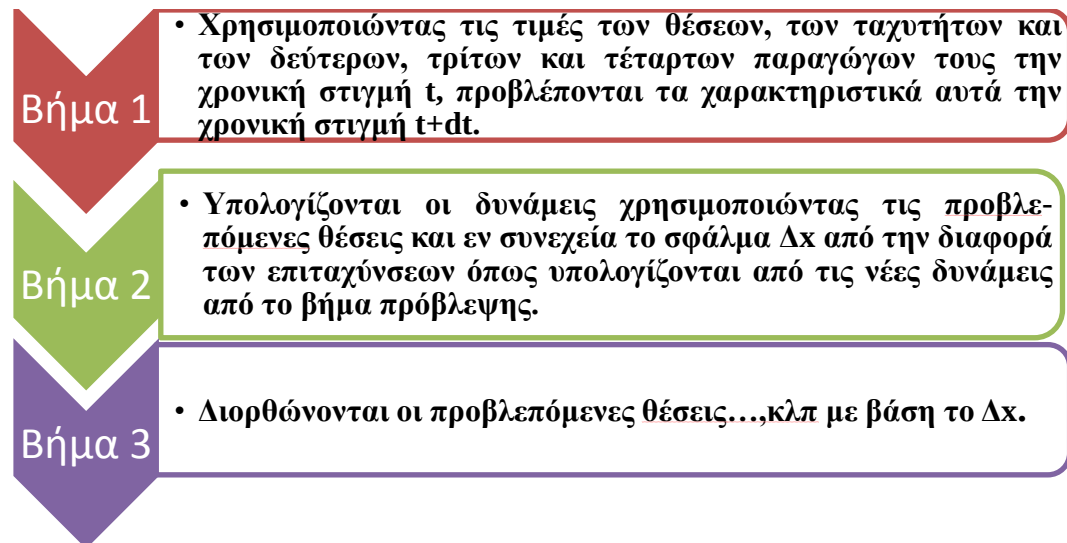
$$\mathbf{r}^c(t+dt) = \mathbf{r}^p(t+dt) + c_0 \Delta \mathbf{x} \quad (2.2.8.6)$$

$$\mathbf{v}^c(t+dt) = \mathbf{v}^p(t+dt) + c_1 \Delta \mathbf{x} \quad (2.2.8.7)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}^c(t+dt) = \ddot{\mathbf{r}}^p(t+dt) + c_2 \Delta \mathbf{x} \quad (2.2.8.8)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}^c(t+dt) = \ddot{\mathbf{r}}^p(t+dt) + c_3 \Delta \mathbf{x} \quad (2.2.8.9)$$

όπου c δηλώνει την διόρθωση και c_i , $i=1,2,\dots,n$, αριθμητικές σταθερές οι οποίες επιτυγχάνουν την σταθερότητα και επιθυμητή ακρίβεια του αλγορίθμου. Στο **σχήμα 2.2.8a** συνοψίζονται τα βασικά βήματα του αλγορίθμου πρόβλεψης –διόρθωσης (predictor-corrector).



Σχήμα 2.2.8a: Αλγόριθμος Πρόβλεψης – Διόρθωσης (Predictor – Corrector)

Οι αλγόριθμοι Verlet είναι αντιστρεπτοί στον χρόνο, απλοί στην εφαρμογή και ακριβείς. Οι παραπάνω λόγοι τους καθιστούν τους πιο διαδεδομένους αλγορίθμους ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης. Η αρχική μορφή των εξισώσεων Verlet χρησιμοποιεί αναπτύγματα Taylor τις χρονικές στιγμές t και $t-dt$ ως εξής:

$$\mathbf{r}(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^3}{6}\ddot{\mathbf{r}}(t) + O(dt^4) \quad (2.2.8.10)$$

$$\mathbf{r}(t-dt) = \mathbf{r}(t) - dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) - \frac{dt^3}{6}\ddot{\mathbf{r}}(t) + O(dt^4) \quad (2.2.8.11)$$

Προσθέτοντας τις εξισώσεις (2.2.8.10) και (2.2.8.11) προκύπτει η θέση την χρονική στιγμή $(t+dt)$, ως ακολούθως:

$$\mathbf{r}(t+dt) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-dt) + dt^2\ddot{\mathbf{r}}(t) + O(dt^4) \quad (2.2.8.12)$$

όπου το $\ddot{\mathbf{r}}(t)$ υπολογίζεται από τις δυνάμεις που αντιστοιχούν στις τωρινές θέσεις.

Στην *leap-frog* μορφή του αλγόριθμου Verlet οι θέσεις και οι ταχύτητες δεν υπολογίζονται την ίδια χρονική στιγμή, αλλά οι ταχύτητες υπολογίζονται στο μισό βήμα ολοκλήρωσης ως εξής:

$$\mathbf{r}(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}\left(t - \frac{dt}{2}\right) \quad (2.2.8.13)$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{dt}{2}\right) = dt\ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathbf{v}\left(t - \frac{dt}{2}\right) \quad (2.2.8.14)$$

Προκειμένου να υπολογιστεί η Χαμιλτονιανή ενέργεια (H) την χρονική στιγμή t οι ταχύτητες πρέπει να υπολογιστούν σαν μέσες τιμές των ταχυτήτων τις χρονικές στιγμές $t+dt/2$ και $t-dt/2$.

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}\left(\mathbf{v}\left(t + \frac{dt}{2}\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{dt}{2}\right)\right) \quad (2.2.8.15)$$

Στην δεύτερη τροποποίηση του αλγόριθμου Verlet, την λεγόμενη *velocity-Verlet*, οι θέσεις, οι ταχύτητες και οι επιταχύνσεις των ατομιστικών μονάδων είναι γνωστές την ίδια χρονική στιγμή. Χρησιμοποιώντας και πάλι ανάπτυγμα Taylor, οι θέσεις και οι ταχύτητες γράφονται ως:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) \quad (2.2.8.16)$$

και

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{dt}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t + dt) \quad (2.2.8.17)$$

με τις επιταχύνσεις να μπορούν να υπολογιστούν από τις δυνάμεις στη δεδομένη χρονική στιγμή.

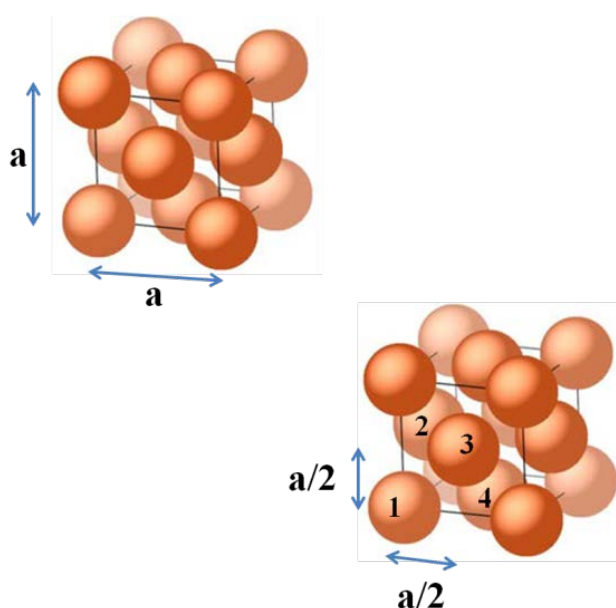
Συμπερασματικά, οι αλγόριθμοι υψηλής τάξης υπερτερούν των μεθόδων Verlet όσον αφορά στην ακρίβειά τους. Ωστόσο, τους χαρακτηρίζει το σημαντικό μειονέκτημα ότι δεν είναι χρονικά αντιστρεπτοί, γεγονός που οδηγεί σε ανεπαρκή διατήρηση της ενέργειας, ειδικά σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μεγάλων συστημάτων. Συνεπώς οι μέθοδοι Verlet και ειδικά η έκδοση της velocity-Verlet είναι η πλέον αποδεκτή μέθοδος για μεγάλης κλίμακας ατομικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

2.2.9 Αρχικές θέσεις και ταχύτητες

Ένας πρόσφορος τρόπος για να ξεκινήσει μια προσομοίωση είναι να χρησιμοποιήσουμε ως αρχικές θέσεις τα αποτελέσματα μιας προηγούμενης προσομοίωσης. Αυτό βέβαια μπορεί να μην είναι εφικτό αν δεν έχουμε προηγούμενα αποτελέσματα. Η συνήθης πρακτική είναι να τοποθετούνται τα άτομα αρχικά σε μια επιλεγμένη κρυσταλλική δομή, ανάλογα με το υλικό που πρόκειται να μελετηθεί. Για παράδειγμα, ένας κρύσταλλος τύπου fcc κατασκευάζεται επαναλαμβάνοντας μια βασική διάταξη ατόμων, την θεμελιώδη κυψελίδα. Για τις κυβικές δομές, κάθε πλευρά της θεμελιώδους κυψελίδας έχει μήκος $\mathbf{a}$ και η πυκνότητα της κυψελίδας είναι ίδια με την πυκνότητα του πλήρους κρυστάλλου. Η θεμελιώδης κυψελίδα του κρυστάλλου fcc περιέχει τέσσερα άτομα με διανύσματα θέσης:

$$\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0) \quad \mathbf{r}_2 = (0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}) \quad \mathbf{r}_3 = (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}) \quad \mathbf{r}_4 = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0) \quad (2.2.9.1)$$

όπου η μία πλευρά της θεμελιώδους κυψελίδας βρίσκεται στην αρχή των αξόνων όπως φαίνεται στο **σχήμα 2.2.9a**:



Σχήμα 2.2.9a: Η αριστερή εικόνα απεικονίζει ένα κρύσταλλο fcc με πλευρά **a**. Στην δεξιά εικόνα φαίνονται οι θέσεις των τεσσάρων ατόμων που ορίζουν την θεμελιώδη κυψελίδα fcc.

Ένας πλήρης κρύσταλλος fcc μπορεί να κατασκευαστεί από αυτά τα τέσσερα διανύσματα, επαναλαμβάνοντάς τα σε απόσταση **a** σε κάθε καρτεσιανή διεύθυνση.

Οι αρχικές ταχύτητες μπορούν επίσης να ληφθούν από μια προηγούμενη προσομοίωση, αλλιώς μπορούν να επιλεγούν με παρόμοιο τρόπο από μια ομοιόμορφη κατανομή. Αυτές οι τυχαίες ταχύτητες τροποποιούνται κατά έναν παράγοντα έτσι ώστε η ολική ορμή να είναι μηδέν.

$$\begin{aligned}
 u_{x_i}^{new} &= u_{x_i}^{old} - \frac{1}{N} \sum_i^N u_{x_i}^{old} \\
 u_{y_i}^{new} &= u_{y_i}^{old} - \frac{1}{N} \sum_i^N u_{y_i}^{old} \\
 u_{z_i}^{new} &= u_{z_i}^{old} - \frac{1}{N} \sum_i^N u_{z_i}^{old}
 \end{aligned}
 \tag{2.2.9.2}$$

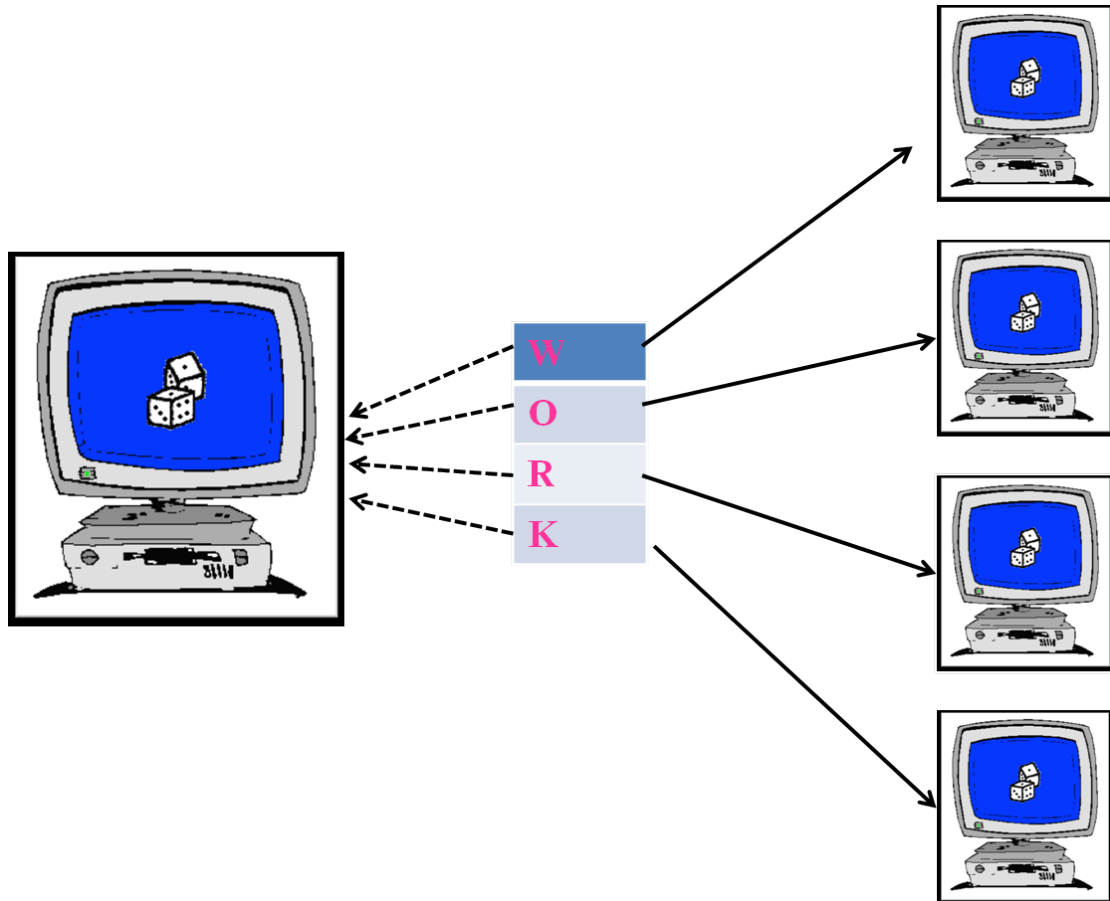
Ξεκινώντας με αυτές τις τυχαίες ταχύτητες θα πρέπει τελικά να καταλήξουμε στην κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann. Εναλλακτικά οι αρχικές τυχαίες ταχύτητες μπορούν να επιλεγούν έτσι ώστε να υπακούουν την κατανομή Maxwell-Boltzmann, π.χ. χρησιμοποιώντας την διαδικασία Box-Muller [56].

Κεφάλαιο 3^ο

Παράλληλοι αλγόριθμοι MD και κώδικας LAMMPS

3.1 Παράλληλοι αλγόριθμοι MD

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη της επιστήμης των υπολογιστών έχει οδηγήσει στη δημιουργία παράλληλων υπολογιστικών κωδίκων, οι οποίοι έχουν ως στόχο την επίλυση πολύπλοκων προβλημάτων[57-59]. Οι κώδικες αυτοί εκμεταλλεύονται τις δυνατότητες περισσότερων του ενός ηλεκτρονικών υπολογιστών, διαιρώντας το αρχικά περίπλοκο πρόβλημα σε μικρότερα υπο-προβλήματα, όπως σκιαγραφείται στο **σχήμα 3.1a**



Σχήμα 3.1a: Ο διαχωρισμός του προβλήματος σε διάφορους επεξεργαστές κατά την παράλληλη εκτέλεση προγραμμάτων.

Ο στόχος των παράλληλων προγραμμάτων είναι διπλός:

- α)** Μείωση του χρόνου επίλυσης του προβλήματος και
- β)** Επίλυση ρεαλιστικών προβλημάτων πολλών μεταβλητών, τα οποία είναι αδύνατο να επιλυθούν από έναν μόνο υπολογιστή.

Ως τέτοια προβλήματα θα μπορούσαν να αναφερθούν οι προσομοιώσεις βιομορίων, οι προσπάθειες βελτίωσης των μοντέλων πρόγνωσης των καιρικών φαινομένων, η αποκωδικοποίηση του ανθρώπινου γονιδιώματος, κλπ.

Η χρήση των παράλληλων αλγορίθμων μοριακής δυναμικής επιτρέπει τον ταυτόχρονο υπολογισμό των δυνάμεων από διάφορους επεξεργαστές. Δεδομένου ότι το πιο χρονοβόρο μέρος των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής είναι ο υπολογισμός των δυνάμεων, γίνεται κατανοητό ότι χρήση των παράλληλων αλγορίθμων καθιστά εφικτή την προσομοίωση πολύπλοκων συστημάτων σε ρεαλιστικό συνολικό χρόνο προσομοίωσης. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι η εκτέλεση παράλληλων υπολογισμών δεν αποτελεί μία εντελώς απομονωμένη εργασία κάθε διαθέσιμου επεξεργαστή. Αντίθετα, σε πολλά στάδια των υπολογισμών είναι απαραίτητη η επικοινωνία και η συνεργασία των επεξεργαστών κατά την εκτέλεση των αλγορίθμων. Το μέγεθος της επικοινωνίας μεταξύ των επεξεργαστών, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο κατανέμεται το υπολογιστικό φορτίο μεταξύ των επεξεργαστών, αποτελεί το βασικό κριτήριο της αποδοτικότητας των παράλληλων αλγορίθμων. Σε γενικές γραμμές μπορεί να ειπωθεί ότι ο ιδανικός παράλληλος αλγόριθμος είναι αυτός που ισοκατανέμει τους υπολογισμούς στους διαθέσιμους επεξεργαστές, οι οποίοι εργάζονται ανεξάρτητα και επικοινωνούν ελάχιστα.

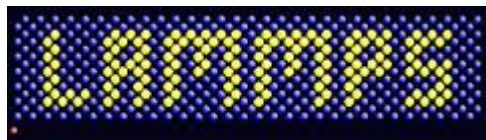
Οι βασικοί παράλληλοι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι τρεις:

- α)** Αλγόριθμος διαχωρισμού ατόμων (atom decomposition)
- β)** Αλγόριθμος διαχωρισμού δυνάμεων (force decomposition), και
- γ)** Αλγόριθμος διαχωρισμού χώρου (domain decomposition)

Οι τρεις αυτές τεχνικές κατανέμουν τα άτομα του συστήματος στους διαθέσιμους επεξεργαστές με διαφορετικό τρόπο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι τεχνικές να διαφέρουν ως προς τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών μεταξύ των επεξεργαστών, γεγονός που επηρεάζει τη συνολική αποδοτικότητα του παράλληλου προγράμματος

3.2 Ο παράλληλος κώδικας LAMMPS

Ο κώδικας LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση συστημάτων στην υγρή, στην αέρια και στη στερεά φάση. Επίσης περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία δομών (από απλά υγρά μέχρι και πολύπλοκα πολυμερικά και βιολογικά συστήματα). Στα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα αυτού του κώδικα, συγκαταλέγονται η απλότητα και η γενικότητα του. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, ο κώδικας LAMMPS μπορεί να



επεκταθεί έτσι ώστε να συμπεριληφθούν νέα στοιχεία που απαιτούνται ανάλογα με το πρόβλημα που προσομοιώνεται. Εν συνεχεία,

συνοψίζονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά του κώδικα LAMMPS που αφορούν τόσο αλγοριθμικές πληροφορίες όσο και στις δυνατότητες που έχει.

α) Παράλληλος αλγόριθμος: Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, ο παραλληλισμός του κώδικα επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου διαχωρισμού χώρου (domain decomposition). Δηλαδή, κατά την εκτέλεση του κώδικα LAMMPS σε περισσότερους από έναν επεξεργαστές, το κελί της προσομοίωσης χωρίζεται και τα επιμέρους χωρία κατανέμονται ισοδύναμα στους διαθέσιμους επεξεργαστές. Με τη μέθοδο αυτή, σε κάθε επεξεργαστή αντιστοιχίζεται μία υποπεριοχή του συνολικού κελιού προσομοίωσης και κατά συνέπεια ένας πεπερασμένος αριθμός ατόμων των οποίων τη χρονική εξέλιξη καλείται να υπολογίσει.

β) Επικοινωνία: Το επόμενο στάδιο της παράλληλης εκτέλεσης προγραμμάτων αφορά στον καθορισμό του τρόπου επικοινωνίας των επεξεργαστών, μια και είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης οι επεξεργαστές θα πρέπει να ανταλλάξουν πληροφορίες σχετικά με τις νέες θέσεις των ατόμων που τους αναλογούν και να ανανεώσουν τις λίστες γειτόνων τους. Στον κώδικα LAMMPS, η αναγκαία επικοινωνία μεταξύ των διαθέσιμων επεξεργαστών, επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου ανταλλαγής μηνυμάτων (message-passing). Η ανταλλαγή των μηνυμάτων αυτών γίνεται μέσω της βιβλιοθήκης MPI (Message Passing Interface). Πιο συγκεκριμένα, ο κώδικας περιλαμβάνει κατάλληλες εντολές με τις οποίες ενεργοποιούνται υπορουτίνες της βιβλιοθήκης MPI για την αποστολή και λήψη μηνυμάτων. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι η έννοια «μήνυμα» περιλαμβάνει ένα πλήθος δεδομένων που σχετίζονται με το είδος της πληροφορίας (contents) και επικοινωνίας (envelope). Αναλυτικότερα, κάθε μήνυμα θα πρέπει να

συνοδεύεται από πληροφορίες που ενημερώνουν σχετικά με το είδος και το μέγεθος του μηνύματος που μεταφέρεται, με το ποιος επεξεργαστής στέλνει το μήνυμα και ποιος το λαμβάνει, και σε ποιο σημείο θα αποθηκευτεί. Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι η ανταλλαγή μηνυμάτων είναι μια πολύπλοκη διαδικασία η οποία, εκτός της επικοινωνίας, απαιτεί και το συγχρονισμό των διαφόρων διαδικασιών στους διαθέσιμους υπολογιστές.

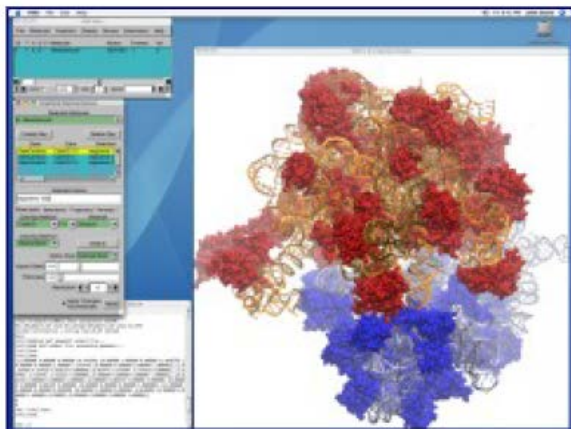
γ) Προσομοιούμενα συστήματα: Ο κώδικας LAMMPS παρέχει την δυνατότητα επιλογής του τρόπου απεικόνισης των προσομοιούμενων συστημάτων. Επομένως, είναι δυνατή η εκτέλεση τόσο ατομιστικών προσομοιώσεων όσο και προσομοιώσεων με αδροποιημένα μοντέλα τύπου σφαιρών-ελατηρίων. Η επιλογή της εφαρμογής ή όχι περιοδικών συνθηκών αυξάνει το πλήθος των προβλημάτων που μπορούν να επιλυθούν μέσω της εκτέλεσης προσομοιώσεων MD με το LAMMPS.

δ) Δυναμικά αλληλεπίδρασης: Ο κώδικας περιλαμβάνει διάφορες μορφές δημοφιλών δυναμικών που χρησιμοποιούνται για την αναπαράσταση των δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Ωστόσο, μπορεί να επεκταθεί έτσι ώστε να συμπεριλάβει και άλλες επιθυμητές μορφές δυναμικών ανάλογα με το πρόβλημα. Να σημειωθεί επίσης ότι ο κώδικας μπορεί να περιγράψει αλληλεπιδράσεις Coulomb τόσο μικρής όσο και μεγάλης κλίμακας. Στην τελευταία περίπτωση, γίνεται χρήση των μεθόδων Ewald και particle-mesh Ewald (PPPM). Στην πιο πρόσφατη έκδοση του κώδικα, ο οποίος είναι γραμμένος σε γλώσσα C++, περιέχονται επίσης πιο πολύπλοκες εκφράσεις δυναμικών, όπως τα AMBER και CHARMM. Η προσθήκη αυτών των δυναμικών καθιστά εφικτή πλέον την προσομοίωση περίπλοκων μορίων, όπως για παράδειγμα οι πρωτεΐνες και το DNA.

ε) Επιλογή στατιστικού συνόλου: Προσομοιώσεις MD μπορούν να εκτελεστούν σε διάφορα στατιστικά σύνολα, όπως τα NVT, NPT και NVE. Στα στατιστικά σύνολα NVT και NPT, ο έλεγχος της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου των Nosé-Hoover. Εκτός όμως από την μέθοδο αυτή η θερμοστάτηση είναι δυνατόν να επιτευχθεί και με την μέθοδο Langevin. Η βαροστάτηση επιτυγχάνεται με την μέθοδο Nosé-Hoover.

στ) Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης: Το LAMMPS επιτρέπει τη χρήση απλού ή και πολλαπλών βημάτων ολοκλήρωσης. Επομένως, οι εξισώσεις κίνησης μπορούν να ολοκληρωθούν είτε με αλγόριθμο velocity-Verlet είτε με τον αλγόριθμο πολλαπλού βήματος rRESPA.

3.3 VMD (Visual Molecular Dynamics)



Το VMD έχει δημιουργηθεί για το σχεδιασμό, την οπτικοποίηση και την ανάλυση βιολογικών συστημάτων όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, λιπιδικές διστρωματικές συστοιχίες, κλπ. Γενικά αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την οπτικοποίηση κάθε είδους μορίου καθώς κατέχει μεγάλη βιβλιοθήκη με αρχεία πρωτεϊνών με σκοπό την ανάδειξη όλων αυτών των δομών. Το VMD παρέχει μια μεγάλη ποικιλία από μεθόδους για την απόδοση εικόνας και τον χρωματισμό ενός μορίου όπως: απλά σημεία και γραμμές, CPK σφαίρες και κυλίνδρους, δίκτυα σωλήνων και ταινιών, κα. Τέλος, μεταξύ των απεριόριστων δυνατοτήτων που κατέχει το VMD έχει την ικανότητα να μας δείξει σε μορφή βίντεου την τροχιά μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής.

Υπολογιστικό Μέρος

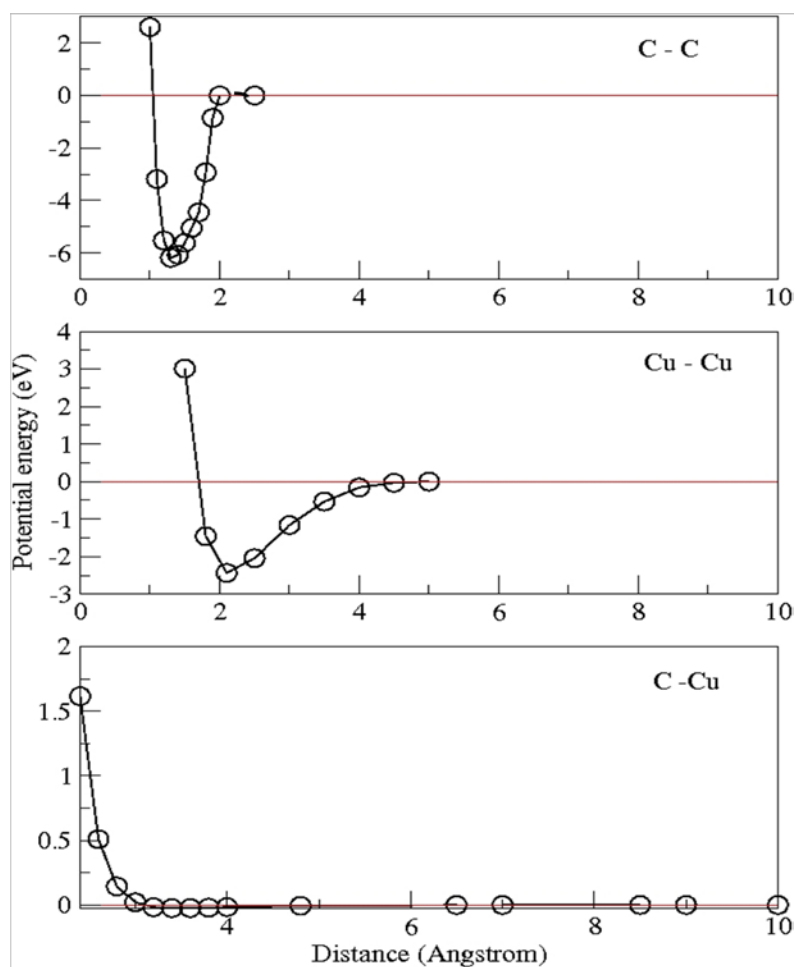
Κεφάλαιο 4^ο

Αποτελέσματα

4.1 Επιλογή και έλεγχος δυναμικών αλληλεπίδρασης

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η μελέτη των δομικών ιδιοτήτων και της διάχυσης νιφάδων γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110) με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Το κλειδί για να πάρουμε όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής είναι η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού αλληλεπίδρασης. Με λίγα λόγια λοιπόν, όσο καλύτερο είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης τόσο καλύτερα περιγράφουμε το υπό μελέτη σύστημα. Επομένως για την πλήρη περιγραφή του παραπάνω συστήματος χρειαζόμαστε τρία δυναμικά αλληλεπίδρασης: το πρώτο για την περιγραφή των δυνάμεων αλληλεπίδρασης χαλκού-χαλκού (Cu-Cu), το δεύτερο για τις αλληλεπιδράσεις άνθρακα-άνθρακα (C-C) και το τρίτο για τις αλληλεπιδράσεις χαλκού-άνθρακα (Cu-C).

Αρχικά, για να επαληθεύσουμε αν έχουμε κάνει σωστή επιλογή των δυναμικών αλληλεπίδρασης πραγματοποιούμε με το LAMMPS κάποιους υπολογισμούς κάνοντας ένα στατικό βήμα. Συγκεκριμένα, για να ελέγξουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούμε για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Cu στην επιφάνεια (110) θεωρούμε δύο άτομα του Cu και εκτελούμε μια σειρά από υπολογισμούς αλλάζοντας κάθε φορά την μεταξύ τους απόσταση. Έτσι στο τέλος μπορούμε να πάρουμε μια γραφική της δυναμικής ενέργειας του συστήματος συναρτήσει της απόστασης των 2 ατόμων χαλκού. Έστερα συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με αυτά που υπάρχουν ήδη στη βιβλιογραφία. Ακριβώς την ίδια διαδικασία ακολουθούμε και για τα διμερή συστήματα Cu-C και C-C. Στην ακόλουθη σελίδα φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις και των τριών προαναφερθέντων συστημάτων.



Σχήμα 4.1 Η δυναμική ενέργεια συναρτήσει της απόστασης για τα διμερή συστήματα C-C, Cu-Cu και C-Cu.

Στο **σχήμα 4.1** η άνω γραφική παράσταση παρουσιάζει την δυναμική ενέργεια του συστήματος C-C συναρτήσει της απόστασής τους, στη μεσαία γραφική παράσταση φαίνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος Cu-Cu, ενώ στην τελευταία γραφική παράσταση απεικονίζεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος C-Cu συναρτήσει της απόστασής τους. Με μια πρώτη ματιά παρατηρούμε ότι και οι τρεις γραφικές παραστάσεις παρουσιάζουν συμπεριφορά όμοια με αυτή της γραφικής παράστασης Lennard-Jones.

Συγκεκριμένα, το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε για να προσομοιώσει τις αλληλεπιδράσεις C-C ήταν το REBO (Reactive Empirical Bond Order). Το δυναμικό αυτό αναπτύχθηκε με σκοπό την περιγραφή στερεού άνθρακα και μορίων υδρογονανθράκων και είναι βασισμένο σε έναν εμπειρικό φορμαλισμό. Επιπρόσθετα έχει την δυνατότητα να περιγράφει τον σχηματισμό ή την διάλυση ομοιοπολικών

δεσμών εκτελώντας τις απαραίτητες υβριδικές αλλαγές, παράγοντας έτσι μια δυναμική μέθοδο για τον σχεδιασμό σύνθετων και πολυατομικών συστημάτων [60]. Το δυναμικό που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε μια συστοιχία ατόμων συνδεδεμένα με ομοιοπολικό δεσμό δίνεται από τον τύπο:

$$U = \sum_{ij} V_2(r_i, r_j) + \sum_{ijk} V_3(r_i, r_j, r_k) \quad (4.1.1)$$

Στον τύπο (4.1.1) ο όρος V_2 παριστάνει την δυναμική ενέργεια μεταξύ των ατόμων i και j , ενώ ο όρος V_3 παριστάνει την δυναμική ενέργεια ζεύγους των ατόμων i , j και k . Πρακτικά όμως οι αλληλεπιδράσεις από δύο άτομα και πάνω παραλείπονται ή περιλαμβάνονται σε μια προσεγγιστική μέθοδο. Οπότε η συναρτησιακή μορφή του δυναμικού είναι η εξής:

$$U = V_{\alpha\omega\sigma\tau\iota\kappa\acute{o}}(r_{ij}) + b_{ij} V_{\epsilon\lambda\kappa\tau\iota\kappa\acute{o}}(r_{ij}) \quad (4.1.2)$$

όπου $V_{\alpha\omega\sigma\tau\iota\kappa\acute{o}}$ είναι η δυναμική ενέργεια άπωσης μεταξύ του ζεύγους των ατόμων i και j , $V_{\epsilon\lambda\kappa\tau\iota\kappa\acute{o}}$ είναι η δυναμική ενέργεια έλξης μεταξύ των ατόμων i και j , r_{ij} η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j και b_{ij} η τάξη δεσμού των ατόμων i και j . Ως τάξη δεσμού ορίζεται ο αριθμός των χημικών δεσμών μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων και σύμφωνα με την θεωρία μοριακών τροχιακών δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

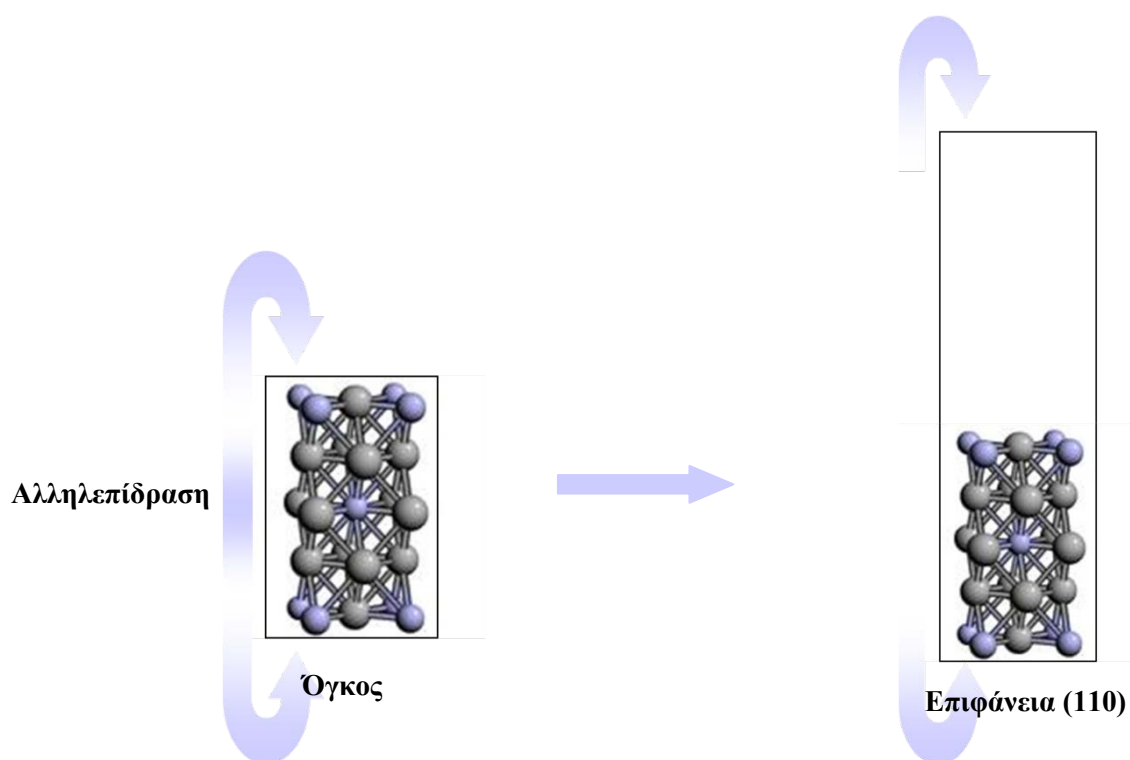
$$B.O. = \frac{n_{\delta\epsilon\sigma\mu\iota\kappa\acute{o}} e^- - n_{\alpha\nu\tau\iota\delta\epsilon\sigma\mu\iota\kappa\acute{o}} e^-}{2} \quad (4.1.3)$$

Στην συνέχεια όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις Cu-Cu, όπως απεικονίζονται στην μεσαία γραφική παράσταση, το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωσή τους ήταν το δυναμικό ενσωμάτωσης ατόμων - EAM (Embedded Atom Method), το οποίο αναλύθηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο 2, στην παράγραφο 2.2.7.1. Τέλος για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων C-Cu χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό Lennard-Jones, το οποίο αναλύθηκε επίσης στην παράγραφο 2.2.7.1 του δευτέρου κεφαλαίου.

4.2 Δημιουργία της επιφάνειας Cu (110)

Η προσομοίωση μιας επιφάνειας ενός υλικού μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους:

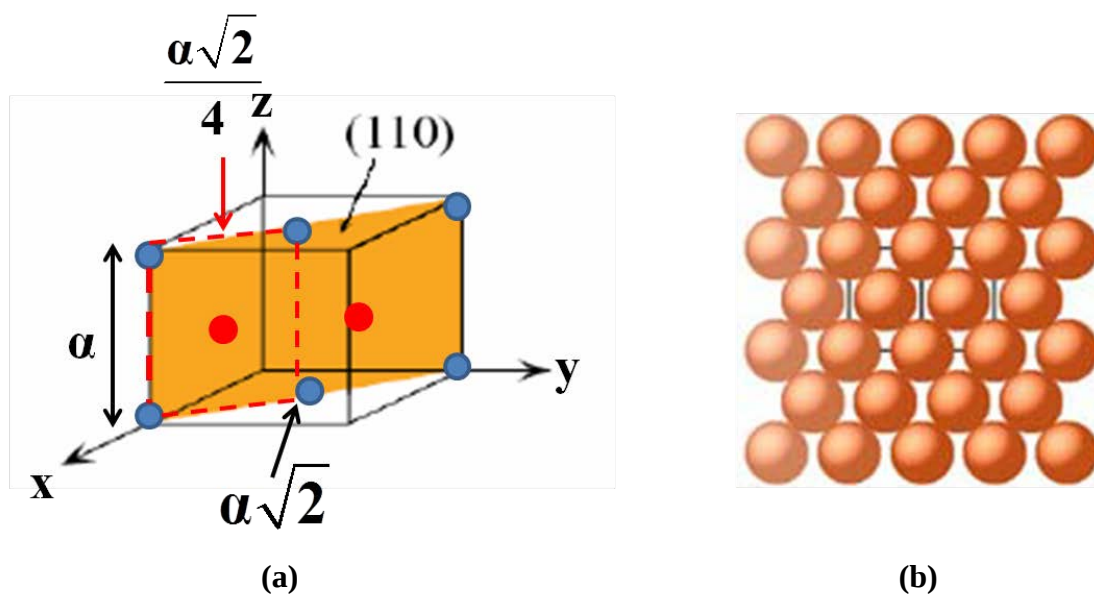
- Μεγαλώνοντας το ιδεατό κουτί του όγκου προς μία κατεύθυνση (συνηθέστερα στην κατεύθυνση z έτσι ώστε τα άτομα στην κατεύθυνση αυτή να μην αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Αφαιρώντας τις περιοδικές συνθήκες στη μία διάσταση για το σύστημά μας μέσα από το αρχείο εισόδου.



Σχήμα 4.2.1: Ενδεικτικά η δημιουργία επιφάνειας

Η κρυσταλλική δομή που έχει διαπιστωθεί σε πολλά μέταλλα έχει μοναδιαία κυψελίδα κυβικής γεωμετρίας, με τα άτομα τοποθετημένα στις τέσσερις κορυφές και στο κέντρο της κάθε έδρας του κύβου. Για αυτό ορθά ονομάζεται εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή και για συντομία συμβολίζεται ως FCC (Face Centered Cubic). Ανάμεσα στα μέταλλα που παρουσιάζουν την παραπάνω δομή ανήκει και ο Cu. Στην περίπτωση μας μελετήθηκε η επιφάνεια του Cu (110). Χαρακτηριστικά στο

σχήμα 4.2.2, που ακολουθεί δίνεται η σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας αυτής.



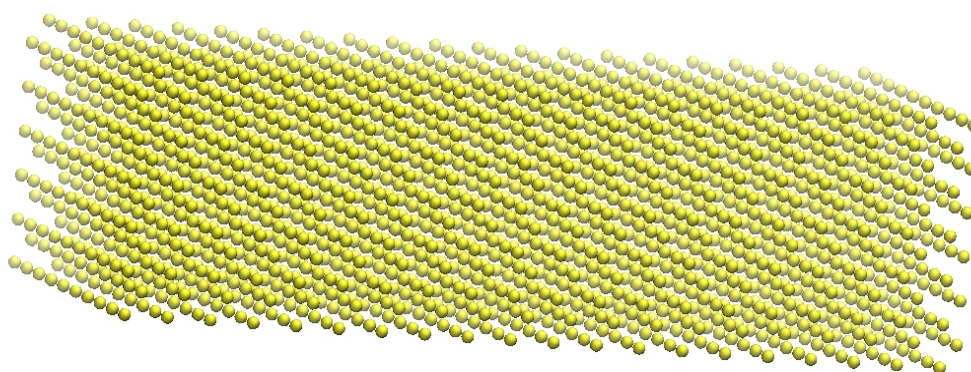
Σχήμα 4.2.2: (a) Απεικόνιση της μοναδιαίας κυψελίδας FCC και προσδιορισμός του επιπέδου (110) και (b) ξεχωριστή απεικόνιση της επιφάνειας (110).

Για την προσομοίωση λοιπόν της παραπάνω επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε η θεμελιώδης κυψελίδα που παρουσιάζεται χαρακτηριστικά με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή στο **σχήμα 4.2.2 (a)**, ενώ ως πλεγματική σταθερά a ορίστηκε η τιμή $3,61499\text{\AA}$. Τα θεμελιώδη διανύσματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= a \frac{\sqrt{2}}{2} \hat{x} + 0\hat{y} + 0\hat{z} \\ \alpha_2 &= 0\hat{x} + a\hat{y} + 0\hat{z} \\ \alpha_3 &= 0\hat{x} + 0\hat{y} + a \frac{\sqrt{2}}{2} \hat{z} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

ενώ τα άτομα βάσης τα ακόλουθα: $(0,0,0)$ και $\left(\frac{a\sqrt{2}}{4}, \frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)$

Η παραπάνω θεμελιώδης κυψελίδα επαναλήφθηκε στον τρισδιάστατο χώρο κατά είκοσι φορές στον άξονα x , δέκα φορές κατά τον άξονα y και έξι φορές στον άξονα z . Έτσι το κουτί της προσομοίωσης που δημιουργήθηκε διαθέτει $20 \times 10 \times 6 = 1200$ θεμελιώδεις κυψελίδες. Έχοντας λοιπόν 1200 κυψελίδες επί δύο άτομα βάσης η κάθε μία, δημιουργήθηκε συνολικά μία επιφάνεια με 2400 άτομα. Κατόπιν έγινε ελαχιστοποίηση της ενέργειας της εν λόγω επιφάνειας με τον κώδικα Lamps, ώστε να προκύψει η ενεργειακά πιο σταθερή κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα η επιφάνεια Cu (110) που προσομοιώσαμε παρίσταται σχηματικά στη συνέχεια:



Σχήμα 4.2.4: Σχηματική παράσταση της επιφάνειας Cu (110)

Για την επαλήθευση της ορθότητας της συγκεκριμένης επιφάνειας υπολογίστηκε η επιφανειακή ενέργειά της και συγκρίθηκε με αυτήν της βιβλιογραφίας. Ο τύπος που δίνει την επιφανειακή ενέργεια είναι ο εξής:

$$\gamma = (E_{\text{bulk}} - E_{\text{surf}}) / 2A, \text{ όπου } A = L_x * L_y$$

όπου E_{bulk} είναι η ενέργεια για το σύστημα όγκου που προηγείται της δημιουργίας της επιφάνειας, E_{surf} είναι η ενέργεια της επιφάνειας, L_x είναι το μήκος του κουτιού προσομοίωσης στον άξονα x και L_y είναι το μήκος του κουτιού στον άξονα y . Παρακάτω δίνονται οι τιμές των παραπάνω ποσοτήτων καθώς και οι μονάδες τους.

$$E_{\text{bulk}} = -8496 \text{ eV} = -1.3612 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$$

$$E_{\text{surf}} = -8170.1922 \text{ eV} = -1.3090 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$$

$$L_x = 51.123912 \text{ \AA} = 5.1123912 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$L_y = 36.1499 \text{ \AA} = 3.61499 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \text{ eV} = 1.60217657 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$$1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Οπότε με αντικατάσταση των τιμών των παραπάνω ποσοτήτων στον τύπο της επιφανειακής ενέργειας έχουμε:

$$\begin{aligned} \gamma &= (E_{\text{bulk}} - E_{\text{surf}}) / 2A = [-1.3612 \cdot 10^{-8} \text{ erg} - (-1.3090 \cdot 10^{-8} \text{ erg})] / 2 \cdot \\ &5.1123912 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot 3.61499 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = -0.0522 \cdot 10^{-8} \text{ erg} / 36.9625 \cdot \\ &10^{-14} \text{ cm}^2 = -0,001422422 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^2 = -1422,422 \text{ erg/cm}^2 \end{aligned}$$

Άρα η τιμή της επιφανειακής ενέργειας (γ) της Cu (110) είναι $-1422,422 \text{ erg / cm}^2$, τιμή που συμφωνεί και με αυτήν της βιβλιογραφίας, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

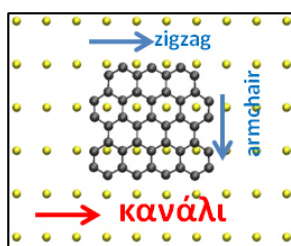
	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
(111)	1170	620	790	1450	1220	1440
(100)	1280	705	918	1580	1370	1650
(110)	1400	770	980	1730	1490	1750
Experimental (average face)	1790	1240	1500	2380	2000	2490

Πίνακας 4.2.5: Θεωρητικοί και πειραματικοί υπολογισμοί της επιφανειακής ενέργειας χαμηλής πυκνότητας επιφανειών.

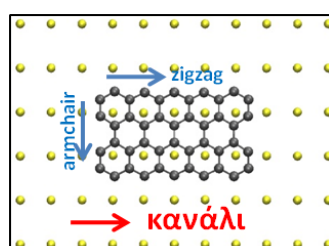
4.3 Περιπτώσεις που μελετήθηκαν

Μετά τον έλεγχο της ορθότητας της επιφάνειας Cu (110) με τα 2400 άτομα προχωρήσαμε στη δημιουργία μιας αρκετά μεγαλύτερης επιφάνειας με 20000 άτομα. Λεπτομερέστερα η θεμελιώδης κυψελίδα αναπαράχθηκε κατά σαράντα φορές στον άξονα x , κατά εικοσιπέντε φορές στον άξονα y και δέκα φορές στον άξονα z . Έτσι οι δέκα χιλιάδες κυψελίδες με δύο άτομα βάσης η καθεμία, μας έδωσε συνολικό κουτί προσομοίωσης με είκοσι χιλιάδες άτομα. Η επιφάνεια αυτή λοιπόν αποτελείται από είκοσι στρώματα με χίλια άτομα το κάθε στρώμα. Εφόσον πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της ενέργειας της επιφάνειας αυτής, εναποτέθηκαν σε αυτήν νιφάδες γραφενίου διαφορετικών σχημάτων και μεγεθών. Τα σχήματα των νιφάδων γραφενίου που μελετήθηκαν ήταν τα εξής:

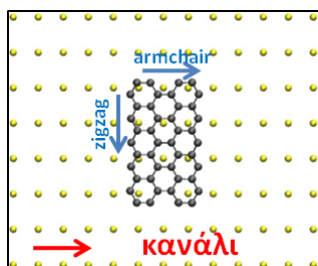
1) Τετράγωνες νιφάδες γραφενίου



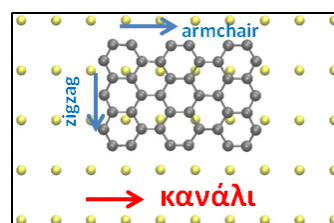
2) Ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου



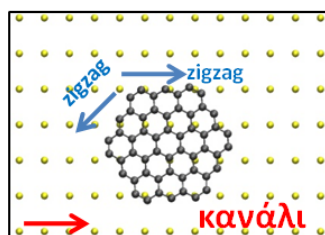
3) Κάθετες ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου



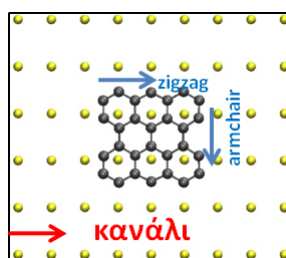
4) Ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου (armchair πλευρά // κανάλι)



5) Εξαγωνικές νιφάδες γραφενίου



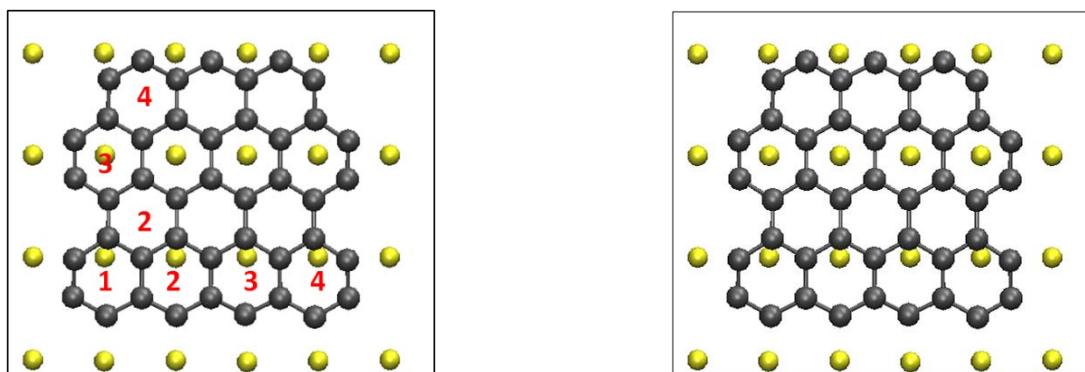
6) Νιφάδες γραφενίου C₂₈



4.3.1 Τετράγωνες νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)

Νιφάδα γραφενίου zig4-arm4

Αρχικά, εναποτέθηκαν στην επιφάνεια Cu των 20000 ατόμων τετράγωνες νιφάδες γραφενίου αυξανόμενου μεγέθους. Χαρακτηριστικό της επιφάνειας Cu (110) είναι ο σχηματισμός καναλιών, πράγμα το οποίο παίζει σημαντικό ρόλο όπως θα δούμε παρακάτω στην διαδικασία ανάπτυξης των νιφάδων γραφενίου. Όσον αφορά στο γραφένιο το μήκος των δεσμών μεταξύ των ατόμων C είναι 1,42Å. Συγκεκριμένα, εναποτέθηκε στην προαναφερθείσα επιφάνεια η νιφάδα zig4-arm4. Στον συμβολισμό της νιφάδας το πρόθεμα zig αναφέρεται στις πλευρές όπου τα εξάγωνα έχουν δομή zigzag και είναι παράλληλες προς το κανάλι, ενώ το πρόθεμα arm αναφέρεται στις πλευρές, όπου τα εξάγωνα έχουν δομή armchair και είναι κάθετες στο κανάλι. Οι αριθμοί μπροστά από τα προθέματα χρησιμοποιούνται κατά κάποιο τρόπο ώστε να δηλωθεί το αυξανόμενο μέγεθος των νιφάδων. Η νιφάδα αυτή αποτελείται συνολικά από 43 άτομα C. Πραγματοποιούμε λοιπόν για το παραπάνω υβριδικό σύστημα ελαχιστοποίηση της ενέργειας με τον κώδικα LAMMPS της μοριακής δυναμικής σε θερμοκρασία 0K (Kelvin). Στην συνέχεια παραθέτουμε εικόνα του συστήματος αυτού στην εφησυχασμένη του κατάσταση (ελάχιστη ενέργεια).



Σχήμα 4.3.1.1: Εφησυχασμένες θέσεις του συστήματος Cu (110) – zig4-arm4. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται το επιφανειακό στρώμα της Cu (110) μαζί με την νιφάδα zig4-arm4. Πρόκειται για τις ίδιες εικόνες με την διαφορά ότι η αριστερή διευκρινίζει το μέγεθος της νιφάδας χρησιμοποιώντας αρίθμηση.

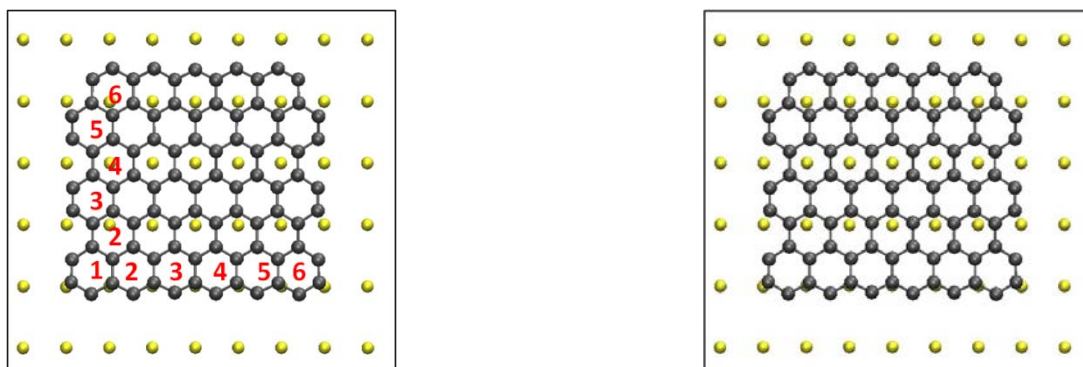
Εν συνεχεία από τον υπολογισμό της ελάχιστης ενέργειας του συστήματος αυτού υπολογίστηκε η ενέργεια δεσμού (Binding Energy) ανά άτομο.

$$\mathbf{B.E / atom} = \frac{E_{\text{hybrid}} - (E_{\text{Cu}} + E_{\text{Flake}})}{43} \quad (4.3.1.2)$$

Στην σχέση (4.3.1.2) ο όρος E_{hybrid} είναι η δυναμική ενέργεια του υβριδικού συστήματος επιφάνειας + νιφάδα, E_{Cu} είναι η δυναμική ενέργεια της επιφάνειας, E_{Flake} είναι η δυναμική ενέργεια της νιφάδας γραφενίου, ενώ τέλος η τιμή 43 δηλώνει τον αριθμό των ατόμων C της νιφάδας. Από την παραπάνω σχέση η ενέργεια δεσμού ανά άτομο που υπολογίστηκε για το σύστημα αυτό είναι -0,175121219 eV/άτομο.

Νιφάδα γραφενίου zig6-arm6

Στην περίπτωση αυτή εναποτέθηκε στην ίδια επιφάνεια η νιφάδα γραφενίου zig6-arm6 που αποτελείται από 89 άτομα C. Ακολουθήθηκε ή ίδια διαδικασία με ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος στους 0K. Στη **εικόνα 4.3.1.3** φαίνονται οι εφησυχασμένες θέσεις του συστήματος αυτού.



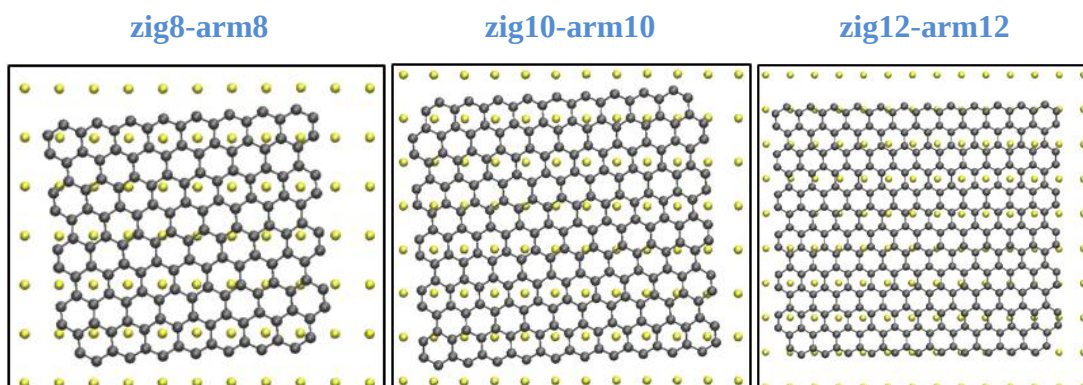
Σχήμα 4.3.1.3: Εφησυχασμένες θέσεις του συστήματος Cu (110) – zig6-arm6.

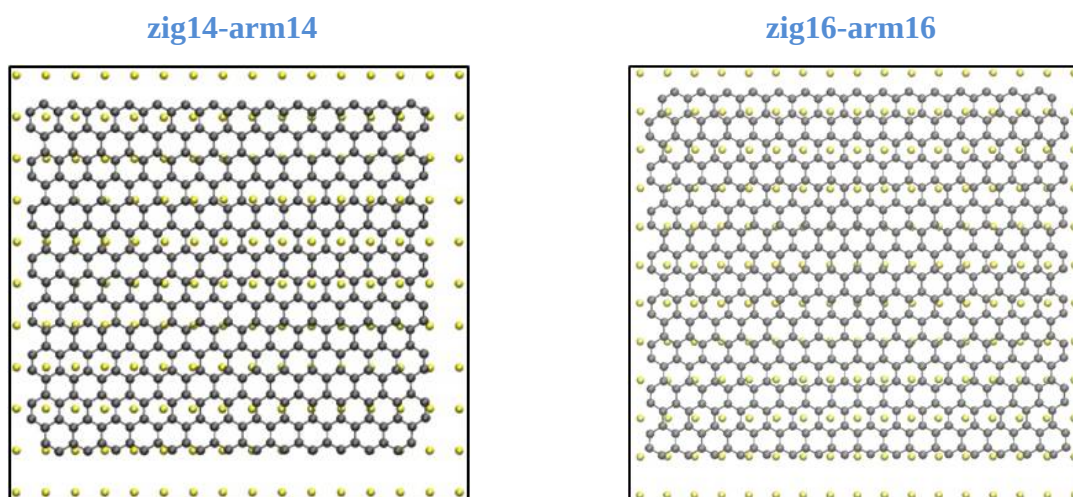
Η ενέργεια δεσμού ανά άτομο που υπολογίστηκε για αυτό το σύστημα είναι -0,173815095 eV/άτομο.

Νιφάδες γραφενίου zig8-arm8, zig10-arm10, zig12-arm12, zig14-arm14 και zig16-arm16

Μετάπειτα στους υπολογισμούς μας, οι υπόλοιπες τετράγωνες νιφάδες που εναποτέθηκαν στην επιφάνεια Cu (110) ήταν οι ακόλουθες: η **zig8-arm8** που αποτελείται από 151 άτομα C, η **zig10-arm10** με 229 άτομα C, η **zig12-arm12** με συνολικό αριθμό ατόμων 323 C, η **zig14-arm14** με 433 άτομα C και τέλος η **zig16-arm16** που αποτελείται από 559 άτομα C.

Για όλα αυτά τα συστήματα πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της ενέργειάς τους στους 0K με την βοήθεια του πακέτου Lamps και της μοριακής δυναμικής. Παρακάτω παρουσιάζονται τα συστήματα αυτά στην κατάσταση αυτή.

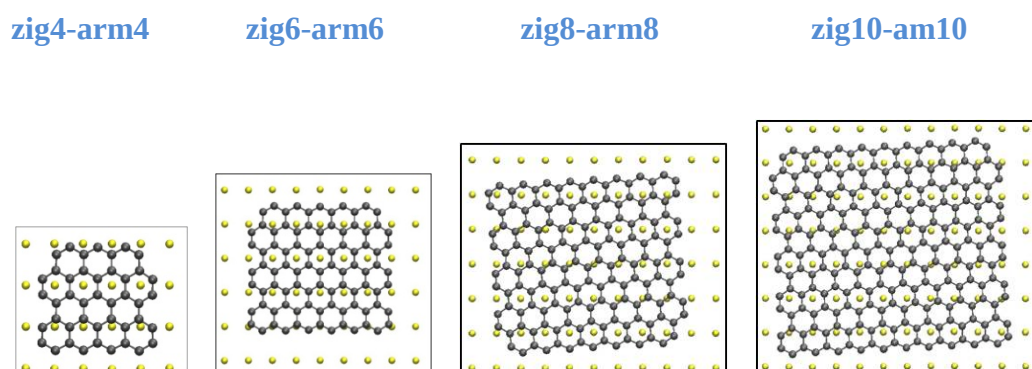


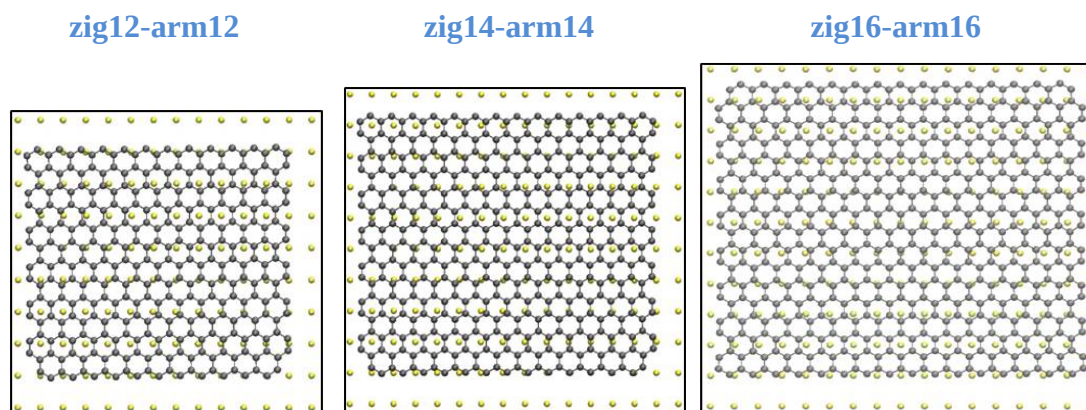


Σχήμα 4.3.1.4: Εφησυχασμένες θέσεις των νιφάδων γραφενίου **zig8-arm8**, **zig10-arm10**, **zig12-arm12**, **zig14-arm14** και **zig16-arm16** στην επιφάνεια Cu (110).

Υπολογίστηκε τέλος για τα παραπάνω συστήματα και η ενέργεια δεσμού ανά άτομο από την περίπτωση της **zig8-arm8** μέχρι της **zig16-arm16** και βρέθηκαν οι εξής τιμές ανά αύξοντα αριθμό ατόμων C: -0,174560547 eV/άτομο για την **zig8-arm8**, -0,174061604 eV/άτομο για την **zig10-arm10**, -0,166959686 eV/άτομο για την **zig12-arm12**, -0,163945401 eV/άτομο για την **zig14-arm14** και -0,169618337 eV/άτομο για την **zig16-arm16**.

Για την συγκριτική μελέτη των παραπάνω περιπτώσεων δίνεται το **σχήμα 4.3.1.5** όπου συνοψίζονται όλες οι περιπτώσεις των τετράγωνων νιφάδων γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110).

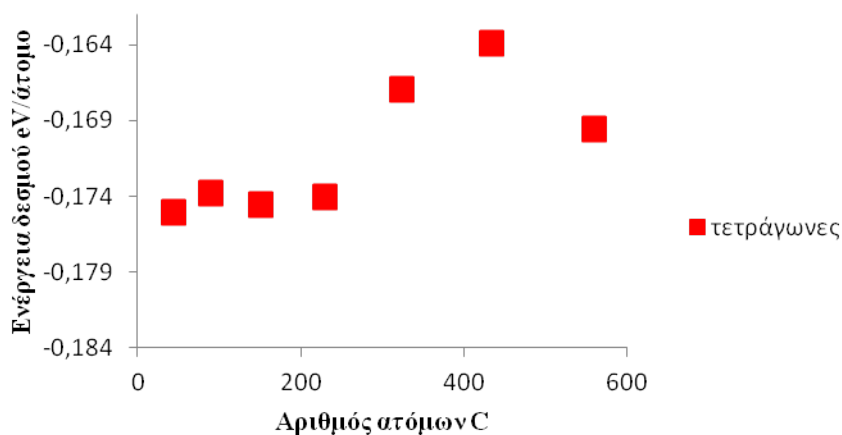




Σχήμα 4.3.1.5: Εφησυχασμένες θέσεις των τετράγωνων νιφάδων γραφενίου πάνω στη Cu (110).

Από το **σχήμα 4.3.1.5** για τις νιφάδες γραφενίου **zig8-arm8** και **zig10-arm10** παρατηρείται μια μικρή στρέψη των νιφάδων ως προς την επιφάνεια Cu (110) σε σύγκριση με τις υπόλοιπες νιφάδες, καθώς με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η αναντιστοιχία πλέγματος.

Τέλος παραθέτουμε το διάγραμμα της ενέργειας δεσμού ανά άτομο συναρτήσει του μεγέθους των νιφάδων C για όλες τις περιπτώσεις.



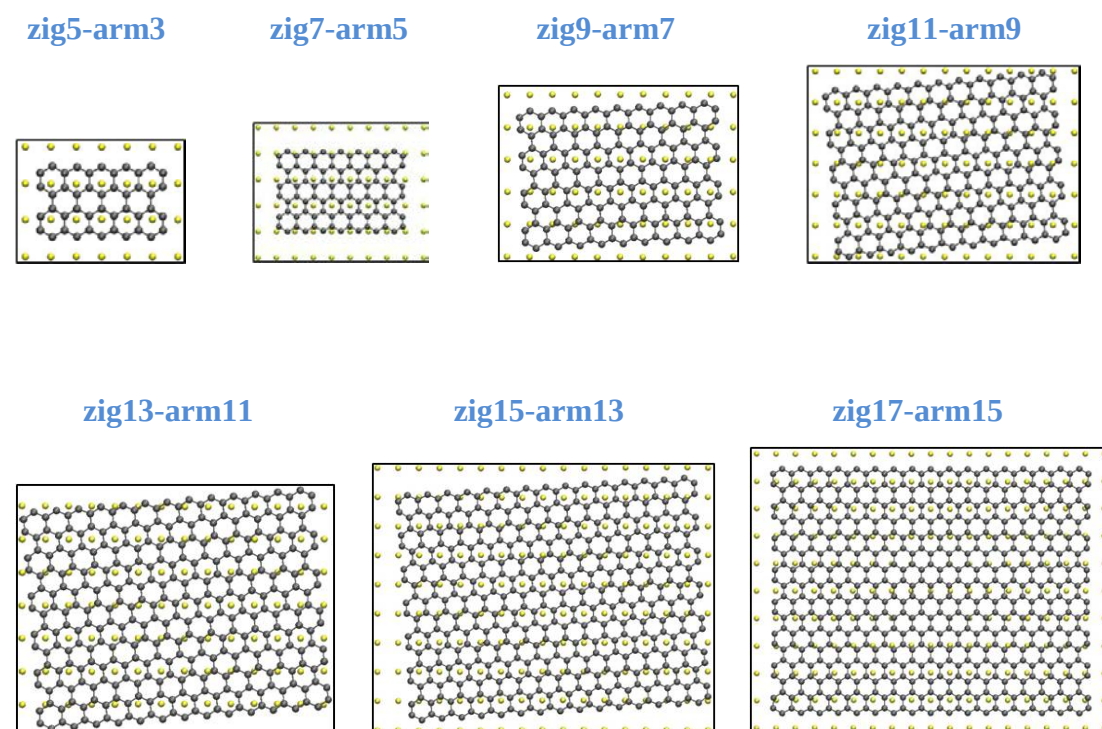
Σχήμα 4.3.1.6: Διάγραμμα ενέργειας δεσμού eV/άτομο συναρτήσει του αριθμού των ατόμων C για όλες τις τετράγωνες νιφάδες.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η νιφάδα γραφενίου **zig4-arm4** έχει την ελάχιστη ενέργεια δεσμού, ενώ αυξάνοντας σταδιακά το μέγεθος των νιφάδων παρατηρούνται πολύ μικρές διαφορές καταλήγοντας σε ένα πλαφόν στην τιμή της ενέργειας δεσμού.

4.3.2 Ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)

Η δεύτερη κατηγορία νιφάδων γραφενίου που εναποτέθηκαν στην επιφάνεια Cu (110) ήταν οι ορθογώνιες νιφάδες με την zigzag πλευρά τους παράλληλη προς το κανάλι. Συγκεκριμένα εναποτέθηκαν οι κάτωθι νιφάδες: η **zig5-arm3** με 44 άτομα C, η **zig7-arm5** με 90 άτομα C, η **zig9-arm7** που αποτελείται από 152 άτομα C, η **zig11-arm9** με 230 άτομα C, η **zig13-arm11** με αριθμό ατόμων C 324, η **zig15-arm13** με 434 άτομα C και τέλος η **zig17-arm15** με 560 άτομα C.

Για όλα αυτά τα συστήματα πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της ενέργειάς στους 0K με την βοήθεια του πακέτου Lammps. Παρακάτω παρουσιάζονται τα συστήματα αυτά στην κατάσταση αυτή.



Σχήμα 4.3.2.1: Εφηρεχασμένες θέσεις των ορθογώνιων νιφάδων γραφενίου πάνω στη Cu (110).

Έπειτα υπολογίστηκε η ενέργεια δεσμού ανά άτομο για τα παραπάνω συστήματα (από την περίπτωση της νιφάδας **zig5-arm3** μέχρι και της **zig17-arm15**) και βρέθηκαν οι εξής τιμές ανά αύξοντα αριθμό ατόμων C: -0,182031111 eV/άτομο για την **zig5-arm3**, -0,169525146 eV/άτομο για την **zig7-arm5**, -0,175256026 eV/άτομο για την **zig9-arm7**, -0,172848909 eV/άτομο για την **zig11-arm9** και -0,171379184 eV/άτομο για την **zig13-arm11**, -0,171456473 eV/άτομο για την **zig15-arm13** και -0,171030099 eV/άτομο για την **zig17-arm15**.

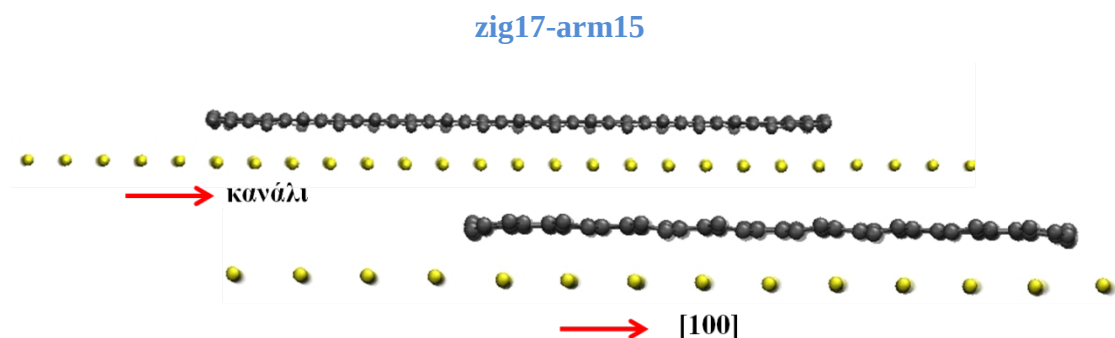
Από το **σχήμα 4.3.2.1** για τις νιφάδες γραφενίου **zig9-arm7**, **zig11-arm9**, **zig13-arm11** και **zig15-arm13** παρατηρείται μια μικρή στρέψη των νιφάδων ως προς την επιφάνεια Cu (110) σε σύγκριση με τις υπόλοιπες νιφάδες μειώνοντας εκ νεού την αναντιστοιχία πλέγματος.

Στην συνέχεια παραθέτουμε δύο πλάγιες όψεις για τις νιφάδες γραφενίου **zig5-arm3**, που είναι η μικρότερη σε μέγεθος αλλά και για την **zig17-arm15**, που συνιστά την μεγαλύτερη ορθογώνια σε μέγεθος νιφάδα.



Σχήμα 4.3.2.2: *αριστερή εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **zig5-arm3** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση του καναλιού, δεξιά εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **zig5-arm3** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση [100] της επιφάνειας της Cu (110).*

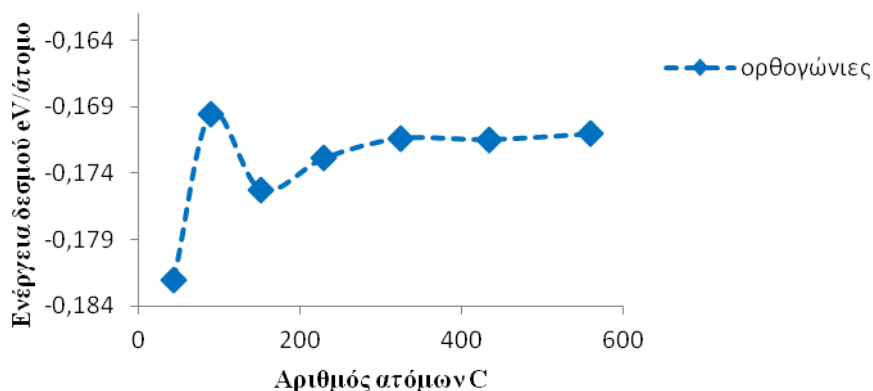
Από το παραπάνω σχήμα και πιο συγκεκριμένα από την αριστερή εικόνα παρατηρούμε ότι τα άτομα άνθρακα της νιφάδας δεν ισορροπούν όλα στο ίδιο ύψος πάνω από την επιφάνεια Cu (110), γεγονός που υποδεικνύει τη δημιουργία κυματισμού στην επιφάνεια της νιφάδας. Από την δεξιά εικόνα, δε, για την πλάγια όψη της νιφάδας **zig5-arm3** κατά την διεύθυνση [100] της Cu (110) παρατηρείται μία κύρτωση των άκρων της νιφάδας προς τα μέσα.



Σχήμα 4.3.2.3: αριστερή εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **zig17-arm15** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση του καναλιού, δεξιά εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **zig17-arm15** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση [100] της επιφάνειας της Cu (110).

Ομοίως στο **σχήμα 4.3.2.3** παρατηρούμε τα ίδια φαινόμενα και για την νιφάδα **zig17-arm15**.

Εν τέλει παραθέτουμε το διάγραμμα της ενέργειας δεσμού ανά άτομο συναρτήσει του μεγέθους των νιφάδων C για όλες τις περιπτώσεις.



Σχήμα 4.3.2.4: Διάγραμμα ενέργειας δεσμού eV/άτομο συναρτήσει του αριθμού των ατόμων C για όλες τις ορθογώνιες νιφάδες.

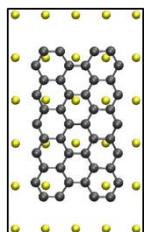
Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η νιφάδα γραφενίου **zig5-arm3** έχει την ελάχιστη ενέργεια δεσμού, ενώ αυξάνοντας σταδιακά το μέγεθος των νιφάδων παρατηρούνται πολύ μικρές διαφορές καταλήγοντας σε ένα πλαφόν στην τιμή της ενέργειας δεσμού. Παρόλα αυτά στην περίπτωση της εναπόθεσης της δεύτερης νιφάδας **zig7-arm5** παρατηρήθηκε μία απόκλιση στη τιμή της ενέργειας δεσμού ανά άτομο, η οποία πιθανότατα έγκειται στα όρια του σφάλματος.

4.3.3 Κάθετες ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)

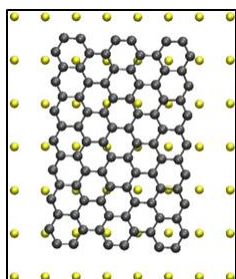
Στην τρίτη κατά σειρά περίπτωση εναποτέθηκαν στην επιφάνεια Cu (110) οι παραπάνω ορθογώνιες νιφάδες στραμμένες τώρα κάθετα στο κανάλι καθιστώντας έτσι τις armchair πλευρές παράλληλες στο κανάλι.

Έτσι λοιπόν για όλα αυτά τα συστήματα πραγματοποιήθηκε και πάλι ελαχιστοποίηση της ενέργειάς τους στους 0K. Παρακάτω παρουσιάζονται τα συστήματα αυτά στην εφησυχασμένη τους κατάσταση.

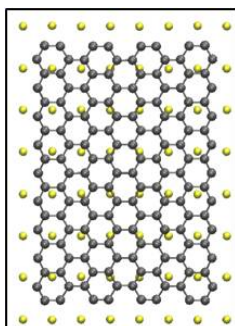
arm3-zig5



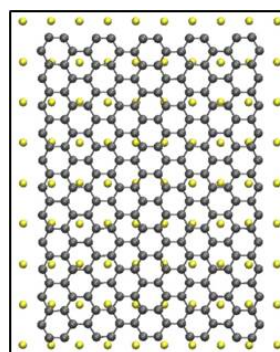
arm5-zig7



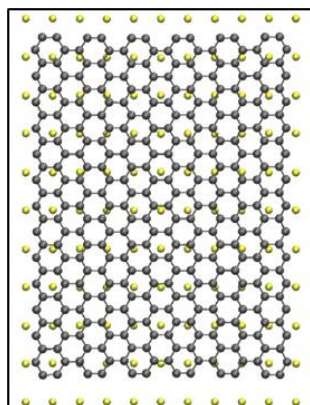
arm7-zig9



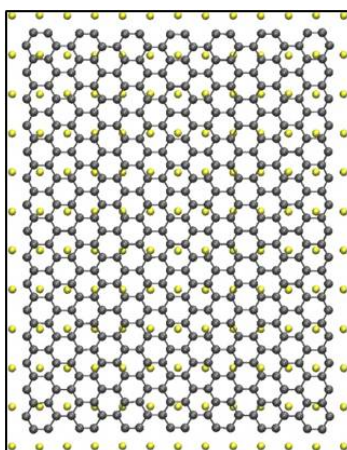
arm9-zig11



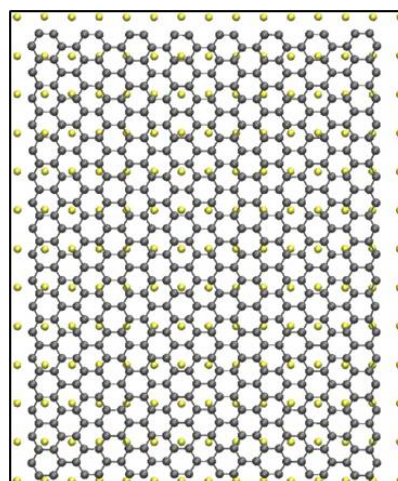
arm11-zig13



arm13-zig15



arm15-zig17

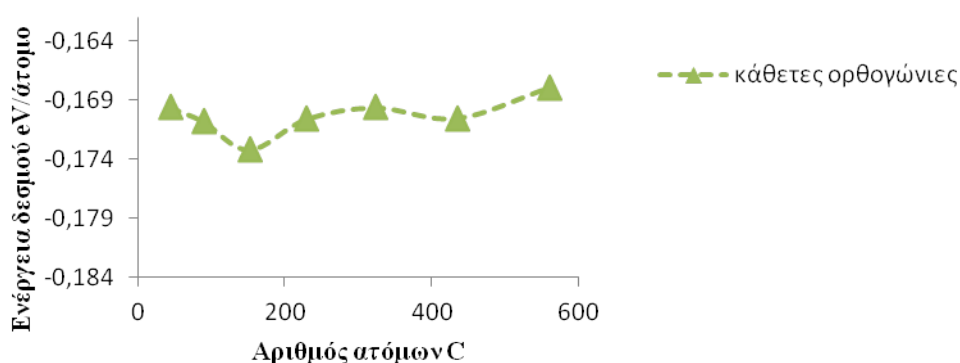


Σχήμα 4.3.3.1: Εφησυχασμένες θέσεις των κάθετων ορθογώνιων νιφάδων γραφενίου πάνω στη Cu (110).

Από το **σχήμα 4.3.3.1** των εφησυχασμένων θέσεων παρατηρείται μονάχα στην νιφάδα **arm5-zig7** μια πολύ μικρή στρέψη ως ανάγκη περιορισμού της αναντιστοιχίας πλέγματος.

Έπειτα υπολογίστηκε ξανά και για τα παραπάνω συστήματα η ενέργεια δεσμού ανά άτομο από την περίπτωση της **arm3-zig5** μέχρι της **arm15-zig17** και βρέθηκαν οι εξής τιμές ανά αύξοντα αριθμό ατόμων C: -0,169602134 eV/άτομο για την **arm3-zig5**, -0,17082723 eV/άτομο για την **arm5-zig7**, -0,173200105 eV/άτομο για την **arm7-zig9**, -0,170607061 eV/άτομο για την **arm9-zig11** και -0,169643072 eV/άτομο για την **arm11-zig13**, -0,170538414 eV/άτομο για την **arm13-zig15** και -0,167933001 eV/άτομο για την **arm15-zig17**.

Ακολουθεί το διάγραμμα της ενέργειας δεσμού ανά άτομο συναρτήσει του μεγέθους των νιφάδων C για όλες τις περιπτώσεις.



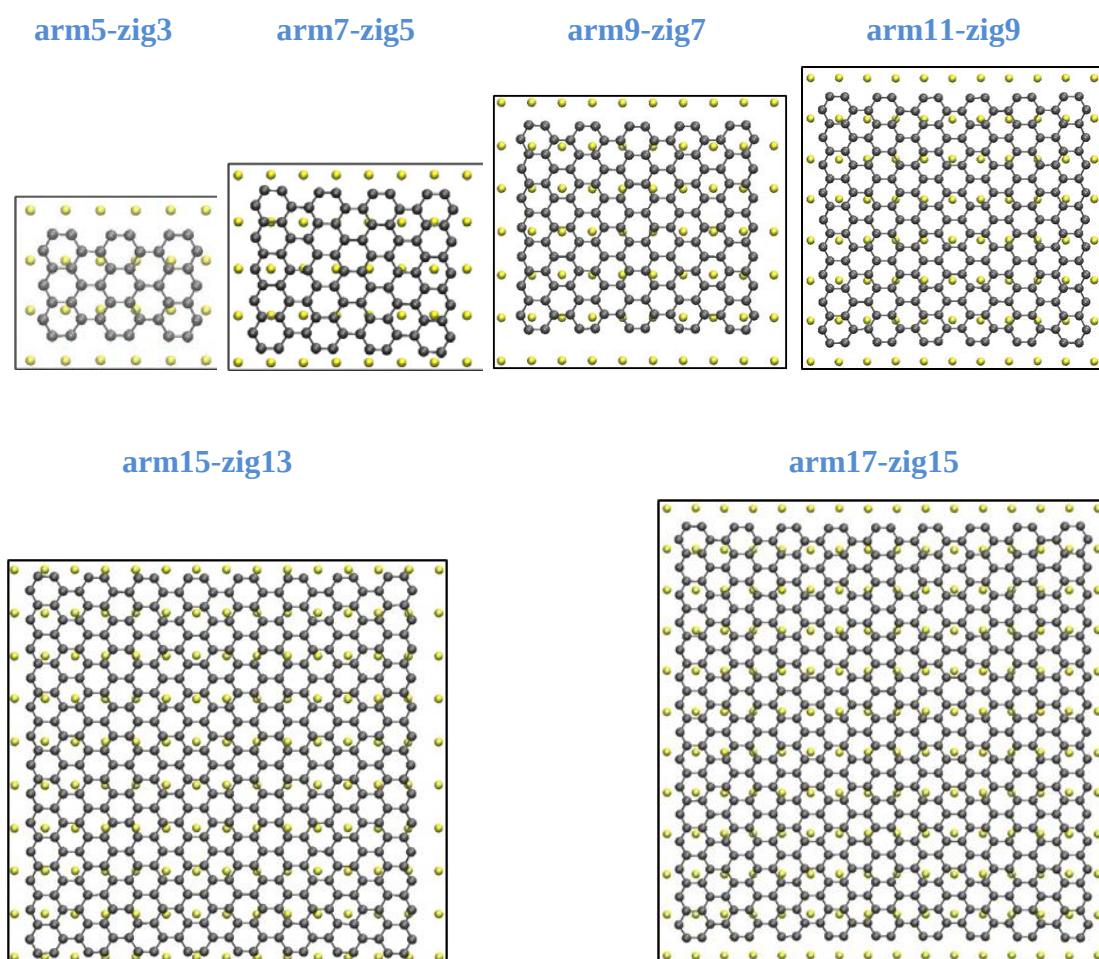
Σχήμα 4.3.3.2: Διάγραμμα ενέργειας δεσμού eV/άτομο συναρτήσει του αριθμού των ατόμων C για όλες τις κάθετες ορθογώνιες νιφάδες.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η νιφάδα γραφενίου **arm7-zig9** έχει την ελάχιστη ενέργεια δεσμού γεγονός που έχει να κάνει με το πώς ακριβώς έχει ισορροπήσει η νιφάδα πάνω από τα άτομα Cu παρουσιάζοντας, όπως βλέπουμε ένα συγκεκριμένο είδος περιοδικότητας. Ωστόσο και στις υπόλοιπες νιφάδες γραφενίου η ενέργεια δεσμού eV/άτομο.

4.3.4 Ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου με την πλευρά armchair παράλληλη στο κανάλι στην επιφάνεια Cu (110)

Η τέταρτη κατηγορία νιφάδων γραφενίου που εναποτέθηκαν στην επιφάνεια Cu (110) ήταν οι ορθογώνιες νιφάδες με την armchair πλευρά τους παράλληλη προς το κανάλι. Συγκεκριμένα εναποτέθηκαν οι εξής νιφάδες: η **arm5-zig3** με 42 άτομα C, η **arm7-zig5** με 88 άτομα C, η **arm9-zig7** που αποτελείται από 150 άτομα C, η **arm11-zig9** με 228 άτομα C, η **arm15-zig13** με αριθμό ατόμων C 432 και τέλος η **arm17-zig15** με 558 άτομα C.

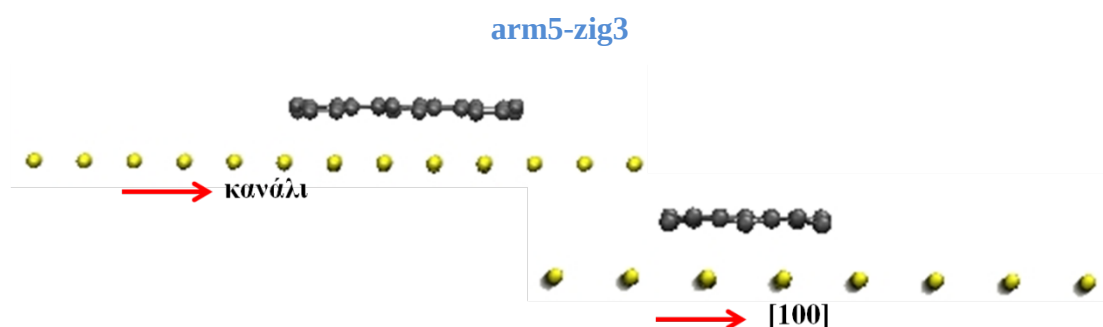
Από την ελαχιστοποίηση της ενέργειας των συστημάτων αυτών στους 0K με την βοήθεια του πακέτου Lammps της μοριακής δυναμικής προκύπτουν οι παρακάτω εικόνες που παρουσιάζουν τις εφesuχασμένες θέσεις των προαναφερθέντων συστημάτων.



Σχήμα 4.3.4.1: Εφesuχασμένες θέσεις των ορθογώνιων νιφάδων γραφενίου με την πλευρά armchair παράλληλη στο κανάλι πάνω στη Cu (110).

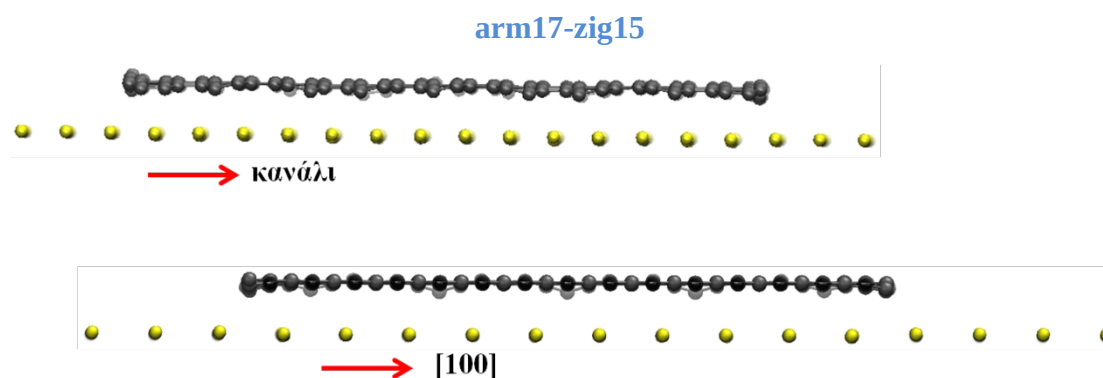
Στην συνέχεια βρέθηκε η ενέργεια δεσμού ανά άτομο για όλες τις περιπτώσεις που προηγήθηκαν: -0,177010672 eV/άτομο για την **arm5-zig3**, -0,172931324 eV/άτομο για την **arm7-zig5**, -0,170658366 eV/άτομο για την **arm9-zig7**, -0,171434904 eV/άτομο για την **arm11-zig9** και -0,166605066 eV/άτομο για την **arm15-zig13** και -0,169739426 eV/άτομο για την **arm17-zig15**.

Εν συνέχεια παραθέτουμε δύο πλάγιες όψεις για τις νιφάδες γραφενίου **arm5-zig3**, που είναι η μικρότερη σε μέγεθος αλλά και για την **arm17-zig15**, που αποτελεί την μεγαλύτερη σε μέγεθος νιφάδα.



Σχήμα 4.3.4.2: αριστερή εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **arm5-zig3** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση του καναλιού, δεξιά εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **arm5-zig3** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση [100] της επιφάνειας της Cu (110).

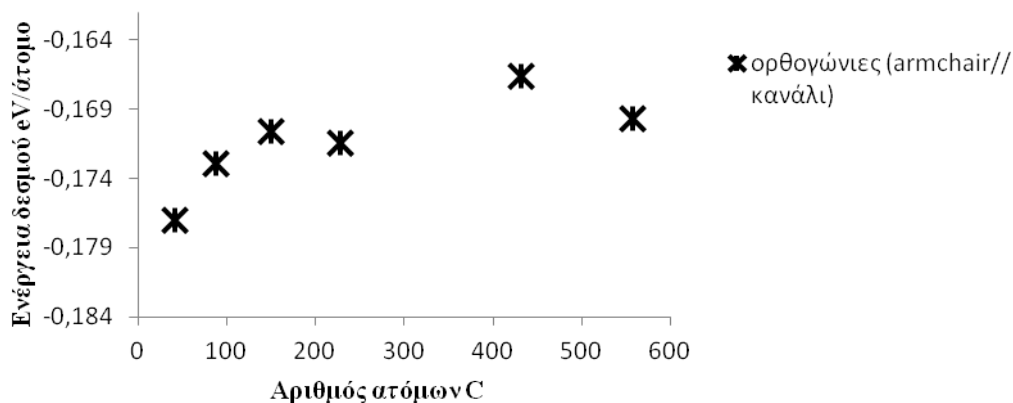
Από το παραπάνω σχήμα και πιο συγκεκριμένα από την αριστερή εικόνα παρατηρούμε ότι τα άτομα άνθρακα της νιφάδας δεν ισορροπούν όλα στο ίδιο ύψος πάνω από την επιφάνεια Cu (110), γεγονός που υποδεικνύει τη δημιουργία κυματισμού στην επιφάνεια της νιφάδας, ενώ και στην δεξιά εικόνα παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο.



Σχήμα 4.3.4.3: αριστερή εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **arm17-zig15** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση του καναλιού, δεξιά εικόνα: πλάγια όψη της νιφάδας **arm17-zig15** πάνω στην Cu (110) κατά την διεύθυνση [100] της επιφάνειας της Cu (110).

Ομοίως στο **σχήμα 4.3.4.3** παρατηρούμε τα ίδια φαινόμενα και για την νιφάδα **arm17-zig15**.

Εν τέλει παραθέτουμε το διάγραμμα της ενέργειας δεσμού ανά άτομο συναρτήσει του μεγέθους των νιφάδων C για όλες τις περιπτώσεις.

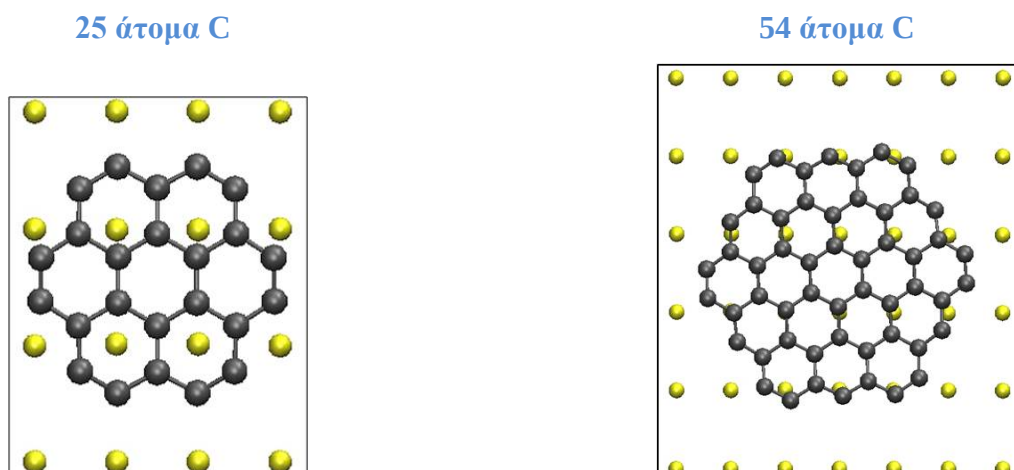


Σχήμα 4.3.4.4: Διάγραμμα ενέργειας δεσμού eV/άτομο συναρτήσει του αριθμού των ατόμων C για όλες τις ορθογώνιες νιφάδες με την armchair πλευρά παράλληλη στο κανάλι.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η νιφάδα γραφενίου **arm5-zig3** έχει την ελάχιστη ενέργεια δεσμού, ενώ αυξάνοντας σταδιακά το μέγεθος των νιφάδων παρατηρούνται πολύ μικρές διαφορές καταλήγοντας σε ένα πλαφόν στην τιμή της ενέργειας δεσμού.

4.3.5 Εξαγωνικές νιφάδες γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110)

Κατά την προτελευταία περίπτωση της μελέτης μας εναποτέθηκαν στην επιφάνεια Cu (110) δύο εξαγωνικές νιφάδες γραφενίου με 24 άτομα C και 54 άτομα C αντιστοίχως η κάθε μία. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και εδώ πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της ενέργειας των συστημάτων αυτών στους 0K με την βοήθεια του πακέτου Lammmps και προέκυψαν οι εικόνες όπως παρουσιάζονται παρακάτω.



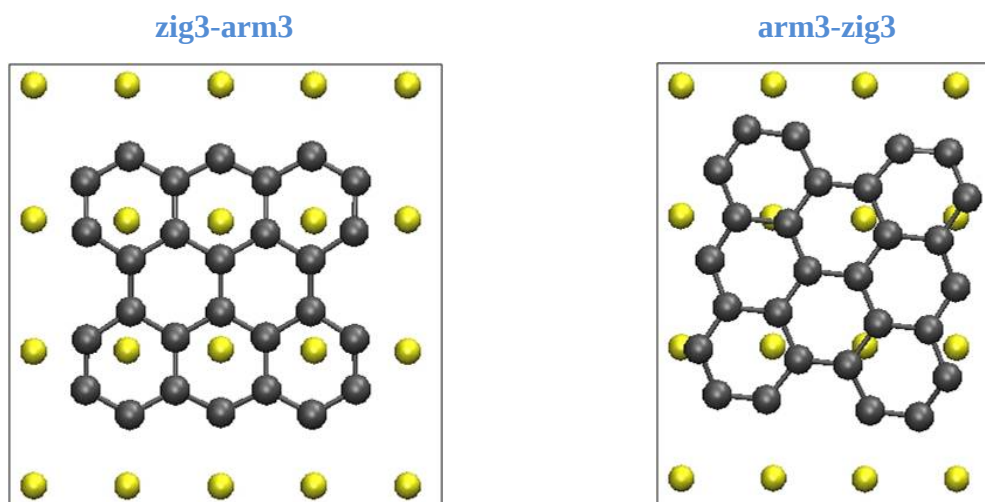
Σχήμα 4.3.5.1: Εφησυχασμένες θέσεις των εξαγωνικών νιφάδων γραφενίου πάνω στη Cu (110).

Από το **σχήμα 4.3.5.1** για τις εφησυχασμένες θέσεις των εξαγωνικών νιφάδων πάνω στην Cu (110) παρατηρούμε ότι η νιφάδα με τα 54 άτομα C είναι ελαφρώς στραμμένη ως προς την επιφάνεια Cu και επιπλέον δεν υπάρχει κεντραρισμένο άτομο Cu στα εξάγωνα C σε σύγκριση με την άλλη νιφάδα.

Τέλος βρέθηκε η ενέργεια δεσμού ανά άτομο για τις δύο αυτές περιπτώσεις: - 0,180824916 eV/άτομο για την νιφάδα με τα 24 άτομα C και -0,16761106 eV/άτομο και για την νιφάδα με 54 άτομα C. Είναι σαφές λοιπόν ότι η χαμηλότερη ενέργεια δεσμού eV/άτομο έχει η νιφάδα με τα 24 άτομα C.

4.3.6 Νιφάδες γραφενίου C₂₈ στην επιφάνεια Cu (110)

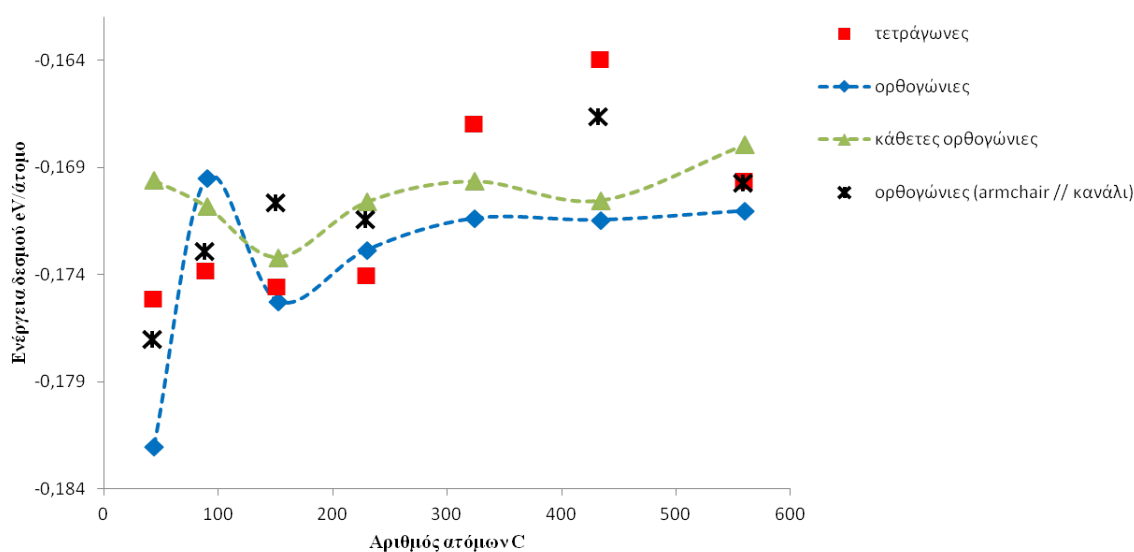
Ως τελευταία περίπτωση μελετήσαμε την εναπόθεση δύο νιφάδων γραφενίου με 28 άτομα C. Πιο συγκεκριμένα η πρώτη νιφάδα που μελετήθηκε ήταν η **zig3-arm3** με την zigzag πλευρά παράλληλη στο κανάλι και η δεύτερη η **arm3-zig3** με την πλευρά armchair παράλληλη στο κανάλι. Παρόμοια με τις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και εδώ πραγματοποιήθηκε για μία ακόμη φορά ελαχιστοποίηση της ενέργειας των συστημάτων αυτών στους, δίνοντάς μας τις παρακάτω εικόνες:



Σχήμα 4.3.6.1: Εφησυχασμένες θέσεις των νιφάδων γραφενίου C_{28} πάνω στη Cu (110).

Τέλος βρέθηκε η ενέργεια δεσμού ανά άτομο για τις δύο αυτές περιπτώσεις με μικρότερη ενέργεια δεσμού να παρουσιάζει η νιφάδα **zig3-arm3** στα $-0,182054792$ eV/άτομο έναντι της νιφάδας **arm3zig3** με ενέργεια δεσμού στα $-0,173963274$ eV/άτομο.

Στο σημείο αυτό παραθέτουμε το διάγραμμα της ενέργειας δεσμού eV/άτομο συναρτήσει του αριθμού ατόμων C για όλα τα σχήματα και μεγέθη των νιφάδων γραφενίου.



Σχήμα 4.3.6.2: Διάγραμμα της ενέργειας δεσμού eV/άτομο συναρτήσει του αριθμού των ατόμων C για όλες συνολικά τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν.

Από το διάγραμμα του **σχήματος 4.3.6.2** είμαστε σε θέση να εξάγουμε πολύ σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά των συστημάτων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για το σχήμα, τον προσανατολισμό και το μέγεθος των διαφορετικών νιφάδων γραφενίου. Είναι φανερό λοιπόν ότι οι μπλε ρόμβοι που αναπαριστούν σχηματικά τις ορθογώνιες νιφάδες γραφενίου παρουσιάζουν την χαμηλότερη ενέργεια δεσμού eV/άτομο σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις. Έτσι μπορούμε να πούμε με σαφήνεια ότι το ενεργειακά προτιμητέο σχήμα είναι οι ορθογώνιες νιφάδες και μάλιστα αυτές που έχουν την zigzag πλευρά παράλληλη στο κανάλι. Τέλος ένα γενικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι αυξανόμενου του μεγέθους των νιφάδων των διαφόρων σχημάτων η ενέργεια δεσμού για τα συστήματα αυτά καταλήγει να συγκλίνει σε μια συγκεκριμένη τιμή. Τα παραπάνω αποτελέσματα που προέκυψαν από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραματικών και θεωρητικών DFT υπολογισμών που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1.

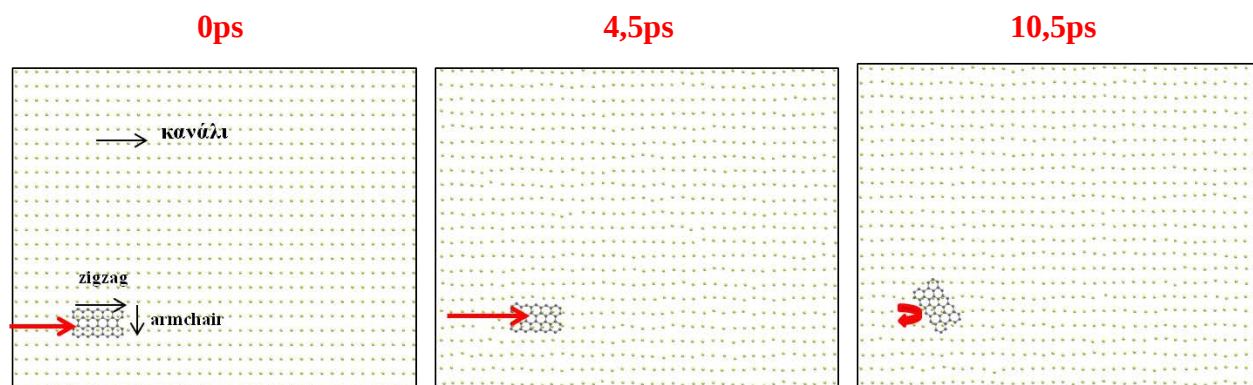
4.3.7 Διάχυση νιφάδων γραφενίου πάνω στην Cu (110)

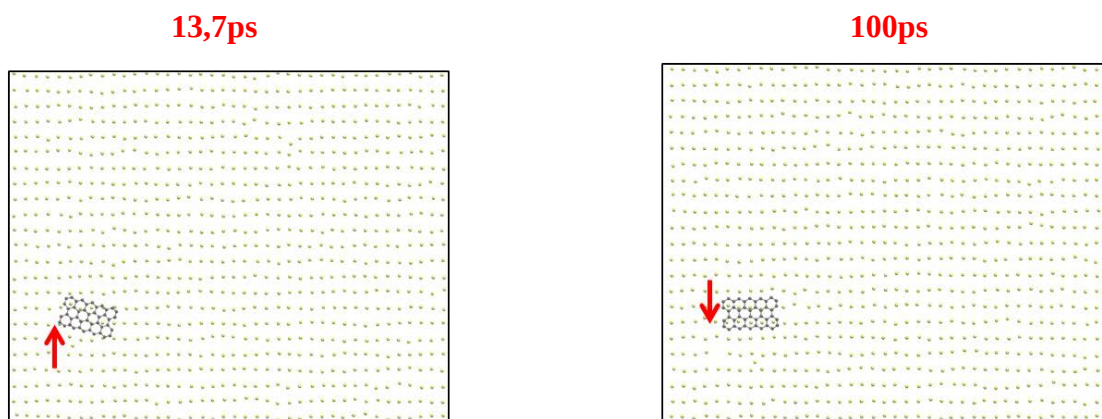
Με στόχο την διερεύνηση των μηχανισμών διάχυσης των νιφάδων γραφενίου στην επιφάνεια Cu (110) διεξήγαμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με τον κώδικα Lamps στις θερμοκρασίες 300K, 700K και 900K. Τα συστήματα που μελετήθηκαν ανήκαν στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο NVE. Στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο NVE η ολική ενέργεια του συστήματος, ο συνολικός αριθμός των ατόμων του συστήματος και ο όγκος του παραμένουν σταθερά. Τέλος το χρονικό βήμα προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις ήταν τα 0,001 ps.

Στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στους 300K δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα διάχυσης παρά μόνο δονήσεις των ατόμων C των νιφάδων γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Έτσι τα αποτελέσματά μας που αφορούν στη διάχυση περιορίζονται στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στους 700K και 900K.

4.3.7.1 Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig5-arm3 και zig17-arm15 πάνω στην Cu (110) στους 700K

Αρχικά εκτελέσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 700K για το σύστημα της ορθογώνιας νιφάδας **zig5-arm3** πάνω στην Cu (110). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 100 στιγμιότυπα. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της παραπάνω τροχιάς στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

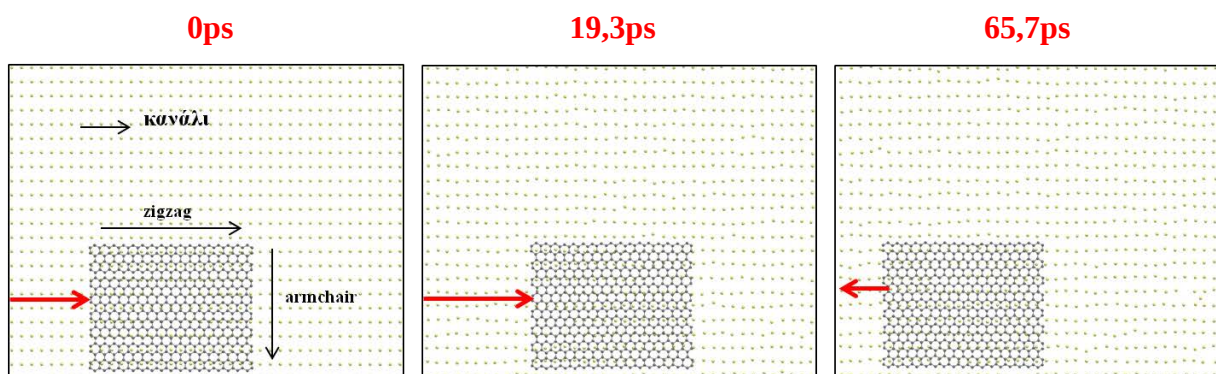


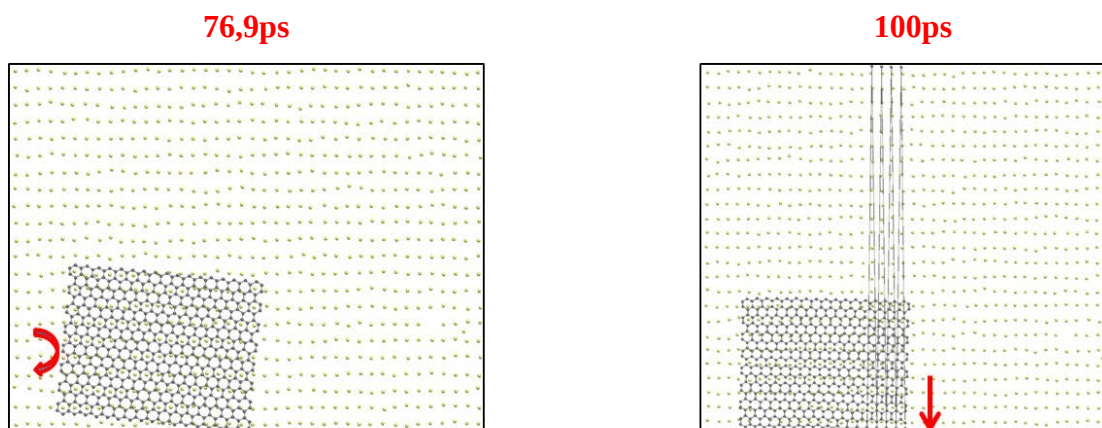


Σχήμα 4.3.7.1a: Στιγμιότυπα της τροχιάς του συστήματος **zig5-arm3** πάνω στην Cu (110) στους 700K.

Στο σχήμα **4.3.7.1a** παρατηρούμε χαρακτηριστικά ότι η νιφάδα γραφενίου στα 4,5ps έχει μεταφερθεί παράλληλα στο κανάλι με ομοιοθεσία, ενώ στα 10,5ps αλλάζει κανάλι εκτελώντας μικρή στροφή.

Έπειτα εκτελέσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 700K για το σύστημα της ορθογώνιας νιφάδας **zig17-arm15** πάνω στην Cu (110). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 100 στιγμιότυπα. Παρακάτω παρουσιάζονται και εδώ ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της παραπάνω τροχιάς στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.





Σχήμα 4.3.7.1b: Στιγμιότυπα της τροχιάς του συστήματος **zig17-arm15** πάνω στην Cu (110) στους 700K.

Στο σχήμα **4.3.7.1b** παρατηρούμε χαρακτηριστικά ότι η νιφάδα γραφενίου στα 19,3ps έχει μεταφερθεί παράλληλα στο κανάλι με ομοιοθεσία προς τα δεξιά, στα 65,7ps επίσης παράλληλα προς το κανάλι αλλά αυτήν την χρονική στιγμή προς την αντίθετη κατεύθυνση, ενώ τέλος στα 76,9ps αλλάζει κανάλι εκτελώντας πολύ μικρή στροφή.

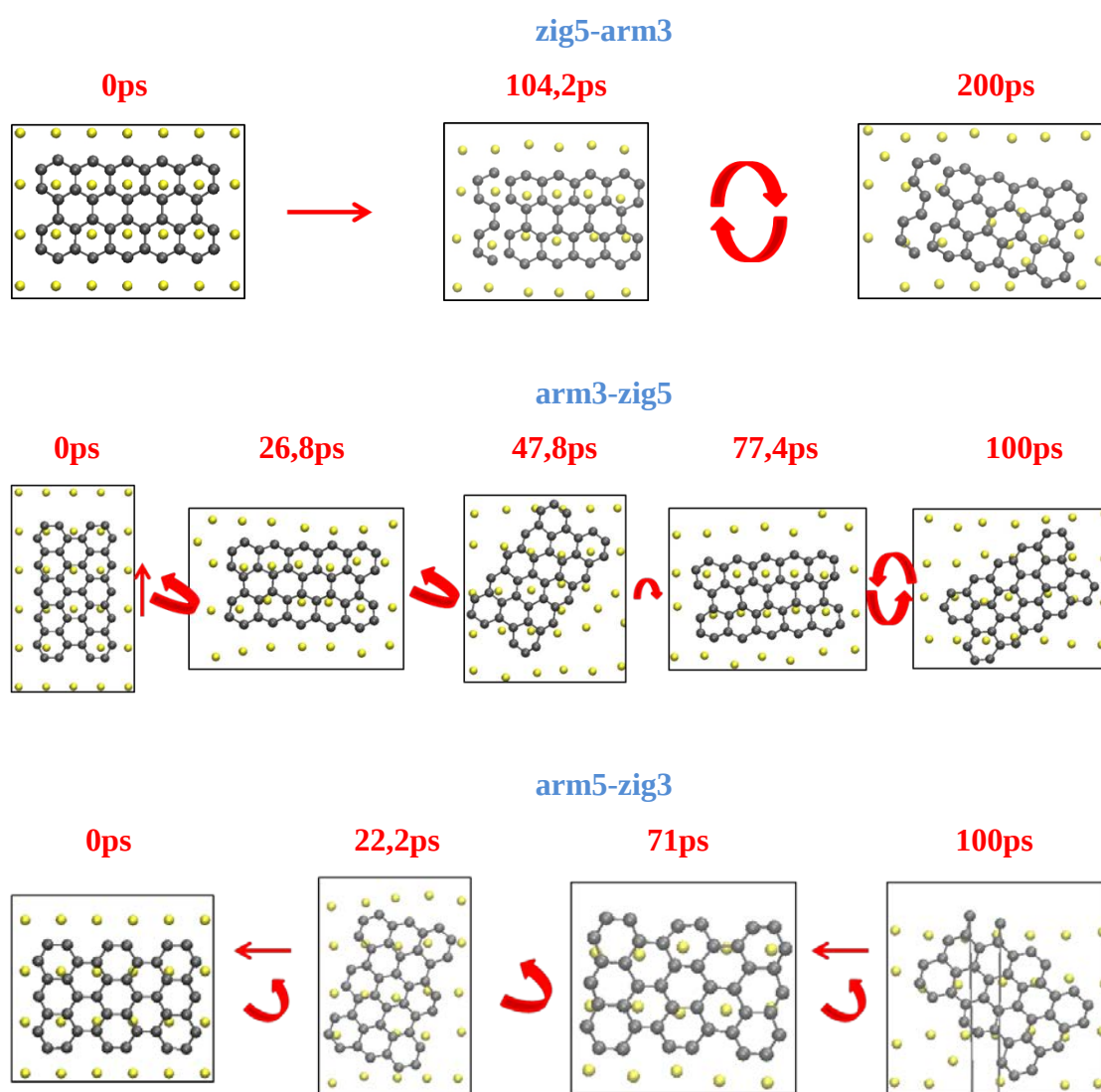
Από την μελέτη των παραπάνω συστημάτων στους 700K προκύπτει το συμπέρασμα ότι εμφανίζονται σε μικρό βαθμό οι μηχανισμοί διάχυσης που προαναφέρθηκαν και για τον λόγο αυτόν προχωρήσαμε σε περαιτέρω υπολογισμούς στους 900K.

4.3.7.2 Διάχυση των νιφάδων γραφενίου **zig5-arm3, **arm3-zig5** και **arm5-zig3** πάνω στην Cu (110) στους 900K**

Μετά την παραπάνω διαπίστωση κρίθηκε αναγκαία η μετάβαση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής από τους 700K στους 900K με στόχο την αποκάλυψη περισσότερων μηχανισμών διάχυσης. Έτσι κατά σειρά μελετήθηκαν οι νιφάδες **zig5-arm3**, **arm3-zig5** και **arm5-zig3** στους 900K.

Αρχικά λοιπόν εκτελέσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 900K για το σύστημα της νιφάδας **zig5-arm3** πάνω στην Cu (110). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 200000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του

συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 20 στιγμιότυπα. Έπειτα περάσαμε στη περίπτωση της νιφάδα **arm3-zig5**. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 100 στιγμιότυπα. Τέλος εξετάσαμε την περίπτωση της νιφάδας **arm5-zig3**. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα. Στην συνέχεια παρουσιάζονται και εδώ ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της τροχιάς των παραπάνω συστημάτων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

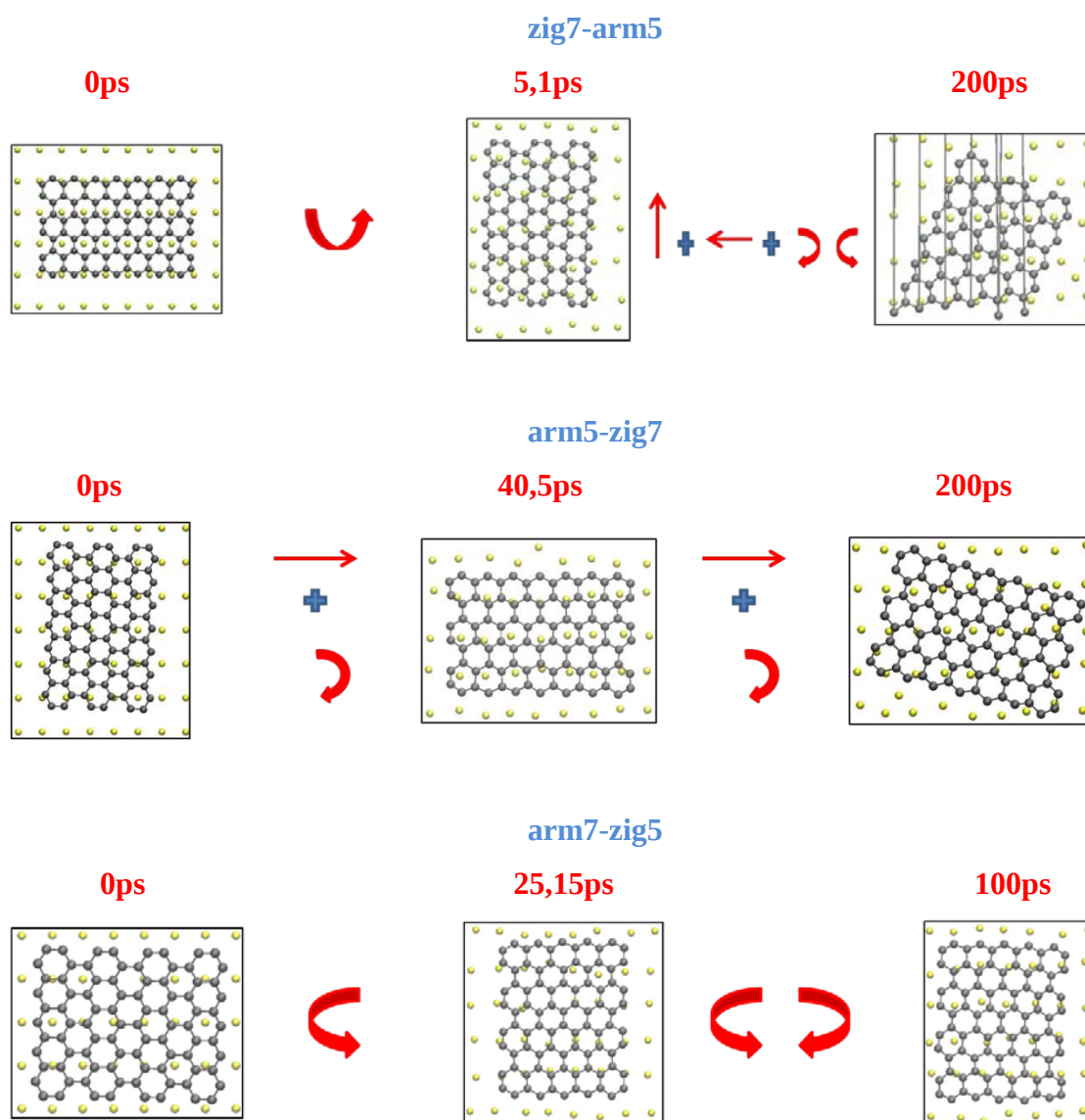


Σχήμα 4.3.7.2a: Στιγμιότυπα της τροχιάς των συστημάτων **zig5-arm3**, **arm3-zig5** και **arm5-zig3** πάνω στην Cu (110) στους 900K.

Από το **σχήμα 4.3.7.2a** για την περίπτωση της νιφάδας **zig5-arm3** παρατηρούμε τα εξής: από τα 0ps μέχρι τα 104,2ps η νιφάδα μεταφέρεται παράλληλα στο κανάλι της επιφάνειας με ομοιοθεσία ενώ από και εκεί και έπειτα και μέχρι τα 200ps αλλάζει κανάλι εκτελώντας πλήρη περιστροφή. Για την δεύτερη περίπτωση βλέπουμε ότι η νιφάδα **arm3-zig5** από τα 0ps μέχρι τα 26,8ps εκτελεί κάθετη ομοιοθεσία και στροφή προς τα αριστερά, από τα 26,8ps μέχρι τα 47,8ps αλλάζει κανάλι με αριστερή στροφή, από τα 47,8ps μέχρι τα 77,4ps αλλάζει και πάλι κανάλι κάνοντας όμως στροφή προς τα δεξιά και τέλος από αυτό το στιγμιότυπο μέχρι τα 100ps αλλάζει κανάλι εκτελώντας περιστροφή. Στην τελευταία περίπτωση της νιφάδας **arm5-zig3** συμβαίνουν τα εξής: από τα 0ps μέχρι τα 22,2ps έχουμε μεταφορά της νιφάδας παράλληλα στο κανάλι προς τα αριστερά και έπειτα στροφή προς τα δεξιά, στην συνέχεια από τα 22,2ps μέχρι τα 71ps έχουμε πάλι στροφή προς τα δεξιά ενώ από τα 71ps μέχρι τα 100ps έχουμε επανάληψη των μηχανισμών διάχυσης που συνέβησαν από τα 0ps μέχρι και τα 22,2ps.

4.3.7.3 Διάχυση των νιφάδων γραφενίου zig7-arm5, arm5-zig7 και arm7-zig5 πάνω στην Cu (110) στους 900K

Στην συγκεκριμένη περίπτωση εκτελέσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 900K για το σύστημα της νιφάδας **zig7-arm5** πάνω στην Cu (110). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 200000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα. Έπειτα περάσαμε στη περίπτωση της νιφάδας **arm5-zig7**. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 200000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα. Τέλος εξετάσαμε την περίπτωση της νιφάδας **arm7-zig5**. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα. Παρακάτω δίνονται ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της τροχιάς των παραπάνω συστημάτων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.



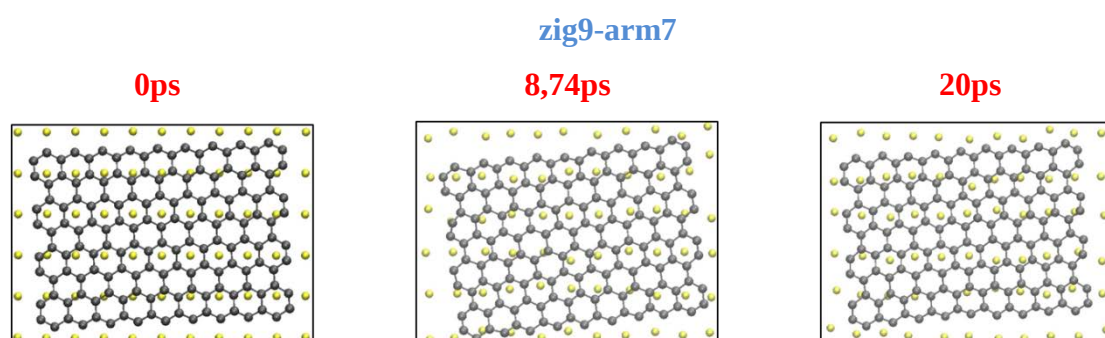
Σχήμα 4.3.7.3a: Στιγμιότυπα της τροχιάς των συστημάτων **zig7-arm5**, **arm5-zig7** και **arm7-zig5** πάνω στην Cu (110) στους 900K.

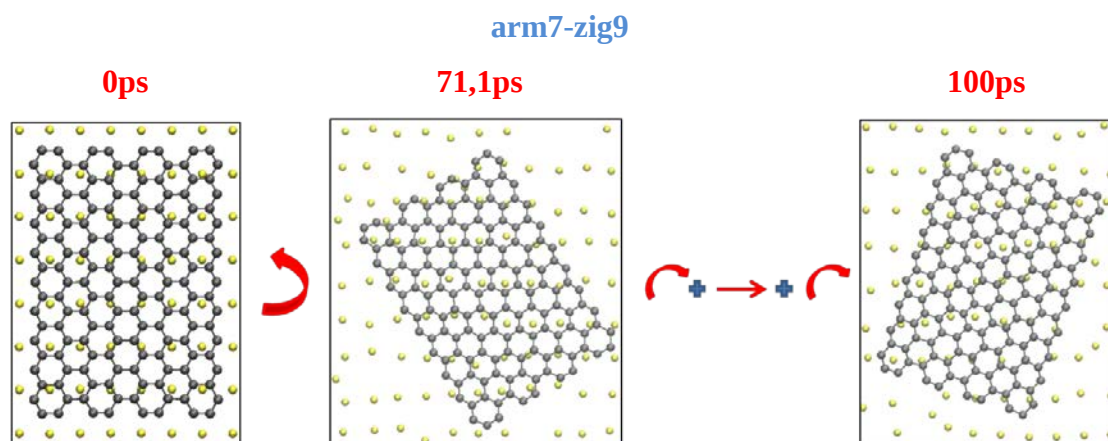
Στο **σχήμα 4.3.7.3a** παρατηρούμε για την περίπτωση της νιφάδας **zig7-arm5** τα εξής: από τα 0ps μέχρι τα 5,1ps η νιφάδα αλλάζει κανάλι εκτελώντας στροφή προς τα δεξιά ενώ από εκεί και έπειτα και μέχρι τα 200ps παρατηρείται σύνθετος μηχανισμός διάχυσης: αρχικά μεταφέρεται κάθετα στο κανάλι με ομοιοθεσία, έπειτα παράλληλα στο κανάλι και προς τα αριστερά και τέλος εκτελούνται κατά σειρά αριστερή και δεξιά στροφή. Για την δεύτερη περίπτωση παρατηρούμε ότι η νιφάδα **arm5-zig7** από τα 0ps μέχρι τα 40,5ps εκτελεί αρχικά μικρή μεταφορά παράλληλα στο κανάλι με ομοιοθεσία ενώ έπειτα μικρή στροφή προς τα δεξιά ενώ από τα 40,5ps μέχρι τα 200ps επαναλαμβάνεται ο ίδιος μηχανισμός. Στην τελευταία περίπτωση της νιφάδας

arm7-zig5 από τα 0ps μέχρι τα 25,15ps έχουμε στροφή της νιφάδας προς τα δεξιά και από το παραπάνω στιγμιότυπο έως τα 100ps παρατηρείται αλλαγή καναλιού με δεξιόστροφη και αριστερόστροφη ακολουθία.

4.3.7.4 Διάχυση των νιφάδων γραφενίου **zig9-arm7** και **arm7-zig9** πάνω στην Cu (110) στους 900K

Ομοίως εκτελέσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 900K για το σύστημα της νιφάδας **zig9-arm7** πάνω στην Cu (110). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 20000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 20 στιγμιότυπα, ενώ στην συνέχεια περάσαμε στη περίπτωση της νιφάδας **arm7-zig9**, όπου αρχικά εκτελέσαμε υπολογισμό για 100000 βήματα κατά τον οποίο δεν παρατηρήθηκε κάποιος μηχανισμός διάχυσης. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήσαμε μετέπειτα υπολογισμό για άλλα 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα. Παρακάτω δίνονται ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της τροχιάς των παραπάνω συστημάτων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.





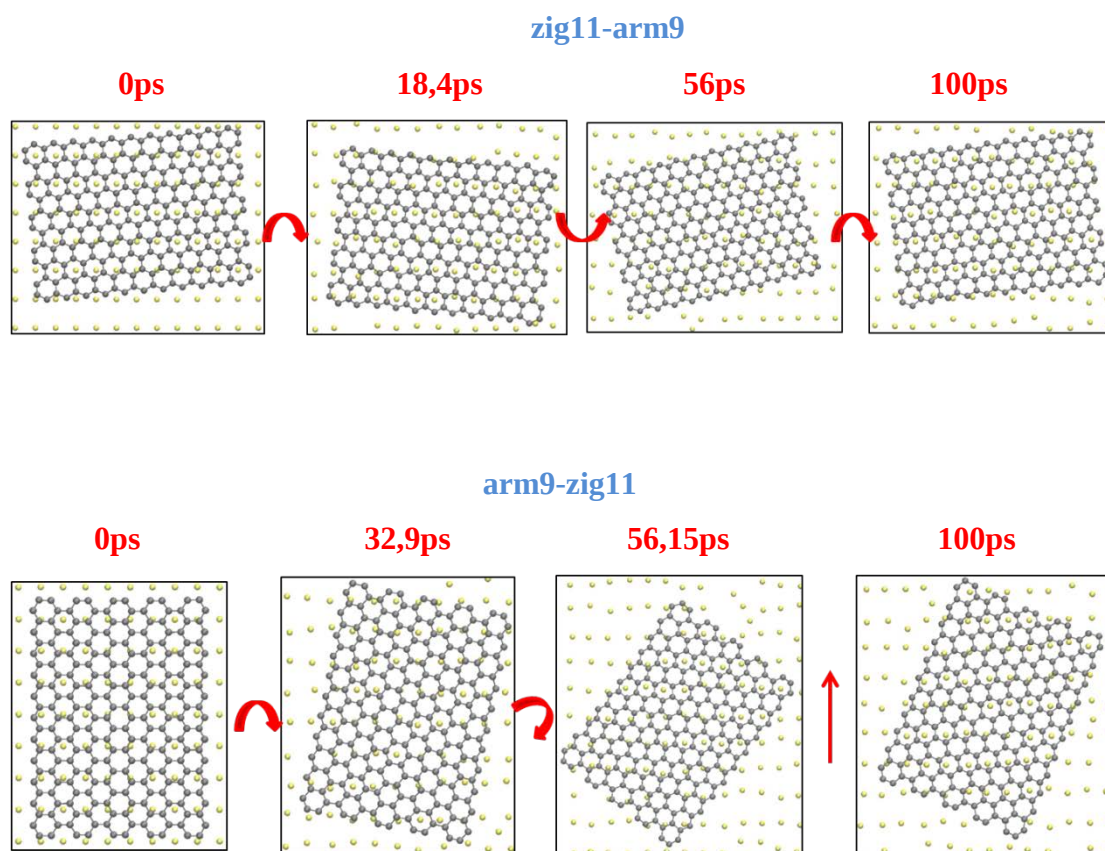
Σχήμα 4.3.7.4a: Στιγμιότυπα της τροχιάς των συστημάτων **zig9-arm7** και **arm7-zig9** πάνω στην Cu (110) στους 900K.

Από το **σχήμα 4.3.7.4a** για την περίπτωση της νιφάδας **zig9-arm7** παρατηρούμε ότι από τα 0ps μέχρι τα 20ps η νιφάδα δεν διαχέεται πάνω στην επιφάνεια Cu (110) καθώς εκτελούνται μονάχα δονήσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας των ατόμων. Για την δεύτερη περίπτωση βλέπουμε ότι η νιφάδα **arm7-zig9** από τα 0ps μέχρι τα 71,1ps αλλάζει κανάλι με αριστερή στροφή ενώ από τα 71,1ps μέχρι τα 100ps εκτελεί σύνθετο μηχανισμό διάχυσης: αλλάζει κανάλι με μικρή στροφή προς τα δεξιά, ύστερα μεταφέρεται παράλληλα προς το κανάλι και τέλος αλλάζει και πάλι κανάλι με μικρή στροφή προς τα δεξιά.

4.3.7.5 Διάχυση των νιφάδων γραφενίου **zig11-arm9** και **arm9-zig11** πάνω στην Cu (110) στους 900K

Για το σύστημα της νιφάδας **zig11-arm9** πάνω στην Cu (110) εκτελέσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 900K. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα, ενώ στην συνέχεια περάσαμε στη περίπτωση της νιφάδας **arm9-zig11**. Ο υπολογισμός ομοίως πραγματοποιήθηκε για 100000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 50 στιγμιότυπα. Εν

συνεχεία δίνονται ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της τροχιάς των παραπάνω συστημάτων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

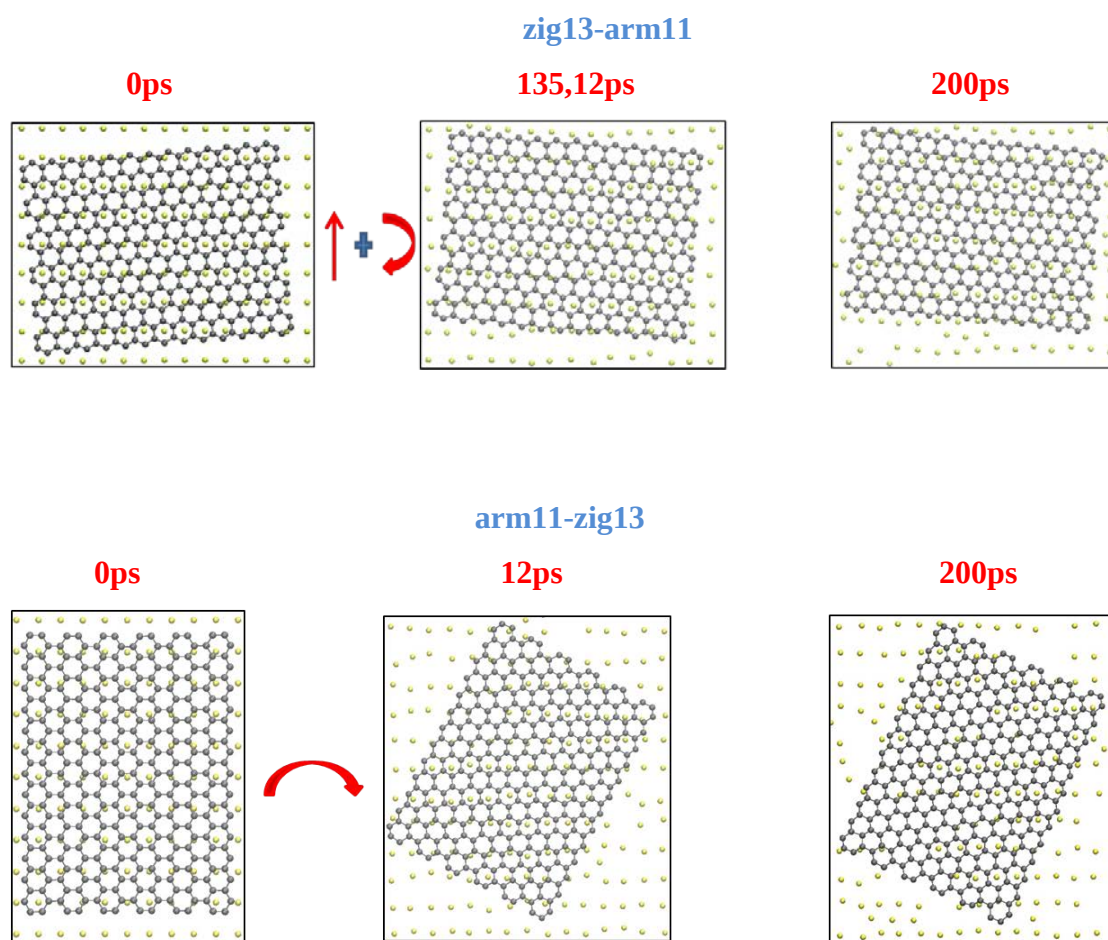


Σχήμα 4.3.7.5a: Στιγμιότυπα της τροχιάς των συστημάτων **zig11-arm9** και **arm9-zig11** πάνω στην Cu (110) στους 900K.

Στο παραπάνω **σχήμα 4.3.7.5a** για την περίπτωση της νιφάδας **zig11-arm9** παρατηρούμε ότι από τα 0ps μέχρι τα 18,4ps η νιφάδα αλλάζει κανάλι με μικρή στροφή προς τα δεξιά, κατά την διάρκεια των 18,4ps μέχρι τα 56ps εκτελεί στροφή προς τα αριστερά, ενώ τέλος μέχρι τα 100ps εκτελεί και πάλι στροφή προς τα δεξιά. Στην δεύτερη περίπτωση παρατηρούμε ότι η νιφάδα **arm9-zig11** από τα 0ps μέχρι τα 32,9ps αλλάζει κανάλι με μικρή στροφή προς τα αριστερά, από τα 32,9ps μέχρι τα 56,15ps αλλάζει και πάλι κανάλι κάνοντας πιο έντονη στροφή προς τα δεξιά, ενώ τέλος από τα 56,15ps μέχρι τα 100ps μεταφέρεται κάθετα στο κανάλι.

4.3.7.6 Διάχυση των νιφάδων γραφενίου **zig13-arm11** και **arm11-zig13** πάνω στην επιφάνεια Cu (110) στους 900K

Ως τελευταία περίπτωση εξετάστηκε η νιφάδα **zig13-arm11** πάνω στην Cu (110) με προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 900K. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για 200000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 20 στιγμιότυπα, ενώ κλείνοντας περάσαμε στη περίπτωση της νιφάδας **arm11-zig13**. Ο υπολογισμός ομοίως πραγματοποιήθηκε για 200000 βήματα με χρονικό βήμα 0,001 ps. Η τροχιά του συστήματος καταγράφηκε στο αρχείο αποτελεσμάτων ανά 20 στιγμιότυπα. Εν τέλει δίνονται ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της τροχιάς των παραπάνω συστημάτων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Σχήμα 4.3.7.6a: Στιγμιότυπα της τροχιάς των συστημάτων **zig13-arm11** και **arm11-zig13** πάνω στην Cu (110) στους 900K.

Από το παραπάνω **σχήμα 4.3.7.6a** για την περίπτωση της νιφάδας **zig13-arm11** παρατηρούμε ότι από τα 0ps μέχρι τα 135ps η νιφάδα αλλάζει κανάλι με κάθετη μεταφορά και έπειτα με στροφή προς τα δεξιά, ενώ από αυτό το χρονικό σημείο και μέχρι τα 200ps δεν παρατηρείται κάποιος μηχανισμός διάχυσης. Στην δεύτερη περίπτωση παρατηρούμε ότι η νιφάδα **arm11-zig13** από τα 0ps μέχρι τα 12ps αλλάζει κανάλι εκτελώντας μικρή στροφή προς τα δεξιά, ενώ από τα 12ps μέχρι τα 200ps παρατηρούνται μόνο δονήσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας των ατόμων.

Κεφάλαιο 5^ο

Συμπεράσματα – Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε μελέτη των δομικών ιδιοτήτων και της διάχυσης νιφάδων γραφενίου πάνω στην επιφάνεια Cu (110) με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Οι νιφάδες γραφενίου που μελετήθηκαν είχαν διαφορετικά σχήματα και μεγέθη. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τετράγωνες νιφάδες γραφενίου, ορθογώνιες, κάθετες ορθογώνιες, ορθογώνιες με την armchair πλευρά τους παράλληλη προς το κανάλι, εξαγωνικές και τέλος νιφάδες γραφενίου με 28 άτομα άνθρακα. Για όλες αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της ενέργειάς τους στους 0K με τον κώδικα LAMMPS της μοριακής δυναμικής. Εν συνεχεία υπολογίστηκε η ενέργεια δεσμού για όλες τις παραπάνω περιπτώσεις. Από το διάγραμμα της ενέργειας δεσμού συναρτήσει των ατόμων άνθρακα εξάγαμε χρήσιμα δομικά συμπεράσματα. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το ενεργειακά προτιμητέο σχήμα νιφάδας είναι αυτό της ορθογώνιας με τις zigzag πλευρές παράλληλες στα κανάλια που σχηματίζονται στην επιφάνεια Cu (110). Τέλος παρατηρήσαμε ότι με την παράλληλη αύξηση του μεγέθους των διαφόρων σχημάτων η τιμή της ενέργειας δεσμού συγκλίνει προς μια συγκεκριμένη τιμή ενώ σε όλες τις περιπτώσεις ενεργειακά προτιμητέα είναι η νιφάδα με τη zigzag ακμή της παράλληλη στο κανάλι. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αποτελέσματα πειραματικής μελέτης (CVD) που διεξήχθη πρόσφατα από μία επιστημονική ομάδα στην Οξφόρδη της Αγγλίας, καθώς και με θεωρητικούς υπολογισμούς που έγιναν με βάση την θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT).

Στο δεύτερο σκέλος της έρευνάς μας στόχος μας ήταν να διερευνήσουμε τους μηχανισμούς διάχυσης των ενεργειακά προτιμητέων νιφάδων γραφενίου. Για τον λόγο αυτόν πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής των παραπάνω συστημάτων με την βοήθεια του κώδικα LAMMPS στους 300K, 700K και 900K. Τα συστήματα που μελετήθηκαν ανήκαν στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο και το χρονικό βήμα της προσομοίωσης που επιλέχθηκε ήταν τα 0,001ps. Από τους υπολογισμούς αυτούς λοιπόν συμπεράναμε δύο κύριους μηχανισμούς διάχυσης των νιφάδων αυτών πάνω στην Cu (110): α) μεταφορά της νιφάδας γραφενίου κάθετα στο

κανάλι με ομοιοθεσία και β) αλλαγή καναλιού εκτελώντας στροφή ή περιστροφή. Ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε και συνδυασμός των δύο παραπάνω μηχανισμών διάχυσης. Ολοκληρώνοντας τα συμπεράσματά μας παρατηρήσαμε ακόμα ότι ο ρυθμός διάχυσης των νιφάδων γραφενίου μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθός τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Nanotechnology, nanomedicine and nanosurgery. International Journal of Surgery (2005).
2. Environmental protection agency. <http://epa.gov/ncer/nano/questions/>.
3. Filiponi L, Sutherland D. Nanotechnology: A brief introduction Interdisciplinary Nanoscience Center, University of Aarhus, Denmark, 2007.
4. Gengler, R. Y. N.; Spyroy, K.; Rudolf, P., A roadmap to high quality chemically prepared Graphen. Journal of Physics D: Applied Physics, 43,2010.
5. Castro Neto,A. H.; Guinea,F; Peres, N. M. R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K., The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, 81,109-162, 2009.
6. Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249-259, 1859.
7. Staudenmaier, L., Ber. Dtsch. Chem. Ges, 31, 1481-1487, 1898.
8. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society, 80, 1339, 1958.
9. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science; 306, 666–669, 2004.
10. Dekany, I.; Kruger- Grasser, R.; Weiss, A., Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. Colloid and Polymer Science, 276, 570-576, 1998.
11. Wang, J.C. ; Chen, P. ; Chen, L. ; Wang, K. ; Deng, H. ; Chen, F. ; Zhang, Q. ; Fu, Q., Preparation and properties of poly (vinylidene fluoride) nanocomposites blended with graphene oxide coated silica hybrids. Express Polymer Letters 6, 299–307, 2012.
12. Liu, Z.; Robinson, J.T.; Sun, X.; Dai, H., PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. J.Am. Chem. Soc, 130, 10876-10877, 2008.
13. Bourlinos, A.B.; Karakassides, M.A. ; Goyrnis, D.; Geogarakilas, V.; Mourakika, A., A novel route towards iron- and chromium- containing MCM-

- 41 materials through melt- exchange of template. *Chemistry Letters*, 32, 38-39, 2003.
14. Jeffrey P., Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology. *Angew. Chem. Int. Ed*, 50, 46 – 48, 2011.
 15. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann in Fifth Conference on Carbon, Pergamon, Oxford, 73–80, 1962.
 16. Yong Sun, Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanostructures, ch. 2 p4.
 17. Inagaki, M.; Radovic, L.R., Nanocarbons. *Carbon*, 40, 2279-2282, 2002.
 18. Taniguchi, N. "On the Basic Concept of 'Nano-Technology - Part II'", British Society of Precision Engineering, 1974.
 19. Kahn, Jennifer, "Nanotechnology", *National Geographic*, 98–119, 2006.
 20. Powell, Richard E., "The five equivalent d orbitals".*Journal of Chemical Education* 45, 1968.
 21. Morachevskii, A.G.; Beloglazov, I. N, Poole, C. P., Jr. and Owens, F. J., Introduction to Nanotechnology. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79, 1213-1214, 2006.
 22. Kimball, George E. "Directed Valence". *The Journal of Chemical Physics* 8, 188, 1940.
 23. McMurry, J. *Οργανική Χημεία Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης* - 2005.
 24. Ebbing Gammon, *Γενική Χημεία, Εκδοτικός οίκος Π. Τραυλός, Έκτη έκδοση*.
 25. David Griffiths (2008). Introduction to elementary particles. Wiley-VCH. 162–. ISBN 978-3-527-40601-2. Retrieved 27 June 2011.
 26. Allotrope in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic/ version, Accessed March 2007.
 27. "World of Carbon – Interactive Nano-visulisation in Science & Engineering Education (IN-VSEE)". Retrieved 2008-10-09.
 28. Mazdak, T., Trends in graphene research. *Materials Today*, 12, 34-37, 2009.
 29. Bethune, D.S.; Jonhson, R.D.; Salem, J.R.; M.S. de Vries, Yannoni C.S.. *Nature* 363, 605, 1993.
 30. Dong, L. X.; Chen, Q., Properties, synthesis, and characterization of grapheme. *Frontiers of Materials Science in China*, 4, 45-51, 2010.

31. Barkliem, R. C., Characterization of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance. *Diamond and Related Materials*, 10, 174-181, 2001.
32. Boukhalov, D. W.; Katsnelson, M.I., Chemical Functionalization of Graphene with Defects. *Nano Letters*, 8, 4373-4379, 2008.
33. Geim, A. K.; Novoselov, K.S., The rise of graphene. *Nature Mater*, 6, 183-191, 2007.
34. Wallace, P. R., *Physical Review*, 71, 476, 1947.
35. Hagstrom, S.; Lyon, H.B.; Somorjai, G.A. *Phys. Rev. Lett.*, 15, 491, 1965.
36. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M.S.; Kong, J., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9, 30-35, 2009.
37. Kim, K.S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee S.Y.; Kim, J.M.; Kim, K.S.; Ahn, J.H.; Kim, P.; Choi, J.Y.; Hong, B.H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710, 2009.
38. Emtsev, K.V; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G.L.; Ley, L.; McChesney, J.L.; Ohta, T.; Reshanov, S.A.; Röhl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A.K.; Waldmann, D.; Weber, H.B.; Seyller, T., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8, 203-207, 2009.
39. Sutter, P.W; Flege, J.I; Sutter, E.A., Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, 7, 406-411, 2008.
40. Kosynkin, D.V.; Higginbotham, A.L Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J.M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458, 872-876, 2009.
41. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458, 877-880, 2009.
42. Subrahmanyam, K.S.; Panchakarla, L.S.; Govindaraj, A.; Rao, C.N.R., Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 4257-4259, 2009.
43. Li, N.; Wang, Z.; Zhao, K.; Shi, Z.; Gu, Z.; Xu, S., Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, 48, 255-259, 2010.
44. Murdock, A.T, Koos, A., Britton, T.B., Houben, L., Batten, T., Zhang, T., Wilkinson, A.J., Dunin-Borkowski, R., Lekka, ch.E., Grobert, N., Controlling

- the Orientation, Edge Geometry and Thickness of Chemical Vapor Deposition 2013, ACS Nano 7(2), pp. 1351-1359.
45. Frenkel D, Smit B (2000), Understanding Molecular Simulation. Academic Press pp. 1-6.
 46. Παπαγεωργίου Δ. Γ., Σημειώσεις για το μάθημα “Τεχνικές προσομοίωσης και σχεδιασμού υλικών σε HY”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Ιωάννινα 2004.
 47. Alder B. J, Wainwright, J. Chem. Phys., 27, 1208 (1957).
 48. Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M. Vineyard G.H., Phys. Rev., 120, 1229 (1960).
 49. Rahman A., Phys. Rev., 136, A405 (1964).
 50. Ciccotti G., Hoover W.H. (Eds), Molecular dynamics simulation of statistical mechanical systems, North – Holland, 1986.
 51. Ciccotti G., Frenkel D., McDonald I.R. (Eds), Simulation of liquids and solids, North – Holland, 1987.
 52. Berendsen H.J.C., Comp. Phys. Commun., 44, 233 (1987).
 53. Daw M.S., and Baskes, M.I., Embedded – atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, Physical Review B (Condensed Matter), 1984, 29, (12), pp. 6443-6453.
 54. Stott, M.J., and Zaremba, E., Quasiatoms: An approach to atoms in non-uniform electronic systems, Physical Review B (Condensed Matter), 1980, 22, (4), pp.1533-1564.
 55. Norskov, J.K., Covalent effects in the effective – medium theory of chemical binding: hydrogen heats of solution in the 3d metals, Physical Review B (Condensed Matter), 1982, 26, (6), pp.2875-2885.
 56. Press W.H., Flannery B.P., Teulolsky S.A., Vetterling W.T., Numerical Recipes, Cambridge University Press, New York, 1986, p.202.
 57. Bull, M., B. Hare, D. Henry, E. Minty, A. Simpson, L. Smith, An Introduction to High Performance Computing, The University of Edinburgh: Edinburgh, 2001.
 58. Foster, I., <http://www-unix.mcs.anl.gov/dbpp/>.
 59. Wnag, K.L., A. Yorkham, JICS, <http://www-jics.cs.utk.edu>.
 60. Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni and Susan B Sinnott, J.Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 783-802.

61. S.M.Foiles, M.I.Baskes, and M.S. Daw , Phys. Rev. B 33,12 (1986).