



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Υβρίδια Οργανικών και Ανόργανων Νανο-υλικών με
Προκαθορισμένες Ιδιότητες**

ΜΑΡΘΑ ΓΙΑΛΑΜΠΟΥΚΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Υβρίδια Οργανικών και Ανόργανων Νανο-υλικών με
Προκαθορισμένες Ιδιότητες**

ΜΑΡΘΑ ΓΙΑΛΑΜΠΟΥΚΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2.

Ημερομηνία αίτησης της κ. Γιαλαμπούκη Μάρθα: 29.10.2010

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 01.11.2010

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπουσα

Λέκκα Χριστίνα, Επίκουρος Καθηγήτρια του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Παπαγεωργίου Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 10.12.2010

«Υβρίδια Οργανικών και Ανόργανων Νανο-υλικών με Προκαθορισμένες Ιδιότητες»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ :

Λέκκα Χριστίνα, Επίκουρος Καθηγήτρια του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Παπαγεωργίου Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Φωτιάδης Δημήτριος, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Καλπακίδης Βασίλειος, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Λοιδωρικής Ελευθέριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 28.1.2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής



Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους που χωρίς τη στήριξη και τη βοήθειά τους, η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα ήταν αδύνατη. Αρχικά, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέποντά μου, Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Λέκκα Χριστίνα για όλες τις γνώσεις και τη καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ευαγγελάκη Γεώργιο για τις ιδέες και συμβουλές που μου παρείχε πάνω στο υπό μελέτη θέμα, καθώς και για την καθοριστική συμβολή του στον προσανατολισμό της εργασίας. Επιπρόσθετα, θέλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παπαγεωργίου Δημήτριο τόσο για τις χρήσιμες παρατηρήσεις του πάνω στα αποτελέσματα της διατριβής μου, όσο και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε σε σχέση με τις διαφορετικές μεθοδολογίες προσομοίωσης. Δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γουρνή Δημήτριο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λοιδωρική Ελευθέριο, τον Καθηγητή κ. Καλπακίδη Βασίλειο και τον Καθηγητή κ. Φωτιάδη Δημήτριο που με τις εύστοχες επιστημονικές τους βοήθησαν ώστε η παρούσα διατριβή να γίνει όσον το δυνατόν καλύτερη.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Δημακόπουλο Κωνσταντίνο για την συνεχή και άμεση συνδρομή του σε τεχνικής φύσεως θέματα, καθώς και όλα τα άτομα του Εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης των Υλικών για την άψογη συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε μεταξύ μας. Θα ήθελα όμως να αναφερθώ ξεχωριστά στον υποψήφιο διδάκτορα Μπόκα Γεώργιο και να τον ευχαριστήσω για όλες τις επιστημονικού ενδιαφέροντος συζητήσεις, αλλά κυρίως για την στήριξη και υπομονή που έδειχνε σε όλες τις δύσκολες στιγμές μου, καθώς και για την εμπιστοσύνη του στις ικανότητές μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα μέλη της οικογένειάς μου τόσο για την ηθική όσο και υλική συμπαράσταση που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Ωστόσο, επιθυμώ να αναφερθώ ξεχωριστά στον πατέρα μου. Η προτροπή του να προσπαθώ να πραγματοποιώ τα όνειρά μου, ήταν καθοριστική για την συνέχιση των σπουδών μου και θα νοιώθω πάντα έντονη την στήριξή του παρά την απουσία του.

Κλείνοντας, θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους φίλους μου για την κατανόηση και υποστήριξη που και αυτοί από την πλευρά τους μου προσέφεραν απλόχερα.

Ευχαριστώ πολύ.

Περίληψη

Στη διατριβή αυτή μελετήθηκαν με υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής υβρίδια οργανικών και ανόργανων νανο-υλικών: α) Μεταλλικές νανοδομές (Ti ή Cu) με νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ή γραφένιο, β) Οξειδία μετάλλων (TiO₂) σε νανοσωλήνες άνθρακα και γ) Μόρια CO₂ σε γραφένιο, Ti/Γραφένιο και (Ti-O)/Γραφένιο. Η επιλογή των μετάλλων Ti και Cu σχετίζεται με το πλήθος των d ηλεκτρονίων σθένους και την αντίστοιχη δυνατότητα σχηματισμού καρβιδίων ενώ η μελέτη του οξειδίου του Ti και των μορίων CO₂ πραγματοποιήθηκε λόγω του μεγάλου τεχνολογικού τους ενδιαφέροντος.

Οι μεταλλικές νανοδομές Ti είναι πιο ισχυρά δεσμευμένες με το υπόστρωμα σε σχέση με τις αντίστοιχες του Cu, ήδη από τη απλή περίπτωση του ενός προσροφημένου ατόμου, και οφείλεται: α) στους κατευθυντικούς ομοιοπολικού τύπου Ti_{3d}-C_{2p} δεσμού πάνω από το εξάγωνο των C, ενώ στη περίπτωση του Cu έχουμε παρουσία δεσμικών και αντιδεσμικών Cu-C τροχιακών με δύο μόνο άτομα C, β) διπλάσια μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από το Ti προς το υπόστρωμα σε σχέση με το Cu και γ) αντίστοιχα μεγαλύτερη ενέργεια δέσμησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά εντείνονται καθώς αυξάνει το μέγεθος της μεταλλικής νανοδομής (νανοσυσσωματώματα και νανοσύρματα). Η υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση των Ti₂ και Ti₃ στο γραφένιο παρουσιάζει σημαντική συσσώρευση φορτίου στο Ti και μεταβολή των γειτονικών π-τύπου C-C δεσμών σε αντι-δεσμικά p_z τροχιακά, καθιστώντας τα υβρίδια αυτά ιδιαίτερα δραστικά για περαιτέρω εναπόθεση. Ως εναλλακτικά και συγκρίσιμα πειραματικά προτείνονται τα υβρίδια νανοσυρμάτων Ti. Η παρουσία αντιδεσμικών ή δεσμικών Cu_{3d}-C_{2p} τροχιακών, ανάλογα με την ιδιοενέργεια, προσδίδει αστάθεια στη διεπιφάνεια και σε συνδυασμό με την ύπαρξη αποκλειστικά δεσμικών Cu_{3d}-Cu_{3d} υβριδισμών εξηγεί την πειραματική παρατήρηση σχηματισμού νανοσυσσωματωμάτων Cu στους νανοσωλήνες έναντι συνεχούς επίστρωσης, σε αντιδιαστολή με το Ti όπου δεσμικά τροχιακά υφίστανται τόσο με τα άτομα C όσο και μεταξύ των ατόμων Ti οδηγώντας στη γνωστή ομοιογενή κάλυψη του υποστρώματος.

Το οξείδιο του Τιτανίου σε δομή Ρουτιλίου βρέθηκε να προτιμάται ενεργειακά όταν αναπτύσσεται παράλληλα στον άξονα των νανοσωλήνων (zigzag, armchair ή double wall), ενώ η ανάπτυξη των δύο φάσεων του TiO₂ αναμένεται ισοπίθανη σε κάθετη εναπόθεση, με μία μικρή προτίμηση στη διαμόρφωση της Ανατάσης. Το υβρίδιο ενός Ti-O τετραέδρου είναι ιδιαίτερα σταθερό και δραστικό, τροποποιώντας τους π-δεσμούς των γειτονικών ατόμων C, σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για το ρόλο του στις διεργασίες του οξειδίου.

Τα μόρια CO_2 βρέθηκε να αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τα υβρίδια Ti /Γραφένιου. Η διαδοχική προσθήκη μορίων CO_2 προσδιορίζει τις πορείες προσρόφησης και εξαρτάται: α) από τη θέση εναπόθεσης του CO_2 , β) τη διαμόρφωση των ήδη προσροφημένων CO_2 καθώς και γ) τη νανοδομή του Ti . Αν και το αρχικό CO_2 μπορεί να διασπαστεί σε CO και O , στο Ti /Γραφένιο ή στο Ti_{13} /Γραφένιο κατά κύριο λόγο η προσρόφηση αργίων μορίων CO_2 παρουσιάζεται σε όλα τα υβρίδια.

Τα αποτελέσματα αυτής της διδακτορικής διατριβής και η διερεύνηση των δομικών ιδιοτήτων και των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανόργανων-οργανικών συστημάτων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον σχεδιασμό νέων οργανικών και ανόργανων νανο-υλικών για εφαρμογές στην νανοηλεκτρονική και στη κατάλυση.

Abstract

In this thesis, organic-inorganic hybridic nano-materials were studied by means of electronic structure calculations: a) metallic nanostructures (Ti or Cu) combined with single-walled carbon nanotubes or graphene, b) metal oxides (TiO₂) on carbon nanotubes and c) CO₂ molecules on Graphene, Ti/Graphene and (Ti-O)/Graphene. The choice of Ti and Cu metals is related to their carbide forming ability as well as to their 3d valence electron occupation, while the titanium oxide and CO₂ molecules were studied due to their technological interest.

The Ti metallic nanostructures are more strongly bonded with the substrate compared to the corresponding Cu nanostructures, even in the adatom case. This is due to: a) the presence of Ti_{3d}-C_{2p} directional covalent bonds on the C hexagon, against the presence of bonding or anti-bonding Cu-C orbitals, basically with two C atoms, b) the electronic charge transfer from Ti towards the substrate that is two times larger compared to the Cu cases and c) the Ti binding energy is much higher than the corresponding Cu values. These features are intensified as the metal nanostructure size increases (nanoclusters and nanowires). The highest occupied state of Ti₂ and Ti₃ on Graphene exhibits charge accumulation on Ti and the neighboring C-C π -type bonds are changed into anti-bonding p_z orbitals, indicating that these hybrids are significantly active for further deposition. The Ti nanowires/CNT hybrids are also proposed as an alternative system with similar features with the nanoclusters' case and more suitable for experimental studies. The presence of bonding or anti-bonding Cu_{3d}-C_{2p} orbitals, which depend on the energy eigenvalues, introduce instability at the interface, while in conjunction with the Cu_{3d}-Cu_{3d} hybridizations may explain the experimental observation about the Cu clusters' formation on nanotubes instead of continuous coating. In addition, Ti nanostructures create bonding orbitals with C atoms as well as between them, leading to the known uniform coating.

Concerning the Ti-O on CNT deposition, both tetrahedral (Th) and octahedral (Oh) clusters and superclusters were investigated: the Th may exist in several conformations, with well-localized electronic states, while the Oh is unstable. Due to charge localization and the emergence of C dangling bonds at the Fermi level, Th could be considered as more active compared to Oh that adopts the tube's C_{2p}-C_{2p} π -like features. In addition, when parallel to the tubes and along the zigzag chiral direction, the linear rutile-like trimers on zigzag (8,0), armchair (5,5), and (3,0)@(12,0) multiwall were clearly found to be energetically favored, while when vertically aligned, equi-probable rutile or spinal anatase-like growth is expected.

Furthermore, the CO₂ molecules were found to interact strongly with the Ti/Graphene hybrids. The CO₂ sequential addition on the hybrids reveals the known

adsorption pathways that depend on: a) the CO₂ deposition site, b) the adsorbed CO₂ configuration and c) the Ti nanostructure. Although the initial CO₂ can be reduced into CO and O on the Ti/Graphene or Ti₁₃/ Graphene, the CO₂ molecules are mainly adsorbed on all the understudy hybrids.

These PhD thesis' results could be used for the design of new organic and inorganic nano-materials for applications in nanoelectronics and catalysis.

Συντομογραφίες

- BSs: Band Structures (Ενεργειακές Ζώνες)
- BSSE: Basis Set Superposition Error (Σφάλμα λόγω της Υπέρθωσης των Συνόλων Βάσης)
- CNTs: Carbon Nanotubes (Νανοςωλήνες Άνθρακα)
- CVD: Chemical Vapor Deposition (Χημική Εναπόθεση Ατμών)
- DFT: Density Functional Theory (Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου)
- DPE: Deprotonation Energy (Ενέργεια Αποπρωτονίωσης)
- DWCNTs: Double Wall Carbon Nanotubes (Νανοςωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος)
- EDOS: Electronic Density of States (Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα Καταστάσεων)
- GGA: Generalized Gradient Approximation (Προσέγγιση Γενικευμένης Παραγωγού)
- HOS: Highest Occupied State (Υψηλότερη Κατειλημμένη Κατάσταση)
- HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy (Υψηλής Ανάλυσης Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής Διέλευσης)
- LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals (Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών)
- LDA: Local Density Approximation (Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας)
- LSDA: Local Spin Density Approximation (Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας Σπίν)
- MWCNTs: Multi Wall Carbon Nanotubes (Νανοςωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος)
- NCs: Nanoclusters (Νανοσυσσωματώματα)
- NWs: Nanowires (Νανοσύρματα)
- Oh: Octahedral (Οκταεδρικό)
- PVD: Physical Vapor Deposition (Φυσική Εναπόθεση Ατμών)
- SPR: Surface Plasmon Resonance (Συντονισμός Επιφανειακών Πλασμονίων)
- STM: Scanning Tunneling Microscopy (Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγας)
- SWCNTs: Single Wall Carbon Nanotubes (Νανοςωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος)
- TEM: Transmission Electron Microscopy (Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής Διέλευσης)
- Th: Tetrahedral (Τετραεδρικό)
- Ti-O: Titanium Oxide (Οξείδιο του Τιτανίου)
- WFs: Wavefunctions (Κυματοσυναρτήσεις)

Κατάλογος εικόνων

Σελίδα

Εικόνα 1. Νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικής χειρομορφίας	2
Εικόνα 2. Συνεχής επίστρωση Ti σε CNTs μέσω εικόνων μικροσκοπίας TEM ...	4
Εικόνα 3. Επίστρωση μετάλλων σε CNTs μέσω εικόνων μικροσκοπίας TEM	5
Εικόνα 4 Νανοδομές Cu σε MWCNT μέσω εικόνων μικροσκοπίας HRTEM και TEM	6
Εικόνα 5. Νανοδομές TiO ₂ σε MWCNTs μέσω εικόνων μικροσκοπίας TEM.....	7
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση των οκταεδρικών Ti-O NCs	8
Εικόνα 7. Η (110) επιφάνεια του ρουτιλίου πριν και μετά την προσρόφηση CO ₂ μέσω εικόνων μικροσκοπίας STM.....	9
Εικόνα 8. Διάγραμμα ροής του αυτοσυνεπούς τρόπου επίλυσης των εξισώσεων Kohn-Sham.	22
Εικόνα 9. Ενεργειακοί χάρτες και σχηματική αναπαράσταση του προσροφημένου Ti στην ενεργειακά προτιμητέα θέση του στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.	32
Εικόνα 10. Ενέργεια δέσμησης του προσροφημένου Ti στους (n,0) SWCNTs και στο γραφένιο ως συνάρτηση του μεγέθους των SWCNTs και του γραφενίου	34
Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση του Ti ₂ και του Ti ₃ στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο	36
Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση των απομονωμένων και προσροφημένων Ti ₇ και Ti ₁₃ NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο	40
Εικόνα 13. Σχηματική αναπαράσταση των Ti-NWs (MNW, β-NW και α-NW) στους (6,0) και (10,0) SWCNTs.....	42
Εικόνα 14. EDOSs των καθαρών (4,0) και (8,0) SWCNTs και του γραφενίου, καθώς και των ίδιων υποστρωμάτων μετά την προσρόφηση Ti, Ti ₂ και Ti ₃	45
Εικόνα 15. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του προσροφημένου Ti στους (4,0) και (8,0) SWCNTs καθώς και στο γραφένιο.....	47

Εικόνα 16. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του Ti_2 και του Ti_3 στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.	49
Εικόνα 17. EDOSs των Ti_7 και Ti_{13} NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.	51
Εικόνα 18. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του Ti_7 και του Ti_{13} NC στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.	53
Εικόνα 19. Ενεργειακές ζώνες και EDOSs των Ti-NWs (MNW, β-NW και α-NW) στους (6,0) και (10,0) SWCNTs.....	55
Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση και HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των Ti-NWs (MNW, β-NW και α-NW) στους (6,0) και (10,0) SWCNTs	59
Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση του προσροφημένου ατόμου Cu στους (a) (6,0), (b) (8,0) και (10,0) SWCNTs.....	62
Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση του Cu_{13} στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs..	64
Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση των Cu-NWs (MNW, SNW, HNW και HNWb) στους (6,0), (10,0) και (14,0) SWCNTs.....	66
Εικόνα 24. EDOSs του προσροφημένου ατόμου Cu στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs.....	69
Εικόνα 25. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του προσροφημένου ατόμου Cu στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs..	70
Εικόνα 26. EDOSs του Cu_{13} στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs.....	71
Εικόνα 27. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του Cu_{13} στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs.....	72
Εικόνα 28. EDOSs των Cu-NWs (MNW, SNW, HNW και HNWb) στους (6,0), (10,0) και (14,0) SWCNTs.....	74
Εικόνα 29. Ενεργειακές ζώνες των Cu-NWs (MNW, SNW και HNW) στον (10,0) SWCNT	78
Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση και HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των Cu-NWs (MNW, SNW, HNW και HNWb) στους (6,0), (10,0) και (14,0) SWCNTs.	79
Εικόνα 31. Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις νανοδομών Cu και Ti στον (10,0).	81
Εικόνα 32. Σχηματική αναπαράσταση των Ti-O NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs.....	86

Εικόνα 33. Σχηματική αναπαράσταση των OhOhOh NCs στους (8,0) και (5,5) SWCNTs και στον (3,0)@(12,0) DWCNT	92
Εικόνα 34. Σχηματική αναπαράσταση και EDOSs των Ti-O NCs στον (4,0) SWCNT.	96
Εικόνα 35. Σχηματική αναπαράσταση και EDOSs των Ti-O NCs στον (8,0) SWCNT.	97
Εικόνα 36. Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των Ti-O NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs.....	100
Εικόνα 37. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των OhOhOh NCs στους (8,0) και (5,5) SWCNTs και στον (3,0)@(12,0) DWCNT	102
Εικόνα 38. Ενέργεια δέσμευσης και σχηματική αναπαράσταση ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO ₂ στο Ti/Γραφένιο υβριδικό σύστημα.	107
Εικόνα 39. Ενέργεια δέσμευσης και σχηματική αναπαράσταση ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO ₂ στο Ti ₃ /Γραφένιο υβριδικό σύστημα.	108
Εικόνα 40. Ενέργεια δέσμευσης και σχηματική αναπαράσταση ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO ₂ στο Ti ₁₃ /Γραφένιο υβριδικό σύστημα.	110
Εικόνα 41. EDOSs του ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO ₂ στα Ti _N /Γραφένιο υβριδικά συστήματα (με N=1,3,13).....	113
Εικόνα 42. HOS ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO ₂ στα Ti _N /Γραφένιο υβριδικά συστήματα (με N=1,3,13).....	118

Κατάλογος πινάκων

Σελίδα

- Πίνακας 1.** Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών του προσροφημένου Ti, του Ti₂ και του Ti₃ στους (4,0), (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.34
- Πίνακας 2.** Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών των απομονωμένων και προσροφημένων Ti₇ και Ti₁₃ NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο39
- Πίνακας 3.** Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών των Ti-NWs (MNW, β-NW και α-NW) στους (6,0) και (10,0) SWCNTs..43
- Πίνακας 4.** Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή του προσροφημένου Ti, του Ti₂ και του Ti₃ στους (4,0), (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.....50
- Πίνακας 5.** Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή των προσροφημένων Ti₇ και Ti₁₃ NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο..53
- Πίνακας 6.** Πληθυσμός Mulliken, ηλεκτρική διπολική ροπή, αριθμός καναλιών αγωγιμότητας και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή των Ti-NWs (MNW, β-NW και α-NW) στους (6,0) και (10,0) SWCNTs.57
- Πίνακας 7.** Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών του προσροφημένου Cu στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs63
- Πίνακας 8** Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών του απομονωμένου και προσροφημένου Cu₁₃ NCs στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs.64
- Πίνακας 9.** Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών των Cu-NW (MNW, SNW, HNW και HNWb) στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs.....67
- Πίνακας 10.** Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή του προσροφημένου Cu στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs69
- Πίνακας 11.** Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή του προσροφημένου Cu₁₃ NCs στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs.....72
- Πίνακας 12.** Πληθυσμός Mulliken, ηλεκτρική διπολική ροπή, αριθμός καναλιών αγωγιμότητας και η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή

των Cu-NW (MNW, SNW, HNW και HNWb) στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs.76

Πίνακας 13. Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών των Ti-O NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs.88

Πίνακας 14. Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών των OhOhOh στον (5,5) SWCNT και στον (3,0)@(12,0) DWCNT.92

Πίνακας 15. Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή των Ti-O NCs στους (4,0), (8,0) και (5,5) SWCNTs και στον (3,0)@(12,0) DWCNT.102

Πίνακας 16. Ενέργεια δέσμευσης και μήκη δεσμών των προσροφημένων μορίων CO₂ στα Ti_N/Γραφένιο υβριδικά συστήματα (με N=1,3,13).111

Πίνακας 17. Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή των προσροφημένων μορίων CO₂ στα Ti_N/Γραφένιο υβριδικά συστήματα (με N=1,3,13)..115

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	I
Περίληψη	III
Abstract	V
Συνομογραφίες	VII
Κατάλογος εικόνων.....	IX
Κατάλογος πινάκων	XIII
1 Εισαγωγή.....	1
1.1 <i>Νανοσωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs)</i>	1
1.2 <i>Γραφένιο (Graphene)</i>	3
1.3 <i>Υβριδικά Συστήματα Μετάλλων με Νανοσωλήνες Άνθρακα ή Γραφένιο</i>	4
1.3.1 <i>Νανοδομές Τιτανίου (Ti)</i>	4
1.3.2 <i>Νανοδομές Χαλκού (Cu)</i>	6
1.4 <i>Υβριδικά Συστήματα Οξειδίων Μετάλλων με Νανοσωλήνες Άνθρακα</i>	7
1.4.1 <i>Νανοδομές Οξειδίου του Τιτανίου (Ti-O)</i>	7
1.5 <i>Αποθήκευση και Διάσπαση Μορίων CO₂ μέσω Αλληλεπίδρασης με Καταλύτες</i>	8
1.6 <i>Σκοπός της εργασίας</i>	9
2 Θεωρητικό μέρος.....	11
2.1 <i>Εισαγωγή</i>	11
2.1.1 <i>Η μη χρονο-εξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger</i>	11
2.2 <i>Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT)</i>	13
2.2.1 <i>Θεωρία Hohenberg-Kohn</i>	14
2.2.2 <i>Εξισώσεις Kohn-Sham</i>	15
2.2.3 <i>Προσέγγιση LDA</i>	16
2.2.4 <i>Προσέγγιση GGA</i>	18
2.3 <i>Μέθοδος LCAO-Βάσεις</i>	18
2.4 <i>Ψευδοδυναμικά</i>	19
3 Υπολογιστικές Λεπτομέρειες.....	21
3.1 <i>Κώδικας SIESTA</i>	21
3.2 <i>Δυνάμεις Hellmann-Feynman</i>	22
3.3 <i>Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα Καταστάσεων (EDOS)</i>	23
3.4 <i>Ανάλυση πληθυσμού Mulliken</i>	23
3.5 <i>Αντικείμενο Μελέτης</i>	24

3.5.1	Νανοσυσσωματώματα και Νανοσύρματα <i>Ti</i> σε Νανοσωλήνες Άνθρακα και Γραφένιο.....	24
3.5.2	Νανοσυσσωματώματα και Νανοσύρματα <i>Cu</i> σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	25
3.5.3	Νανοσυσσωματώματα <i>Ti-O</i> σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	27
3.5.4	Προσρόφηση μορίων CO_2 σε υβριδικά συστήματα <i>Ti_N</i> /Γραφενίου	28
4	Αποτελέσματα	31
4.1	Υβριδικά Συστήματα Μετάλλων σε Υποστρώματα Άνθρακα..	31
4.1.1	Νανοσυσσωματώματα και Νανοσύρματα <i>Ti</i> σε Νανοσωλήνες Άνθρακα και Γραφένιο.....	31
4.1.1.1	Δομικές ιδιότητες.....	31
4.1.1.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	43
4.1.1.3	Συμπεράσματα.....	60
4.1.2	Νανοσυσσωματώματα και Νανοσύρματα <i>Cu</i> σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	62
4.1.2.1	Δομικές ιδιότητες.....	62
4.1.2.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	68
4.1.2.3	Συμπεράσματα.....	82
4.2	Υβριδικά συστήματα Οξειδίων σε Νανοσωλήνες Άνθρακα	85
4.2.1	Νανοσυσσωματώματα <i>Ti-O</i>	85
4.2.1.1	Δομικές ιδιότητες.....	85
4.2.1.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	94
4.2.1.3	Συμπεράσματα.....	104
4.3	Προσρόφηση μορίων CO_2 σε υβριδικά συστήματα <i>Ti_N</i>/Γραφενίου.....	106
4.3.1	Δομικές ιδιότητες.....	106
4.3.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	112
4.3.3	Συμπεράσματα.....	119
5	Συμπεράσματα	121
6	Μελλοντικά θέματα.....	125
	Βιβλιογραφία	127
	Δημοσιεύσεις.....	141

1 Εισαγωγή

1.1 Νανοσωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs)

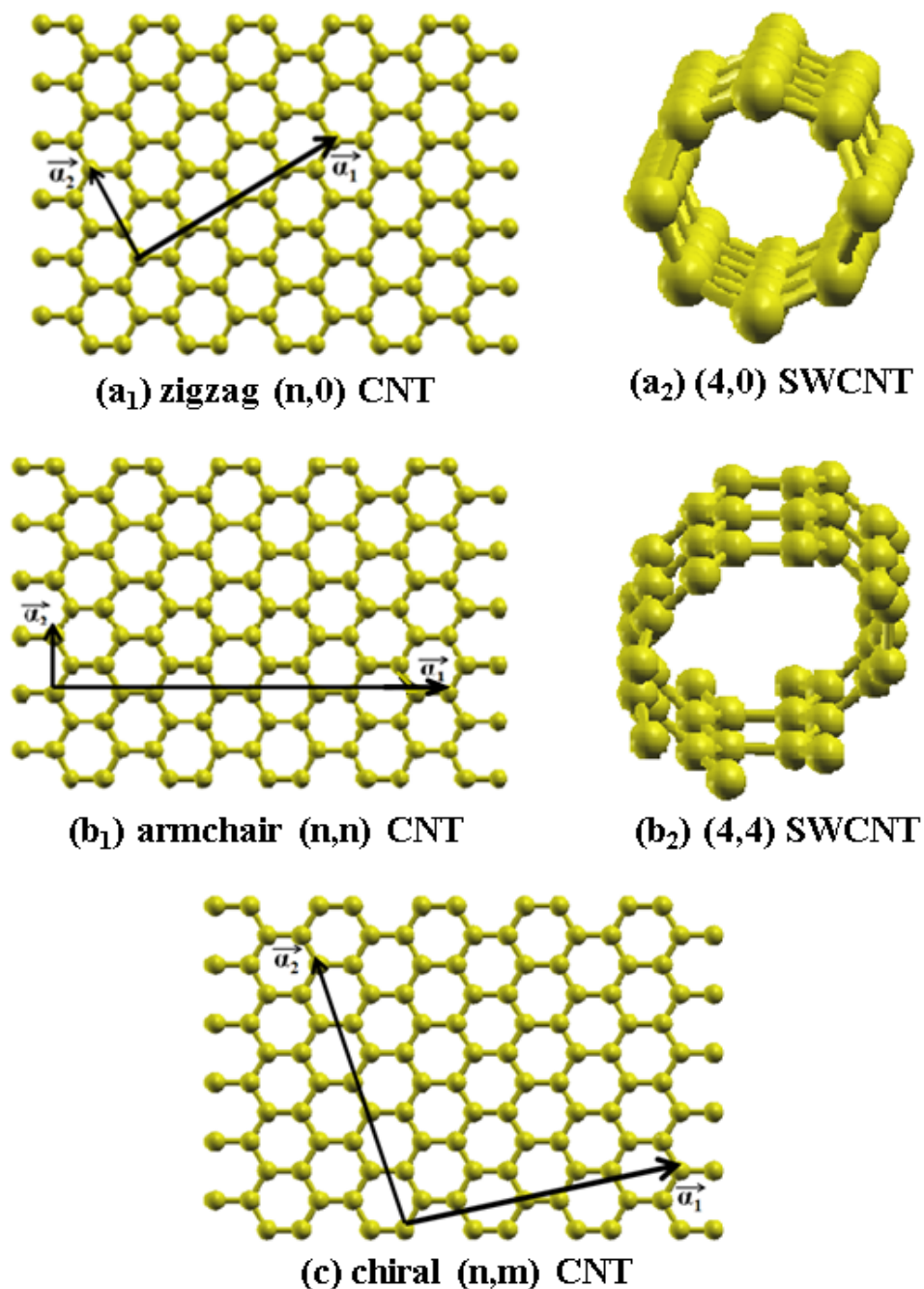
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μονοδιάστατες (1D) κυλινδρικές νανοδομές όπου τα άτομα C είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα, με υβριδισμό sp^2 . Το 1991 ο Iijima¹ ανακάλυψε για πρώτη φορά αυτές τις δομές και συγκεκριμένα τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Single Nanotubes – MWCNTs) οι οποίοι αποτελούνται από ομοαξονικούς ευθυγραμμισμένους κυλίνδρους που απέχουν μεταξύ τους απόσταση 3.40Å-3.90Å. Το 1993 ο Iijima² και ο Bethune³ δημοσίευσαν σε ξεχωριστές εργασίες την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes – SWCNTs).

Η δομή των CNTs είναι ιδιαίτερα σταθερή και ευπροσάρμοστη και μπορεί να περιγραφεί θεωρητικά από τη δίπλωση ενός φύλλου γραφίτη σε κυλινδρική μορφή. Η περιφέρεια κάθε CNT εκφράζεται από το χειρόμορφο διάνυσμα $C_n = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, το οποίο συνδέει δύο κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες θέσεις του φύλλου του γραφίτη. Ανάλογα λοιπόν με τα μοναδιαία διανύσματα \vec{a}_1 και \vec{a}_2 , δημιουργούνται τρία είδη CNTs, τα οποία μπορούν να περιγραφούν μέσω των ακεραίων (n,m) αριθμών. Αυτά τα τρία είδη CNTs παρουσιάζονται στην Εικόνα 1: α) ο zigzag CNT που αντιστοιχεί σε $m=0$ ή (n,0) (Εικόνα 1a), β) ο armchair CNT με $m=n$ ή (n,n) (Εικόνα 1b) και γ) ο chiral CNT με $m \neq n$ ή (n,m) (Εικόνα 1c). Οι δύο πρώτοι τύποι σωλήνων είναι οι απλούστεροι και αναπτύσσονται μέσω μίας μικρής επαναλαμβανόμενης μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ ο τρίτος τύπος δημιουργεί μια ελικοειδή δομή μέσω των εξαγώνων της επιφάνειάς του⁴. Και στις τρεις αυτές περιπτώσεις το μέγεθος του διανύσματος \vec{a}_1 αντιστοιχεί στη περίμετρο του νανοσωλήνα, ενώ το \vec{a}_2 αναφέρεται στη διεύθυνση ανάπτυξης του νανοσωλήνα. Η διάμετρος του κάθε νανοσωλήνα εξαρτάται από τους (n,m) ακεραίους αριθμούς και δίνεται από τη σχέση:

$$d = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \quad (1)$$

όπου a είναι η πλεγματική σταθερά ή το μήκος δεσμού C-C και ισούται με 2.46Å. Όλοι οι armchair CNTs καθώς και οι zigzag με $n-m=3k$ (το k είναι ένας ακέραιος αριθμός) έχουν μεταλλικά χαρακτηριστικά, ενώ οι υπόλοιποι zigzag CNTs είναι ημιαγωγοί. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι zigzag CNTs πολύ μικρής διαμέτρου δεν ακολουθούν τον κανόνα αυτό λόγω της μεγάλης καμπυλότητάς τους. Άλλες ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι η εξαιρετική μηχανική αντοχή, η χαμηλή πυκνότητα, οι σημαντικές προσροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες καθώς και μη

οξειδωση της επιφάνειάς τους. Επίσης, έχει βρεθεί ότι οι SWCNTs έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τους MWCNTs, λόγω της παρουσίας λιγότερων ατελειών στη δομή τους.



Εικόνα 1. (a₁₋₂) Τα (\vec{a}_1, \vec{a}_2) διανύσματα και ο αντίστοιχος zigzag (4,0) SWCNT, (b₁₋₂) τα (\vec{a}_1, \vec{a}_2) διανύσματα και ο armchair (4,4) SWCNT και (c) τα (\vec{a}_1, \vec{a}_2) διανύσματα ενός chiral (4,2) SWCNT.

Η σύνθεση των CNTs μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές όπως η μέθοδος εκκένωσης τόξου (arc discharge method), όπου στην άνοδο γίνεται η εξάτμιση του άνθρακα και στην κάθοδο η συμπύκνωσή του,¹⁻³ ενώ CNTs παράγονται και μέσω

της μεθόδου εξάχνωσης με laser (laser ablation method)⁵. Η πιο διαδεδομένη πλέον τεχνική σύνθεσης CNTs είναι η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD)^{6,7}, στην οποία η θερμοκρασία, η σύσταση των αερίων και οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται καθορίζουν ουσιαστικά την ποιότητα των CNTs που παράγονται. Ωστόσο, οι CNTs που αναπτύσσονται μέσω της τεχνικής του CVD έχουν γενικά περισσότερες ατέλειες σε σύγκριση με τους CNTs που παράγονται μέσω της μεθόδου εκκένωση τόξου, εξαιτίας της παρουσίας των καταλυτών.

1.2 Γραφένιο (Graphene)

Το γραφένιο είναι ένα φύλλο γραφίτη, με υβριδισμό sp^2 , το οποίο ανακαλύφθηκε το 2004. Η δισδιάστατη (2D) αυτή δομή χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος και έχει την υψηλότερη ενδογενή κινητικότητα φορέων σε θερμοκρασία δωματίου από όλα τα γνωστά υλικά.⁸⁻¹³ Σύμφωνα με έρευνες το υλικό αυτό έχει τη δυνατότητα να συμπληρώσει ή και να αντικαταστήσει το Si στις ηλεκτρονικές συσκευές.^{14,15} Τα τρανζίστορ από γραφένιο θα μπορούσαν να είναι πιο γρήγορα και περισσότερο ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και με αυτό τον τρόπο η τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών θα μπορούσε να συνεχίσει να μεγαλώνει σε ισχύ και παράλληλα να μικραίνει σε μέγεθος. Επίσης το γραφένιο μπορεί να βρει εφαρμογές στα φωτοβολταϊκά, στις μπαταρίες, στους αισθητήρες και αλλού. Εκτός των μοναδικών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου, άλλες πολύ σημαντικές ιδιότητες είναι η υψηλή θερμική, χημική και μηχανική σταθερότητά του καθώς και η μεγάλη επιφάνεια προσρόφησης που έχει. Σύμφωνα με αυτές τις ιδιότητες το γραφένιο είναι ιδανικό 2D υπόστρωμα για μεταλλικά και διμεταλλικά νανοσωματίδια που βρίσκουν εφαρμογή στην ετερογενή κατάλυση, στην αποθήκευση υδρογόνου και αλλού¹⁶⁻¹⁹. Στις εφαρμογές αυτές, οι δομικές ατέλειες του γραφενίου είναι χρήσιμες, δεδομένου ότι ενισχύουν τις αλληλεπιδράσεις με τα μεταλλικά νανοσωματίδια, κάτι το οποίο είναι σε αντιδιαστολή με τις ηλεκτρονικές εφαρμογές.²⁰⁻²²

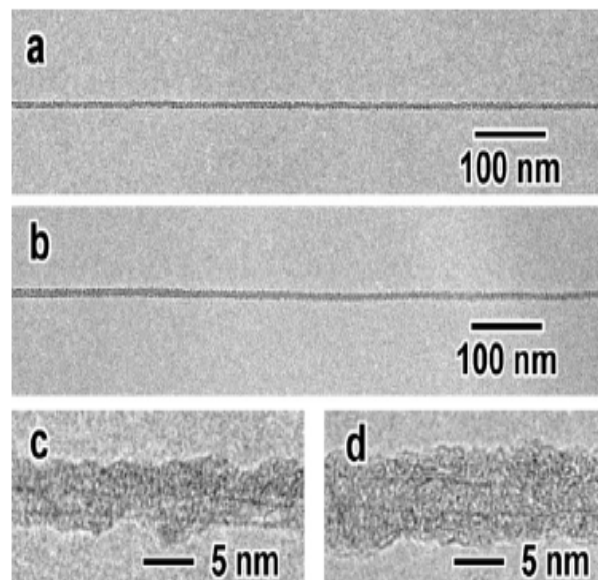
Η ανάπτυξη του γραφενίου μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές σύνθεσης όπως είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) κ.ά., ενώ πρόσφατα επιτεύχθηκε η ανάπτυξη μεγάλων και ομοιόμορφων υμενίων γραφενίου πάνω σε διάφορα υποστρώματα, χωρίς τη χρήση μεταλλικών καταλυτών.²³⁻²⁵ Βέβαια, οι ιδιότητες του γραφενίου επηρεάζονται από το υπόστρωμα πάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί. Η αναγνώριση των ιδιαίτερων ιδιοτήτων καθώς και της πληθώρας των εφαρμογών του γραφενίου έγινε το 2010 μέσω της απονομής του βραβείου Νόμπελ Φυσικής στους Andre Geim και Konstantin Novoselov για τα πρωτοποριακά πειράματά τους σχετικά με το αυτό το 2D υλικό.

1.3 Υβριδικά Συστήματα Μετάλλων με Νανοσωλήνες Άνθρακα ή Γραφένιο

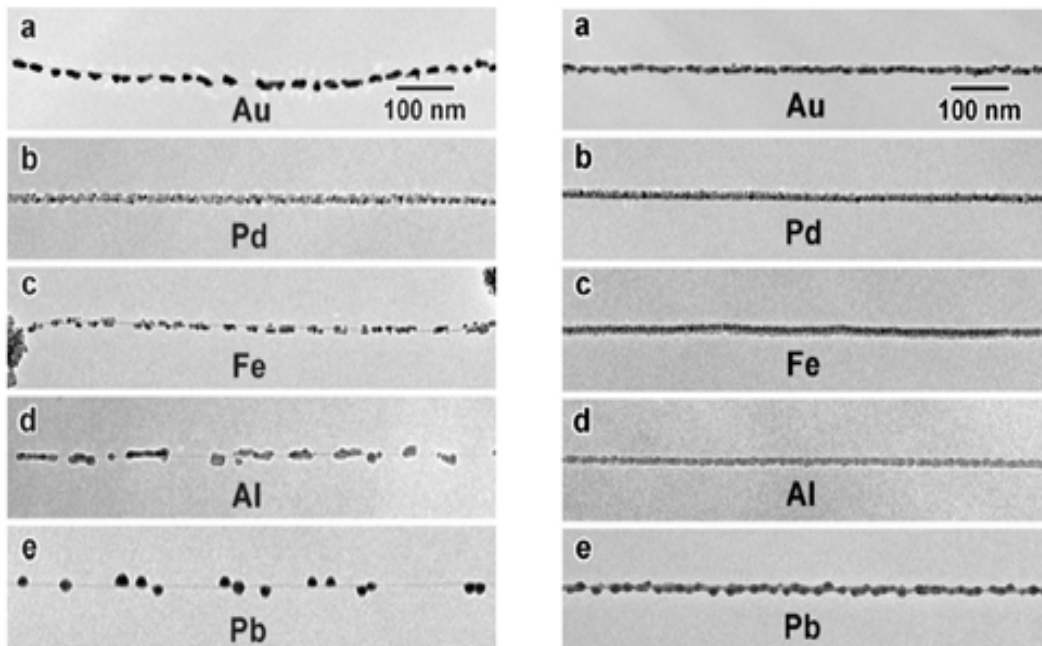
1.3.1 Νανοδομές Τιτανίου (Ti)

Τα υβριδικά συστήματα που αποτελούνται από μεταλλικές νανοδομές και CNTs ή γραφένιο παρουσιάζουν ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές ως καταλύτες, αισθητήρες αερίων, βιο-αισθητήρες, ηλεκτρονικές νανο-συσκευές καθώς και ως διατάξεις αποθήκευσης υδρογόνου²⁶⁻³⁸. Το Ti είναι ένα από τα πιο δημοφιλή μέταλλα λόγω των πολλαπλών τεχνολογικών εφαρμογών του, ως βιοϋλικό καθώς και στον τομέα της κατάλυσης. Η δυνατότητα λοιπόν κατασκευής του στην νανοκλίμακα, χρησιμοποιώντας τους CNTs ως μήτρα, έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των προαναφερθέντων εφαρμογών.^[31-33, 39-40]

Η χαμηλή διάχυση του Ti σε συνδυασμό με την υψηλή ικανότητα πυρηνοποίησής του, οδηγεί σε ανάπτυξη συνεχών επιστρώσεων Ti στους SWCNTs κυρίως μέσω της μεθόδου CVD.³¹⁻³⁷ Είναι ενδιαφέρον ότι υπέρλεπτα υμένα Ti (πάχους $\sim 10\text{\AA}$), τα οποία αναπτύσσονται πάνω σε SWCNTs (Εικόνα 2), βρίσκουν εφαρμογές σε ηλεκτρονικές νανοδομές. Αυτά τα υμένα χρησιμοποιούνται επίσης και ως ενδιάμεσο βοηθητικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη συνεχούς επίστρωσης Pt ή Au, υλικών τα οποία δημιουργούν νανοδομές στους CNTs (Εικόνα 3).^{30-32, 37, 41}



Εικόνα 2. Εικόνες μικροσκοπίας TEM συνεχούς επίστρωσης Ti πάχους (a) 10\AA και (b) 20\AA σε CNTs ενώ (c) - (d) οι αντίστοιχες εικόνες μικροσκοπίας TEM υψηλής ανάλυσης (HRTEM).³⁷

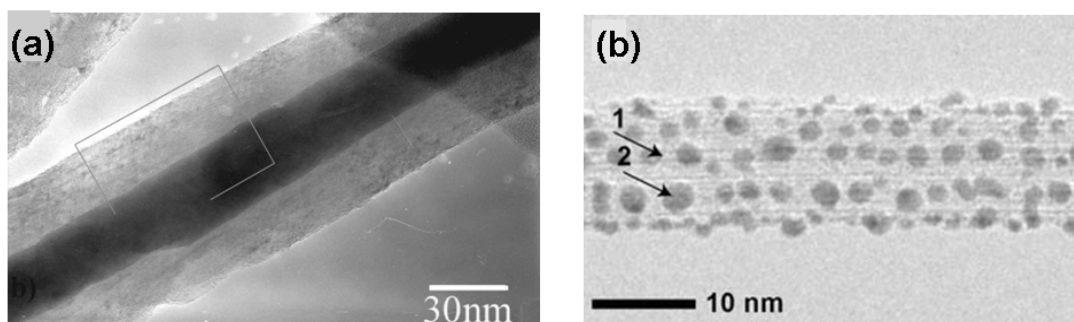


Εικόνα 3. Εικόνες μικροσκοπίας TEM των CNTs με επίστρωση: (a) Au, (b) Pd, (c) Fe, (d) Al και (e) Pb απ' ευθείας σε CNT (αριστερή στήλη) ή σε υβριδικό υπόστρωμα Ti-CNT (δεξιά στήλη)³⁷

Η εναπόθεση Ti στους CNTs μπορεί να οδηγήσει και στη δημιουργία νανοσυσσωματωμάτων (Nano-Clusters - NC) εκτός των συνεχών υμενίων. Τα Ti NC και πιο συγκεκριμένα το εικοσαεδρικό Ti_{13} NC βρέθηκαν δομικά σταθερά στον (5,5) SWCNT.⁴² Επιπρόσθετα, η επίπεδη δισδιάστατη (2D), η γραμμική μονοδιάστατη (1D) νανοδομή Ti καθώς και το προσροφημένο άτομο Ti (0D) όταν εναποτίθενται σε φουλερένια, στον (8,0) SWCNT και στο γραφένιο εμφανίζουν εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης μορίων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση υδρογόνου⁴³⁻⁴⁷ καθώς και ως αισθητήρες CO.⁴⁸ Αντίθετα, τα τρισδιάστατα (3D) Ti-NCs έχουν μειωμένη ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου.⁴⁶⁻⁴⁷ Σύμφωνα με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες, το κρίσιμο μέγεθος όπου η 3D διαμόρφωση των Ti-NCs γίνεται 2D βρέθηκε ότι είναι τα 5 άτομα Ti.^{46,49-51} Παρόλο που οι νανοδομές Ti σε υποστρώματα άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως η αποθήκευση υδρογόνου, η αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου σε υπερπυκνωτές⁵²⁻⁵⁶, οι μελέτες περιορίζονται στην εναπόθεση προσροφημένου ατόμου Ti σε CNTs^{40, 44-45, 57-59} και στη διερεύνηση των ενεργειακών και δομικών χαρακτηριστικών των καθαρών Ti-NCs.^{43, 51} Επίσης, οι έρευνες είναι εξαιρετικά περιορισμένες, όσον αφορά τα αρχικά στάδια ανάπτυξης συνεχούς επίστρωσης ή νανοσυρμάτων (nanowires - NWs) Ti σε υποστρώματα άνθρακα.⁶⁰⁻⁶¹

1.3.2 Νανοδομές Χαλκού (Cu)

Τα νανοςύνθετα υλικά που αποτελούνται από νανοδομές Cu σε συνδυασμό με CNTs έχουν πολλές πιθανές εφαρμογές στον τομέα της νανοηλεκτρονικής όπως μονοδιάστατα νανοσύρματα, νανοεπαφές κ.α.⁶²⁻⁶⁵ Στην σημερινή εποχή, με τη βοήθεια των CNTs είναι εύκολο να κατασκευαστούν εξαιρετικά μακριά και λεπτά νανοσύρματα (nanowires – NW) Cu και επιπρόσθετα οι μηχανικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες αυτών των νανοςύνθετων υλικών είναι πολύ ενδιαφέρουσες.^{63,66-67} Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, οι CNTs ενισχύονται με την εισαγωγή Cu-NWs και αυτή η ενίσχυση εξαρτάται από τις διαμέτρους, τα μήκη και την χειρομορφία των CNTs.⁶⁸ Επίσης, όταν το Cu-NWs εισάγεται εσωτερικά των CNTs αποφεύγεται η οξείδωσή του, λόγω της προστατευτικής επίστρωσης που δημιουργούν οι νανοσωλήνες^{62,69} (Εικόνα 4(a)). Επιπλέον, οι CNTs που περιέχουν Cu-NWs βελτιώνουν τη σκληρότητα του Y-Ba-Cu-O χωρίς να επηρεάζεται η υπεραγωγιμότητά του.⁷⁰



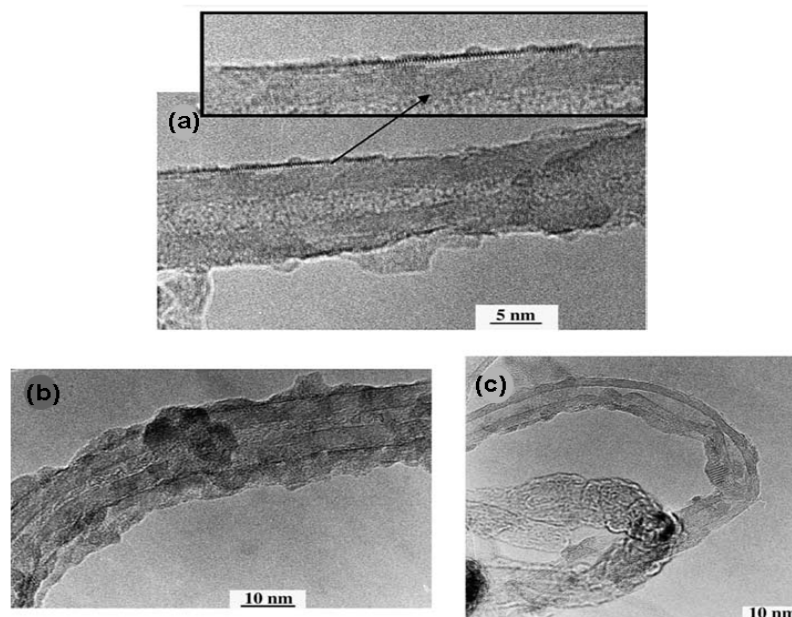
Εικόνα 4 (a) HRTEM μικροσκοπία του Cu-NW στο εσωτερικό του MWCNT (η διάμετρος του Cu-NW είναι περίπου 270Å και αυτή του MWCNT είναι 700Å)⁶⁹, (b) TEM μικροσκοπία των εναποθετημένων Cu-NCs σε CNTs.⁷³

Έχει αναφερθεί ότι οι καθαροί Cu-NWs επιδεικνύουν συντονισμό επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance - SPR), ο οποίος μετατοπίζεται προς χαμηλότερες ενέργειες, όσο το πάχος των NWs αυξάνει.⁷¹ Επιπρόσθετα, η συγκόλληση πολλών Cu-NWs μαζί σε υδατικό διάλυμα δίνει εύκαμπτα και διαφανή αγωγικά υμένα ικανά να μεταδώσουν έως ~15% περισσότερο φως σε σχέση με τα αντίστοιχα υμένα CNTs.⁷² Ωστόσο, κατά την διαδικασία της αυτο-οργάνωσης ο Cu δημιουργεί νανοσωματίδια (Εικόνα 4(b)), σε αντίθεση με το Ti το οποίο δημιουργεί υπέρλεπτα νανοσύρματα (πάχους < 50Å). Το φαινόμενο αυτό της αυτο-οργάνωσης των μετάλλων συνεχίζει να υφίσταται και κατά την αλληλεπίδρασή τους με CNTs.⁷³ Ωστόσο, παρά το μεγάλο εύρος εφαρμογών των νανοδομών Cu στους CNTs, δεν υπάρχουν συστηματικές μελέτες όσον αφορά στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες αυτών των υλικών.⁷⁴⁻⁷⁶

1.4 Υβριδικά Συστήματα Οξειδίων Μετάλλων με Νανοσωλήνες Άνθρακα

1.4.1 Νανοδομές Οξειδίου του Τιτανίου (Ti-O)

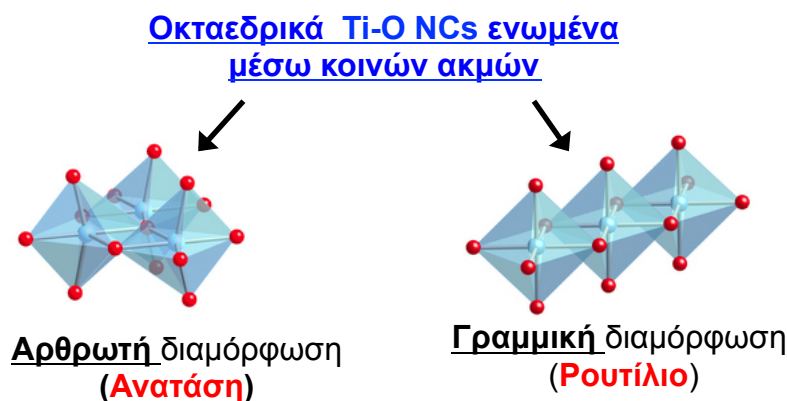
Τα υβριδικά συστήματα που αποτελούνται από νανοδομές οξειδίου του τιτανίου (Ti-O) και CNTs έχουν πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως τα ηλιακά κύτταρα,⁷⁷⁻⁸⁴ οι αισθητήρες αερίου,⁸⁵⁻⁸⁷ τα ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου,⁸⁸⁻⁸⁹ οι φωτο-καταλύτες,^{84,90-98} οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες,⁹³⁻⁹⁴ και η φωτο-ηλεκτρόλυση του νερού.⁷⁸⁻⁷⁹ Αυτό αποδίδεται στις βελτιωμένες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν αυτά τα υβριδικά συστήματα σε σχέση με τις καθαρές δομές των Ti-O και CNTs.^{83,91-92,97,99-101} Κατά την ανάπτυξη των νανοδομών Ti-O στους CNTs και ανάλογα με τις πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδίων που χρησιμοποιούνται λαμβάνονται διαφορετικές μορφολογίες Ti-O. Ειδικότερα, μέσω της sol-gel μεθόδου, οι Ti-O επιστρώσεις των MWCNTs οδηγούν, σε συνεχή λεπτά υμένια (πάχους < 50Å) (Εικόνα 5(a)), σε νανοσωματίδια (μεγέθους < 100Å) (Εικόνα 5(b)), ή και σε κρυσταλλικές φάσεις του TiO₂ (ανατάση και/ή ρουτίλιο) (Εικόνα 5(c)).^{94,102}



Εικόνα 5. Εικόνες μικροσκοπίας TEM: (a) MWCNTs επικαλυμμένα με λεπτό υμένιο TiO₂ (στο ένθετο δίνεται η εικόνα (a) σε μικρότερη κλίμακα), (b) MWCNTs επικαλυμμένα με νανοσωματίδια TiO₂ και (c) MWCNTs επικαλυμμένα με κρυσταλλικό TiO₂.¹⁰²

Η παρουσία μίας τασιενεργής ένωσης, όπως της βενζυλικής αλκοόλης, καθιστά τα CNTs υδρόφιλα, οδηγώντας έτσι σε επικάλυψη Ti-O ομοιόμορφου πάχους (έως 1000Å).¹⁰³ Είναι ενδιαφέρον ότι, αν και αυτές οι πρόδρομες ενώσεις αποτελούνται από τετραεδρικά Ti-O αλκοξειδία, εντούτοις όταν αλληλεπιδρούν με

τους CNTs και μετά την χημική κατεργασία, καταλήγουν στις φάσεις του TiO_2 , οι οποίες είναι οκταεδρικής δομής.¹⁰⁴ Πιο συγκεκριμένα, οι κρυσταλλικές φάσεις της ανατάσης και του ρουτιλίου βασίζονται σε οκταεδρικά Ti-O νανοσυσσωματώματα (NCs), τα οποία ενώνονται μέσω διαδοχικών κοινών ακμών και αναπτύσσονται αρθρωτά ή γραμμικά, αντίστοιχα (Εικόνα 6).¹⁰⁴ Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανατάση μετασχηματίζεται στο ρουτίλιο μέσω της αναδιάταξης των οκταεδρικών Ti-O NCs, με ταυτόχρονη αύξηση των τετραεδρικών Ti^{4+} θέσεων.¹⁰⁵ Επιπρόσθετα, αυτές οι τετραεδρικές θέσεις βρέθηκαν πιο δραστικές σε σχέση με τις οκταεδρικές όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές διαδικασίες.¹⁰⁵ Παρόλα αυτά, τα αρχικά στάδια ανάπτυξης του TiO_2 στους CNTs καθώς και ο ρόλος των τετραεδρικών και οκταεδρικών Ti-O NCs στις καταλυτικές διαδικασίες δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως.

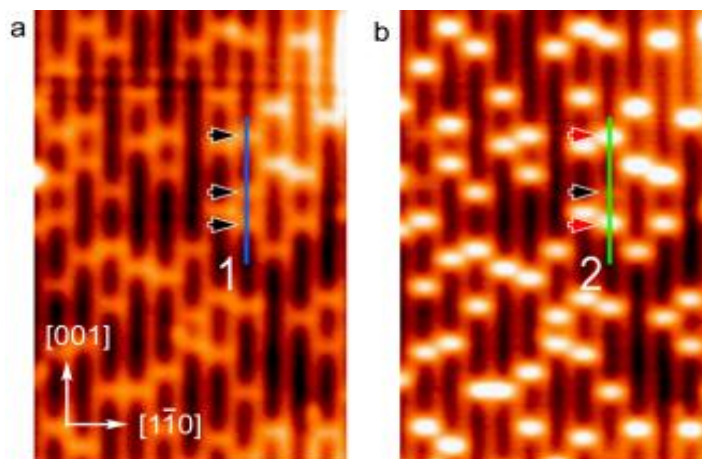


Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση οκταεδρικών Ti-O NCs ενωμένων μέσω κοινών ακμών σε αρθρωτή και γραμμική διαμόρφωση, οι οποίες αντιστοιχούν στον τρόπο ανάπτυξης της ανατάσης και του ρουτιλίου.¹⁰⁶

1.5 Αποθήκευση και Διάσπαση Μορίων CO_2 μέσω Αλληλεπίδρασης με Καταλύτες

Τις τελευταίες δεκαετίες, υπάρχει ένα αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον ως προς την δέσμευση και μετατροπή του CO_2 σε άλλες χημικές ενώσεις, προκειμένου να υπάρξει εκμετάλλευση αυτών των προϊόντων για παραγωγή ενέργειας και ταυτόχρονα να μειωθούν δραστικά οι εκπομπές CO_2 στην ατμόσφαιρα.¹⁰⁷⁻¹¹⁸ Μία από τις πολλά υποσχόμενες διαδικασίες σε αυτή την κατεύθυνση είναι η μετατροπή του CO_2 σε CO ή υδρογονάνθρακες,¹¹⁹⁻¹²³ η οποία μπορεί να επιτευχθεί με την αλληλεπίδραση του CO_2 με διάφορους καταλύτες (κυρίως υλικά που βασίζονται σε οξειδία και μέταλλα μετάβασης).¹²⁴⁻¹⁴⁵ Μεταξύ αυτών των καταλυτών, ο πιο διαδεδομένος είναι το TiO_2 ¹⁴⁶ και κυρίως η θερμοδυναμικά σταθερή (110) επιφάνεια του ρουτιλίου¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ (Εικόνα 7). Επίσης, μελέτες έχουν γίνει και για την προτιμητέα (101) επιφάνεια της ανατάσης, αλλά είναι περιορισμένες κυρίως λόγω της δυσκολίας απόκτησης μεγάλων

κρυσταλλικών επιφανειών.¹⁵¹⁻¹⁵² Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις επιφάνειες η προσρόφηση του CO₂ γίνεται σε τετραεδρικές Ti⁴⁺ θέσεις.¹⁴⁹⁻¹⁵⁰



Εικόνα 7. Εικόνες STM μικροσκοπίας της (110) επιφάνειας του ρουτιλίου (TiO₂) (a) πριν και (b) μετά την προσρόφηση CO₂ στους 80K.¹⁵³

Οι καταλύτες μετάλλων μετάβασης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες ως εξής: α) σε αυτούς που αποτελούνται από στοιχεία με συμπληρωμένη ή σχεδόν συμπληρωμένη την d στοιβάδα (M=Cu, Ni, Co, Fe) και β) σε αυτούς που τα στοιχεία τους βρίσκονται στην αρχή της d στοιβάδας (M=Sc, Ti, V, Cr). Οι καταλύτες της πρώτης ομάδας μετά την προσρόφηση μορίων CO₂ δημιουργούν σύμπλοκα M-CO₂, ενώ οι καταλύτες της δεύτερης ομάδας σπάνε το δεσμό C-O και δημιουργούν O-M-CO σύμπλοκα.¹³⁹⁻¹⁴² Το προϊόν O-M-CO μπορεί να διασπαστεί περαιτέρω σε M-O και CO ή να αλληλεπιδράσει με άλλο μόριο CO₂ προς σχηματισμό πιο περίπλοκων συμπλεγμάτων. Ωστόσο, παρά το αυξημένο ενδιαφέρον για την αποθήκευση και διάσπαση του CO₂, οι μελέτες είναι περιορισμένες ως προς τη διαδοχική προσρόφηση μορίων CO₂ από υβριδικά συστήματα που περιέχουν μέταλλα μετάβασης όπως το Ti.

1.6 Σκοπός της εργασίας

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν ανόργανα-οργανικά υβριδικά συστήματα λόγω των ποικίλων τεχνολογικών εφαρμογών τους και των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους έναντι των αντίστοιχων μεμονωμένων ανόργανων ή οργανικών δομών. Το πρώτο στάδιο της έρευνας επικεντρώθηκε στην μελέτη των αρχικών σταδίων ανάπτυξης νανοδομών Ti ή Cu σε νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο με έμφαση στη κατανόηση της πιθανής ηλεκτρονιακής προέλευσης της προτίμησης συνεχούς επίστρωσης των ατόμων Ti στην επιφάνεια του C σε αντίθεση με τη δημιουργία νανοσυσσωματωμάτων από τα άτομα του Cu. Επίσης,

μελετήθηκαν τα αρχικά στάδια ανάπτυξης του TiO_2 σε νανοσωλήνες άνθρακα, ώστε να γίνει αντιληπτός ο τρόπος ανάπτυξης της φάσης του ρουτιλίου και της ανατάσης σε αυτά τα υποστρώματα. Ένα ακόμα ερώτημα το οποίο εξετάστηκε ήταν γιατί τα τετράεδρα οξειδίου του τιτανίου έχουν αυξημένη δραστικότητα σε σχέση με τα οκτάεδρα. Τέλος, μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης μορίων CO_2 από τις προαναφερθέντες υβριδικές νανοδομές.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1 Εισαγωγή

Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα οι επιστήμονες προσπαθούσαν να κατανοήσουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες των φυσικών συστημάτων μέσα από την ανάλυση μικροσκοπικών μεγεθών. Στην κατεύθυνση αυτής της προσπάθειας αναπτύχθηκαν πολλές θεωρίες. Μία από τις πιο αναπτυσσόμενες θεωρίες, η οποία με κβαντομηχανική περιγραφή διερευνά την ηλεκτρονική δομή πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων και κατά συνέπεια χρησιμοποιείται στην Φυσική, την Χημεία και την Επιστήμη των Υλικών είναι η θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (Density Functional Theory – DFT). Με αυτή τη θεωρία οι ιδιότητες ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας συναρτησιακά της ηλεκτρονιακής πυκνότητάς του.

Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου έγινε πολύ δημοφιλής στα μέσα του 20^{ου} αιώνα, ωστόσο μέχρι την δεκαετία του 1990 δεν θεωρούνταν μια αρκετά ακριβής μέθοδος για υπολογισμούς κβαντικής χημείας. Σε αυτή τη δεκαετία οι προσεγγίσεις έγιναν περισσότερο ακριβείς και μαζί με την αλματώδη πρόοδο της διαθέσιμης υπολογιστικής ισχύος συντέλεσαν ώστε η μέθοδος DFT να γίνει αποδεκτή σε ευρύτερο κοινό. Πλέον η DFT είναι μία μαθηματικά αποδεδειγμένα ακριβής θεωρία. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές της κβαντομηχανικής και χρησιμοποιεί προσεγγίσεις, οι οποίες θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια.

2.1.1 Η μη χρονο-εξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger

Η επίλυση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης του Schrödinger για ένα σύστημα πολλών σωματιδίων είναι πολύ σημαντική. Αυτή η εξίσωση έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_K, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_L) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_K, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_L) \quad (2)$$

όπου \hat{H} είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος (ο τελεστής ολικής ενέργειας), $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_K, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_L)$ είναι η κυματοσυνάρτηση του συστήματος και E η ολική ενέργεια του συστήματος. Η Ψ εξαρτάται από τα διανύσματα θέσης των K ηλεκτρονίων και των L πυρήνων του συστήματος και περιέχει όλη τη δυνατή πληροφορία σχετικά με το σύστημα. Ο τελεστής \hat{H} μπορεί να γραφεί ως:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (3)$$

όπου $\hat{T}_N(\vec{R}) = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2$ αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια των πυρήνων,

$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$ αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων,

$\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{li} \frac{Z_l e^2}{R_{li}}$ αντιστοιχεί στην Coulomb αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πυρήνα,

$\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}}$ αντιστοιχεί στην Coulomb αλληλεπίδραση πυρήνα-πυρήνα,

και $\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ αντιστοιχεί στην Coulomb αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου.

Στις προηγούμενες εξισώσεις τα i και j τρέχουν πάνω στα K ηλεκτρόνια, ενώ τα I και J τρέχουν πάνω στους L πυρήνες. Με \hbar συμβολίζεται η σταθερά του Planck διαιρεμένη με το 2π , m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, M είναι η μάζα του πυρήνα, ∇^2 είναι ο τελεστής της Λαπλασιανής, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, Z είναι ο ατομικός αριθμός, r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j , R_{IJ} είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων I και J και R_{li} είναι η απόσταση μεταξύ του πυρήνων I και του ηλεκτρονίου i .

Σημειώνεται ότι στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων η Λαπλασιανή έχει τη μορφή:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (4)$$

Γενικά, η εξίσωση 2 έχει πολλές αποδεκτές λύσεις των ιδιοκαταστάσεων Ψ για κάθε σύστημα και κάθε μια από αυτές τις ιδιοκαταστάσεις χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας E . Αυτές οι συναρτήσεις είναι ορθοκανονικές δηλαδή:

$$\int \Psi(r, R)_i \Psi(r, R)_j d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (5)$$

όπου δ_{ij} είναι το δ του Kronecker:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{όταν } i \neq j \\ 1 & \text{όταν } i = j \end{cases} \quad (6)$$

και άρα

$$\int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\vec{r} = E_i \delta_{ij} \quad (7)$$

Ωστόσο, η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger για την χαμιλτονιανή (3) είναι αδύνατη και για το λόγο αυτό καταφεύγουμε σε διάφορες προσεγγίσεις, όπως η Born-Oppenheimer¹⁵⁴, η Hartree¹⁵⁵ και η Hartree-Fock.¹⁵⁵

Η βασική ιδέα της Born-Oppenheimer έγκειται στο γεγονός ότι ο πυρήνας έχει πολύ μεγαλύτερη μάζα και είναι πιο αργός από τα ηλεκτρόνια και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ακίνητος κατά τη διάρκεια κίνησης των ηλεκτρονίων. Η ακινησία του πυρήνα αφορά την μεταφορική κίνηση, ενώ είναι ελεύθερος να ταλαντώνεται και να περιστρέφεται γύρω από τη θέση ισορροπίας του. Με αυτόν τον τρόπο λύνουμε ουσιαστικά την εξίσωση του Schrödinger μόνο για τα ηλεκτρόνια, ενώ η ενέργεια των ηλεκτρονίων θα εξαρτάται και από τη θέση των πυρήνων.

Σύμφωνα με την προσέγγιση Hartree αντί να λυθεί η εξίσωση Schrödinger για K ηλεκτρόνια, μπορούν να λυθούν K εξισώσεις του ενός ηλεκτρονίου, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός μέσου πεδίο δυναμικού $U(r)$.

Η προσέγγιση Hartree-Fock, η οποία είναι επέκταση της Hartree, συμπεριλαμβάνει την μεταθετική συμμετρία της κυματοσυνάρτησης η οποία οδηγεί στην αλληλεπίδραση ανταλλαγής. Βάσει αυτής της ιδιότητας, η οποία προέρχεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli, εάν δύο ηλεκτρόνια αλλάξουν μεταξύ τους θέση, τότε η κυματοσυνάρτηση Ψ πρέπει να αλλάξει πρόσημο. Επίσης, η προσέγγιση Hartree-Fock συμπεριλαμβάνει και την αλληλεπίδραση συσχετισμού, η οποία αφορά τον τροπο που κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση των υπόλοιπων ηλεκτρονίων του συστήματος.

Σημειώνεται ότι η έννοια της κυματοσυνάρτησης δεν αντιστοιχεί σε κάποιο μετρούμενο μέγεθος, εντούτοις το τετράγωνό της εκφράζει την πιθανότητα να βρούμε ένα κβαντικό σωματίδιο σε μία περιοχή του χώρου. Σύμφωνα με την συνθήκη κανονικοποίησης, το ολοκλήρωμα του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης σε όλο το χώρο πρέπει να ισούται με τη μονάδα, συνεπώς η πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο μέσα στο χώρο αυτό είναι βεβαιότητα.

$$\int |\Psi|^2 d\vec{r} = 1 \quad (8)$$

2.2 Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT)

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ είναι ισούται με:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i|^2, \quad i=1, 2, \dots, K \quad (8)$$

όπου ψ_i είναι η κυματοσυνάρτηση του ενός ηλεκτρονίου.

Στην εξίσωση (8) κάθε όρος του αθροίσματος αντιστοιχεί σε κάθε μια ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση, δηλαδή στην πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να βρίσκεται στη θέση r . Ο παράγοντας 2 στην προηγούμενη σχέση οφείλεται στην στροφορμή των ηλεκτρονίων και στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Μέσω αυτής της θεωρίας υπολογίζεται η ενέργεια του συστήματος, αντικαθιστώντας την κυματοσυνάρτηση με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου. Με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα απλοποιείται και αντί να επιλυθεί μία συνάρτηση $3N$ μεταβλητών (όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων του συστήματος), όπως είναι η κυματοσυνάρτηση, επιλύεται μια συνάρτηση μόνο 3 μεταβλητών. Οι πρώτες προσπάθειες ώστε να χρησιμοποιηθεί άμεσα η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου αντί της κυματοσυνάρτησης έγιναν από τους Thomas και Fermi το 1927 και αφορούσαν τη μελέτη ατομικών και μοριακών συστημάτων.

2.2.1 Θεωρία Hohenberg-Kohn

Οι Hohenberg και Kohn ανέπτυξαν μία θεωρία, η οποία περιλαμβάνει τις βασικές αρχές της μεθοδολογίας του DFT. Οι αρχές αυτές είναι οι ακόλουθες: 1) Η τιμή οποιασδήποτε πειραματικής ποσότητας στη θεμελιώδη κατάσταση είναι ένα μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας θεμελιώδους κατάστασης, π.χ. η ολική ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος είναι ίση με $E[n(\vec{r})]$. 2) Το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος $E[n(\vec{r})]$ ελαχιστοποιείται για την πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται η πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους καταστάσεως, δοκιμάζοντας όλες τις πιθανές πυκνότητες και επιλέγοντας αυτή που αντιστοιχεί στην χαμηλότερη ενέργεια. 3) Το συναρτησιακό της ενέργειας μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη, στον όρο που σχετίζεται με το εξωτερικό δυναμικό και στον όρο που εμπεριέχει όλους τους υπόλοιπους όρους (καθολικό συναρτησιακό - $F[n(\vec{r})]$). Το καθολικό συναρτησιακό περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια και την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Συνεπώς, το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος έχει την ακόλουθη μορφή:

$$E[n(\vec{r})] = \hat{F}[n(\vec{r})] + \int \hat{U}_{Ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

Το συναρτησιακό $F[n(\vec{r})]$ δεν εξαρτάται από το εξωτερικό δυναμικό και γι' αυτό το λόγο ο μαθηματικός τύπος του συναρτησιακού $F[n(\vec{r})]$ θα είναι ίδιος ανεξάρτητα του συστήματος. Το καθολικό συναρτησιακό ισούται με:

$$\hat{F}[n(\vec{r})] = \hat{T}[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (10)$$

Ο πρώτος όρος, είναι η κινητική ενέργεια ενός μη αλληλεπιδρώντος ηλεκτρονιακού αερίου, ο δεύτερος όρος είναι ο όρος αλληλεπίδρασης Coulomb, ενώ το συναρτησιακό $E_{xc}[n(\vec{r})]$ ονομάζεται ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού.

Όλα τα κβαντικά φαινόμενα των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων περιλαμβάνονται στο $E_{xc}[n(\vec{r})]$.

Η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης (E_0), χρησιμοποιώντας την εξίσωση 9, έχει τη μορφή:

$$E[n(\vec{r})] \geq E_0 \quad (11)$$

Το πρόβλημα στο σημείο αυτό είναι ότι τα συναρτησιακά $E_{xc}[n(\vec{r})]$ και $T[n(\vec{r})]$ είναι άγνωστα. Όσον αφορά το $E_{xc}[n(\vec{r})]$, έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις, οι οποίες περιγράφουν ικανοποιητικά ορισμένες ποσότητες. Ωστόσο, για την κινητική ενέργεια δεν έχει βρεθεί αναλυτική μορφή συναρτήσεως της πυκνότητας φορτίου.

2.2.2 Εξισώσεις Kohn-Sham

Βάσει της θεωρίας των Kohn-Sham, το σύστημα των πολλών σωματιδίων μπορεί να μετασχηματιστεί σε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Η πυκνότητα φορτίου αυτών των μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων θα είναι ίση με την πυκνότητα φορτίου του συστήματος των πολλών σωματιδίων. Για το συναρτησιακό της ενέργειας των πολλών σωματιδίων (εξίσωση 9) ισχύει:

$$\delta E[n(\vec{r})] = 0 \quad (12)$$

όπου $\delta E[n(\vec{r})]$ είναι η μεταβολή της ενέργειας και

$$\mu = \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \hat{U}_{Ne} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (13)$$

όπου μ είναι ο συντελεστής Lagrange, ο οποίος επιβάλλει ο αριθμός των σωματιδίων να είναι ακέραιος αριθμός. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για το συναρτησιακό της ενέργειας των μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, τα οποία κινούνται σε ένα εξωτερικό δυναμικό, U_{eff}

$$E[n(\vec{r})] = \hat{T}[n(\vec{r})] + \int \hat{U}_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (14)$$

$$\mu = \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta \hat{T}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \hat{U}_{eff}(\vec{r}) \quad (15)$$

Η εξίσωση 15 μπορεί να γραφτεί με τη μορφή της εξίσωσης 13 όταν το U_{eff} πάρει τη μορφή:

$$\hat{U}_{eff} = \hat{U}_{Ne} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta \hat{T}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (16)$$

Το συγκεκριμένο δυναμικό επιτρέπει να περιγραφεί η δυναμική ενέργεια των πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων ως ένα δραστικό δυναμικό, το οποίο χρησιμοποιείται στις ενός-ηλεκτρονίου εξισώσεις. Με αυτό τον τρόπο οι ενός-ηλεκτρονίου εξισώσεις επιλύονται ξεχωριστά αλλά το κάθε ηλεκτρόνιο νιώθει τη παρουσία των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Συνεπώς, η Χαμιλτονιανή του ενός ηλεκτρονίου, με χρήση του ενεργού δυναμικού, ισούται με:

$$\hat{H}_{eff} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{U}_{eff}(\vec{r}) \quad (17)$$

Οι συσχετισμένες αυτές εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Kohn-Sham (KS)¹⁵⁷ και είναι της μορφής:

$$\hat{H}_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{U}_{eff}\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (18)$$

όπου ε_i και $\psi_i(\mathbf{r})$ είναι οι ιδιοτιμές και οι ιδιοσυναρτήσεις Kohn-Sham αντίστοιχα. Η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης βρίσκεται από τη σχέση:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (19)$$

Η κινητική ενέργεια T υπολογίζεται αν πολλαπλασιαστεί η εξίσωση 18 με το ψ_i^* και γίνει άθροιση για όλα τα i . Με αυτό τον τρόπο, λαμβάνεται η ακόλουθη εξίσωση:

$$T = \sum_i \psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_i = \sum_i \varepsilon_i - \int \hat{U}_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (20)$$

Συνοψίζοντας, η ολική ενέργεια μπορεί να γραφτεί ως:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \hat{U}_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (21)$$

2.2.3 Προσέγγιση LDA

Ο όρος συσχετισμού και ανταλλαγής (E_{xc}) στο συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ορισμένες προσεγγίσεις, όπως η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας φορτίου (Local Density Approximation - LDA). Η προσέγγιση LDA θεωρεί ένα σύστημα ομογενούς νέφους ηλεκτρονίων, στο οποίο τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα περιβάλλον ώστε τελικά το σύστημα να είναι ουδέτερο. Το ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο είναι το μοναδικό σύστημα όπου η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού είναι γνωστή. Μέσω της προσέγγισης LDA, ο όρος της ενέργειας συσχετισμού και ανταλλαγής (E_{xc}) λαμβάνει την εξής μορφή:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (22)$$

όπου $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού κάθε σωματιδίου ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου με εκφράσεις για τον προσδιορισμό του $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$.¹⁵⁸⁻¹⁶² Το $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός της ενέργειας ανταλλαγής (ε_x) και της ενέργειας συσχετισμού (ε_c):

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (23)$$

Η ενέργεια ανταλλαγής $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ έχει αποδειχθεί από τους Bloch και Dirac ότι ισούται με:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3n(\vec{r})}{\pi}} \quad (24)$$

Για τον όρο του συσχετισμού όμως δεν έχει βρεθεί τέτοια αναλυτική έκφραση και στο γεγονός αυτό έγκειται η πληθώρα των δυναμικών. Προκειμένου να υπολογιστεί η ενέργεια συσχετισμού ορίζεται μια σφαίρα, μέσα στην οποία υπάρχει ακριβώς ένα ηλεκτρόνιο. Η ακτίνα αυτής της σφαίρας είναι:

$$r_s(\vec{r}) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n(\vec{r})}} \quad (25)$$

Στην παρούσα εργασία ο όρος του συσχετισμού, σύμφωνα με τους Ceperley και Alder¹⁵⁸, ισούται με:

$$E_c(r_s) = \frac{A}{2} \left[\ln \frac{r_s}{r_s + b\sqrt{r_s + c}} + \frac{2b}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s + b}} - \frac{bx_0}{x_0^2 + bx_0 + c} \left[\ln \left[\frac{(\sqrt{r_s - x_0})^2}{r_s + b\sqrt{r_s + c}} \right] + \frac{2(b + 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s + b}} \right) \right] \right] \quad (26)$$

οι συντελεστές a , b , c και x_0 είναι σταθερές. Η μέθοδος LDA έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ένα από τα πλεονεκτήματα είναι η αρκετά καλή ακρίβειά της ακόμα και για συστήματα με μεγάλη ανομοιογένεια στην πυκνότητα φορτίου τους. Ωστόσο, υπάρχει υπέρ εκτίμηση των δεσμών, με αποτέλεσμα την λήψη μικρών πλεγματικών σταθερών.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι όλα τα συναρτησιακά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι συναρτησιακά πυκνότητας φορτίου με στροφορμή, ώστε να περιλαμβάνουν και τον βαθμό ελευθερίας της ιδιοστροφορμής. Αυτά τα συναρτησιακά περιλαμβάνουν ουσιαστικά δύο όρους της πυκνότητας φορτίου, μια με στροφορμή πάνω και μια με στροφορμή κάτω. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται LSDA (local spin-density approximation).

2.2.4 Προσέγγιση GGA

Η προσέγγιση GGA περιλαμβάνει εκτός από την τοπική τιμή της πυκνότητας φορτίου και την παράγωγο της πυκνότητας φορτίου σε κάθε σημείο στο χώρο. Έτσι, εισήχθηκε ένας ακόμα όρος στην ενέργεια συσχετισμού και ανταλλαγής, η παράγωγος του $n(\vec{r})$. Συνήθως, τα συναρτησιακά GGA αλλά περιλαμβάνουν έναν ακόμα όρο στο συναρτησιακό της LDA.

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = E_{xc}^{LSDA}[n(\vec{r})] + \Delta E_{xc}[n(\vec{r})] \left[\frac{|\nabla n(\vec{r})|}{n^{4/3}(\vec{r})} \right] \quad (27)$$

Το πρώτο ευρέως γνωστό GGA συναρτησιακό το ανέπτυξε ο Becke¹⁶³ και είναι γνωστό ως 'B'. Στη συνέχεια, δημιουργήθηκε μεγάλη πληθώρα GGA συναρτησιακών, όπως το FT97¹⁶⁴, το PW91¹⁶⁵, το CAM(A) και CAM(B)¹⁶⁶, το LG¹⁶⁷, το PBE¹⁶⁸ κ.α. Τα επόμενα χρόνια, ξεκίνησαν να δημιουργούνται και υβριδικά συναρτησιακά τα οποία έδιναν ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης.

2.3 Μέθοδος LCAO-Βάσεις

Οι εξισώσεις Kohn-Sham (18) είναι ένα σύστημα περίπλοκων συνδεδεμένων εξισώσεων, που για την επίλυσή τους χρειάζεται ένας υπολογιστικά αποδοτικός τρόπος. Από την επίλυση αυτών των εξισώσεων λαμβάνονται τα μοριακά τροχιακά στην θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος. Θεωρητικά, η επίλυση αυτών των εξισώσεων είναι εφικτή με έναν καθαρά αριθμητικό υπολογισμό αλλά με υπερβολικά υψηλό υπολογιστικό κόστος. Για τον λόγο αυτό, η πλειονότητα των υπολογισμών συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου, με χρήση εξισώσεων Kohn-Sham, χρησιμοποιούν το γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO) για την περιγραφή της κυματοσυνάρτησης του συστήματος. Στην προσέγγιση LCAO εισάγεται ένα σύνολο από L προκαθορισμένες συναρτήσεις βάσης (η_μ) και τα γραμμικά Kohn-Sham τροχιακά (ψ_i) επεκτείνονται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (28)$$

όπου L αντιστοιχεί στο πλήθος των ατομικών τροχιακών που μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο.

Οι μοναδικές μεταβλητές πλέον είναι οι συντελεστές $c_{\mu i}$. Είναι πολύ σημαντικό να επιλεγθούν οι βέλτιστες συναρτήσεις βάσης, έτσι ώστε ο γραμμικός συνδυασμός αυτών των εξισώσεων να προσεγγίζει τα Kohn-Sham τροχιακά. Με τη χρήση της LCAO, το μη γραμμικό πρόβλημα, που απαιτούσε την επίλυση συζευγμένων εξισώσεων (με παραγώγους και ολοκληρώματα), έχει μετατραπεί σε ένα γραμμικό πρόβλημα που επιλύεται με χρήση γραμμικής άλγεβρας.

Την πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LCAO, εισήχθησαν τα ατομικά τροχιακά του ατόμου του H ως συναρτήσεις βάσης. Ένα άλλο σύνολο συναρτήσεων βάσης, το οποίο χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία, είναι τα αριθμητικά ατομικά τροχιακά (Numerical Atomic Orbitals - NAO). Αυτές οι συναρτήσεις είναι αριθμητικές λύσεις των εξισώσεων Kohn-Sham για ένα απομονωμένο άτομο.

Οι λεγόμενες single-ζ βάσεις υποδηλώνουν ότι υπάρχει μία συνάρτηση για κάθε ατομικό τροχιακό. Πιο συγκεκριμένα, για το άτομο του άνθρακα η single-ζ βάση αποτελείται από πέντε συναρτήσεις, μία για τα 1s και 2s ατομικά τροχιακά και τρεις για τα 2p τροχιακά (p_x , p_y και p_z). Ο double-ζ χαρακτηρισμός για τις βάσεις, υποδηλώνει ότι το σύνολο των συναρτήσεων διπλασιάζεται, άρα υπάρχουν από δύο συναρτήσεις για κάθε ατομικό τροχιακό. Όσο περισσότερες συναρτήσεις προστίθενται τόσο ακριβέστερη είναι η περιγραφή των μοριακών τροχιακών. Στην παρούσα εργασία οι καταστάσεις σθένους όλων των στοιχείων περιγράφηκαν μέσω double-ζ συνόλου βάσης, ενώ για τις ημι-εσωτερικές καταστάσεις του Ti (3s και 3p) χρησιμοποιήθηκε single-ζ σύνολο βάσης.

2.4 Ψευδοδυναμικά

Όταν το υπό μελέτη σύστημα αποτελείται από πολλά άτομα, τα εσωτερικά ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν σε δεσμούς, οπότε δίνεται έμφαση μόνο στα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων. Διαχωρίζεται λοιπόν η ατομική ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε δύο όρους: στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα σθένους και στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα εσωτερικών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια σθένους συνεισφέρουν κυρίως από μία κρίσιμη απόσταση και πάνω, ενώ στην περιοχή του πυρήνα η συνεισφορά τους είναι μηδενική. Τα αντίστροφο φαινόμενο ισχύει για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Βάση της μεθόδου του ψευδοδυναμικού (pseudopotential method), η οποία εισήχθη αρχικά από τους Phillips και Kleinman¹⁶⁹, μπορεί να διαχωριστούν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια από τα ηλεκτρόνια σθένους. Το ψευδοδυναμικό περιλαμβάνει ένα τροποποιημένο όρο για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια αντί της αλληλεπίδρασης Coulomb, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια αυτά να μην συμμετέχουν σε πιθανούς υβριδισμούς.

Για την δημιουργία του ψευδοδυναμικού ενός συγκεκριμένου ατόμου, λύνονται οι εξισώσεις του ενός ηλεκτρονίου για όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου, θεωρώντας ως εξωτερικό δυναμικό το δυναμικό του πυρήνα, ενώ ταυτόχρονα το άτομο θεωρείται απομονωμένο. Ακολουθώντας παρουσιάζονται οι κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες είναι διαχωρισμένες σε κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους και σε κυματοσυναρτήσεις των εσωτερικών ηλεκτρονίων.

$$\hat{H}_{eff}(\vec{r})\psi^v(\vec{r}) = \varepsilon^v\psi^v(\vec{r}) \quad (29)$$

$$\hat{H}_{eff}(\vec{r})\psi^c(\vec{r}) = \varepsilon^c\psi^c(\vec{r}) \quad (30)$$

Με ψ^v προσδιορίζονται τα ηλεκτρόνια σθένους και με ψ^c τα εσωτερικά ηλεκτρόνια.

Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται αυτή η προσέγγιση είναι για να μειωθεί το μέγεθος της βάσης και ο αριθμός των ηλεκτρονίων και συνεπώς να γίνει πιο εύκολη η επίλυση του προβλήματος. Τελικά, δημιουργείται ένα δυναμικό και μια κυματοσυνάρτηση που από μια κρίσιμη απόσταση (r_c) και μετά ακολουθούν επακριβώς τις αναμενόμενες τιμές για τα ηλεκτρόνια σθένους, ενώ για τιμές μικρότερες από την r_c δημιουργείται μια μέση τιμή της κυματοσυνάρτησης των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τους Kleinman-Bylander¹⁷⁰ το ψευδοδυναμικό μπορεί να έχει την μορφή:

$$V^{KB} = V^{sp} + \sum_c \frac{|\delta V^{ps}\psi^c\rangle\langle\psi^c\delta V^{ps}|}{\langle\psi^c|\delta V^{ps}|\psi^c\rangle} \quad (31)$$

όπου V^{KB} είναι το ψευδοδυναμικό κατά Kleinman-Bylander και V^{sp} είναι το δυναμικό του ενός σωματιδίου. Στην παρούσα εργασία τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν βασίζονται στην Kleinman-Bylander θεώρηση.

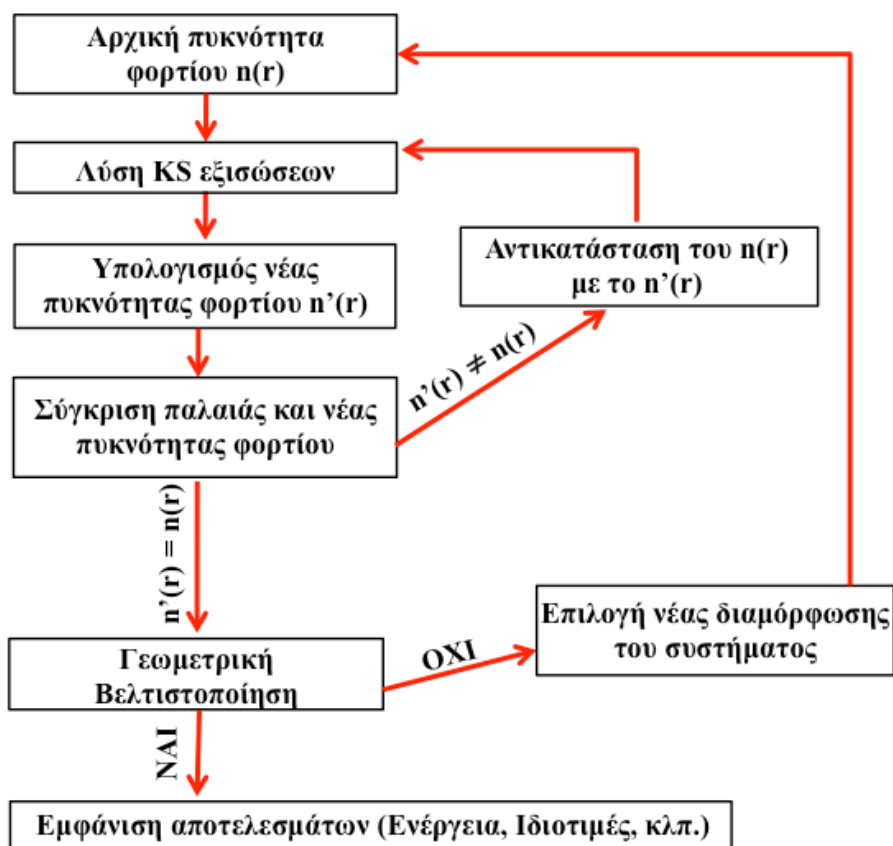
Οι δύο πιο χαρακτηριστικές και ταυτόχρονα ανταγωνιστικές ιδιότητες κατά τη δημιουργία ενός ψευδοδυναμικού είναι η ακρίβεια και η μεταφερσιμότητά του. Η προϋπόθεση να υπάρχει ένα ψευδοδυναμικό για κάθε στοιχείο, σημαίνει ότι η μεταφερσιμότητα του ψευδοδυναμικού θα πρέπει να είναι πολύ καλή, ώστε να αναπαράγει το στοιχείο αυτό σε κάθε περιβάλλον. Αυτό όμως σημαίνει ότι το ψευδοδυναμικό δεν θα έχει ταυτόχρονα και τη βέλτιστη ακρίβεια που μπορεί να πάρει για κάθε διαφορετικό σύστημα. Συνεπώς, κατά τη δημιουργία ενός ψευδοδυναμικού γίνετε προσπάθεια ώστε να εξισορροπηθούν αυτά τα δύο χαρακτηριστικά.

3 Υπολογιστικές Λεπτομέρειες

3.1 Κώδικας SIESTA

Οι υπολογισμοί της παρούσας εργασίας έγιναν με τον κώδικα “SIESTA”. Ο κώδικας SIESTA πραγματοποιεί ακριβείς υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής καθώς και Μοριακής Δυναμικής από Πρώτες Αρχές σε μόρια και στερεά υλικά. Τα κύρια χαρακτηριστικά του SIESTA είναι τα εξής¹⁷¹: 1) Χρησιμοποιεί τη μέθοδο Kohn-Sham με συναρτησιακά πυκνότητας φορτίου και λύνει τις εξισώσεις με αυτοσυνεπή τρόπο, σύμφωνα με το ακόλουθο διάγραμμα ροής (Εικόνα 8). 2) Χρησιμοποιεί είτε LDA είτε GGA προσέγγιση, ενώ στις τελευταίες εκδόσεις χρησιμοποιεί και συναρτησιακά για τις αλληλεπιδράσεις Van-der-Waals. 3) Οι συναρτήσεις βάσης είναι γραμμικός συνδυασμός αριθμητικών ατομικών τροχιακών (ΝΑΟ).¹⁷²⁻¹⁷⁵ 4) Τα ψευδοδυναμικά είναι της μορφής Kleinman-Bylander.

Η διαδικασία του αυτοσυνεπούς κύκλου έχει ως εξής: αρχικά επιλέγεται μία πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$. Η αρχική αυτή πυκνότητα φορτίου εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των ατόμων του συστήματος καθώς και από τη βάση και το ψευδοδυναμικό που χρησιμοποιείται. Από την λύση των εξισώσεων Kohn-Sham υπολογίζεται η νέα πυκνότητα φορτίου $n'(\vec{r})$, η οποία συγκρίνεται με την αρχική τιμή. Εάν η διαφορά της αρχικής πυκνότητας φορτίου με την καινούργια είναι μικρότερη από μία προκαθορισμένη τιμή τότε υπολογίζονται οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του συστήματος. Αν οι δυνάμεις αυτές είναι μικρότερες από μία προεπιλεγμένη τιμή τότε θεωρείται ότι επιτεύχθηκε γεωμετρική βελτιστοποίηση και υπολογίζονται τα υπόλοιπα αποτελέσματα (Ενέργειες, Ιδιοτιμές κλπ.). Στην αντίθετη περίπτωση που οι δυνάμεις αυτές είναι μεγαλύτερες από την προεπιλεγμένη τιμή, τα άτομα μετακινούνται από τις θέσεις τους και επιλέγεται μία νέα διαμόρφωση του συστήματος. Στην περίπτωση που η διαφορά της αρχικής πυκνότητας φορτίου με την καινούργια είναι μεγαλύτερη από την προκαθορισμένη τιμή τότε η $n(\vec{r})$ αντικαθίσταται από την $n'(\vec{r})$ και επαναλαμβάνεται ο ίδιος κύκλος.



Εικόνα 8. Διάγραμμα ροής που περιγράφει τον αυτοσυνεπή τρόπο επίλυσης των εξισώσεων Kohn-Sham.

3.2 Δυνάμεις Hellmann-Feynman

Ο υπολογισμός των δυνάμεων βασίζεται στο θεώρημα Hellmann-Feynman,¹⁷⁶⁻¹⁷⁷ όπου η παράγωγος της ολικής ενέργειας ως προς οποιαδήποτε μεταβλητή λ ισούται με την αναμενόμενη τιμή της παραγώγου του Χαμιλτονιανού τελεστή:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (32)$$

Σύμφωνα με το θεώρημα αυτό, όταν η χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων έχει προσδιοριστεί, μέσω της επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger, τότε όλες οι δυνάμεις του συστήματος μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας την κλασική ηλεκτροστατική. Τελικά οι δυνάμεις του πυρήνα I (R_I) εκφράζονται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = \left\langle \psi \left| -\frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \psi \right\rangle = \int d^3r n(r) \frac{Z_I(r_i - R_I)}{|r_i - R_I|^3} + \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J (R_I - R_J)}{|R_I - R_J|^3} \quad (33)$$

όπου r_i είναι η θέση του ηλεκτρονίου i και R_I είναι η θέση του (στατικού) πυρήνα I με ατομικό αριθμό Z_I .

3.3 Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα Καταστάσεων (EDOS)

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (Electronic Density of States – EDOS) μπορεί να δοθεί γραφικά ως ένα σύνολο δ-συναρτήσεων συναρτήσει των ιδιοτιμών της ενέργειας. Όταν όμως η EDOS παρουσιάζεται κατά αυτόν τον τρόπο, είναι δύσκολο να μελετηθεί. Για αυτό το λόγο τα ενεργειακά επίπεδα της EDOS διευρύνονται κάνοντας χρήση συναρτήσεων Gauss. Με αυτό τον τρόπο η EDOS για κάθε ενεργειακή κατάσταση E δίνεται από τη σχέση:

$$EDOS = \sum_i^N e^{-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma}} \quad (34)$$

όπου N είναι ο αριθμός των κατειλημμένων καταστάσεων και σ η παράμετρος για το εύρος της διεύρυνσης.

Ο X άξονας της EDOS αντιστοιχεί στις ιδιοτιμές της ενέργειας του συστήματος και ο Y άξονας αφορά το πλήθος των ηλεκτρονίων της κάθε ενεργειακής κατάστασης. Οι καταστάσεις που βρίσκονται σε ενέργειες χαμηλότερες της ενέργειας Fermi αντιστοιχούν στις κατειλημμένες καταστάσεις του συστήματος, ενώ αυτές που βρίσκονται σε ενέργειες υψηλότερες της ενέργειας Fermi αντιστοιχούν στις μη κατειλημμένες καταστάσεις. Εάν υπάρχει συνεισφορά ηλεκτρονίων στην ενέργεια Fermi τότε το σύστημα θεωρείται αγωγός, διαφορετικά έχει ημιαγώγιμα ή μονωτικά χαρακτηριστικά ανάλογα με την τιμή του ενεργειακού του χάσματος.

3.4 Ανάλυση πληθυσμού Mulliken

Τα ατομικά φορτία είναι πολύ σημαντικές ποσότητες, που περιγράφουν την ιοντικότητα των ατόμων. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι υπολογισμού ατομικών φορτίων, μία από τις οποίες είναι και η ανάλυση πληθυσμού Mulliken (Mulliken Population Analysis).¹⁷⁸ Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον υπολογισμό των ατομικών φορτίων από τις ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις και συγκεκριμένα κάνει χρήση των συντελεστών των συναρτήσεων βάσης για τον επιμερισμό των ηλεκτρονίων σε κάθε μια από αυτές. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου λαμβάνεται η μεταφορά φορτίου από άτομο σε άτομο καθώς και από τροχιακό σε τροχιακό στο ίδιο άτομο.

3.5 Αντικείμενο Μελέτης

3.5.1 Νανοδομοσώματα και Νανοδομοσώματα Ti σε Νανοδομοσώματα Άνθρακα και Γραφένιο

Τα υποστρώματα άνθρακα πάνω στα οποία προσροφήθηκαν τα νανοδομοσώματα Ti (Ti-NCs) ήταν κυρίως οι zigzag (4,0) και (8,0) SWCNTs καθώς και το γραφένιο. Όσον αφορά τους SWCNTs, ο (4,0) αποτελούνταν από 32 άτομα C ενώ ο (8,0) από 64 άτομα C και η διάμετρος τους ήταν 3.35Å και 6.39Å, αντίστοιχα. Αυτοί οι νανοδομοσώματα τοποθετήθηκαν σε μία τετραγωνική υπερκυψελίδα με περιοδικές συνθήκες μόνο κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης του σωλήνα. Προκειμένου να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιοδικών ειδώλων των Ti-NC, ορίσαμε το ύψος των SWCNTs ίσο με 8.52Å (διπλάσιο από την σταθερά πλέγματος των SWCNTs). Οι άλλες δύο διαστάσεις της υπερκυψελίδας καθορίστηκαν ίσες με 42.60Å, ώστε να μην υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των περιοδικών ειδώλων των SWCNTs κάθετα στο επίπεδο ανάπτυξής τους. Για την περίπτωση του υποστρώματος γραφενίου, το οποίο αποτελούνταν από 120 άτομα C, τέθηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες σε δύο διαστάσεις, ώστε να προσομοιωθεί μία άπειρη πλάκα, ενώ η τρίτη διάσταση ορίστηκε τόσο μεγάλη ώστε να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ φύλλων γραφενίου.

Οι περιπτώσεις των Ti-NCs που μελετήθηκαν ήταν α) το προσροφημένο Ti, β) δύο επίπεδες διαμορφώσεις (διμερές και τριμερές) και γ) δύο 3D διαμορφώσεις (η διπυραμίδα - Ti₇ και το εικοσάεδρο - Ti₁₃). Τα 3D Ti-NCs που επιλέχθηκαν έχουν βρεθεί, σε προηγούμενες μελέτες,¹⁷⁹⁻¹⁸⁴ ότι είναι τα ενεργειακά προτιμητέα ανάμεσα σε όλα τα πιθανά νανοδομοσώματα Ti_N, με N=3-22. Προκειμένου να μην υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιοδικών ειδώλων των 3D Ti-NCs, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με διαφορετικό μήκος SWCNTs (8.52Å, 12.78Å, 17.04Å και 25.56Å). Βρέθηκε ότι τα δομικά και ηλεκτρονικά αποτελέσματα ήταν σχεδόν ταυτόσημα για όλα τα μήκη των SWCNTs, με εξαίρεση την περίπτωση του μικρότερου μήκους σωλήνα (8.52Å), όπου τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των υβριδικών συστημάτων παρουσίαζαν διαφοροποιήσεις.

Τα υποστρώματα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση των νανοδομοσώματων Ti (Ti-NWs) ήταν ο zigzag (6,0) και (10,0) SWCNT με 48 και 80 άτομα C αντίστοιχα, ενώ η διάμετρος τους υπολογίστηκε ίση με 4.86Å και 7.86Å. Το ύψος αυτών των SWCNTs ορίστηκε ίσο με 4.26Å (διάσταση ύψους της μοναδιαίας κυψελίδας των SWNTs), ενώ οι άλλες δύο διαστάσεις της υπερκυψελίδας καθορίστηκαν ίσες με 42.60Å.

Τα Ti-NWs που μελετήθηκαν ήταν το hep (α φάση) καθώς και το bcc (β φάση), τα οποία αναπτύσσονται κατά μήκος της (0001) (α-NW) και της (110) (β-NW) διεύθυνσης, αντίστοιχα. Η επιλογή αυτών των νανοδομοσώματων έγινε επειδή η α

και η β φάση του Ti είναι οι πιο σταθερές, ενώ η (0001) και (110) διευθύνσεις είναι οι προτιμητέες ως προς την ανάπτυξη των φάσεων αυτών.^{60,185-186} Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα του α -NW και η μικρότερη τετραγωνική για την περίπτωση του β -NW. Επίσης, μελετήθηκε και η μονοατομική αλυσίδα (MNW), η οποία θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως το λεπτότερο δυνατό νανοςύρμα. Το MNW εξετάστηκε σε zigzag διάταξη, η οποία ευνοείται ενεργειακά έναντι της γραμμικής.¹⁸⁷ Αυτή η διάταξη επιβάλλεται και λόγω της δομής του υποστρώματος έτσι ώστε να υπάρξει ανάπτυξη του MNW κατά συνεχή τρόπο. Ομοίως με τις περιπτώσεις των SWCNTs, εφαρμόστηκαν περιοδικές συνθήκες μόνο στην μία διεύθυνση των απομονωμένων Ti-NWs, ώστε να μπορούν να προσομοιαστούν απείρου μήκους νανοςύρματα, ενώ οι άλλες δύο διευθύνσεις ελήφθησαν ίσες με το τετραπλάσιο της διαμέτρου των νανοσυρμάτων. Αν και υπάρχει αναντιστοιχία των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας των SWCNTs και των Ti-NWs κατά τη διεύθυνση ανάπτυξής τους, της τάξης του 6.30% και 2.80% για το α -NW και β -NW, αντίστοιχα, ωστόσο ο συνδυασμός αυτών των νανοσυρμάτων με αυτούς τους νανοσωλήνες είναι ο πιο κατάλληλος. Ως εκ τούτου, ανάλογα με τη δομή του υποστρώματος θα μπορούσε κάποιος να σχεδιάσει την επιλεκτική ανάπτυξη νανοσυρμάτων σε συγκεκριμένες φάσεις και διευθύνσεις, τα οποία πιθανώς να προτιμώνται έναντι άλλων λόγω δομικών χαρακτηριστικών.

Οι υπολογισμοί αυτής της ενότητας έγιναν με χρήση LDA¹⁵⁸ προσέγγισης. Για την γεωμετρική βελτιστοποίηση, κάθε δομή θεωρήθηκε απολύτως εφησυχασμένη όταν το μέγεθος των δυνάμεων μεταξύ των ατόμων ήταν μικρότερο από 0.04eV/Å. Η ενέργεια δέσμωσης (E_b) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$E_b = (E_{SWCNT} + E_{Ti_N}) - E_{Ti_N/SWCNT} \quad (35)$$

$$E_b = \frac{(E_{SWCNT} + E_{Ti_N}) - E_{Ti_N/SWCNT}}{N} \quad (36)$$

όπου E_{SWCNT} είναι η ολική ενέργεια του καθαρού SWCNT (ή του γραφενίου), E_{Ti_N} είναι η ολική ενέργεια του απομονωμένου νανοσυσσωματώματος Ti_N (με $N=1,2,3,7,13$) (ή του νανοςύρματος MNW, α -NW και β -NW) και $E_{Ti_N/SWCNT}$ είναι η ολική ενέργεια του υβριδικού συστήματος $Ti_N/SWCNT$ (ή Ti_N /Γραφένιο ή NW/SWCNT). Η σχέση (34) αφορά την κανονικοποιημένη ανά άτομο Ti ενέργεια δέσμωσης των Ti-NCs ή των Ti-NWs πάνω στα υποστρώματα άνθρακα.

3.5.2 Νανοσυσσωματώματα και Νανοςύρματα Cu σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση ενός ατόμου Cu ήταν οι zigzag (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs. Ο (6,0) αποτελούνταν

από 48 άτομα C, ο (8,0) από 64 άτομα C και ο (10,0) από 80 άτομα C, ενώ η διάμετρος αυτών των CNTs υπολογίστηκε ίση με 4.86Å, 6.39Å και 7.86Å, αντίστοιχα. Η τετραγωνική υπερκυψελίδα στην οποία τοποθετήθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα είχε ύψος 8.52Å, ενώ οι άλλες δύο διαστάσεις της υπερκυψελίδας καθορίστηκαν ίσες με 42.60Å.

Τα υποστρώματα άνθρακα που μελετήθηκαν για την εναπόθεση του Cu-NC ήταν ο zigzag (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNT με 120, 144 και 168 άτομα C αντίστοιχα, ενώ η διάμετρός τους ήταν ίση με 7.87Å, 9.42Å και 10.96Å. Το ύψος αυτών των SWCNTs ορίστηκε ίσο με 12.78Å, προκειμένου να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιοδικών ειδώλων του Cu-NC, ενώ οι άλλες δύο διαστάσεις της υπερκυψελίδας καθορίστηκαν ίσες με 42.60Å. Το Cu-NC που μελετήθηκε ήταν το εικοσαεδρικό Cu₁₃, το οποίο έχει 3D διαμόρφωση και έχει βρεθεί από προηγούμενες μελέτες ότι είναι το ενεργειακά προτιμητέο νανοσυσσωμάτωμα Cu, μαζί με το Cu₁₅. Το Cu₁₃ εναποτέθηκε εσωτερικά και εξωτερικά στον (10,0) SWCNT, ενώ στους (12,0) και (14,0) SWCNTs μελετήθηκε μόνο η περίπτωση του Cu₁₃ εσωτερικά των νανοσωλήνων άνθρακα.

Τέλος, για την προσρόφιση των Cu-NWs χρησιμοποιήθηκαν οι zigzag (6,0), (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs. Όσον αφορά τα Cu-NWs, εξετάστηκαν τέσσερα διαφορετικά νανοςύρματα, η μονοατομική αλυσίδα (MNW), το μικρότερης διαμέτρου νανοςύρμα που αναπτύσσεται κατά μήκος της fcc (001) διεύθυνσης (SNW) και δυο νανοςύρματα που αναπτύσσονται κατά μήκος της fcc (111) διεύθυνσης (το μικρότερης διαμέτρου – HNW και ένα μεγαλύτερης διαμέτρου – HNWb). Οι διευθύνσεις αυτές επιλέχθηκαν επειδή η (111) επιφάνεια είναι η ενεργειακά προτιμητέα του Cu, ενώ η (001) διεύθυνση επιδεικνύει τετραγωνική συμμετρία. Το MNW εναποτέθηκε εσωτερικά και εξωτερικά των (6,0) και (10,0) SWCNTs, ενώ το SNW και το HNW λόγω των διαμέτρων τους αλληλεπιδράσαν μόνο με τον (10,0) SWCNT. Επίσης, ο HNWb εναποτέθηκε εξωτερικά του (10,0) SWCNT και εσωτερικά των (12,0) και (14,0) SWCNTs. Σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμόστηκαν περιοδικές συνθήκες μόνο στην μία διεύθυνση ώστε να μπορούν να προσομοιαστούν τα απείρου μήκους Cu-NW/SWCTs συστήματα. Το ύψος της υπερκυψελίδας ήταν 4.26Å για τα υβριδικά συστήματα με MNW ή SNW και 12.78Å για τις περιπτώσεις με HNW ή HNWb, ενώ οι άλλες δύο διαστάσεις της υπερκυψελίδας καθορίστηκαν ίσες με 42.60Å. Ο λόγος που λήφθηκε διαφορετικό ύψος υπερκυψελίδας για τα HNW και HNWb έγκειται στην μεγάλη αναντιστοιχία (26.60%) των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας των SWCNTs και των HNW ή HNWb κατά τη διεύθυνση ανάπτυξής τους. Για την μείωση της αναντιστοιχίας αυτής (2.20%) χρησιμοποιήθηκε τριπλάσιο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας των SWCNTs (12.78Å) και διπλάσιο μέγεθος για τους HNW ή HNWb κατά τη διεύθυνση ανάπτυξής τους.

Οι υπολογισμοί αυτής της ενότητας έγιναν με LDA¹⁵⁸ προσέγγιση, και η κάθε δομή θεωρήθηκε απολύτως εφησυχασμένη όταν το μέγεθος των δυνάμεων

μεταξύ των ατόμων ήταν μικρότερο από $0.04\text{eV}/\text{\AA}$. Η ενέργεια δέσμωσης (E_b) υπολογίστηκε με δύο τρόπους χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 35 και 36, όπου το E_{TiN} αντιστοιχεί στην ολική ενέργεια της απομονωμένης νανοδομής του Cu (προσροφημένο άτομο Cu, Cu_{13} , MNW, SNW, HNW και HNWb) και το $E_{\text{TiN/SWCNT}}$ είναι η ολική ενέργεια του υβριδικού συστήματος. Οι δύο διαφορετικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ενέργειας δέσμωσης αφορούν την ολική ή την κανονικοποιημένη ανά άτομο Cu ενέργεια δέσμωσης του Cu-NC ή των Cu-NWs στους SWCNTs για διευκόλυνση της σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών περιπτώσεων.

3.5.3 Νανουσσωματώματα Ti-O σε Νανωσώληνες Άνθρακα

Σε αυτήν την ενότητα χρησιμοποιήθηκαν οι zigzag (4,0) και (8,0) SWCNTs, ο armchair (5,5) SWCNT καθώς και ο (3,0)@(12,0) νανωσώληνα άνθρακα διπλού τοιχώματος (double wall carbon nanotube – DWCNT). Οι (4,0) και (8,0) SWCNTs αποτελούνταν από 64 και 128 άτομα C, ενώ η διάμετρός τους ήταν ίση με 3.35\AA και 6.39\AA , αντίστοιχα. Παρόμοια, ο (5,5) SWCNT είχε 160 άτομα C και διάμετρο 6.83\AA , ενώ στον (3,0)@(12,0) DWCNT ο εσωτερικός και εξωτερικός σωλήνας αποτελούνταν από 48 και 192 άτομα C αντίστοιχα, με διάμετρο 2.48\AA και 9.41\AA . Η απόσταση μεταξύ των δύο νανωσώληνων που απαρτίζουν το DWCNT βρέθηκε ίση με 3.47\AA , η οποία είναι συγκρίσιμη με την πειραματική τιμή (3.40\AA - 3.90\AA). Όλοι οι CNTs τοποθετήθηκαν σε μία τετραγωνική υπερκυψελίδα με περιοδικές συνθήκες κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης των σωλήνων. Προκειμένου να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιοδικών ειδώλων των προσροφημένων Ti-O νανουσσωματωμάτων (NCs), το ύψος των zigzag SWCNTs και του DWCNT ορίστηκε ίσο με 17.04\AA (τέσσερις φορές η σταθερά πλέγματος των zigzag CNTs), ενώ για τον armchair (5,5) SWCNT το ύψος αυτό τέθηκε ίσο με 19.68\AA (τέσσερις φορές η σταθερά πλέγματος των armchair CNTs). Οι άλλες δύο διαστάσεις της υπερκυψελίδας καθορίστηκαν ίσες με 42.60\AA σε όλους τους CNTs.

Οι υβριδικές δομές θεωρήθηκαν πλήρως εφησυχασμένες όταν το μέγεθος των δυνάμεων μεταξύ των ατόμων ήταν μικρότερο από $0.04\text{eV}/\text{\AA}$. Επίσης, η ακρίβεια των υπολογισμών της ολικής ενέργειας βρέθηκε ίση με 10^{-2}eV , σε συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες.¹⁸⁶ Οι υπολογισμοί αυτής της ενότητας ελέγχθηκαν με μεγαλύτερη ακρίβεια ως προς την ολική ενέργεια (10^{-4}eV) καθώς και με χαμηλότερο όριο δυνάμεων μεταξύ των ατόμων (0.01eV), και διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αλλαγές τόσο στις δομικές όσο και στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των Ti-O/CNTs υβριδικών συστημάτων.

Για όλα τα Ti-O/CNTs συστήματα χρησιμοποιήθηκαν LDA¹⁵⁸ και GGA (PBE¹⁶⁸ ή PBE_D2¹⁸⁹) προσεγγίσεις. Στην PBE_D2 προσέγγιση έχει εισαχθεί ένας όρος, ο οποίος περιγράφει Van-der-Waals αλληλεπιδράσεις. Η ενέργεια δέσμωσης (E_b) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση 35, όπου το E_{SWCNT} είναι η ολική

ενέργεια του καθαρού CNT, το E_{TiN} είναι η ολική ενέργεια του απομονωμένου Ti-O νανοσυσσωματώματος και το $E_{TiN/SWCNT}$ είναι η ολική ενέργεια του Ti-O/CNT υβριδικού συστήματος. Η υπέρθεση των βάσεων στην διεπιφάνεια ενός σύνθετου υλικού εισάγει σφάλμα κυρίως στον υπολογισμό της E_b . Για την διόρθωση του σφάλματος αυτού (basis set superposition error – BSSE) προστίθεται ένας όρος (counterpoise correction - E_{CC}) στον υπολογισμό της ενέργειας δέσμησης. Η σχέση από την οποία λαμβάνεται η διορθωμένη ενέργεια δέσμησης είναι της μορφής:

$$E_{BSSE} = E_{CNT} + E_{TiO} - E_{TiO-CNT} + E_{CC} \quad (37)$$

όπου E_{CC} (counterpoise correction) είναι η διόρθωση του BSSE σφάλματος, η οποία δίνεται από την εξίσωση:¹⁹⁰

$$E_{CC} = E_{ghost-TiO} - E_{CNT} + E_{ghost-CNT} - E_{TiO} \quad (38)$$

το $E_{ghost-TiO}$ είναι η ολική ενέργεια του Ti-O/CNT συστήματος, στην οποία ο ατομικός αριθμός του άνθρακα αντικαθίσταται με την αρνητική τιμή του, το $E_{ghost-CNT}$ είναι η αντίστοιχη ολική ενέργεια του Ti-O/CNT συστήματος, στην οποία οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων που απαρτίζουν το TiO-NC αντικαθίστανται με την αρνητική τιμή τους, ενώ το E_{CNT} και το E_{TiO} είναι οι ολικές ενέργειες του απομονωμένου CNT και TiO-NC, αντίστοιχα. Η διόρθωση E_{CC} είναι ένας τεχνητός τρόπος ώστε να εξαλειφθεί το BSSE σφάλμα.

3.5.4 Προσρόφηση μορίων CO₂ σε υβριδικά συστήματα Ti_N/Γραφένιου

Σε αυτή την ενότητα μελετήθηκε η προσρόφηση μορίων CO₂ από Ti_N/Γραφένιο υβριδικά συστήματα. Από όλες τις νανοδομές Ti επιλέχθηκαν τα Ti/Γραφένιο, Ti₃/Γραφένιο και Ti₁₃/Γραφένιο ως προτιμητέες δομές. Οι υπολογιστικές λεπτομέρειες αυτών των υβριδικών συστημάτων ήταν ίδιες με τις αντίστοιχες του Κεφαλαίου 3.4.1. Πιο συγκεκριμένα, το γραφένιο αποτελούνταν από 120 άτομα C και τοποθετήθηκε σε μία τετραγωνική υπερκυψελίδα με περιοδικές συνθήκες στις δύο διαστάσεις. Αυτές οι διαστάσεις τέθηκαν ίσες με 14.82Å και 21.39Å, ώστε να μην υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιοδικών ειδώλων των Ti-NCs, ενώ η τρίτη διάσταση ορίστηκε αρκετά μεγάλη (50.00Å), προκειμένου να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ φύλλων γραφενίου.

Οι υπολογισμοί έγιναν με LDA¹⁵⁸ προσέγγιση, ενώ κάθε δομή θεωρήθηκε απολύτως εφησυχασμένη όταν το μέγεθος των δυνάμεων μεταξύ των ατόμων ήταν μικρότερο από 0.04eV/Å. Η ενέργεια δέσμησης (E_b) των μορίων CO₂ πάνω στα Ti_N/Γραφένιο υβριδικά συστήματα υπολογίστηκε μέσω των ακόλουθων σχέσεων:

$$E_b = (E_{TiN/Γραφένιο} + ME_{CO_2}) - E_{MCO_2/TiN/Γραφένιο} \quad (39)$$

$$E_b = \frac{(E_{TiN/Γραφένιο} + ME_{CO_2}) - E_{MCO_2/TiN/Γραφένιο}}{M} \quad (40)$$

το $E_{TiN/Γραφένιο}$ είναι η ολική ενέργεια του υβριδικού συστήματος $TiN/Γραφένιο$ (με $N=1,3,13$), το E_{CO_2} είναι η ολική ενέργεια του απομονωμένου μορίου CO_2 , το M είναι ο αριθμός των μορίων CO_2 ($M=1,2,3$) και το $E_{MCO_2/TiN/Γραφένιο}$ είναι η ολική ενέργεια των προσροφημένων μορίων CO_2 στο υβριδικό σύστημα $TiN/Γραφένιο$. Η σχέση 40 αφορά την κανονικοποιημένη ανά μόριο CO_2 ενέργεια δέσμευσης των CO_2 πάνω στα $TiN/Γραφένιο$ υβριδικά συστήματα.

Προκειμένου να γίνει ελαχιστοποίηση της ενέργειας στα προαναφερθέντα συστήματα, ο υπολογιστικός χρόνος καθώς και η υπολογιστική ισχύς που απαιτήθηκε ήταν άμεσα εξαρτημένα από το μέγεθος της δομής (αριθμός ατόμων), από το μέγεθος των ατόμων (ατομικός αριθμός) καθώς και από τις αρχικές συνθήκες του υπολογισμού. Πιο συγκεκριμένα ο υπολογιστικός χρόνος κυμάνθηκε από μερικά λεπτά (για τα μικρότερα συστήματα) έως και 30 ημέρες (για τα μεγαλύτερα συστήματα), ενώ αντίστοιχα η υπολογιστική ισχύς που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1-32 CPUs.

4 Αποτελέσματα

4.1 Υβριδικά Συστήματα Μετάλλων σε Υποστρώματα Άνθρακα

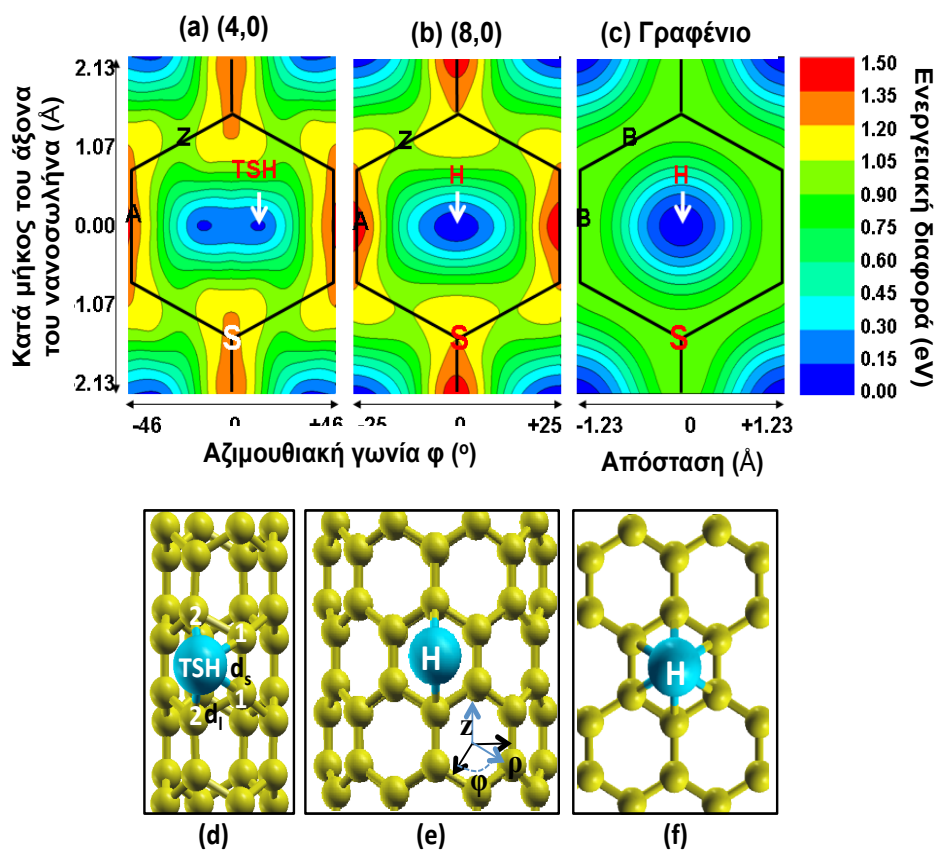
4.1.1 Νανοσυσσωματώματα και Νανوسύρματα Ti σε Νανωσωλήνες Άνθρακα και Γραφένιο

4.1.1.1 Δομικές ιδιότητες

Αρχικά, μελετήσαμε την προσρόφηση ενός ατόμου Ti στους zigzag SWCNTs και στο γραφένιο. Προκειμένου να διερευνηθούν όλες οι πιθανές θέσεις που μπορεί να υπάρξουν κατά την προσρόφηση του Ti ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τοποθετήθηκε συστηματικά ένα άτομο Ti, καλύπτοντας όλες τις πιθανές θέσεις προσρόφησης, επάνω στην επιφάνεια του εξαγώνου του νανωσωλήνα συμπεριλαμβανοντας και τις θέσεις επάνω σε άτομα C. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν υπολογισμούς ελαχιστοποίησης της ολικής ενέργειας σε ένα 2-D πλέγμα που αποτελούνταν από την αζιμουθιακή γωνία (φ) και τον άξονα του σωλήνα (z-κατεύθυνση στο Εικόνα 9 (d)), τα οποία κρατήθηκαν σταθερά κατά τη διάρκεια της ελαχιστοποίησης, ενώ τα συστήματα εφησύχαζαν στην ακτινική συντεταγμένη (ρ). Με τη διαδικασία αυτή δημιουργήθηκαν οι ενεργειακοί χάρτες που φαίνονται στο Εικόνα 9 (a-b). Στην περίπτωση του γραφενίου, Εικόνα 9 (c), εφαρμόστηκε η ίδια προσέγγιση, αλλά χρησιμοποιώντας καρτεσιανές συντεταγμένες. Η ελάχιστη τιμή της ενέργειας, η οποία αντιστοιχεί στην προτιμητέα θέση εναπόθεσης του προσροφημένου Ti καθορίστηκε στο μηδέν, ενώ η χρωματική κλίμακα δηλώνει τη σταδιακή ενεργειακή αύξηση (πηγαίνοντας από το μπλε στο κόκκινο).

Στην Εικόνα 9(a), η οποία αναφέρεται στον (4,0) SWCNT, διακρίνονται δύο ισοδύναμες θέσεις για το άτομο του Ti, οι οποίες είναι συμμετρικές ως προς τον άξονα ανάπτυξης του νανωσωλήνα και οι οποίες ονομάστηκαν TSH θέσεις (TriSectional Hexagon – λόγω της διαμέρισης του εξαγώνου του νανωσωλήνα σε τρία ίσα μέρη κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης). Αυτές οι θέσεις βρέθηκαν ενεργειακά προτιμητέες για την προσρόφηση του ατόμου Ti στον (4,0) και χωρίζονται από ένα φράγμα 0.23eV. Στην Εικόνα 9 παρουσιάζονται επίσης και οι χαρακτηριστικές θέσεις εναπόθεσης του προσροφημένου Ti, οι οποίες είναι για τους SWCNTs: η Z θέση (πάνω από τους zigzag δεσμούς C-C), η A θέση (πάνω από αξονικούς δεσμούς C-C) και η S θέση (πάνω από ένα άτομο C), όπως αναφέρονται και σε προηγούμενες μελέτες.⁴⁰ Κατά αναλογία, για το υπόστρωμα γραφενίου παρουσιάζεται η S θέση, ενώ η Z και η A θέσεις είναι πλέον ισοδύναμες και αντιστοιχούν στην B θέση (πάνω από ένα δεσμό C-C). Στην περίπτωση του Ti

στον (4,0), παρατηρούμε ότι η θέση Z βρίσκεται σε ένα τοπικό ενεργειακό ελάχιστο που διαφέρει από την TSH θέση κατά 0.95eV. Ακολουθούν η S και A θέση με ενεργειακές διαφορές ως προς την TSH οι οποίες ισούνται με 1.33eV και 1.42eV, αντίστοιχα. Σε πιθανή διάχυση του ατόμου Ti μεταξύ των εξαγώνων του νανοσωλήνα, αυτές οι τιμές μπορούν να θεωρηθούν ως ενεργειακά φράγματα. Βέβαια, η πραγματική διαδρομή της διάχυσης μπορεί να είναι πιο περίπλοκη και να εξαρτάται και από άλλα φαινόμενα όπως φωνονικές συνεισφορές. Παρόλα αυτά, με βάση τις τιμές αυτές μπορούμε να προβλέψουμε πιθανούς μηχανισμούς μεταπήδησης του ατόμου του Ti. Πιο συγκεκριμένα, η μετακίνηση του Ti μεταξύ των δύο συμμετρικών TSH θέσεων του ίδιου εξαγώνου διαμέσου του κέντρου του εξαγώνου (H θέση) απαιτεί 0.23eV, ακολουθούμενη από την μεταπήδηση από την TSH θέση ενός εξαγώνου στην TSH θέση του διπλανού εξαγώνου μέσω της Z θέσης (0.95eV) ή της S θέσης (1.33eV). Τέλος, μικρότερη πιθανότητα προβλέπεται να παρουσιάσει ο μηχανισμός διάχυσης μέσω της A θέσης (1.42eV).



Εικόνα 9. Ενεργειακοί χάρτες του προσροφημένου Ti πάνω στους: (a) (4,0), (b) (8,0) SWCNTs και (c) στο γραφένιο. Η ελάχιστη τιμή της ενέργειας καθορίστηκε στο μηδέν, ενώ η χρωματική κλίμακα δηλώνει τη σταδιακή ενεργειακή αύξηση (πηγαίνοντας από το μπλε στο κόκκινο). Οι χαρακτηριστικές TSH, H, A, Z, S και B θέσεις επίσης εμφανίζονται. Παρουσιάζεται επίσης η σχηματική αναπαράσταση του προσροφημένου Ti στην ενεργειακά προτιμητέα θέση πάνω στους (d) (4,0), (e)

(8,0) SWCNTs και στο (f) γραφένιο. Οι μεγάλες (μπλε) και οι μικρές (κίτρινες) σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Ti και C.

Η προτιμητέα θέση εφησυχασμού του προσροφημένου Ti στον (8,0) SWCNT είναι η H θέση (Εικόνα 9b), το οποίο είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.⁴⁰ Η Z θέση είναι η επόμενη ενεργειακά προτιμητέα, καθιστώντας την μεταπήδηση μεταξύ δύο διαδοχικών H θέσεων μέσω της Z ως την πιο πιθανή (απαιτεί 1.02eV). Οι επόμενοι πιθανοί μηχανισμοί διάχυσης προβλέπονται να είναι διαμέσου της S (1.11eV) και A θέσης (1.29eV), σε συμφωνία με την συμπεριφορά του προσροφημένου ατόμου Ti στον (4,0) SWCNT. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι αν και αυτές οι θέσεις (Z, A, S) είναι λιγότερο προτιμητέες ενεργειακά σε σχέση με την H θέση, ωστόσο διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην επιπρόσθετη εναπόθεση ατόμων Ti, όπως θα συζητηθεί αργότερα.

Τέλος, στην περίπτωση του Ti στο γραφένιο (Εικόνα 9c) βρέθηκε ότι η H θέση είναι η ενεργειακά προτιμητέα, σε συμφωνία με τον (8,0) SWCNT καθώς και με προηγούμενες μελέτες.^{41,43,45,51,57-59} Λόγω της εξαγωνικής συμμετρίας του γραφενίου, οι επόμενες ενεργειακά προτιμητέες θέσεις είναι οι B και S, οι οποίες εμφανίζουν ενεργειακές διαφορές από την H θέση της τάξεως των 1.11eV και 1.02eV, αντίστοιχα. Οι θέσεις αυτές θα μπορούσαν να θεωρηθούν πρακτικά ισοπίθανες, σύμφωνα και με άλλες θεωρητικές μελέτες.^{41,43,51,57-58} Συνεπώς, το άτομο του Ti αναμένεται να έχει μεγαλύτερη ικανότητα διάχυσης πάνω στον γραφένιο σε σχέση με τους SWCNTs.

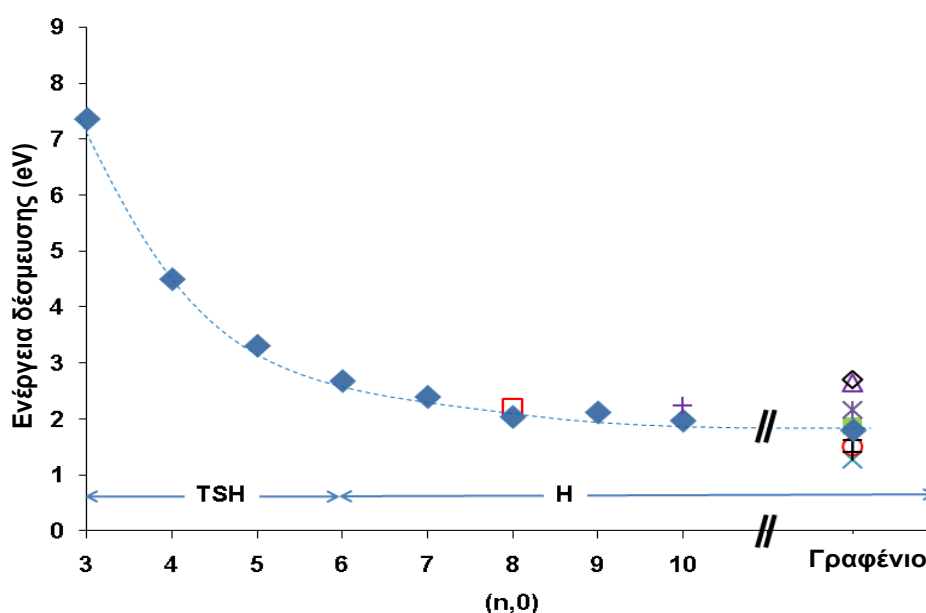
Επίσης, σημαντικό αποτέλεσμα των υπολογισμών είναι τα μήκη των δεσμών Ti-C, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Πιο αναλυτικά, το άτομο του Ti στην ενεργειακά προτιμητέα του θέση (TSH) στον (4,0) SWCNT σχηματίζει δύο ζεύγη δεσμών Ti-C με διαφορετικά μήκη ($d_s=1.92\text{\AA}$ και $d_l=2.13\text{\AA}$), λόγω της μεγάλης κυρτότητας του νανοσωλήνα (Εικόνα 9d). Στην περίπτωση του (8,0) SWCNT αν το άτομο Ti εφησυχάζει στην συμμετρική H θέση, παρ' όλα αυτά υπάρχουν πάλι δύο διαφορετικά μήκη δεσμών Ti-C ($d_s=2.08\text{\AA}$, που αφορούν τους δεσμούς που δημιουργούνται κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης του νανοσωλήνα και $d_l=2.28\text{\AA}$), σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.⁴⁰ Τέλος, όταν το Ti εφησυχάζει στην H θέση του γραφενίου, το μήκος του δεσμού Ti-C είναι 2.22\AA , σε συμφωνία με προηγούμενα θεωρητικά δεδομένα.^{40,51,59}

Λόγω της νέας TSH θέσης που βρέθηκε στον (4,0) SWCNT, επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία ώστε να βρεθούν οι ενεργειακά προτιμητέες θέσεις ενός προσροφημένου Ti για όλες τις περιπτώσεις των zigzag (n,0) SWCNTs με $3 \leq n \leq 10$. Βρέθηκε, ότι η θέση ισορροπίας του Ti είναι το κέντρο του εξαγώνου (H θέση) στην περίπτωση του γραφενίου καθώς και στους μεγάλους SWCNTs ($n \geq 6$), (Εικόνα 10), σε συμφωνία με άλλες θεωρητικές μελέτες. Αντίθετα, στους λεπτούς SWCNTs με $n < 6$, οι ενεργειακά προτιμητέες θέσεις του προσροφημένου Ti είναι οι TSH. Επιπλέον, οι ενέργειες δέσμευσης (E_b) του ατομικού Ti μειώνονται γρήγορα καθώς αυξάνεται το μέγεθος του SWCNT (αυξάνεται το n), συγκλίνοντας περίπου

στα 2.00eV για $n \geq 8$ (Εικόνα 10). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην καμπυλότητα του SWCNT.⁴³ Είναι γνωστό ότι τα μήκη δεσμών συσχετίζονται με τις ενέργειες δέσμευσης και άρα οι ισχυροί δεσμοί αντιστοιχούν σε μικρότερα μήκη δεσμών Ti-C.

Πίνακας 1. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων Ti (d_{Ti-Ti}) και των γειτονικών ατόμων C (d_{Ti-C}) του προσροφημένου ατόμου, του διμερούς και του τριμερούς Ti στους (4,0), (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Οι δύο τιμές της E_b αφορούν την ενέργεια δέσμευσης και την κανονικοποιημένη ανά άτομο Ti ενέργεια δέσμευσης.

Συστήματα	E_b (eV)	E_b (eV/άτομο Ti)	Μήκος δεσμού (Å)		
			d_{Ti-Ti}	d_{Ti-C}	
(4,0)	Ti	4.50	4.50	-	1.92, 2.13
	Ti ₂	9.18	4.59	2.29	2.10, 2.23
	Ti ₃	7.30	3.65	2.52	2.11, 2.21
(8,0)	Ti	2.04	2.04	-	2.08, 2.28
	Ti ₂	5.82	2.91	2.17	2.15
	Ti ₃	4.93	2.48	2.40-2.47	2.16
Γραφένιο	Ti	1.80	1.80	-	2.22
	Ti ₂	5.32	2.66	2.34	2.23
	Ti ₃	4.78	2.39	2.44	2.24



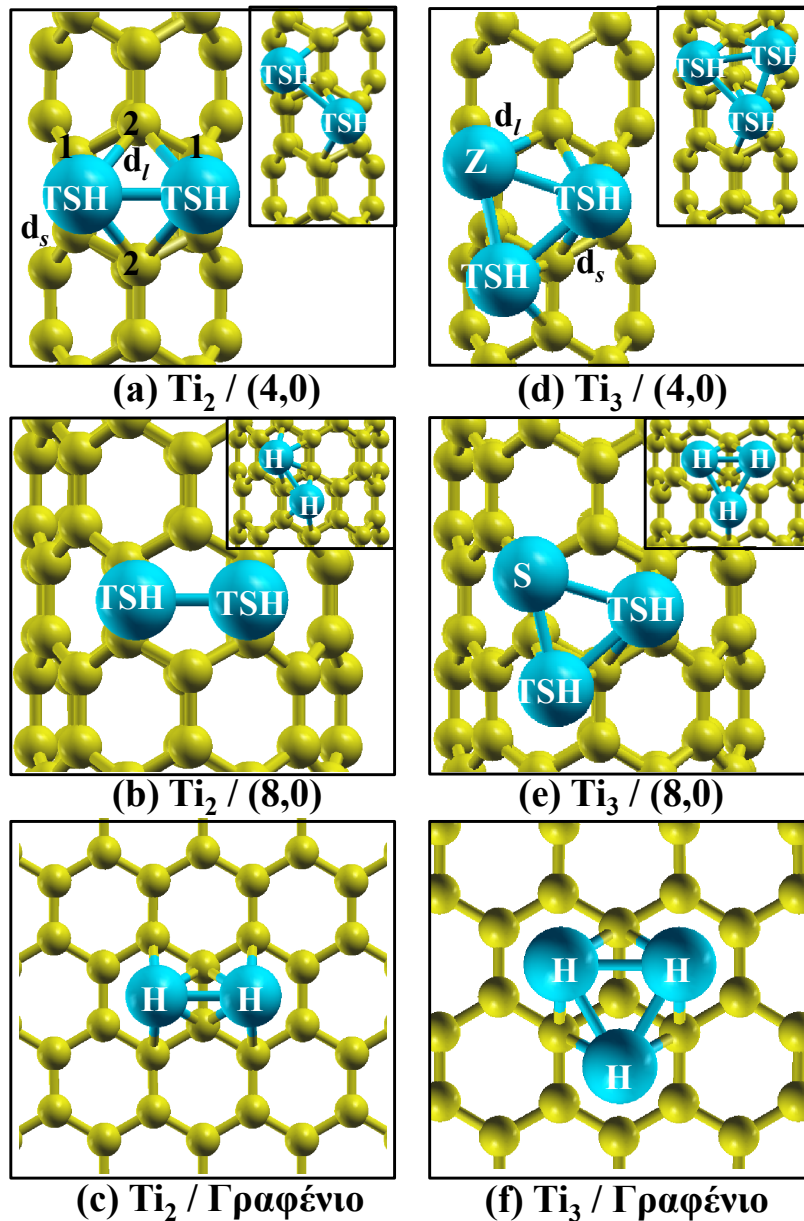
Εικόνα 10. Ενέργεια δέσμευσης (E_b (eV)) του προσροφημένου ατόμου Ti στους (n,0) SWCNTs και στο γραφένιο (μπλε ρόμβοι) ως συνάρτηση του μεγέθους του SWCNTs και του γραφενίου. Το κόκκινο τετράγωνο (2.20eV στον (8,0)) και ο μωβ σταυρός (2.25eV στον (10,0)-C₁₆₀) αφορούν τις αναφορές 40 και 49. Οι τιμές της

ενέργειας δέσμησης του Ti πάνω σε γραφένιο απεικονίζονται με ένα διαφανές διαμάντι (2.70eV)⁴¹, ένα τρίγωνο (2.64eV)⁵¹, ένα αστέρι (2.17eV)⁴⁵, ένα τετράγωνο (1.87eV)⁵⁷, δύο σταυρούς (1.41eV , 1.62eV)⁵⁸, ένα κύκλο (1.51eV)⁵⁹ και ένα χιαστό σταυρό-X (1.27eV)⁴³.

Με σκοπό να ερευνηθούν τα αρχικά στάδια εναπόθεσης του Ti πάνω σε υποστρώματα άνθρακα, μελετήθηκε η προσρόφηση διμερούς και τριμερούς Ti στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: εναποτέθηκε αρχικά το πρώτο άτομο του διμερούς (Ti_2) στην ατομική θέση ισορροπίας που βρέθηκε πριν και ερευνήθηκαν όλες οι πιθανές θέσεις που μπορεί να πάρει το δεύτερο άτομο του Ti_2 , βάση των χαρακτηριστικών θέσεων που φαίνονται στους ενεργειακούς χάρτες και ελέγχοντας την απόσταση του διμερούς. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα άτομα ήταν ελεύθερα να εφησυχάσουν. Η Εικόνα 11a απεικονίζει την σχηματική αναπαράσταση της προτιμητέας θέσης του Ti_2 στον (4,0) SWCNT. Τα άτομα Ti εφησυχάζουν σε δύο διαδοχικές TSH θέσεις του ίδιου εξαγώνου, συμπληρώνοντας τις δύο ισοπίθανες TSH θέσεις του εξαγώνου ($E_b=4.59\text{eV}/\text{Ti}$). Επίσης, βρέθηκε μια ακόμα πιθανή θέση του Ti_2 , αλλά με μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση ($E_b= 4.52\text{eV}/\text{Ti}$), όπου τα άτομα του Ti εφησυχάζουν σε TSH θέσεις οι οποίες ανήκουν σε δύο γειτονικά εξάγωνα μέσω της A θέσης. Τέλος, η διαμόρφωση με τα δύο άτομα του Ti να εφησυχάζουν σε H-H θέσεις μέσω της Z θέσης παρουσιάζει ενέργεια δέσμησης ίση με $4.14\text{eV}/\text{Ti}$. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τους ενεργειακούς χάρτες για την περίπτωση του προσροφημένου ατόμου Ti, όπου η TSH-TSH απόσταση μέσω της A θέσης είναι μικρότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη απόσταση μέσω της Z θέσης και ως εκ τούτου η πρώτη διαμόρφωση του Ti_2 προτιμάται. Στην ίδια εικόνα φαίνονται και οι αποστάσεις Ti-C, όπου το μήκος του μικρότερου δεσμού (d_s) είναι ίσο με 2.10\AA , ενώ το μήκος του μεγαλύτερου δεσμού (d_l) ισούται με 2.23\AA . Αυτό σημαίνει ότι σε σύγκριση με την περίπτωση του προσροφημένου ατόμου Ti υπάρχει μία αλλαγή στην απόσταση d_l της τάξης των 0.10\AA , ενώ η απόσταση d_s ενισχύεται κατά 8.00% . Επιπρόσθετα, το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων Ti είναι 2.29\AA , το οποίο είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο μήκος δεσμού του απομονωμένου διμερούς (1.91\AA , σε άριστη συμφωνία με πειραματικά δεδομένα^{47,191-192}).

Η προτιμητέα θέση προσρόφησης του Ti_2 στον (8,0) SWCNT φαίνεται στην Εικόνα 11b, όπου δύο άτομα του Ti εφησυχάζουν εντός ενός εξαγώνου και με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαν να καταλαμβάνουν δύο TSH θέσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Ti_2 επιφέρει σημαντική τοπική παραμόρφωση στο σχήμα του (8,0), ο οποίος χάνει την κυλινδρική του μετατρέποντας την κάθετη διατομή του σε έλλειψη. Η αντίστοιχη ενέργεια δέσμησης είναι $2.91\text{eV}/\text{Ti}$, ενώ η E_b της επόμενης προτιμητέας διαμόρφωσης (TSH-TSH θέσεις εφησυχασμού μέσω A θέσης – αντίστοιχη με την περίπτωση του (4,0)) ισούται με $2.86\text{eV}/\text{Ti}$. Τέλος, όταν τα Ti προσροφώνται σε H-H θέσεις (προτιμητέες θέσεις του ενός ατόμου Ti) διαμέσου της Z θέσης, η ενέργεια δέσμησης είναι $2.41\text{eV}/\text{Ti}$ (ένθετο στην Εικόνα

3b). Τα μήκη δεσμών Ti-Ti και Ti-C στην ενεργειακά προτιμητέα θέση είναι 2.17\AA και 2.15\AA , αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μήκη αυτά είναι μικρότερα σε σύγκριση με την περίπτωση του (4,0) λόγω της καμπυλότητας του σωλήνα.



Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακά προτιμητέων θέσεων του Ti_2 και του Ti_3 στους (4,0), (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Στα ένθετα απεικονίζονται οι επόμενες προτιμητέες θέσεις εφησυχασμού αυτών των νανοδομών Ti πάνω στα υποστρώματα άνθρακα.

Όπως ήταν αναμενόμενο, το διμερές όταν εναποτίθεται στο γραφένιο εφησυχάζει σε δύο διαδοχικές H θέσεις με ενέργεια δέσμευσης $2.66\text{eV}/\text{Ti}$. Το ενεργειακό κέρδος από τον σχηματισμό του διμερούς Ti_2 σε σύγκριση με την ενέργεια δύο απομονωμένων ατόμων Ti είναι 1.73eV , σε συμφωνία με

προηγούμενους υπολογισμούς.^{43,47} Τα μήκη των δεσμών Ti-Ti και Ti-C είναι 2.34Å και 2.23Å, αντίστοιχα.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλες τις διαμορφώσεις (ενεργειακά προτιμητέες και μη) το Ti₂ είναι πιο ισχυρά δεσμευμένο στον (4,0), ακολουθούμενο από τον (8,0) και το γραφένιο, σε συμφωνία με την περίπτωση του προσροφημένου ατόμου Ti. Οι ενέργειες δέσμευσης και τα μήκη δεσμών αυτών των υβριδικών συστημάτων δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 1.

Στην περίπτωση του Ti₃ στον (4,0), τα άτομα του Ti εφησυχάζουν κυρίως σε TSH θέσεις, σχηματίζοντας ένα ισόπλευρο τρίγωνο με E_b=3.65eV/Ti, ενώ τα μήκη των δεσμών Ti-C ισούνται με d_s=2.11Å και d_t=2.21Å (Εικόνα 11d). Το μήκος δεσμού Ti-Ti (2.52Å) είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή του απομονωμένου τριμερούς (2.30Å) καθώς και με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας 2.28Å¹⁸² και 2.42Å.¹⁷⁹ Επιπλέον, βρέθηκε μία εναλλακτική θέση εφησυχασμού για το Ti₃, στην οποία τα τρία άτομα Ti εναποτίθενται σε τρεις γειτονικές H θέσεις αποδίδοντας ενέργεια δέσμευσης ίση με 3.51eV/Ti.

Η ενεργειακά προτιμητέα διαμόρφωση του Ti₃ στον (8,0), είναι αυτή όπου δύο άτομα Ti εφησυχάζουν σε TSH θέσεις και το τρίτο είναι πάνω από ένα άτομο C (S θέση) (Εικόνα 11e), παρουσιάζοντας ενέργεια δέσμευσης ίση με 2.48eV/Ti. Το Ti₃ σε αυτή τη θέση εφησυχασμού είναι παραμορφωμένο, παρουσιάζοντας ένα εύρος στα μήκη δεσμών Ti-Ti (από 2.40Å έως 2.47Å) καθώς και στα μήκη δεσμών Ti-C (η μέση τιμή είναι 2.16Å), σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα.⁴⁹ Το Ti₃, στην επόμενη ενεργειακά προτιμητέα διαμόρφωσή του, στον (8,0) εφησυχάζει σε τρεις διαδοχικές H θέσεις με E_b=2.32eV/Ti.

Στο γραφένιο, το Ti₃ εφησυχάζει σε τρεις γειτονικές θέσεις, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 11f. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, το Ti₃ βρίσκεται σε τρία γειτονικά εξάγωνα σχηματίζοντας ένα ισόπλευρο τρίγωνο, σε συμφωνία με προηγούμενους υπολογισμούς.⁵¹ Η ενέργεια δέσμευσης είναι ίση με 2.39eV/Ti, ενώ οι αποστάσεις Ti-Ti και Ti-C είναι 2.44Å και 2.24Å, αντίστοιχα. Μελετήθηκε επίσης το Ti₃ σε γραμμική διαμόρφωση αλυσίδας (μονοδιάστατη - 1D) και βρέθηκε ότι δεν ευνοείται ενεργειακά σε σύγκριση με την τριγωνική διαμόρφωση (δισδιάστατη - 2D). Οι ενέργειες δέσμευσης της γραμμικής αλυσίδας στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο είναι 3.40eV/Ti, 1.97eV/Ti και 1.91eV/Ti, αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε ότι οι θέσεις εφησυχασμού του προσροφημένου ατόμου Ti εξαρτώνται από την καμπυλότητα του SWCNT. Συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις των (n,0) SWCNTs με n<6, η ενεργειακά προτιμητέα θέση είναι η TSH, ενώ για μεγαλύτερους SWCNTs και για το γραφένιο προτιμάται η H θέση. Από τους ενεργειακούς χάρτες για το προσροφημένο άτομο Ti, βρέθηκε ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαφορετικών χαρακτηριστικών

θέσεων εξαρτάται από την καμπυλότητα του νανοσωλήνα. Αυτή η ενεργειακή διαφορά γίνεται μικρότερη από 1.00eV για τους μεγάλους SWCNTs και το γραφένιο, γεγονός που υποδηλώνει ότι το Ti θα μπορούσε να διαχυθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Η νέα θέση εφησυχασμού του προσροφημένου ατόμου Ti στον (4,0) (TSH θέση) παίζει σημαντικό ρόλο στις περιπτώσεις του Ti₂ και Ti₃ τόσο στον (4,0) αλλά και στον (8,0). Τέλος, σε όλα τα υποστρώματα άνθρακα το τριμερές προτιμά την τριγωνική έναντι της γραμμικής διαμόρφωσης.

Το επόμενο στάδιο της μελέτης αφορά τρισδιάστατα (3D) νανοσυσσωματώματα Ti (Ti-NCs), τα οποία εμφανίζουν ενδιαφέρουσες φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες σε σύγκριση με το καθαρό τιτάνιο. Στον Πίνακα 2 δίνονται συγκεντρωτικά οι ενέργειες δέσμευσης και τα δομικά χαρακτηριστικά του Ti₇ και του Ti₁₃, π.χ. μήκη δεσμών Ti-Ti και Ti-C, μαζί με διαθέσιμα στοιχεία της βιβλιογραφίας. Τα άτομα Ti βρέθηκαν να είναι πιο ισχυρά δεσμευμένα στο απομονωμένο Ti₁₃ σε σχέση με το Ti₇ πιθανώς λόγω της υψηλότερης συμμετρίας του πρώτου, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.¹⁸¹⁻¹⁸⁴ Τα εναποθετημένα Ti-NCs στους SWCNTs και στο γραφένιο παρουσιάζουν τρία χαρακτηριστικά: (α) διατηρούν τη δομή τους, σε συμφωνία με αποτελέσματα προηγούμενων μελετών,⁴² (β) οι ενέργειες δέσμευσης είναι υψηλότερες στην περίπτωση του (4,0), ενώ μειώνονται όσο μεγαλύτερος γίνεται ο νανοσωλήνας κατά αναλογία με την συμπεριφορά του προσροφημένου ατόμου Ti (Εικόνα 10) και (γ) σε όλα τα υποστρώματα το Ti₁₃ είναι πιο ισχυρά δεσμευμένο σε σχέση με το Ti₇ (μεγαλύτερη E_b), ενώ όλα τα Ti-NCs είναι πιο ασθενώς δεσμευμένα από τα υποστρώματα σε σύγκριση με το προσροφημένο άτομο Ti (όπως παρουσιάζεται από την κανονικοποιημένη ανά άτομο Ti ενέργεια δέσμευσης).

Στον Πίνακα 2 δίνονται τα μήκη των δεσμών σε αντιστοιχία με την Εικόνα 12. Στην περίπτωση του Ti₇ η απόσταση l_a αναφέρεται στο μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων Ti που βρίσκονται στον φλοιό και σε αυτά του άξονα, ενώ η απόσταση l_p αφορά το μήκος δεσμού μεταξύ δύο διαδοχικών ατόμων Ti του πενταγώνου (Εικόνα 12a). Για το Ti₁₃ υιοθετήθηκε ο συμβολισμός που χρησιμοποιείται στην αναφορά 183: l_{0i} συμβολίζονται τα μήκη των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ του κεντρικού ατόμου Ti ($i=0$) και των ατόμων του φλοιού ($i=1$) και με l_{11} τα μήκη των δεσμών μεταξύ των ατόμων Ti του φλοιού ($i=1$). (Εικόνα 12e). Στις περιπτώσεις των απομονωμένων νανοσυσσωματωμάτων βρέθηκε καλή συμφωνία με τα δεδομένα προηγούμενων μελετών (Πίνακας 2).

Τα Ti-NCs εναποτέθηκαν πάνω στα υποστρώματα άνθρακα σε διάφορους προσανατολισμούς. Οι υβριδικές νανοδομές που ελήφθησαν παρουσίασαν αλλαγές στα μήκη των δεσμών Ti-Ti, διατηρώντας ωστόσο τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά τους. Η ενεργειακά προτιμητέα θέση εφησυχασμού του Ti₇ στον (4,0) φαίνεται στην Εικόνα 12b, όπου το νανοσυσσωμάτωμα είναι ελαφρώς παραμορφωμένο. Σε αυτό το υβριδικό σύστημα, τέσσερα άτομα Ti συνδέονται άμεσα με τα γειτονικά άτομα C και τα δύο από αυτά εφησυχάζουν στις TSH θέσεις

ενός εξαγώνου (όμοια με την Εικόνα 11a) και το τρίτο σε TSH θέση ενός γειτονικού εξαγώνου (όμοια με το ένθετο στην Εικόνα 11a). Η μέση απόσταση Ti-C (2.18\AA) είναι μεγαλύτερη από εκείνη του προσροφημένου ατόμου Ti αλλά συγκρίσιμη με αυτήν του διμερούς.

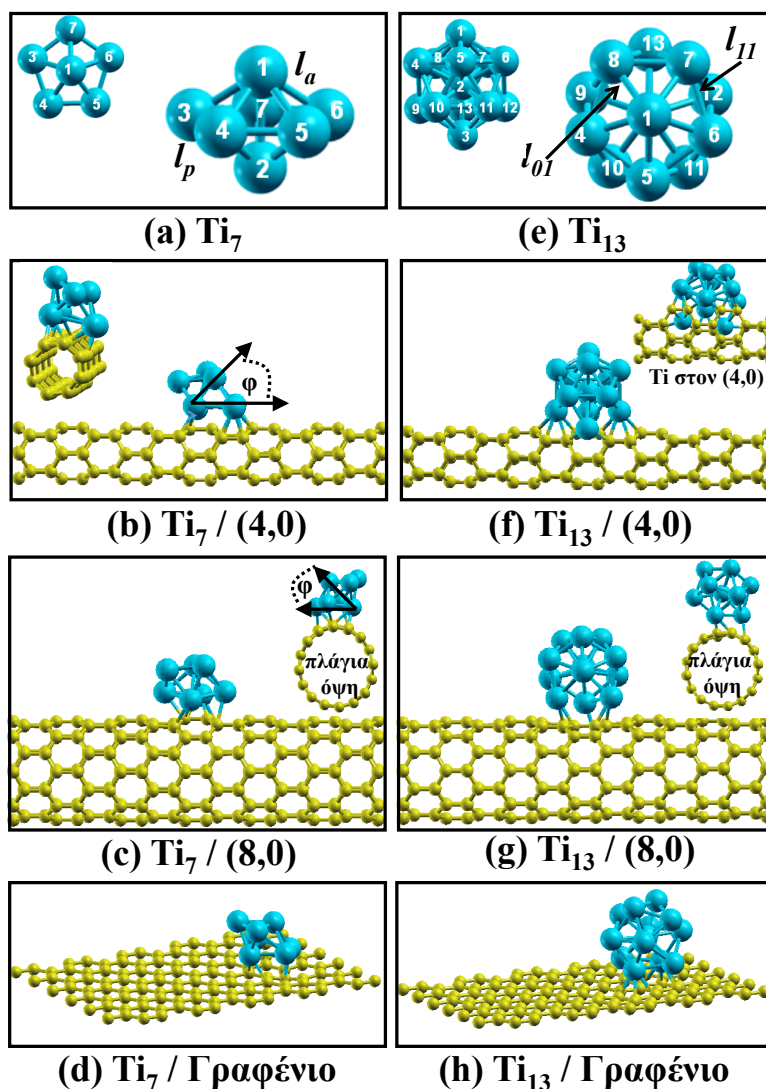
Πίνακας 2. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων Ti ($d_{\text{Ti-Ti}}$) και των γειτονικών ατόμων C ($d_{\text{Ti-C}}$) των απομονωμένων και των εναποθετημένων νανοσυσσωματωμάτων Ti_7 και Ti_{13} στους (4,0), (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Οι δύο τιμές της E_b αφορούν την ενέργεια δέσμευσης και την κανονικοποιημένη ανά άτομο Ti ενέργεια δέσμευσης.

Συστήματα	$E_b(\text{eV})$	$E_b(\text{eV}/\text{άτομο Ti})$	Μήκος δεσμού (\AA)			
			$d_{\text{Ti-Ti}}$		$d_{\text{Ti-C}}$	
			l_a	l_p		
Ti_7		$(3.94 \pm 0.28)^{14}$, 4.18^{13} , 3.29^{16} , 3.13	2.63^{16} , 2.62^{13} , 2.52	$(2.55-2.62)^{15}$, 2.44	-	
$\text{Ti}_7/(4,0)$	11.76	1.68	2.67	2.63	2.18	
$\text{Ti}_7/(8,0)$	5.74	0.82	2.56	2.57	2.21	
$\text{Ti}_7/\text{Γραφένιο}$	5.74	0.82	2.61	2.60	2.21	
			l_{01}	l_{11}		
Ti_{13}		$(4.66 \pm 0.41)^{14}$ 3.67^{16} , 4.17^{17-18} , 4.81^{13} , 3.85	2.57^{17} , 2.70^{16} , 2.65^{13} , 2.53	2.70^{17} , $(2.52-$ $2.98)^{15}$, 2.66	-	
$\text{Ti}_{13}/(4,0)$	14.69	1.13	2.59	2.76	2.17	
$\text{Ti}_{13}/(8,0)$	8.06	0.62	2.59	2.67	2.22	
$\text{Ti}_{13}/\text{Γραφένιο}$	8.71	0.67	2.57	2.71	2.20	

Για την περίπτωση του Ti_7 στον (8,0), τέσσερα άτομα Ti συνδέονται άμεσα με τα γειτονικά άτομα C, και πιο συγκεκριμένα τρία από αυτά προσροφώνται σε TSH θέσεις τριών κοντινών εξαγώνων και το τέταρτο προσεγγίζει μία S θέση (Εικόνα 12c). Η μέση απόσταση Ti-C για το σύστημα αυτό είναι 2.21\AA . Τέλος, στην περίπτωση του γραφενίου, το Ti_7 συνδέεται με το υπόστρωμα μέσω τεσσάρων ατόμων Ti, εκ των οποίων τα δύο εφησυχάζουν σε TSH θέσεις, ενώ τα άλλα δύο σε S και H θέσεις αντίστοιχα, οι οποίες ανήκουν σε τρία διαφορετικά εξάγωνα (Εικόνα 12d).

Η περίπτωση του εικοσαεδρικού νανοσυσσωματώματος (Ti_{13}) έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας του μεγέθους του Ti_{13} το οποίο είναι σχεδόν διπλάσιο σε σύγκριση με τη διάμετρο του (4,0). Από όλες τις πιθανές θέσεις προσρόφησης του Ti_{13} ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ακόλουθες τρεις περιπτώσεις: (α) το πάνω μισό του Ti-NC παραμένει αμετάβλητο, ενώ το άλλο μισό που βρίσκεται κοντά στον (4,0) παραμορφώνεται, (β) δύο άτομα Ti διεισδύουν στον SWCNT, σπάνε τους δεσμούς C-C και ενσωματώνονται στον σωλήνα, αλλάζοντας με αυτόν τον τρόπο τοπικά την επιφάνεια του σωλήνα (ένθετο στην Εικόνα 12f) και (γ) διαμόρφωση η οποία διατηρεί τα δομικά χαρακτηριστικά του Ti_{13} και εφησυχάζει πάνω από

τέσσερα γειτονικά εξάγωνα του νανοσωλήνα (Εικόνα 12f). Ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι η ενεργειακά προτιμητέα διαμόρφωση του Ti_{13} πάνω στον (4,0) είναι η (β), όμως επειδή οι δομές του νανοσωλήνα και του νανοσυσσωματώματος παραμορφώνονται ριζικά θα εξεταστεί την (γ) περίπτωση. Το Ti_{13} στην (γ) διάταξη συνδέεται μέσω τεσσάρων ατόμων Ti με τον (4,0), εκ των οποίων δύο βρίσκονται σε TSH θέσεις και δύο σε A θέσεις. Η παρουσία του Ti_{13} έχει ως αποτέλεσμα στην επιμήκυνση των γειτονικών δεσμών C-C από 1.45Å σε 1.48Å.



Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση (a,e) των απομονωμένων νανοσυσσωματωμάτων Ti_7 και Ti_{13} , του νανοσυσσωματώματος Ti_7 στους (b) (4,0), (c) (8,0) SWCNTs και στο (d) γραφένιο και του νανοσυσσωματώματος Ti_{13} στους (f) (4,0), (g) (8,0) SWCNTs και στο (h) γραφένιο.

Στον (8,0) SWCNT, το Ti_{13} διατηρεί τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά του και συνδέεται με το υπόστρωμα μέσω τριών ατόμων Ti, τα οποία βρίσκονται σε γειτονικές TSH θέσεις (Εικόνα 12g). Αντίθετα το Ti_{13} στο γραφένιο είναι παραμορφωμένο στην περιοχή που συνδέεται με το υπόστρωμα, έτσι ώστε δύο

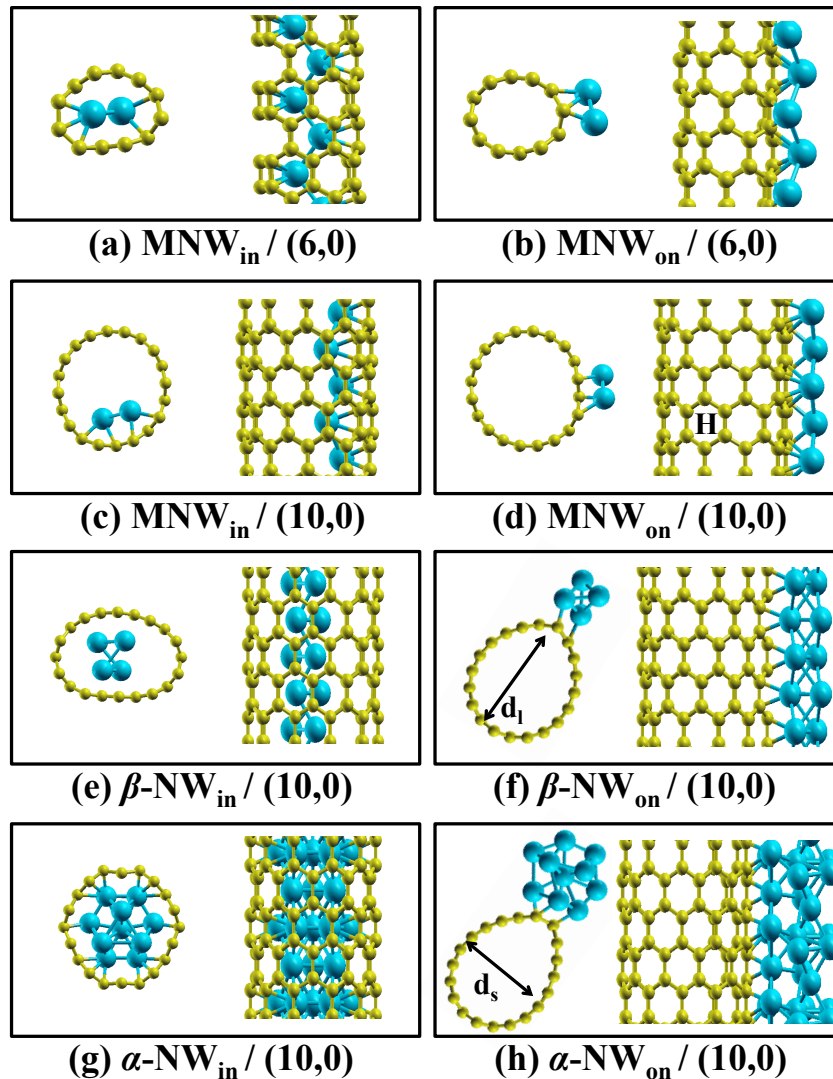
άτομα Ti να βρίσκονται σε H θέσεις (Εικόνα 12h). Ωστόσο, τα μήκη των δεσμών Ti-C, στο $Ti_{13}/(8,0)$ και στο $Ti_{13}/\text{Γραφένιο}$, είναι σχεδόν ίσα και συγκρίσιμα με αυτά του συστήματος Ti-γραφένιο. Τέλος, πρέπει να σημειώσουμε ότι η εναπόθεση του Ti_{13} πάνω σε αυτά τα υποστρώματα άνθρακα αυξάνει την απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα κατά 0.03\AA σε σχέση με τις καθαρές δομές.

Το επόμενο στάδιο της μελέτης, αφορά τα νανοσύρματα Ti (MNW, α -NW και β -NW), τα οποία εναποτέθηκαν εσωτερικά (in) ή εξωτερικά (on) στους (6,0) και (10,0) SWCNTs. Τα δομικά χαρακτηριστικά καθώς και οι ενέργειες δέσμευσης των υβριδικών συστημάτων δίνονται στον Πίνακα 3. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ενέργεια δέσμευσης είναι μεγαλύτερη όταν τα Ti-NWs εισάγονται στους SWCNTs, υποδηλώνοντας μεγαλύτερη σταθερότητα, σε σχέση με τα αντίστοιχα υβριδικά συστήματα όπου τα νανοσύρματα εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Επίσης, η ενέργεια δέσμευσης ανά άτομο Ti μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος του νανοσύρματος, σε συμφωνία με τα Ti-NCs. Επιπρόσθετα, η κανονικοποιημένη E_b ανά άτομο Ti στην περίπτωση του MNW_{on} στον (10,0) είναι σε συμφωνία με προηγούμενα θεωρητικά δεδομένα (1.94eV).⁶¹

Ένα ακόμα ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις των Ti-NWs με τους SWCNTs προκαλούν μεταβολές στο κυλινδρικό σχήμα των νανοσωλήνων και το μετατρέπουν σε ελλειψοειδές. Οι παραμορφώσεις αυτές εξαρτώνται από τη διάμετρο των νανοσυρμάτων και σχετίζονται με τις θέσεις εφησυχασμού τους σε σχέση με τους νανοσωλήνες. Παρόμοιες παραμορφώσεις στο σχήμα των νανοσωλήνων βρέθηκαν και σε προηγούμενες μελέτες.⁶⁰ Για την περίπτωση του MNW_{in} στον (6,0) (Εικόνα 13a), τα άτομα Ti βρίσκονται κοντά σε H θέσεις και οι αλλαγές στο σχήμα του νανοσωλήνα είναι σημαντικές. Πλέον η ελλειψοειδής διαμόρφωση του νανοσωλήνα μπορεί να μελετηθεί βάσει δύο αξόνων, ενός μεγάλου (d_l) και ενός μικρού (d_s) (Εικόνα 13), οι οποίοι παίρνουν τις τιμές 5.69\AA και 4.23\AA , αντίστοιχα (Πίνακας 3). Στην περίπτωση του MNW_{on} στον (6,0) (Εικόνα 13b), παρατηρούμε παρόμοια αλλαγή του σχήματος του νανοσωλήνα αλλά μικρότερης έκτασης ($d_l - d_s = 0.93\text{\AA}$), ενώ τα άτομα Ti εφησυχάζουν σε TSH θέσεις.

Όσον αφορά το MNW στον (10,0) (Εικόνα 13c-d), η παραμόρφωση του σωλήνα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (Πίνακας 3) είτε το νανοσύρμα εναποτεθεί εσωτερικά είτε εξωτερικά του σωλήνα. Αυτό συμβαίνει επειδή η διαφορά των διαμέτρων του MNW και του (10,0) είναι μεγάλη και τα άτομα Ti εφησυχάζουν σε μία από τις πλευρές του SWCNT χωρίς να αλληλεπιδρούν ιδιαίτερα με τα αντιδιαμετρικά άτομα C. Σε αυτά τα υβριδικά συστήματα τα άτομα Ti εφησυχάζουν σε H θέσεις, σε αντιστοιχία με το προσροφημένο άτομο Ti. Στο β - $NW_{in}/(10,0)$ υβριδικό σύστημα, βρέθηκε επίσης μεταβολή του σχήματος του νανοσωλήνα, ενώ σε αυτή την περίπτωση το νανοσύρμα εφησυχάζει στο κέντρο του SWCNT. Το φαινόμενο της παραμόρφωσης του σωλήνα είναι λιγότερο έντονο στην περίπτωση του β - NW_{on} (Εικόνα 13e-f). Τέλος, στο α - $NW_{on}/(10,0)$ σύστημα, υπάρχει σημαντική αλλαγή στο σχήμα του νανοσωλήνα ($d_l - d_s = 1.58\text{\AA}$), κάτι το οποίο δεν

διαφαίνεται στην περίπτωση του α -NW_{in}/(10,0), λόγω της πλήρωσης του SWCNT (Εικόνα 13g-h). Πιο συγκεκριμένα, επειδή οι διάμετροι του α -NW και του (10,0) SWCNT είναι συγκρίσιμοι, το νανοσύρμα πληρώνει το εσωτερικό του σωλήνα και αλληλεπιδρά με ολόκληρο το SWCNT.



Εικόνα 13. Σχηματική αναπαράσταση των υβριδικών συστημάτων: (a) MNW_{in}/(6,0), (b) MNW_{on}/(6,0), (c) MNW_{in}/(10,0), (d) MNW_{on}/(10,0), (e) β -NW_{in}/(10,0), (f) β -NW_{on}/(10,0), (g) α -NW_{in}/(10,0) και (h) α -NW_{on}/(10,0) .

Τα μήκη δεσμών Ti-C και Ti-Ti κυμαίνονται από 2.12Å-2.25Å και από 2.59Å-2.93Å, αντίστοιχα και είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα μήκη δεσμών των Ti-NCs στους SWCNTs και στο γραφένιο που αναλύθηκαν ανωτέρω καθώς και με άλλους θεωρητικούς υπολογισμούς.⁶¹

Πίνακας 3. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκη δεσμών των υβριδικών συστημάτων Ti-NWs/SWCNTs. Οι αποστάσεις d_l και d_s των ελλειψοειδών SWCNTs μπορούν να συγκριθούν με τις ιδανικές τιμές 4.82nm και 7.84nm για τους (6,0) και (10,0), αντίστοιχα. Τα μήκη των δεσμών d_{Ti-C} και d_{Ti-Ti} αναφέρονται στις αποστάσεις των γειτονικών ατόμων Ti-C και Ti-Ti, αντίστοιχα. Η τιμή της ενέργεια δέσμευσης κανονικοποιημένη ανά άτομο Ti παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης.

Συστήματα	E_b (eV)	E_b (eV/άτομο Ti)	Μήκος δεσμού (Å)				
			d_l	d_s	d_{Ti-C}	d_{Ti-Ti}	
(6,0)	MNW _{in}	9.72	4.86	5.69	4.23	2.12	2.67
	MNW _{on}	5.24	2.62	5.29	4.36	2.12	2.76
(10,0)	MNW _{in}	5.52	2.76	8.12	7.58	2.21	2.93
	MNW _{on}	4.12	2.06	8.08	7.47	2.25	2.67
	β -NW _{in}	6.76	1.69	9.24	6.22	2.29	2.72
	β -NW _{on}	3.64	0.91	8.70	7.38	2.24	2.65
	α -NW _{in}	6.32	0.63	8.17	8.56	2.15	2.59
	α -NW _{on}	5.80	0.58	8.72	7.14	2.19	2.61

4.1.1.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

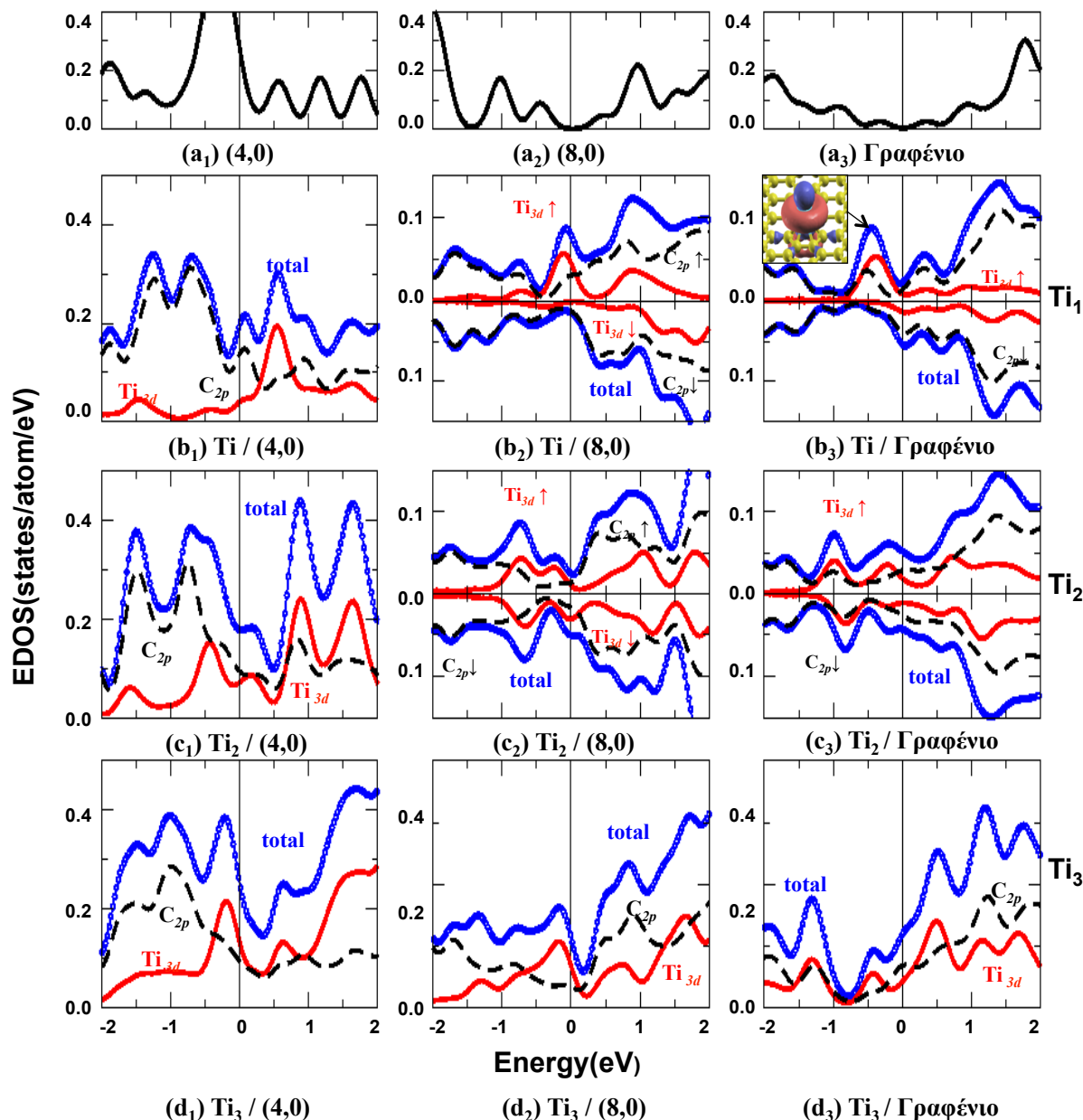
Το υποκεφάλαιο αυτό αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοδομών Ti σε υποστρώματα άνθρακα. Η Εικόνα 14 απεικονίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (electronic density of states - EDOS) των (4,0), (8,0) SWCNTs και του γραφενίου. Η πρώτη σειρά αντιστοιχεί στα καθαρά υποστρώματα άνθρακα, ενώ οι επόμενες σειρές αντιστοιχούν στην περίπτωση του προσροφημένου ατόμου Ti (δεύτερη σειρά), του διμερούς (τρίτη σειρά) και του τριμερούς (τέταρτη σειρά) πάνω στα υποστρώματα άνθρακα. Επίσης, σε αυτά τα υβριδικά συστήματα η μπλε διάστικτη γραμμή αφορά την ολική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (total), ενώ η μαύρη διακεκομμένη και η κόκκινη συνεχής γραμμή αντιστοιχούν στην επιμέρους ηλεκτρονική συνεισφορά των 2p ηλεκτρονίων των ατόμων C (C_{2p}) και των 3d ηλεκτρονίων των ατόμων Ti (Ti_{3d}). Όπως φαίνεται από την Εικόνα 14a₁, ο καθαρός (4,0) SWCNT παρουσιάζει μεταλλικά χαρακτηριστικά κυρίως λόγω της υψηλής και διευρυμένης κορυφής στα -0.30eV. Μετά την προσρόφηση ενός ατόμου Ti, ο μεταλλικός χαρακτήρας του (4,0) διατηρείται, ενώ η χαρακτηριστική κορυφή στα -0.30eV χωρίζεται σε δύο επιμέρους κορυφές, οι οποίες μετατοπίζονται σε χαμηλότερες ενέργειες (Εικόνα 14b₁). Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζονται από την εναπόθεση του Ti_2 και του Ti_3 στον (4,0) (Εικόνα 14(c₁,d₁)). Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι στην ενέργεια Fermi καθώς και σε χαμηλότερες ενέργειες (έως τα -1.50eV) παρατηρούνται υβριδισμοί μεταξύ των C_{2p} και Ti_{3d} ηλεκτρονίων (Εικόνα 14(b₁,c₁,d₁)). Επίσης, η συνεισφορά των Ti_{3d} ηλεκτρονίων ενισχύεται σταδιακά όσο περισσότερα άτομα Ti προσροφώνται στον (4,0) (Εικόνα 14(b₁,c₁,d₁)). Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το Ti_2 εφησυχάζει σε TSH θέσεις που

ανήκουν σε γειτονικά εξάγωνα (αντιστοιχεί σε πιθανή θέση εφησυχασμού με μικρότερη ενέργεια δέσμησης - ένθετο στην Εικόνα 11a), τότε το υβριδικό σύστημα παρουσιάζει διαφορά στον αριθμό των ηλεκτρονίων με σπίν προς τα πάνω και με σπίν προς τα κάτω (ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή $M=1.94\mu_B$). Η τιμή του M για αυτό το σύστημα είναι μικρή σε σχέση με τυπικά μαγνητικά υλικά όπως το ιόν του Fe^{2+} που έχει $M=4.00\mu_B$. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του πλήθους των ηλεκτρονίων με σπίν πάνω και κάτω τόσο μεγαλύτερη διαφοροποίηση παρατηρείται στις μορφές των αντίστοιχων EDOSs.

Η Εικόνα 14a₂, αναφέρεται στην EDOS του καθαρού (8,0) SWCNT, ο οποίος έχει ημιαγωγικό χαρακτήρα με $E_g=0.57eV$, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες ($E_g=0.55eV$).¹⁹⁴ Μετά την εναπόθεση ενός ατόμου Ti ή Ti₂ ή Ti₃ στον (8,0), ο ημιαγωγικός χαρακτήρας του σωλήνα μεταβάλλεται. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της επιμέρους EDOS με σπίν πάνω (σπίν ↑) του προσροφημένου ατόμου Ti, αυτό οφείλεται τόσο στην εισαγωγή νέων Ti_{3d} ενεργειακών καταστάσεων κοντά στην ενέργεια Fermi, όσο και στη συνεισφορά των ατόμων C. Αντίθετα, στην επιμέρους EDOS με σπίν κάτω (σπίν ↓), οι καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi οφείλονται μόνο στο υπόστρωμα άνθρακα (Εικόνα 14b₂). Η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή για το Ti/(8,0) υβριδικό σύστημα είναι $1.23\mu_B$. Η πλήρωση του ενεργειακού χάσματος του (8,0) μετά την προσρόφηση ενός ατόμου Ti είναι σε συμφωνία με προηγούμενους υπολογισμούς.⁴⁰ Στην περίπτωση του διμερούς στον (8,0) για σπίν ↑ (Εικόνα 14c₂), το Ti εισάγει νέες καταστάσεις στην περιοχή της ενέργειας Fermi, ενώ για σπίν ↓ λιγότερο έντονες Ti_{3d} ενεργειακές καταστάσεις εισάγονται στα $-0.30eV$ (Εικόνα 14c₂). Σε αυτό το υβριδικό σύστημα, οι σπίν ↑ και σπίν ↓ EDOSs διαφοροποιούνται κυρίως σε ενέργειες χαμηλότερες των $-0.50eV$ ($M=0.37\mu_B$), ενώ όταν το διμερές εφησυχάζει σε Η θέσεις (ένθετο στην Εικόνα 11b) αυτές οι διαφορές ενισχύονται ($M=1.82\mu_B$). Σε ότι αφορά το Ti₃ (Εικόνα 14d₂), η πλήρωση του ενεργειακού χάσματος του (8,0) SWCNT αποδίδεται στους Ti_{3d}-C_{2p} υβριδισμούς. Στην περίπτωση του Ti₃/(8,0), η συμμετρική συμπεριφορά των σπίν ↑ και σπίν ↓ EDOSs θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη συμμετρική δομή Ti₃ (δομή ισόπλευρου τριγώνου).

Μετά την προσρόφηση ενός ατόμου Ti από το γραφένιο, υπήρξε μεταβολή του χαρακτηριστικού ημιαγωγικού χαρακτήρα του γραφενίου (ημιαγωγός μηδενικού χάσματος),¹⁹⁴⁻¹⁹⁵ λόγω υβριδισμών των Ti_{3d} και C_{2p} ηλεκτρονίων (Εικόνες 14(a₃, b₃)), σε συμφωνία με την περίπτωση του (8,0) SWCNT. Η σπίν ↑ EDOS του Ti/Γραφένιο συστήματος παρουσιάζει μία νέα υψηλή κορυφή στα $-0.50eV$, η οποία οφείλεται κυρίως στα Ti_{3d} ηλεκτρόνια. Τα άτομα C συμμετέχουν επίσης σε αυτή την περιοχή ενεργειών, αλλά η συνεισφορά τους είναι λιγότερο σημαντική (Εικόνα 14b₃). Πράγματι, η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση έχει τα χαρακτηριστικά του Ti_{3dz²} τροχιακού (ένθετο στην Εικόνα 14b₃). Αντίθετα, η σπίν ↓ EDOS, δείχνει ότι η συνεισφορά των Ti_{3d} ηλεκτρονίων εντοπίζεται κυρίως στις μη κατειλημμένες καταστάσεις. Η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή για αυτό το υβριδικό σύστημα ισούται με

2.08 μ_B . Τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του Ti/Γραφένιο συστήματος, είναι σε πολύ καλή συμφωνία με προηγούμενους DFT υπολογισμούς.⁵⁷⁻⁵⁸ Ομοίως, το Ti₂ στο γραφένιο παρουσιάζει διαφορά στη συμπεριφορά των ηλεκτρονικών καταστάσεων με σπίν \uparrow και \downarrow , όπως αποτυπώνεται και στην ηλεκτρονική μαγνητική διπολική ροπή ($M=1.23\mu_B$), οι οποίες οφείλονται κυρίως στους υβριδισμούς Ti-Ti. Το αποτέλεσμα αυτών των υβριδισμών είναι η εμφάνιση μίας δεύτερης κορυφής στα -1.00eV (σπίν \uparrow) ή στα -0.80eV (σπίν \downarrow) (Εικόνα 14c₃). Στην περίπτωση του τριμερούς Ti στο γραφένιο μπορούμε να δούμε δύο νέες κορυφές κάτω από την ενέργεια Fermi (στα -1.30eV και -0.50eV), λόγω των Ti_{3d}-C_{2p} υβριδισμών, οι οποίες διαχωρίζονται από ένα ψευδο-χάσμα στα -1.00eV.



Εικόνα 14. Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων των καθάρων υποστρωμάτων άνθρακα (a₁₋₃), καθώς και του προσροφημένου ατόμου Ti (b₁₋₃), του Ti₂ (c₁₋₃) και του Ti₃ (d₁₋₃) στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Οι διάστικτες

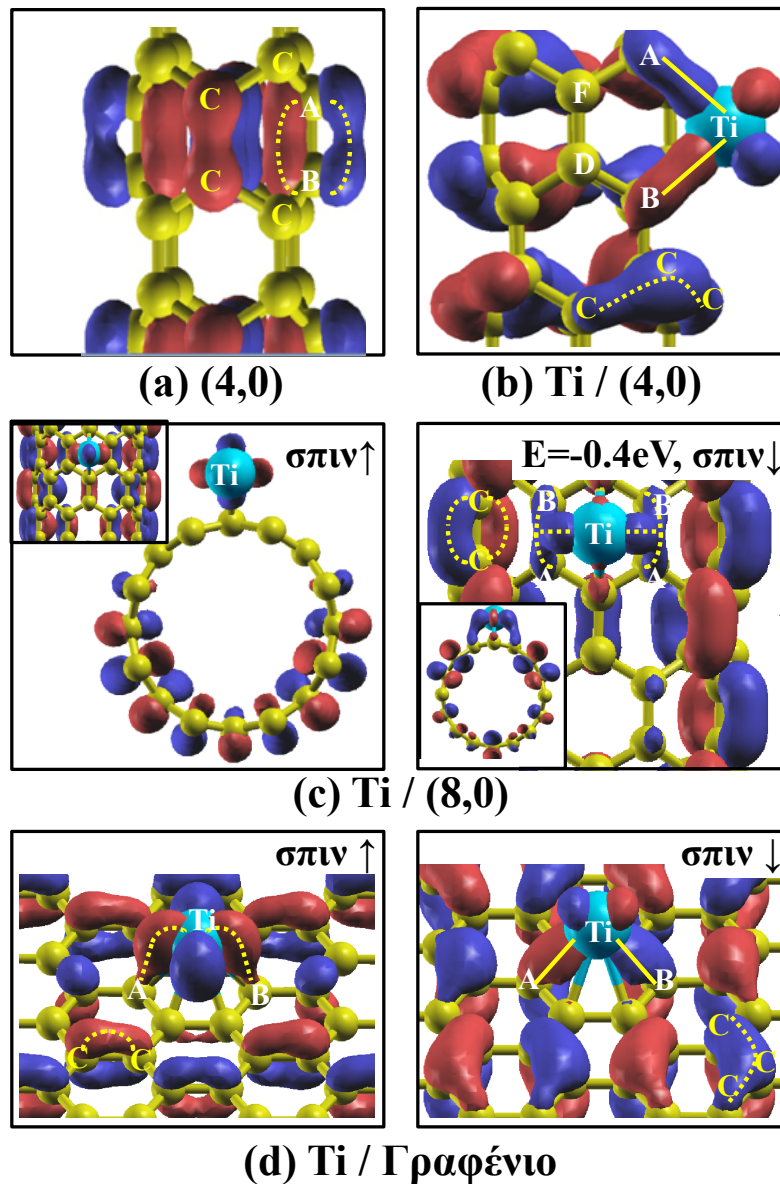
(μπλε), οι συνεχές (κόκκινες) και οι διακεκομμένες (μαύρες) γραμμές αντιστοιχούν στην ολική, την Ti_{3d} και την C_{2p} ηλεκτρονιακή συνεισφορά. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Ανακεφαλαιώνοντας, σε όλες τις περιπτώσεις το Ti εισάγει νέες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi, οι οποίες χαρακτηρίζονται από Ti_{3d} - C_{2p} υβριδισμούς, μεταβάλλοντας τα ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των καθαρών υποστρωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση νανοδομών Ti στον (8,0) SWCNT και στο γραφένιο αλλάζει τον ημιαγώγιμο χαρακτήρα των υποστρωμάτων άνθρακα σε αγώγιμο. Βέβαια, τα ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων αυτών μεταβάλλονται μόνο στις περιοχές που βρίσκονται σε γειτονία με τις προσροφημένες δομές Ti. Όταν η απόσταση από τις νανοδομές του Ti αυξάνει τότε η αλληλεπίδρασή τους με το υπόστρωμα σταματά και τα ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των SWCNTs και του γραφενίου διατηρούν τις ιδιότητες των καθαρών υποστρωμάτων. Τέλος, η εισαγωγή μαγνητικών χαρακτηριστικών σχετίζεται με την εναπόθεση των προσροφημένων δομών Ti σε H θέσεις. Στον Πίνακα 4 δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές της ηλεκτρονιακής μαγνητικής διπολικής ροπής αυτών των υβριδικών συστημάτων.

Για να κατανοηθούν σε βάθος τα χαρακτηριστικά των δεσμών μελετώνται οι κυματοσυναρτήσεις (wavefunctions - WFs). Η μελέτη επικεντρώθηκε στην υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση (Highest Occupied States – HOS) των συστημάτων, δηλαδή κοντά στην ενέργεια Fermi. Επιλέχθηκε αυτή η κυματοσυνάρτηση διότι είναι η κυρίως δραστική και χαρακτηρίζει το κάθε σύστημα. Επίσης, η προσρόφηση των νανοδομών Ti εισάγει νέες καταστάσεις κυρίως στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Η HOS κυματοσυνάρτηση σε όλα τα συστήματα υπολογίστηκε στο κέντρο της ζώνης Brillouin.

Η Εικόνα 15a απεικονίζει της HOS κυματοσυνάρτηση του καθαρού (4,0) SWCNT, στην οποία διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί π ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα (διακεκομμένες κίτρινες γραμμές στην Εικόνα 15a). Στην Εικόνα 15b παρουσιάζεται το ίδιο σύστημα αλλά με την παρουσία ενός προσροφημένου ατόμου Ti στην ενεργειακά προτιμητέα TSH θέση. Παρατηρείται ότι οι δύο λοβοί του Ti_{3d} τροχιακού (ένας μπλε και ένας κόκκινος) υβριδίζονται με τους $2p$ λοβούς των δύο πλησιέστερων ατόμων C, σχηματίζοντας δύο ισχυρούς κατευθυντικούς σ -τύπου ομοιοπολικούς δεσμούς (φαίνονται στην Εικόνα 15b με συνεχές κίτρινες γραμμές μεταξύ του Ti και των A και B ατόμων άνθρακα). Επίσης, οι άλλοι δύο λοβοί του Ti_{3d} τροχιακού παραμένουν αδέσμευτοι και δραστικοί σε περαιτέρω προσρόφηση ατόμων ή μορίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία του Ti αλλάζει τοπικά τον προσανατολισμό των χαρακτηριστικών π δεσμών του καθαρού (4,0). Αυτοί οι π τύπου δεσμοί του $Ti/(4,0)$ υβριδικού συστήματος δημιουργούνται μεταξύ τριών ατόμων C και προσανατολίζονται κάθετα στον άξονα ανάπτυξης του σωλήνα (φαίνονται στην Εικόνα 15b με διακεκομμένη κίτρινη γραμμή). Επισημαίνεται ότι λαμβάνει χώρα σημαντική μεταφορά φορτίου από το προσροφημένο άτομο Ti προς τα πιο κοντινά άτομα

άνθρακα (A και B), ενώ τα άτομα άνθρακα που βρίσκονται πιο μακριά (D και F) μειώνουν το φορτίο τους (Εικόνα 15b). Πιο συγκεκριμένα, από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken, προκύπτει ότι το άτομο του Ti χάνει περίπου ένα ηλεκτρόνιο. Κατά συνέπεια, το σύστημα Ti/(4,0) αναμένεται να είναι πιο δραστικό σε σχέση με τον καθαρό (4,0), ωστόσο ενδέχεται να έχει μικρότερη αγωγιμότητα κατά μήκος του άξονα του σωλήνα, λόγω του κάθετου προσανατολισμού των π δεσμών του υποστρώματος.



Εικόνα 15. Ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις της υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση (HOS): (a) του καθαρού (4,0) και του ατομικού Ti στους (b) (4,0) και (c) (8,0) SWCNTs και (d) στο γραφένιο. Οι κόκκινες και οι μπλε περιοχές αντιστοιχούν στο θετικό και στο αρνητικό μέρος της κυματοσυνάρτησης.

Στην περίπτωση του Ti/(8,0) με σπίν ↑ (Εικόνα 15c), παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν υβριδισμοί μεταξύ των Ti_{3d} ηλεκτρονίων και των γειτονικών ατόμων του

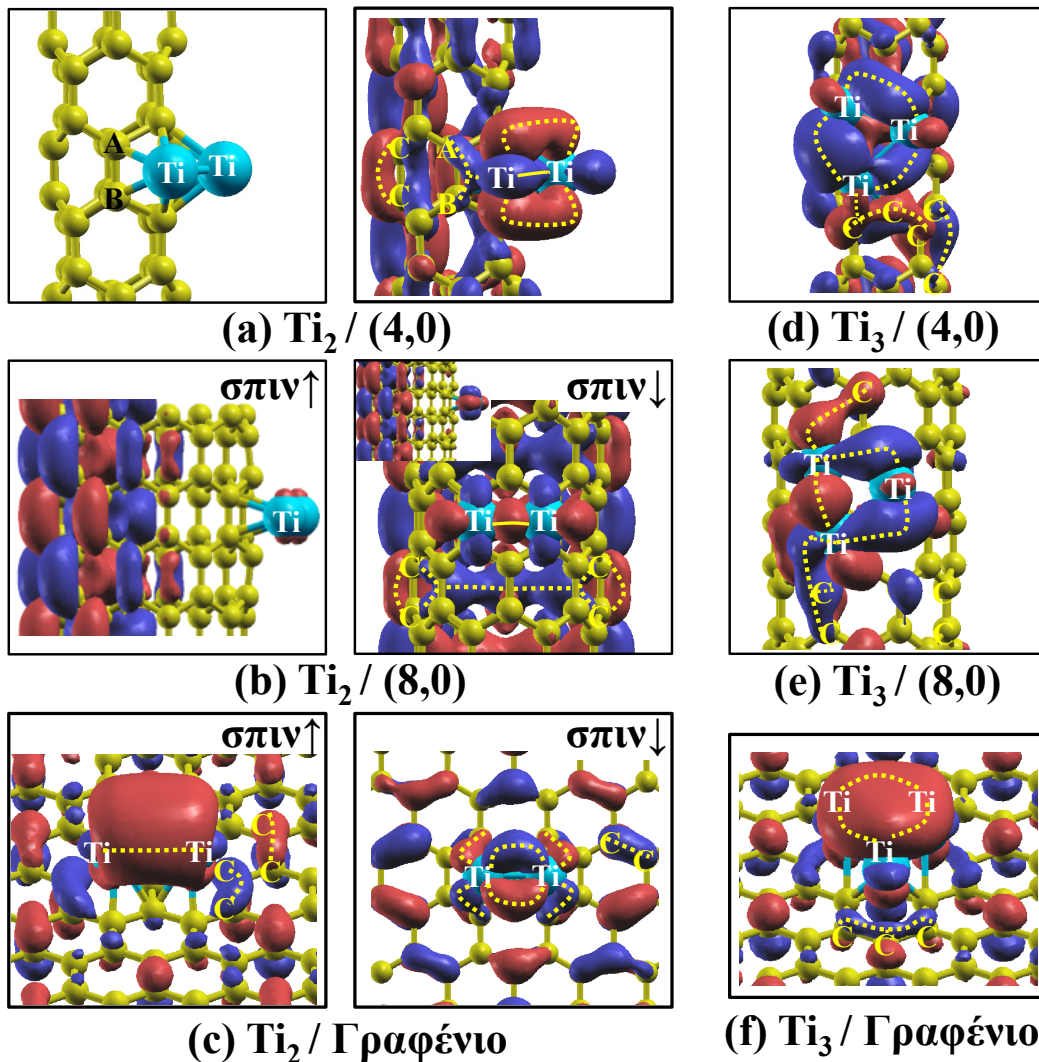
SWCNT. Επιπλέον, η κατανομή του φορτίου στον (8,0) εντοπίζεται στην περιοχή αντιδιαμετρικά του προσροφημένου ατόμου Ti. Η HOS κυματοσυνάρτηση με σπίν \downarrow (περίπου στα -0.40eV), επιδεικνύει Ti-C αλληλεπιδράσεις (Εικόνα 7c). Πιο συγκεκριμένα, οι δύο λοβοί του Ti_{3d} τροχιακού υβριδίζονται με τα C_{2p} τροχιακά των γειτονικών ατόμων του υποστρώματος (διακεκομμένες γραμμές μεταξύ των ατόμων A, B και του Ti). Οι άλλοι δύο λοβούς του Ti_{3d} τροχιακού παραμένουν αδέσμευτοι και δραστηκοί, ενώ τα υπόλοιπα άτομα C εμφανίζουν τους χαρακτηριστικούς π δεσμούς. Συμπερασματικά, η παρουσία ενός ατόμου Ti επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Αυτές οι αλλαγές σχετίζονται με την σημαντική μεταφορά φορτίου στην περιοχή του προσροφημένου Ti, το οποίο δρα ως δότης ηλεκτρονίων (δίνει περίπου 1.10 ηλεκτρόνια).

Στην Εικόνα 16a, παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση και η HOS κυματοσυνάρτηση του Ti_2 στον (4,0) SWCNT. Ανάμεσα στα δύο άτομα Ti δημιουργούνται σ και π δεσμοί, λόγω του ισχυρού υβριδισμού των Ti_{3d} τροχιακών (φαίνονται με κίτρινη συνεχή και διακεκομμένη γραμμή αντίστοιχα). Επίσης, εντοπίζονται υβριδικά τροχιακά λόγω της αλληλεπίδρασης των 3d τροχιακών των Ti με τα 2p τροχιακά των πλησιέστερων ατόμων C (επισημαίνονται ως A και B). Αυτή η κατανομή φορτίου οδηγεί σε μία δραστηκή περιοχή κοντά στο Ti_2 , σε συμφωνία με άλλες θεωρητικές μελέτες όπου το διμερές πάνω σε φουλερένια βελτιώνει την προσρόφηση υδρογόνου.⁴⁶⁻⁴⁷ Επιπλέον από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken, κάθε άτομο Ti χάνει περίπου 0.80 ηλεκτρόνια (1.60 για την περίπτωση του διμερούς). Η WF του νανοσωλήνα μακριά από το Ti_2 παραμένει σχεδόν αμετάβλητη και παρόμοια με την περίπτωση του καθαρού (4,0) (Εικόνα 15a).

Η HOS κυματοσυνάρτηση με σπίν \uparrow για την περίπτωση του διμερούς Ti στον (8,0) (Εικόνα 16b) παρουσιάζει παραπλήσια χαρακτηριστικά με την αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση του προσροφημένου ατόμου Ti στον (8,0). Η WF με σπίν \downarrow του $Ti_2/(8,0)$ συστήματος παρουσιάζει ισχυρό σ -τύπου κατευθυντικό δεσμό μεταξύ των ατόμων του Ti (Εικόνα 6b - συνεχής κίτρινη γραμμή), ενώ δεσμοί Ti-C δεν παρατηρούνται σε αυτή την ενέργεια. Είναι ενδιαφέρον ότι οι τρεις λοβοί του Ti_{3d} τροχιακού δεν υβριδίζονται και αναμένεται να είναι δραστηκοί υπό την παρουσία άλλων ατόμων. Επίσης, η κατανομή του φορτίου των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται σε γειτονία με το διμερές μειώνεται έντονα, ενώ η αντιδιαμετρική πλευρά του νανοσωλήνα παρουσιάζει τους χαρακτηριστικούς π δεσμούς. Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken, φαίνεται ότι υπάρχει μεταφορά φορτίου από το Ti_2 στο υπόστρωμα της τάξης των 0.70 ηλεκτρονίων/Ti.

Όσον αφορά το Ti_2 /Γραφένιο σύστημα με σπίν \downarrow (Εικόνα 16c), εντοπίζεται συσσώρευση φορτίου στην περιοχή του διμερούς. Στην περίπτωση με σπίν \downarrow , παρατηρούνται π -τύπου δεσμοί μεταξύ των Ti_{3d} τροχιακών, οι οποίοι είναι ευθυγραμμισμένοι παράλληλα ως προς το γραφένιο. Επίσης, εντοπίζονται

υβριδισμοί Ti-C, σε συμφωνία με την περίπτωση του Ti/(4,0). Και σε αυτό το υβριδικό σύστημα παρουσιάζεται μεταφορά φορτίου από το Ti₂ προς το υπόστρωμα (0.70 ηλεκτρόνια/Ti).



Εικόνα 16. Ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις στην HOS του Ti₂ στους (a) (4,0) και (b) (8,0) SWCNTs και (c) στο γραφένιο και του Ti₃ στους (d) (4,0) και (e) (8,0) SWCNTs και (f) στο γραφένιο.

Η HOS κυματοσυνάρτηση του Ti₃ στον (4,0) SWCNT (Εικόνα 16d), χαρακτηρίζεται από υβριδισμούς μεταξύ των Ti_{3d} τροχιακών, καθώς και από Ti_{3d}-C_{2p} δεσμούς (συμβολίζονται με κίτρινη διακεκομμένη γραμμή). Στο Ti₃/(8,0), η κυματοσυνάρτηση είναι εντοπισμένη στην περιοχή του τριμερούς Ti, εμφανίζοντας π τύπου δεσμούς μεταξύ των 3d τροχιακών των Ti και δημιουργώντας Ti_{3d}-C_{2p} υβριδικά τροχιακά (Εικόνα 16e). Τέλος, η περίπτωση του Ti₃ στο γραφένιο (Εικόνα 16f), εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν του Ti₂/Γραφενίου με σπίν ↑. Συγκεκριμένα, τα τρία άτομα Ti παρουσιάζουν έντονη και καλά εντοπισμένη συσσώρευση φορτίου, ενώ τα πρώτα γειτονικά άτομα C δημιουργούν δεσμούς με το τριμερές. Τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα του γραφενίου εμφανίζουν τα 2p_z

τροχιακά τους αδέσμευτα. Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken, βρήκαμε σημαντική μεταφορά φορτίου από το Ti₃ προς τους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο η οποία ισούται με 1.80, 1.84 και 2.10 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα. Το φορτίο αυτό κατανέμεται κατά κύριο λόγο στα πρώτα γειτονικά άτομα C.

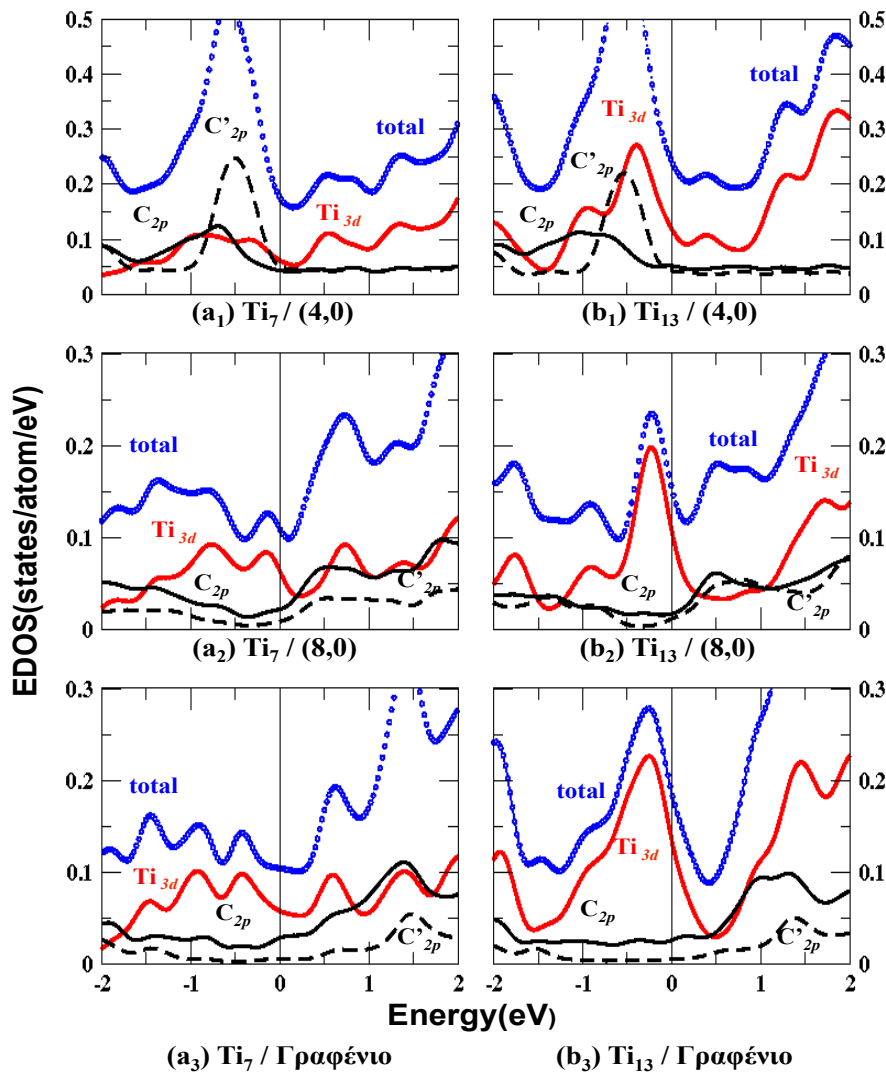
Στον Πίνακα 4 δίνεται συγκεντρωτικά ο πληθυσμός Mulliken για τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν. Τα άτομα του Ti χάνουν φορτίο, το οποίο λαμβάνεται από τα γειτονικά άτομα άνθρακα του υποστρώματος. Λόγω αυτής της αναδιάταξης του φορτίου, τα συστήματα αυτά γίνονται δραστικά σε επιπρόσθετη προσρόφηση ατόμων ή μορίων. Πιο συγκεκριμένα, το προσροφημένο άτομο Ti χάνει περίπου ένα ηλεκτρόνιο, ενώ όσο περισσότερα άτομα Ti προσροφώνται τόσο περισσότερο μειώνεται η τιμή του φορτίου που δίνει κάθε Ti. Για τα γειτονικά άτομα C των υποστρωμάτων, παρατηρείται ότι η τιμή του φορτίου που κερδίζουν κυμαίνεται από 0.12 έως 0.24 ηλεκτρόνια, ανάλογα με τις θέσεις προσρόφησης των νανοδομών Ti.

Πίνακας 4. Πληθυσμός Mulliken των ατόμων C που γειτνιάζουν με τα άτομα Ti (C_{Ti}) καθώς και των ίδιων των ατόμων Ti (οι θετικές τιμές αντιστοιχούν σε φορτίο που κερδίζεται, ενώ οι αρνητικές σε φορτίο που χάνεται). Ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M σε μονάδες μ_B=eħ/2m_e) για τα Ti₁, Ti₂ και Ti₃ στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο.

Συστήματα	Πληθυσμός Mulliken (e ⁻ /άτομο)		M (μ _B)	
	C _{Ti}	Ti		
(4,0)	Ti ₁	+0.25	-1.07	0.00
	Ti ₂	+0.12	-0.79	0.00
	Ti ₃	+0.24	-0.60	0.00
(8,0)	Ti ₁	+0.22	-1.06	1.82
	Ti ₂	+0.12	-0.67	0.37
	Ti ₃	+0.22	-0.61	0.00
Γραφένιο	Ti ₁	+0.13	-1.05	2.08
	Ti ₂	+0.17	-0.73	1.23
	Ti ₃	+0.24	-0.69	0.00

Στην Εικόνα 17 παρουσιάζονται οι EDOSs του Ti₇ και του Ti₁₃ στους (4,0) και (8,0) SWCNTs καθώς και στο γραφένιο. Με σκοπό να ερευνηθεί η μεταβολή των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των υποστρωμάτων σε σχέση με την απόσταση από τα προσροφημένα Ti-NCs, υπολογίστηκαν δύο επιμέρους EDOSs για τα άτομα άνθρακα. Για τα άτομα C που βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη των 5.00Å σε σχέση με το κέντρο των Ti-NCs λαμβάνεται η C'_{2p} ηλεκτρονιακή συνεισφορά (μαύρες διακεκομμένες γραμμές), ενώ για τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα κοντά στις νανοδομές Ti υπολογίζεται η C_{2p} ηλεκτρονιακή συνεισφορά (μαύρες συνεχής γραμμές). Όλα αυτά τα υβριδικά συστήματα εκδηλώνουν μεταλλικό χαρακτήρα, σε συμφωνία με τις αντίστοιχες περιπτώσεις του προσροφημένου ατόμου Ti, του Ti₂,

και του Ti_3 (Εικόνα 14). Το Ti_7 στον (4,0) (Εικόνα 17a₁), παρουσιάζει μία υψηλή κορυφή στα -0.60eV , η οποία οφείλεται κυρίως στους C'_{2p} και C_{2p} υβριδισμούς αλλά και στην συμμετοχή των Ti_{3d} ηλεκτρονίων. Σημειώνεται ότι η EDOS των C'_{2p} παρουσιάζει παραπλήσια χαρακτηριστικά με την EDOS του καθαρού (4,0), το οποίο υποδεικνύει ότι τα άτομα άνθρακα που βρίσκονται μακριά από το Ti_7 δεν επηρεάζονται από την παρουσία της νανοδομής αυτής.



Εικόνα 17. Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων: του Ti_7 (a₁₋₃) και του Ti_{13} (b₁₋₃) στους (4,0), (8,0) και στο γραφένιο. Οι διάστικτες (μπλε), οι συνεχής (κόκκινες) και οι μαύρες γραμμές αντιστοιχούν στην ολική, την Ti_{3d} και την C_{2p} ηλεκτρονική συνεισφορά. Η ηλεκτρονική συνεισφορά των ανθράκων διαχωρίζεται στα άτομα C μακριά από τα Ti-NCs (C'_{2p} - μαύρες διακεκομμένες γραμμές) και στα άτομα C που βρίσκονται κοντά στα Ti-NCs (C_{2p} - μαύρες συνεχής γραμμές). Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Η EDOS του Ti_7 στον (8,0) SWCNT και στο γραφένιο παρουσιάζεται στην Εικόνα 17(a₂₋₃). Στα συστήματα αυτά, οι κατειλημμένες καταστάσεις έχουν διευρυνθεί και παρατηρούνται Ti_{3d} - C_{2p} υβριδισμοί. Επίσης, οι συνεισφορές στην

ενέργεια Fermi είναι κυρίως λόγω των Ti_{3d} ηλεκτρονίων. Παρόμοια συμπεριφορά επιδεικνύεται από το Ti_{13} όταν προσροφάται στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο (Εικόνα 17(b₁₋₃)). Από τις EDOSs των συγκεκριμένων συστημάτων παρατηρείται μία κύρια κορυφή κοντά στην ενέργεια Fermi, η οποία υφίσταται επίσης και στο απομονωμένο νανοσυσσωμάτωμα Ti_{13} .¹⁸²⁻¹⁸⁴ Αξίζει να σημειωθεί ότι τα Ti-NCs στα υποστρώματα άνθρακα δεν παρουσιάζουν μαγνητικά χαρακτηριστικά, εκτός από την περίπτωση του Ti_{13} στο γραφένιο ($M=1.17\mu_B$) (Πίνακας 5). Η μαγνητική συμπεριφορά αυτού του υβριδικού συστήματος θα μπορούσε να σχετίζεται με τις H θέσεις στις οποίες εφησυχάζουν τα άτομα Ti, σε συμφωνία με την περίπτωση του Ti_2 . Η ενίσχυση των μαγνητικών χαρακτηριστικών όταν τα Ti-NCs εφησυχάζουν σε H θέσεις στον (8,0), έχει βρεθεί και σε προηγούμενες θεωρητικές μελέτες.¹⁹⁶⁻¹⁹⁷

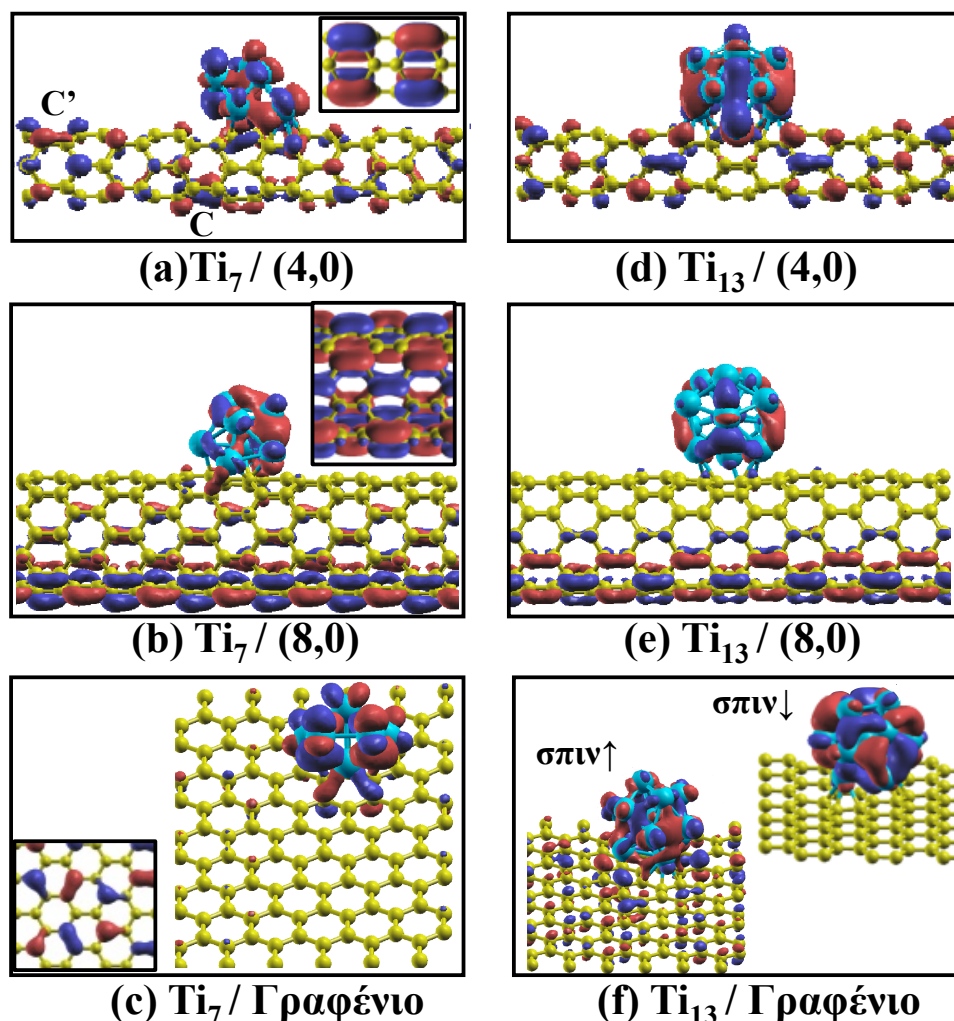
Πίνακας 5. Πληθυσμός Mulliken των ατόμων C που γειτνιάζουν με Ti (C_{Ti}) καθώς και των ατόμων Ti που συνδέονται με το υπόστρωμα και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) των Ti_7 και Ti_{13} προσροφημένων στους (4,0) και (8,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Ο αστερίσκος αντιστοιχεί στο κεντρικό άτομο Ti του Ti_{13} .

Συστήματα	Πληθυσμός Mulliken ($e^-/\text{άτομο}$)		M (μ_B)
	C_{Ti}	Ti	
$Ti_7/(4,0)$	+0.38	-0.67	0.00
$Ti_7/(8,0)$	+0.31	-0.55	0.00
$Ti_7/\text{Γραφένιο}$	+0.24	-0.43	0.00
$Ti_{13}/(4,0)$	+0.32	-0.78, +0.37*	0.00
$Ti_{13}/(8,0)$	+0.25	-0.57, +0.30*	0.00
$Ti_{13}/\text{Γραφένιο}$	+0.19	-0.47, +0.22*	1.17

Προκειμένου να μελετηθούν σε βάθος τα χαρακτηριστικά των δεσμών καθώς και η κατανομή του φορτίου, θα αναλυθούν οι κυματοσυναρτήσεις. Η Εικόνα 18 απεικονίζει τις HOS κυματοσυναρτήσεις του Ti_7 (Εικόνα 18a-c) και του Ti_{13} (Εικόνα 18d-f) στα τρία υποστρώματα άνθρακα που μελετήθηκαν. Τα ένθετα στις Εικόνες 18a-c αφορούν τις HOS κυματοσυναρτήσεις των καθαρών υποστρωμάτων άνθρακα. Σε όλες τις περιπτώσεις, το φορτίο εντοπίζεται κυρίως στο Ti-NC, ενώ οι κατανομές φορτίου των υποστρωμάτων παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές. Ειδικότερα, στην περίπτωση του Ti_7 στον (4,0) (Εικόνα 18a), παρατηρούνται π τύπου δεσμούς μεταξύ των ατόμων Ti, ενώ οι περισσότεροι από τους υβριδισμούς Ti-C χαρακτηρίζονται από κατευθυντικότητα. Τα άτομα C που βρίσκονται μακριά από το νανοσυσσωμάτωμα (επισημαίνονται ως C') διατηρούν τα δεσμικά χαρακτηριστικά τους, ενώ η κατανομή του φορτίου των ατόμων C που βρίσκονται σε γειτονία με το Ti_7 είναι μειωμένη.

Η μείωση της κατανομής του φορτίου των ατόμων άνθρακα που είναι κοντά στο Ti_7 είναι πιο έντονη για τον (8,0) SWCNT (Εικόνα 18b). Αντίθετα, η αντιδιαμετρική πλευρά του σωλήνα διατηρεί τους χαρακτηριστικούς π τύπου

δεσμούς μεταξύ των ατόμων C, σε αναλογία με την περίπτωση του Ti_2 (Εικόνα 16b). Τέλος, το Ti_7 στο γραφένιο επιδεικνύει ακόμα πιο έντονα τα χαρακτηριστικά αυτά, όπου η WF είναι εντοπισμένη καθ' ολοκλήρου στο Ti_7 (Εικόνα 18c). Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken, προκύπτει ότι υπάρχει μία σταδιακή μείωση της μεταφοράς φορτίου των ατόμων Ti καθώς απομακρυνόμαστε από το υπόστρωμα. Με αυτόν τον τρόπο, τα πιο απομακρυσμένα άτομα Ti έχουν σχεδόν μηδενική μεταφορά φορτίου. Αντίθετα τα άτομα Ti τα οποία συνδέονται άμεσα με το υπόστρωμα άνθρακα δίνουν κατά μέσο όρο 0.67, 0.55 και 0.43 ηλεκτρόνια στον (4,0), (8,0) και στο γραφένιο, αντίστοιχα (Πίνακας 5).



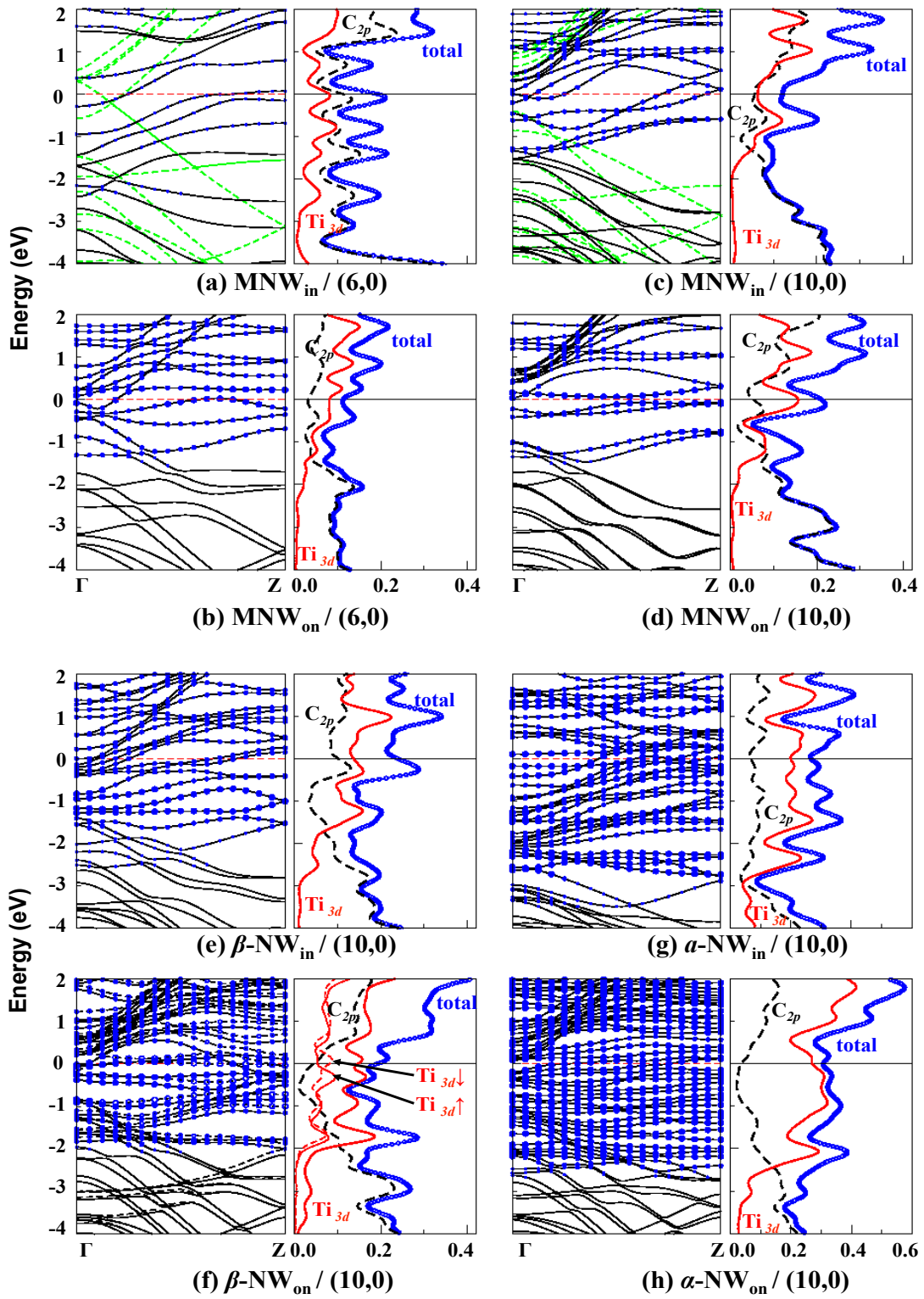
Εικόνα 18. Ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις στην HOS του Ti_7 στους (a) (4,0) και (b) (8,0) SWCNTs και (c) στο γραφένιο και του Ti_{13} στους (d) (4,0) και (e) (8,0) SWCNTs και (f) στο γραφένιο.

Τα υβριδικά συστήματα με προσροφημένο το Ti_{13} εμφανίζουν πολλές ομοιότητες με τα αντίστοιχα συστήματα όπου το προσροφημένο Ti-NC είναι το Ti_7 . Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι HOS WFs των συστημάτων με εναποθετημένο το Ti_{13} δεν εμφανίζουν δεσμούς Ti-C. Στην περίπτωση του Ti_{13} στο γραφένιο και ιδιαίτερα για $\sigma_{spin}\downarrow$, η WF εντοπίζεται κυρίως πάνω στην νανοδομή Ti. Η ανάλυση

του πληθυσμού Mulliken, έδειξε ενισχυμένη μεταφορά φορτίου από τα άτομα Ti που συνδέονται με άτομα C του υποστρώματος, σε συμφωνία με τις περιπτώσεις του Ti₇. Οι τιμές αυτές είναι 0.78, 0.57 και 0.47 για την περίπτωση του (4,0), (8,0) και του γραφενίου, αντίστοιχα (Πίνακας 5) και βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Ti₁₃ στο C₆₀.⁴⁶⁻⁴⁷ Επίσης, βρέθηκε ότι το κεντρικό άτομο του Ti₁₃ κερδίζει 0.37, 0.30 και 0.22 ηλεκτρόνια στον (4,0), (8,0) και στο γραφένιο, αντίστοιχα (Πίνακας 5).

Προκειμένου να μελετηθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των Ti-NWs στους (6,0) και (10,0) SWCNTs, παρατίθενται οι ενεργειακές ζώνες (band structure-BS) και η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (EDOS) για αυτά τα υβριδικά συστήματα (Εικόνα 19). Πιο συγκεκριμένα, η BS και η EDOS του MNW_{in} και του MNW_{on} στον (6,0) SWCNTs δίνονται στην Εικόνα 19(a-b). Αντίστοιχα, η BS και η EDOS των MNW_{in}, MNW_{on}, β-NW_{in}, β-NW_{on}, α-NW_{in} και α-NW_{on} στον (10,0) δίνονται στην Εικόνα 19(c-h). Η ολική BS (συνεχής μαύρη γραμμή) υπολογίστηκε σε κατεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα ανάπτυξης του νανοσωλήνα από το κέντρο (Γ k-point) προς την άκρη της πρώτης ζώνης Brillouin (Z k-point). Η επιμέρους συνεισφορά του Ti (BS_{Ti}) σε κάθε ενεργειακή ζώνη παρουσιάζεται με μπλε σημεία διαφορετικού μεγέθους. Το μικρότερο μέγεθος αντιστοιχεί σε ποσοστό Ti από 25%-50% ($25\% < BS_{Ti} \leq 50\%$), το μεσαίου μεγέθους σημείο αντιστοιχεί σε $50\% < BS_{Ti} \leq 75\%$ και το μεγαλύτερο σημείο σε $75\% < BS_{Ti} \leq 100\%$. Όταν υπάρχει απουσία σημείων στην ενεργειακή ζώνη τότε το ποσοστό της συνεισφοράς του Ti κυμαίνεται από 0%-25%. Στην Εικόνα 19(a,c) παρουσιάζονται επίσης οι ενεργειακές ζώνες των καθαρών SWCNTs (πράσινες διακεκομμένες γραμμές). Στην περίπτωση του β-NW_{on}/(10,0) (Εικόνα 19f), η BS για τα ηλεκτρόνια με σπίν ↓ δίνεται με μαύρη διακεκομμένη γραμμή. Οι μπλε, οι μαύρες και οι κόκκινες γραμμές στις EDOSs αντιστοιχούν στην ολική, στην C_{2p} και στην Ti_{3d} ηλεκτρονική συνεισφορά, αντίστοιχα.

Η αλληλεπίδραση του MNW με τον (6,0) SWCNT ενισχύει τον μεταλλικό χαρακτήρα του νανοσωλήνα (Εικόνα 19a-b), σε συμφωνία με την αυξημένη συνεισφορά των Ti_{3d} ηλεκτρονίων στην περιοχή της ενέργειας Fermi.⁶⁰⁻⁶¹ Στην περίπτωση του MNW_{in}/(6,0), παρατηρείται μία κορυφή στην ενέργεια Fermi υποδεικνύοντας μετασταθή συμπεριφορά για το σύστημα αυτό. Όταν το MNW αλληλεπιδρά με τον (10,0) SWCNT (Εικόνα 19(c-d)) παρατηρείται πλήρωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγώγιμου (10,0), η οποία οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις Ti-Ti καθώς και στους υβριδισμούς Ti-C. Σε αυτά τα υβριδικά συστήματα, η συνεισφορά του Ti στην περιοχή της ενέργειας Fermi είναι μεγαλύτερη από 50%.



Εικόνα 19. Ενεργειακές ζώνες (μαύρες γραμμές) και ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων των: (a-b) MNW/(6,0), (c-d) MNW/(10,0), (e-f) α -NW/(10,0), και (g-h) β -NW/(10,0) υβριδικών συστημάτων, με τα Ti-NWs να εναποτίθενται εσωτερικά ή εξωτερικά των SWCNTs. Τα μπλε σημεία στις ενεργειακές ζώνες αφορούν το ποσοστό συνεισφοράς του Ti, ενώ οι διακεκομμένες πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στους καθαρούς SWCNTs. Οι διάστικτες (μπλε), οι συνεχείς

(κόκκινες) και οι διακεκομμένες (μαύρες) γραμμές αντιπροσωπεύουν την ολική, την Ti_{3d} και την C_{2p} ηλεκτρονιακή συνεισφορά στις EDOSs. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Στο $\beta-NW_{in}/(10,0)$ σύστημα, ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του καθαρού SWCNT μεταβάλλεται εξαιτίας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του C που εντοπίζονται στην περιοχή της ενέργειας Fermi καθώς και στην συνεισφορά του Ti, η οποία κυμαίνεται από 50% έως 75%. (Εικόνα 19e). Το υβριδικό $\beta-NW_{on}/(10,0)$ σύστημα παρουσιάζει μαγνητικά χαρακτηριστικά, με $M=0.92\mu_B$. Αυτή η μαγνητική συμπεριφορά οφείλεται αποκλειστικά στα άτομα του Ti, όπως φαίνεται και από την μερική EDOS των Ti_{3d} ηλεκτρονίων με σπίν \uparrow και \downarrow (συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές) (Εικόνα 19f). Πιο συγκεκριμένα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά προέρχονται από τα πιο απομακρυσμένα άτομα Ti ως προς το νανοσωλήνα, τα οποία κερδίζουν φορτίο (+0.21 ηλεκτρόνια/Ti) για σπίν \uparrow , ενώ χάνουν φορτίο (-0.18 ηλεκτρόνια/Ti) για σπίν \downarrow , Πίνακας 6. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η διαφορά φορτίου εντοπίζεται μόνο στην περιοχή του $\beta-NW_{on}$, ενώ καμία παρόμοια διαφορά δεν βρέθηκε στα άτομα άνθρακα. Επίσης, παρατηρείται μετατόπιση της EDOS του καθαρού (10,0) προς χαμηλότερες ενέργειες (Εικόνα 19f).

Στο $\alpha-NW_{in}/(10,0)$ σύστημα, παρατηρούνται υβριδικές $Ti_{3d}-C_{2p}$ ενεργειακές καταστάσεις στα -0.25eV, -0.80eV και -1.50eV, οι οποίες αποδίδονται σε υβριδισμούς μεταξύ των ατόμων Ti, που βρίσκονται στον φλοιό του NW και των κοντινών C του SWCNT (Εικόνα 19g). Στην περίπτωση του $\alpha-NW_{on}/(10,0)$, οι ενεργειακές καταστάσεις στην περιοχή της ενέργειας Fermi οφείλονται κυρίως σε άτομα Ti ($BS_{Ti}>75\%$). Επίσης, σε αυτό το σύστημα, παρατηρείται ένα τοπικό ελάχιστο στα -0.50eV, παρόμοια με την περίπτωση του $\beta-NW_{on}/(10,0)$. Οι υβριδισμοί μεταξύ των Ti_{3d} και των C_{2p} ηλεκτρονίων στην περιοχή της ενέργειας Fermi έχουν βρεθεί και σε προηγούμενες θεωρητικές μελέτες.⁶⁰⁻⁶¹

Η μεταφορά φορτίου που παρατηρήθηκε στα Ti-NWs/SWCNTs υβριδικά συστήματα είναι σε συμφωνία με τα Ti-NCs/SWCNTs υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν ανωτέρω. Η αλλαγή του σχήματος των νανοσωλήνων συνδέεται με τους ηλεκτρονιακούς υβριδισμούς μεταξύ των NWs και των SWCNTs, οι οποίοι οδηγούν σε μεταφορά φορτίου από τα άτομα Ti προς τους κοντινότερους C, σε συμφωνία με άλλες θεωρητικές μελέτες.⁶⁰⁻⁶¹ Στον Πίνακα 6 δίνεται συγκεντρωτικά ο πληθυσμός Mulliken για τα άτομα Ti και C που συνδέονται άμεσα μεταξύ τους στα Ti-NWs/SWCNTs συστήματα. Γενικά, τα άτομα Ti χάνουν περισσότερο φορτίο όταν βρίσκονται εσωτερικά των νανοσωλήνων σε σχέση με τις περιπτώσεις που εναποτίθενται εξωτερικά, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα γειτονικά άτομα άνθρακα. Επιπλέον, στο $\beta-NW_{on}$ και στο $\alpha-NW_{on}$ υπάρχει μηδενική μεταφορά φορτίου από τα πιο απομακρυσμένα Ti, ενώ το κεντρικό άτομο του $\alpha-NW$ κερδίζει φορτίο είτε το νανოსύρμα βρίσκεται εσωτερικά είτε εξωτερικά του σωλήνα.

Από την τοπική ανακατανομή φορτίου οδηγούμαστε στην εμφάνιση ηλεκτρική διπολικής ροπής (electric dipole moment – p). Αυτό το μέγεθος είναι μεγαλύτερο όταν τα Ti-NWs εναποτίθενται εξωτερικά των SWCNTs και ευθυγραμμίζεται κάθετα στον άξονα του νανοσωλήνα (Πίνακας 6). Η μέγιστη τιμή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής λαμβάνεται στην περίπτωση του α -NW_{on}/(10,0) ($p=10.01\text{Debye}$), όπου η παραμόρφωση του σωλήνα είναι μεγάλη ($d_1-d_3=1.58\text{\AA}$). Αντίθετα, όταν τα NWs βρίσκονται εσωτερικά των SWCNTs, η ηλεκτρική διπολική ροπή είναι λιγότερο έντονη (μικρότερη από 1Debye), (Πίνακας 6). Για λόγους σύγκρισης αναφέρουμε ότι η ηλεκτρική διπολική ροπή των μορίων του H₂O και του HF είναι 1.85 Debye .

Πίνακας 6. Πληθυσμός Mulliken των ατόμων C που γειτνιάζουν με Ti (C_{Ti}) καθώς και των ατόμων Ti που συνδέονται με το υπόστρωμα. Ο αστερίσκος αντιστοιχεί στο κεντρικό άτομο Ti του α -NW. Ηλεκτρική διπολική ροπή (p), αριθμός καναλιών αγωγιμότητας (G σε μονάδες $G_0=2e^2/h$) και η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) για τα Ti-NWs/SWCNTs συστήματα.

Συστήματα	Πληθυσμός Mulliken ($e^-/\text{άτομο}$)		p (Debye)	G (G_0)	M (μ_B)	
	C_{Ti}	Ti				
(6,0)	MNW _{in}	+0.15	-0.95	0.88	4	0.00
	MNW _{on}	+0.33	-0.53	7.53	6	0.33
(10,0)	MNW _{in}	+0.10	-0.52	0.31	8	0.00
	MNW _{on}	+0.17	-0.59	6.39	0	0.00
	β -NW _{in}	+0.16	-0.50	0.23	12	0.00
	β -NW _{on}	+0.39	-0.41, +0.21 \uparrow	8.13	7	0.92
	α -NW _{in}	+0.26	-0.61, +0.06*	0.13	10	0.00
	α -NW _{on}	+0.37	-0.53, +0.23*	10.01	4	0.00

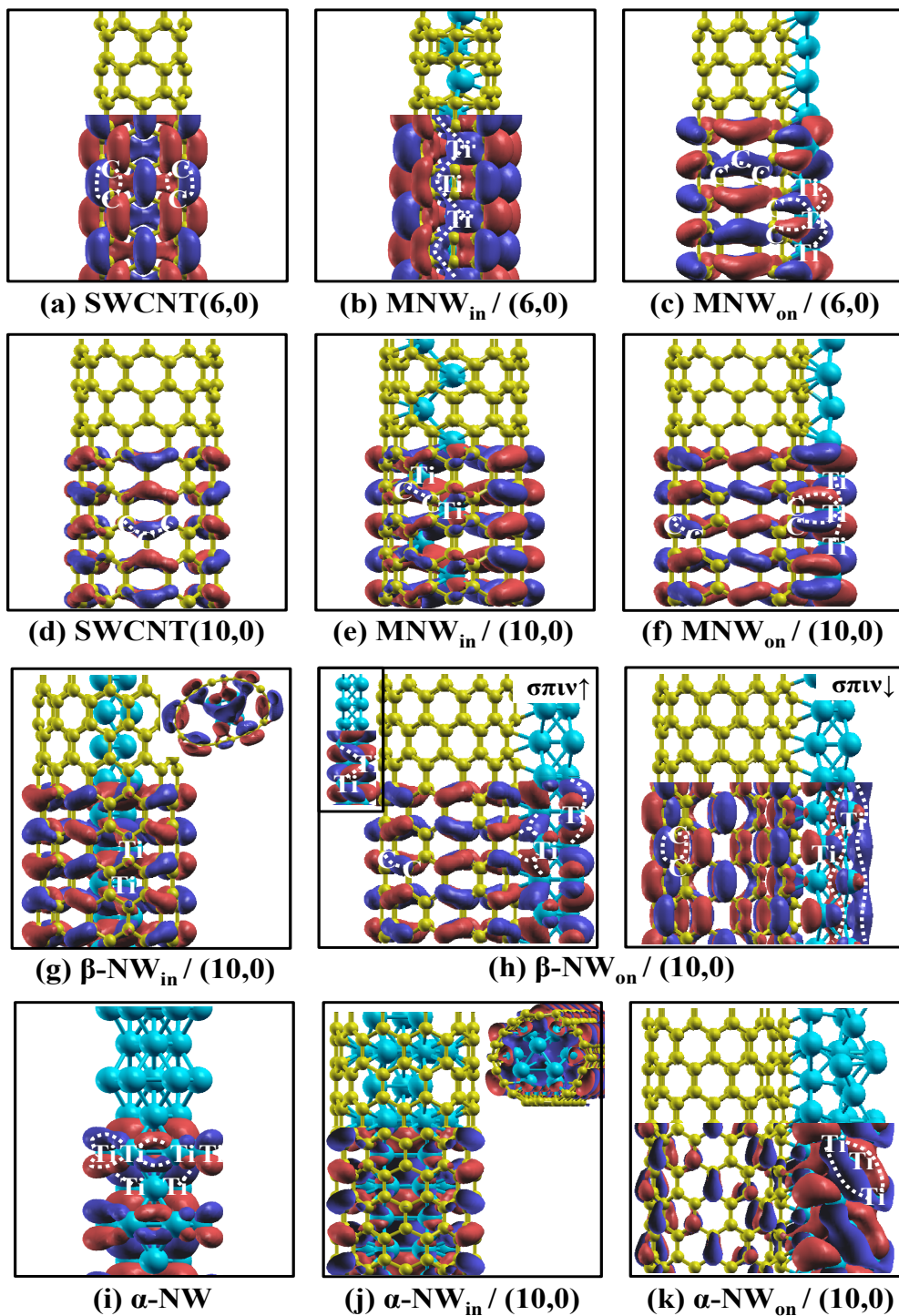
Μία ακόμα πολύ σημαντική ποσότητα για τα Ti-NWs/SWCNTs συστήματα είναι η κβαντική αγωγιμότητα (quantum conductance – G), μια εκτίμηση της οποίας δίδεται από τον τύπου Landauer.¹⁹⁸ Πιο συγκεκριμένα, ο αριθμός των ενεργειακών ζωνών που τέμνουν την ενέργεια Fermi μας δίνει τον αριθμό των καναλιών αγωγιμότητας ή αλλιώς την κβαντική αγωγιμότητα σε μονάδες $G_0=2e^2/h$.¹⁹⁹ Ο αριθμός των καναλιών αγωγιμότητας για τα Ti-NWs/SWCNTs υβριδικά συστήματα συνοψίζεται στον Πίνακα 6. Πιο αναλυτικά, για την περίπτωση του (6,0) υπάρχει συγκρίσιμη τιμή των καναλιών αγωγιμότητα, είτε το MWN εισαχθεί είτε εναποτεθεί στον σωλήνα. Αντίθετα, στην περίπτωση του (10,0) υπάρχει μεγαλύτερη κβαντική αγωγιμότητα όταν τα Ti-NWs βρίσκονται εσωτερικά του SWCNT. Επιπρόσθετα, η κβαντική αγωγιμότητα εξαρτάται εκτός από τη θέση εναπόθεσης των NWs και από τη δομή τους, λαμβάνοντας την μέγιστη τιμή της στην περίπτωση του β -NW_{in}/(10,0) ($G=12G_0$).

Μέσω των HOS κυματοσυναρτήσεων των Ti-NWs/SWCNTs μελετώνται περαιτέρω τα ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά αυτών των δομών (Εικόνα 20). Πιο

αναλυτικά, η κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου στον καθαρό (6,0) SWCNT είναι ευθυγραμμισμένη κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης του νανοσωλήνα και οι χαρακτηριστικοί π τύπου δεσμοί εμφανίζονται μεταξύ διαδοχικών ατόμων C (Εικόνα 20a). Στην περίπτωση του $MNW_{in}/(6,0)$, οι π τύπου δεσμοί των ατόμων άνθρακα του εξακολουθούν να προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα του SWCNT. Επίσης, οι δεσμοί Ti-Ti και Ti-C δημιουργούν σε μία συνεχή κατανομή φορτίου εσωτερικά και κατά μήκος του άξονα του SWCNT (Εικόνα 20b). Αντίθετα, στην περίπτωση του $MNW_{on}/(6,0)$, παρουσιάζονται υβριδισμοί μεταξύ τριών διαδοχικών ατόμων C, οι οποίοι είναι προσανατολισμένοι κάθετα στον άξονα του σωλήνα (Εικόνα 20c). Επιπλέον, οι δύο λοβοί των Ti_{3d} τροχιακών συνδέονται με τα γειτονικά άτομα C (φαίνονται με διακεκομμένες γραμμές μεταξύ των ατόμων Ti και C), ενώ οι άλλοι δύο λοβοί δημιουργούν δεσμούς με τα γειτονικά άτομα Ti (διακεκομμένες γραμμές μεταξύ των Ti).

Στην Εικόνα 20d, απεικονίζεται η HOS κυματοσυνάρτηση του καθαρού (10,0), όπου τρία διαδοχικά άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους και δημιουργούν υβριδικά μοριακά τροχιακά, τα οποία είναι προσανατολισμένα κάθετα στον άξονα του σωλήνα. Είναι ενδιαφέρον ότι ο προσανατολισμός αυτών των τροχιακών δεν μεταβάλλεται μετά την εναπόθεση των MNWs (Εικόνες 20e-f). Επιπλέον, η επίδραση του MNW στην HOS κυματοσυνάρτηση εντοπίζεται μόνο στην πλευρά του σωλήνα, η οποία συνδέεται με το νανοςύρμα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο μέγεθος του (10,0) που είναι σχεδόν διπλάσιο σε σύγκριση με τον (6,0). Ειδικότερα, στην περίπτωση του $MNW_{in}/(10,0)$ κάθε ένας από τους τέσσερις λοβούς του Ti_{3d} τροχιακού υβριδίζεται ταυτόχρονα με τα τροχιακά των γειτονικών ατόμων C και Ti (Εικόνα 20e), ενώ για την περίπτωση του $MNW_{on}/(10,0)$ αυτοί οι λοβοί μοιράζονται εξίσου (δύο σε δεσμούς Ti-C και δύο σε δεσμούς Ti-Ti) (Εικόνα 20f)

Το $\beta-NW_{in}/(10,0)$ υβριδικό σύστημα (Εικόνα 20g) εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη του $MNW_{in}/(10,0)$. Η διαφορά στο σπίν, για το $\beta-NW_{on}/(10,0)$, αντικατοπτρίζεται επίσης από τις διαφορετικές HOS WFs για σπίν \uparrow και \downarrow . Στην περίπτωση του σπίν \uparrow , οι Ti_{3d} λοβοί σχηματίζουν δεσμούς κάθετα προς τον άξονα ανάπτυξης του νανοςύρματος, όπως στην περίπτωση του απομονωμένου $\beta-NW$, αλλά και κατά μήκος του άξονα αυτού (Εικόνα 20h). Στην περίπτωση με σπίν \downarrow , τα $3d$ τροχιακά των ατόμων Ti σχηματίζουν συνεχή ροή φορτίου κατά μήκος του άξονα του σωλήνα. Επιπλέον, ο προσανατολισμός των π τύπου δεσμών του (10,0) αλλάζει από κάθετος σε παράλληλος ως προς τον άξονα ανάπτυξης του SWCNT.



Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση και ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις στην HOS για τα: (a) (6,0), (b) MNW_{in}/(6,0), (c) MNW_{on}/(6,0), (d) (10,0), (e) MNW_{in}/(10,0), (f) MNW_{on}/(10,0), (g) β-NW_{in}/(10,0), (h) β-NW_{on}/(10,0), (i) α-NW, (j) α-NW_{in}/(10,0) και (k) α-NW_{on}/(10,0) υβριδικά συστήματα.

4.1.1.3 Συμπεράσματα

Σε αυτήν την πρώτη ενότητα των αποτελεσμάτων παρουσιάστηκε η λεπτομερής μελέτη των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων διαφόρων νανοδομών Ti σε zigzag (n,0) SWCNTs και στο γραφένιο. Ξεκινώντας από την περίπτωση του προσροφημένου ατόμου Ti, βρέθηκε ότι οι ενεργειακά προτιμητέες θέσεις προσρόφησης ποικίλουν ανάλογα με την διάμετρο του νανοσωλήνα. Για $n < 6$, βρέθηκαν δύο νέες ισοδύναμες προτιμητέες θέσεις προσρόφησης του Ti (TSH θέσεις), οι οποίες ανήκουν στο ίδιο εξάγωνο, ενώ για SWCNTs μεγαλύτερης διαμέτρου καθώς και για το γραφένιο, η προτιμητέα θέση εφησυχασμού είναι το κέντρο ενός εξαγώνου (H θέση). Από την ανάλυση των ενεργειακών χαρτών λαμβάνονται τα ενεργειακά φράγματα μεταξύ των διαφόρων πιθανών θέσεων του προσροφημένου Ti, τα οποία είναι μεγαλύτερα στις περιπτώσεις των SWCNTs και μικρότερα στο γραφένιο. Επιπλέον, η ενεργειακή διαφορά στις δύο TSH θέσεις του ίδιου εξαγώνου είναι αρκετά μικρή, ώστε να υπάρχει πιθανότητα διάχυσης του Ti μεταξύ αυτών των TSH θέσεων σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι νέες θέσεις προσρόφησης παίζουν σημαντικό ρόλο σε πρόσθετη εναπόθεση ατόμων Ti, όπως το Ti_2 και το Ti_3 σε γραμμική και 2D τριγωνική διαμόρφωση, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, τα Ti_7 και Ti_{13} NCs μετά τον εφησυχασμό τους σε υποστρώματα άνθρακα, παραμένουν δομικά σταθερά σε 3D διαμορφώσεις. Η ανάπτυξη νανοσυρμάτων συγκεκριμένης δομής πάνω σε νανοσωλήνες, εξαρτάται από τα δομικά χαρακτηριστικά των SWCNTs. Είναι ενδιαφέρον, ότι η αλληλεπίδραση των Ti-NWs με zigzag (n,0) SWCNTs μετασχηματίζει το κυλινδρικό σχήμα των σωλήνων σε ελλειψοειδές. Το φαινόμενο αυτό να γίνεται ευκρινέστερο στα β - $NW_{in}/(10,0)$ και α - $NW_{on}/(10,0)$ συστήματα. Τα Ti-NWs παραμένουν γεωμετρικά σταθερά σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ όταν εισάγονται εσωτερικά των SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης έναντι των αντίστοιχων περιπτώσεων όπου εναποτίθενται εξωτερικά των σωλήνων.

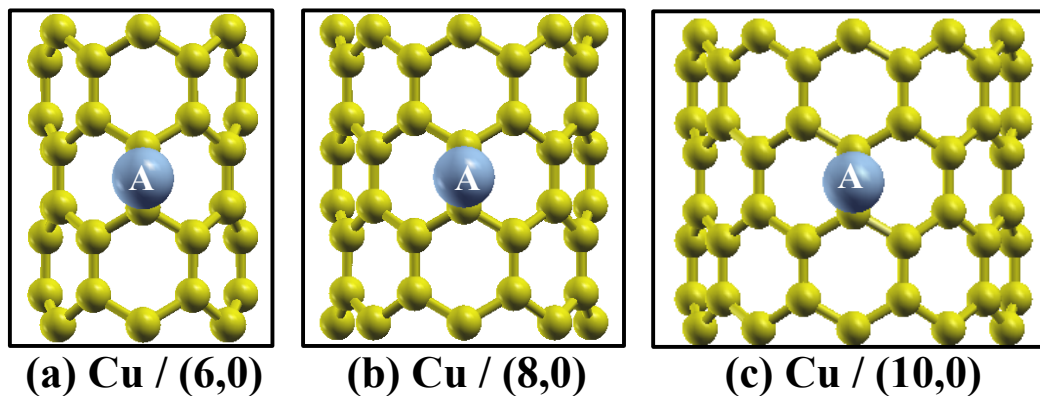
Όσον αφορά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των υβριδικών αυτών συστημάτων, διαπιστώσαμε ότι η παρουσία των ατόμων Ti επηρεάζει κυρίως τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του ημιαγωγίμου χαρακτήρα των (8,0) και (10,0) SWCNTs καθώς και του γραφενίου σε αγωγίμο, ενώ το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στις μεγαλύτερες νανοδομές Ti. Οι περισσότερες νέες ηλεκτρονιακές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από ισχυρούς υβριδισμούς μεταξύ των Ti_{3d} και C_{2p} ηλεκτρονίων. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει σημαντική μεταφορά φορτίου από τις προσροφημένες δομές Ti προς τα υποστρώματα. Η αλληλεπίδραση των Ti-NCs με τα υποστρώματα άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενεργών και δραστικών περιοχών για ενδεχόμενη επιπρόσθετη ατομική ή μοριακή προσρόφηση. Αντίθετα, τα Ti-NWs/SWCNTs υβριδικά συστήματα χαρακτηρίζονται από συνεχή ροή φορτίου τόσο στην περιοχή των Ti-NWs όσο και των SWCNTs, η οποία προσανατολίζεται κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης του σωλήνα. Επίσης, η ηλεκτρική διπολική ροπή που αναπτύσσεται στα Ti-NWs/SWCNTs συστήματα

είναι κάθετη προς τον άξονα του σωλήνα και είναι πιο έντονη στις περιπτώσεις που τα νανοσύρματα είναι εναποθετημένα εξωτερικά των SWCNTs. Τέλος, η κβαντική αγωγιμότητα εξαρτάται από τη δομή του NW και του SWCNT, παίρνοντας την μεγαλύτερη τιμή της στην περίπτωση του β -NW_{in}/(10,0). Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των αρχικών σταδίων εναπόθεσης Ti σε υποστρώματα άνθρακα, καθώς επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό νανοσυνθέτων υλικών Ti-C με βελτιωμένες και προσαρμοσμένες ιδιότητες κατάλληλες για εφαρμογές όπως η κατάλυση και η νανοηλεκτρονική.

4.1.2 Νανουσυσσωματώματα και Νανοσύρματα Cu σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

4.1.2.1 Δομικές ιδιότητες

Αρχικά, μελετήθηκαν όλες οι χαρακτηριστικές θέσεις προσρόφησης του ατόμου Cu στους zigzag (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs, όπως αυτές αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4.1.1.1. Η ενεργειακά προτιμητέα θέση εφησυχασμού του ατόμου Cu στον (6,0) SWCNT είναι η A θέση (πάνω από αξονικούς δεσμούς C-C) (Εικόνα 21a), σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.⁴⁰ Η ενέργεια δέσμευσης του Cu στον (6,0) είναι 2.24eV (A θέση), ενώ όταν το άτομο του Cu εφησυχάζει στην H θέση η τιμή αυτή γίνεται ίση με 2.09eV. Η ίδια συμπεριφορά εμφανίζεται και στον (8,0) SWCNT, όπου το άτομο του Cu προτιμά να προσροφάται στην A θέση με $E_b=1.74\text{eV}$ (Εικόνα 21b), ενώ όταν η προσρόφηση αυτή γίνεται στην H θέση η E_b ισούται με 1.52eV. Αυτές οι ενέργειες δέσμευσης είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για το προσροφημένο άτομο του Ti, το οποίο υποδηλώνει ότι ο Cu είναι λιγότερο δεσμευμένος από το υπόστρωμα σε σχέση με το Ti. Τέλος, και στην περίπτωση του (10,0) SWCNT το άτομο Cu προτιμά να εφησυχάζει στην θέση A ($E_b=1.49\text{eV}$) (Εικόνα 21c), ενώ η αμέσως λιγότερο προτιμητέα θέση προσρόφησης είναι η H με $E_b=1.27\text{eV}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι ενέργειες δέσμευσης του προσροφημένου ατόμου Cu μειώνονται καθώς αυξάνεται το μέγεθος του SWCNT, ενώ αντίστοιχα τα μήκη δεσμών Cu-C αυξάνονται (Πίνακας 7), σε συμφωνία με την περίπτωση του Ti.



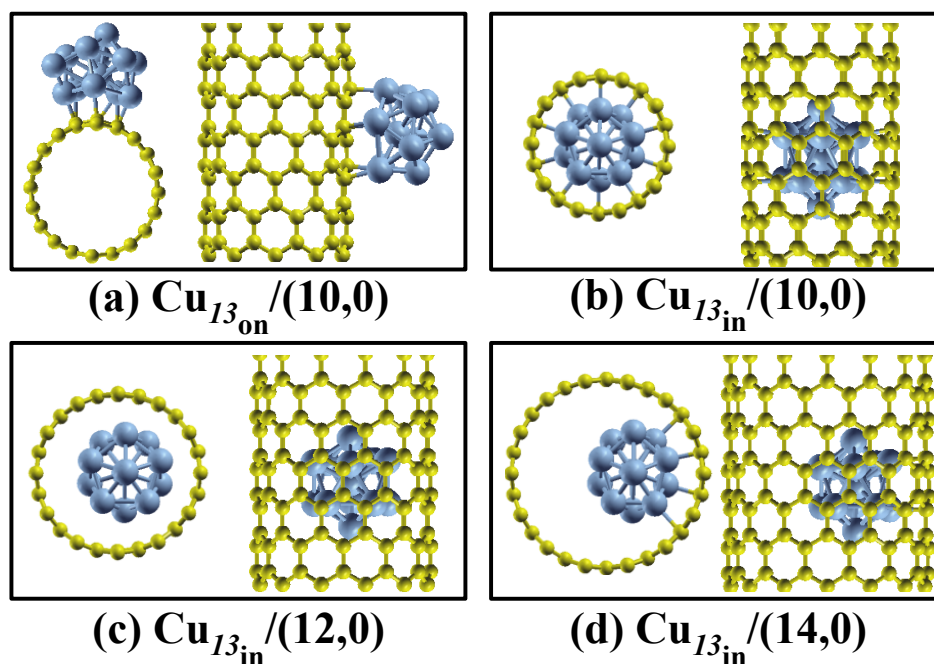
Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση του προσροφημένου ατόμου Cu στην ενεργειακά προτιμητέα θέση στους (a) (6,0), (b) (8,0) και (10,0) SWCNTs. Οι μεγάλες (γκρι) και οι μικρές (κίτρινες) σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα του Cu και του C.

Πίνακας 7. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκος δεσμού μεταξύ του ατόμου Cu και των γειτονικών ατόμων C (d_{Cu-C}) στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs.

Συστήματα		E_b (eV)	Μήκος δεσμού (Å)
			d_{Cu-C}
(6,0)	Cu	2.24	2.00
(8,0)	Cu	1.74	2.02
(10,0)	Cu	1.49	2.03

Το επόμενο στάδιο της έρευνας αφορά την αλληλεπίδραση του Cu_{13} νανοσυσσωματώματος με SWCNTs. Στην Εικόνα 22(a-d), παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση του Cu_{13} εναποθετημένου εξωτερικά (Cu_{13on}) και εσωτερικά (Cu_{13in}) στον (10,0) SWCNT και εσωτερικά στους (12,0) και (14,0) SWCNTs. Στο $Cu_{13on}/(10,0)$ σύστημα (Εικόνα 22a), το Cu-NC παραμορφώνεται κυρίως στην περιοχή της ένωσης με το υπόστρωμα και αυτό φαίνεται και από τη μεταβολή της απόστασης l_{01} που από 2.37Å στο καθαρό Cu_{13} γίνεται 2.74Å (Πίνακας 8). Αντίθετα, η δομή του Cu_{13} διατηρείται όταν εναποτίθεται εσωτερικά στον (10,0) (Εικόνα 22b) και το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στις περιπτώσεις των (12,0) και (14,0) SWCNTs (Εικόνες 22c-d). Η θέση που εφησυχάζει το Cu-NC εσωτερικά των νανοσωλήνων εξαρτάται από το μέγεθος του SWCNT. Στην περίπτωση του $Cu_{13in}/(10,0)$, το NC εφησυχάζει στο κέντρο του (10,0) και συνδέεται με όλα τα γειτονικά άτομα C με μήκος δεσμού d_{Cu-C} ίσο με 2.04Å. Επίσης, η απόσταση l_{11} μεταξύ των ατόμων Cu μειώνεται αρκετά σε σχέση με το καθαρό Cu_{13} , το οποίο υποδεικνύει ότι το NC συστέλλεται λόγω της αλληλεπίδρασης με όλη την περίμετρο του νανοσωλήνα. Το NC στον (12,0) εφησυχάζει κοντά στο κέντρο του SWCNT, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων που δέχεται από όλα τα περιφερειακά άτομα C και εμφανίζει d_{Cu-C} ίσο με 2.26Å (Εικόνα 22c). Τέλος, στην περίπτωση του (14,0) το Cu_{13} δεσμεύεται σε μία πλευρά του CNT με $d_{Cu-C}=2.14Å$, εξαιτίας της μεγάλης απόστασης και της μη ισχυρής αλληλεπίδρασης από τα αντιδιαμετρικά άτομα C.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ενέργειες δέσμευσης (E_b) και τα μήκη δεσμών των $Cu_{13}/SWCNTs$ υβριδικών συστημάτων. Από τις ενέργειες δέσμευσης για τον (10,0) SWCNT παρατηρείται ότι το Cu_{13} δεσμεύεται πιο ισχυρά στο εσωτερικό του νανοσωλήνα σε σχέση με την εναπόθεσή του εξωτερικά από αυτόν. Είναι ενδιαφέρον ότι το $Cu_{13in}/(12,0)$ σύστημα παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης (6.95eV), λόγω των πολλών Cu-C αλληλεπιδράσεων, ενώ στη περίπτωση του (14,0) το Cu_{13} εκδηλώνει μικρότερη E_b (4.57eV), εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του μόνο με μία πλευρά του CNT. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Ti_{13} δεσμεύεται ισχυρότερα στον (8,0) (8.06eV, Κεφάλαιο 4.1.1.1) σε σχέση με τις περιπτώσεις του Cu_{13} , σε συμφωνία με την συμπεριφορά των προσροφημένων ατόμων Ti και Cu.



Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση του Cu_{13} εναποθετημένου (a-b) εξωτερικά και εσωτερικά του (10,0), (c) εσωτερικά του (12,0) και (d) εσωτερικά του (14,0) SWCNT.

Πίνακας 8 Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων Cu ($d_{\text{Cu-Cu}}$) και των γειτονικών ατόμων C ($d_{\text{Cu-C}}$) του απομονωμένου και του εναποθετημένου νανосуσσωματώματος Cu_{13} στους (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs. Το l_{01} αφορά την απόσταση μεταξύ του κεντρικού ατόμου Cu ($i=0$) και των ατόμων που βρίσκονται στο φλοιό του Cu_{13} ($i=1$), ενώ το l_{11} αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των ατόμων Cu που βρίσκονται στο φλοιό του Cu_{13} ($i=1$).

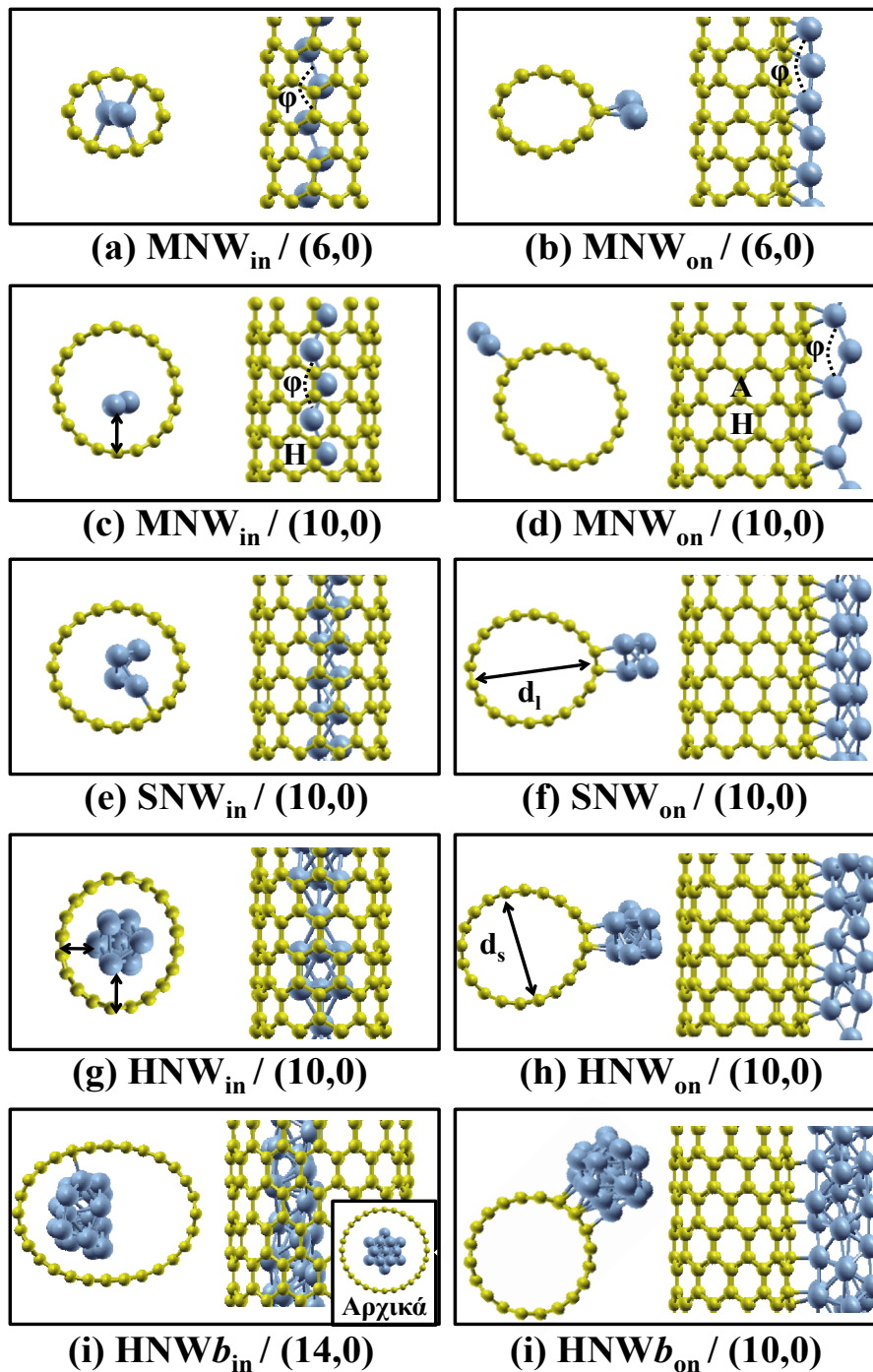
Συστήματα	$E_b(\text{eV})$	$E_b(\text{eV}/\text{άτομο Cu})$	Μήκος δεσμού (Å)		
			$d_{\text{Cu-Cu}}$		$d_{\text{Cu-C}}$
			l_{01}	l_{11}	
Cu_{13}		3.38	2.37	2.49	-
$\text{Cu}_{13\text{on}}/(10,0)$	4.44	0.34	2.74	2.50	2.13
$\text{Cu}_{13\text{in}}/(10,0)$	6.23	0.48	2.41	2.31	2.04
$\text{Cu}_{13\text{in}}/(12,0)$	6.95	0.53	2.42	2.53	2.26
$\text{Cu}_{13\text{in}}/(14,0)$	4.57	0.35	2.43	2.55	2.14

Η μελέτη επεκτάθηκε και στα νανοσύρματα Cu (MNW, SNW, HNW και HNWB) τα οποία εναποτέθηκαν εσωτερικά ή εξωτερικά στους (6,0), (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs. Η σχηματική απεικόνιση αυτών των υβριδικών συστημάτων φαίνεται στην Εικόνα 23. Η παρουσία των Cu-NWs μεταβάλλει το κυλινδρικό σχήμα των SWCNTs σε ελλειψοειδές, το οποίο περιγράφεται με τη χρήση των χαρακτηριστικών δύο αξόνων (d_l – μακρύτερος και d_s κοντύτερος) (Εικόνα 23). Τα μήκη των αξόνων αυτών δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9, ενώ

υπενθυμίζουμε ότι οι διάμετροι των καθαρών (6,0), (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs είναι 4.82Å, 7.84Å, 9.42Å και 10.96Å, αντίστοιχα. Στο MNW_{in}/(6,0) σύστημα (Εικόνα 23a), το MNW εφησυχάζει στο κέντρο του CNT και η απόσταση μεταξύ των ατόμων Cu και των γειτονικών ατόμων C είναι 2.21Å. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια δέσμωσης του MNW στο εσωτερικό του (6,0) είναι αρνητική, το οποίο σημαίνει ότι το παρόν υβριδικό σύστημα δεν μπορεί να αναπτυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην μικρή διάμετρο του (6,0) SWCNT, η οποία δεν επαρκεί ώστε να εισαχθεί το MNW και να δημιουργηθεί ένα σταθερό υβριδικό σύστημα. Αντίθετα, όταν αυτό το NW εναποτίθεται εξωτερικά του (6,0) δημιουργείται ένα σταθερό σύστημα με ενέργεια δέσμωσης ίση με 1.07eV, η οποία είναι μικρή σε σχέση με την αντίστοιχη για το Ti-MNW_{on}/(6,0) σύστημα (5.24eV). Στην περίπτωση του MNW_{on}/(6,0) (Εικόνα 23b), τα άτομα Cu του MNW εφησυχάζουν εναλλάξ σε A και H θέσεις, ενώ η απόσταση μεταξύ των ατόμων Cu και των γειτονικών ατόμων C είναι ίση με 2.13Å.

Το MNW, όταν εναποτίθεται εσωτερικά του (10,0), εφησυχάζει σε απόσταση 3.08Å μακριά από τον νανοσωλήνα (Εικόνα 23c), γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ του Cu-NW και του CNT. Επίσης, το MNW_{in} παρουσιάζει zigzag διαμόρφωση και οι χαρακτηριστικές τιμές της γωνίας ($\varphi=134^\circ$) και της απόστασης μεταξύ των Cu ($d_{Cu-Cu}=2.31\text{\AA}$) είναι σε καλή συμφωνία με την περίπτωση του απομονωμένου MNW ($\varphi=138^\circ$ και $d_{Cu-Cu}=2.45\text{\AA}$). Στην περίπτωση που το MNW εναποτίθεται εξωτερικά του (10,0) (Εικόνα 23d), τα άτομα Cu εφησυχάζουν διαδοχικά είτε πάνω από A θέσεις είτε μακριά από τον CNT. Επίσης, η zigzag διαμόρφωση του MNW περιστρέφεται κάθετα στον άξονα ανάπτυξης του CNT με $\varphi=128^\circ$ και $d_{Cu-Cu}=2.41\text{\AA}$, ενώ η απόσταση μεταξύ των κοντινότερων ατόμων Cu και C (d_{Cu-C}) είναι 2.19Å, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.⁷⁵ Η ασθενής αλληλεπίδραση του MNW με τον (10,0) φαίνεται και από τις ενέργειες δέσμωσης του MNW_{in}/(10,0) και του MNW_{on}/(10,0) συστήματος, οι οποίες ισούνται με 0.73eV και 0.74eV αντίστοιχα, σε αντίθεση με το Ti-MNW που εμφανίζει $E_b=5.52\text{eV}$ και $E_b=4.12\text{eV}$ όταν εναποτίθεται εσωτερικά και εξωτερικά του (10,0).

Στην Εικόνα 23(e-f), παρουσιάζεται η διαμόρφωση του SNW εναποθετημένου εσωτερικά και εξωτερικά του (10,0), αντίστοιχα. Στο SNW_{in}/(10,0) υβριδικό σύστημα, η απόσταση μεταξύ των ατόμων Cu είναι 2.55Å και το μήκος δεσμού d_{Cu-C} είναι 2.29Å, ενώ η δομή του νανოსύρματος παραμορφώνεται ελαφρώς σε σχέση με το απομονωμένο SNW. Αντίθετα, στην περίπτωση του SNW_{on}/(10,0) συστήματος, η δομή του νανοςύρματος είναι γεωμετρικά σταθερή και τα άτομα Cu εφησυχάζει σε A θέσεις με $d_{Cu-C}=2.17\text{\AA}$. Το SNW είναι πιο ισχυρά δεσμευμένο όταν εναποτίθεται εσωτερικά του (10,0) ($E_b=1.91\text{eV}$) σε σχέση με την περίπτωση που εφησυχάζει εξωτερικά του CNT ($E_b=1.37\text{eV}$), σε συμφωνία με τα Ti-NWs στον (10,0).



Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση των (a) $MNW_{in}/(6,0)$, (b) $MNW_{on}/(6,0)$, (c) $MNW_{in}/(10,0)$, (d) $MNW_{on}/(10,0)$, (e) $SNW_{in}/(10,0)$, (f) $SNW_{on}/(10,0)$, (g) $HNW_{in}/(10,0)$, (h) $HNW_{on}/(10,0)$, (i) $HNWb/(14,0)$ και (j) $HNWb/(10,0)$ υβριδικών συστημάτων.

Η αλλαγή του κυλινδρικού σχήματος του (10,0) είναι πιο έντονη όταν το HNW εναποτίθεται εσωτερικά του σωλήνα ($d_i-d_s=1.15\text{\AA}$) (Εικόνα 23g), σε σχέση με την περίπτωση του $HNW_{on}/(10,0)$ συστήματος (Εικόνα 23h) καθώς και με όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Στο $HNW_{in}/(10,0)$ σύστημα, το νανοςύρμα διατηρεί τη δομή του και εφησυχάζει στο κέντρο του CNT με d_{Cu} .

$c=2.63\text{\AA}$. Αντίθετα, η δομή του HNW μεταβάλλεται, όταν εναποτίθεται εξωτερικά του (10,0), προκειμένου να αυξηθεί ο αριθμός των Cu-C δεσμών. Και σε αυτή την περίπτωση, τα άτομα Cu που συνδέονται άμεσα με τον CNT εφησυχάζουν σε Α θέσεις σε απόσταση $d_{\text{Cu-C}}=2.15\text{\AA}$, ενώ η απόσταση ανάμεσα στα άτομα Cu είναι 2.45\AA , σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.^{65,69} Από τις ενέργειες δέσμευσης είναι εμφανές ότι το HNW προτιμά να εφησυχάζει εσωτερικά του (10,0) αντί για την επιφάνειά του, σε συμφωνία με τη περίπτωση του SNW.

Πίνακας 9. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκη δεσμών των Cu-NW/SWCNTs υβριδικών συστημάτων. Οι αποστάσεις d_l και d_s των ελλειψοειδών SWCNTs μπορούν να συγκριθούν με τις ιδανικές τιμές των 4.82\AA , 7.84\AA , 9.42\AA και 10.96\AA που αντιστοιχούν στους (6,0), (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs. Τα μήκη των δεσμών $d_{\text{Cu-C}}$ και $d_{\text{Cu-Cu}}$ αναφέρονται στις αποστάσεις των γειτονικών ατόμων Cu-C και Cu-Cu, αντίστοιχα.

Συστήματα	$E_b(\text{eV})$	$E_b(\text{eV}/\text{άτομο Cu})$	Μήκος δεσμού (\AA)				
			d_l	d_s	$d_{\text{Cu-C}}$	$d_{\text{Cu-Cu}}$	
(6,0)	MNW _{in}	-0.59	-0.30	5.29	4.50	2.21	2.27
	MNW _{on}	1.07	0.54	5.31	4.45	2.13	2.27
(10,0)	MNW _{in}	0.73	0.37	8.02	7.70	3.08	2.31
	MNW _{on}	0.74	0.37	8.26	7.61	2.19	2.37
	SNW _{in}	1.91	0.48	8.11	7.85	2.29	2.55
	SNW _{on}	1.37	0.34	8.43	7.56	2.17	2.51
	HNW _{in}	8.09	0.58	8.45	7.30	2.63	2.47
	HNW _{on}	5.29	0.38	8.21	7.62	2.15	2.45
	HNW _b _{on}	7.53	0.29	8.20	7.63	2.12	2.50
	(12,0)	HNW _b _{in}	14.16	0.54	9.42	9.41	2.42
(14,0)	HNW _b _{in}	10.92	0.42	11.92	9.96	2.10	2.45

Το HNW_b εναποτέθηκε εξωτερικά από τον (10,0) (Εικόνα 23j), αλλά λόγω της μεγάλης διαμέτρου του σε σχέση με το μέγεθος του (10,0) δεν ήταν δυνατόν να εισαχθεί εσωτερικά σε αυτόν τον νανοσωλήνα. Εξαιτίας αυτού χρησιμοποιήθηκαν δύο μεγαλύτερης διαμέτρου CNTs, ο (12,0) και ο (14,0) SWCNT, στους οποίους το HNW_b εναποτέθηκε εσωτερικά. Στο HNW_b_{on}/(10,0) σύστημα, το νανοσύρμα παραμορφώνεται προκειμένου να αυξηθεί ο αριθμός των δεσμών Cu-C, σε συμφωνία με το HNW_{on}/(10,0) σύστημα. Όταν το HNW_b εισέρχεται εσωτερικά του (12,0), εφησυχάζει στο κέντρο του CNT, ενώ ταυτόχρονα ο (12,0) διατηρεί το κυλινδρικό του σχήμα. Επίσης, το HNW_b_{in}/(12,0) παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης (14.16eV), λόγω των αλληλεπιδράσεων των ατόμων Cu με όλα τα άτομα C του νανοσωλήνα, σε συμφωνία με την περίπτωση του Cu_{13in}/(12,0). Τέλος, στην περίπτωση του HNW_b_{in}/(14,0) (Εικόνα 23i), το νανοσύρμα παραμορφώνεται (η αρχική δομή του HNW_b δίνεται στο ένθετο της Εικόνα 23i) και εφησυχάζει σε μία πλευρά του CNT, ενώ παράλληλα η μεταβολή του σχήματος του (14,0) είναι πολύ έντονη ($d_l-d_s=1.96\text{\AA}$).

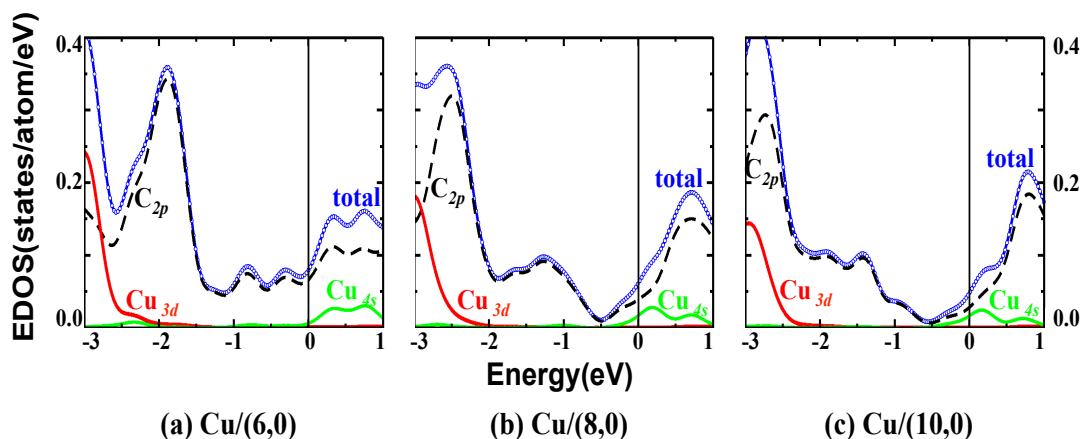
Στον Πίνακα 9 δίνονται συγκεντρωτικά οι ενέργειες δέσμησης καθώς και τα μήκη δεσμών $d_{\text{Cu-C}}$ και $d_{\text{Cu-Cu}}$ για όλα τα υβριδικά Cu-NW/SWCNTs συστήματα. Από τις ενέργειες δέσμησης φαίνεται ότι τα Cu-NWs προτιμούν να εισάγονται στο εσωτερικό των CNTs και όχι να εναποτίθενται στο εξωτερικό μέρος των νανοσωλήνων. Αυτό δεν ισχύει για το MNW στον (10,0) κυρίως λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του CNT και ολόκληρου ή ενός μέρους του νανοςύρματος.

Συνοψίζοντας, οι νανοδομές του Cu εμφανίζουν ασθενέστερη δέσμηση από τα υποστρώματα άνθρακα σε σχέση με τις αντίστοιχες νανοδομές Ti. Επίσης, η ενεργειακά προτιμητέα θέση του προσροφημένου ατόμου Cu είναι η A θέση, σε αντιδιαστολή με το άτομο του Ti το οποίο εφησυχάζει στις TSH και H θέσεις. Η δομή του Cu_{13} και των μεγαλύτερων Cu-NWs παραμορφώνεται όταν εναποτίθενται εξωτερικά των CNTs, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στις αντίστοιχες περιπτώσεις του Ti (Κεφάλαιο 4.1.1.1). Η θέση εφησυχασμού του Cu-NC ή των Cu-NWs, όταν εισάγονται εσωτερικά των CNTs, εξαρτάται τόσο από το μέγεθος του νανοσωλήνα όσο και από αυτό της νανοδομής Cu. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι όταν η διαφορά στις διαμέτρους του CNT και της νανοδομής Cu είναι περίπου 5.00\AA , τότε η νανοδομή Cu εφησυχάζει στο κέντρο του CNT. Αντίθετα, όταν αυτή η διαφορά είναι μεγαλύτερη από 5.40\AA , τότε η νανοδομή εφησυχάζει σε μία πλευρά του CNT, ενώ στην περίπτωση που αυτή η διαφορά είναι μικρότερη από 3.00\AA , τότε οι νανοδομές δεν εμπεριέχονται στον CNT λόγω γεωμετρίας. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι νανοδομές Cu-NWs προτιμούν να εισάγονται στο εσωτερικό των CNTs, σε συμφωνία με τα Ti-NWs.

4.1.2.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Σε αυτή την ενότητα μελετώνται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοδομών Cu σε νανοσωλήνες άνθρακα. Η Εικόνα 24 απεικονίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (EDOS) του προσροφημένου ατόμου Cu στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs. Η μπλε γραμμή αφορά την ολική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (total), ενώ η μαύρη, η κόκκινη και η πράσινη γραμμή αντιστοιχούν στην ηλεκτρονική συνεισφορά των C_{2p} , Cu_{3d} και Cu_{4s} ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Υπενθυμίζουμε σε αυτό το σημείο ότι ο καθαρός (6,0) SWCNT έχει μεταλλική συμπεριφορά, ενώ οι (8,0) και (10,0) SWCNTs είναι ημιαγωγοί. Μετά την προσρόφηση ενός ατόμου Cu, ο μεταλλικός χαρακτήρας του (6,0) διατηρείται, κυρίως λόγω των C_{2p} ηλεκτρονίων. Η συνεισφορά του ατόμου Cu εντοπίζεται κυρίως σε χαμηλές ενέργειες (χαμηλότερες των -2.00eV) λόγω των Cu_{3d} ηλεκτρονίων, ενώ η συνεισφορά των C_{2p} ηλεκτρονίων εκτείνεται σε όλο το φάσμα ενεργειών (Εικόνα 24a). Με την προσρόφηση ενός ατόμου Cu στον (8,0), ο ημιαγωγικός χαρακτήρας του σωλήνα μεταβάλλεται, λόγω της παρουσίας ηλεκτρονικών καταστάσεων στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Πιο αναλυτικά, οι συνεισφορές των C_{2p} και Cu_{4s} ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνες για τον μεταλλικό

χαρακτήρα του υβριδικού συστήματος, ενώ ένα ψευδο-χάσμα εντοπίζεται κοντά στην ενέργεια των -0.50eV (Εικόνα 24b). Και σε αυτή την περίπτωση τα Cu_{3d} ηλεκτρόνια συνεισφέρουν σε ενέργειες χαμηλότερες των -2.00eV . Παρόμοια αποτελέσματα με την περίπτωση του $\text{Cu}/(8,0)$ εμφανίζονται και στο $\text{Cu}/(10,0)$ σύστημα (Εικόνα 24c). Αξίζει να σημειωθεί ότι κανένα από αυτά τα υβριδικά συστήματα δεν παρουσιάζει μαγνητικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 24. Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων του προσροφημένου ατόμου Cu στους: (a) (6,0), (b) (8,0) και (c) (10,0) SWCNTs. Οι διάστικτες μπλε, οι διακεκομμένες μαύρες, οι συνεχής κόκκινες και οι συνεχής πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στην ολική, στην C_{2p} , στην Cu_{3d} και στην Cu_{4s} ηλεκτρονιακή συνεισφορά. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

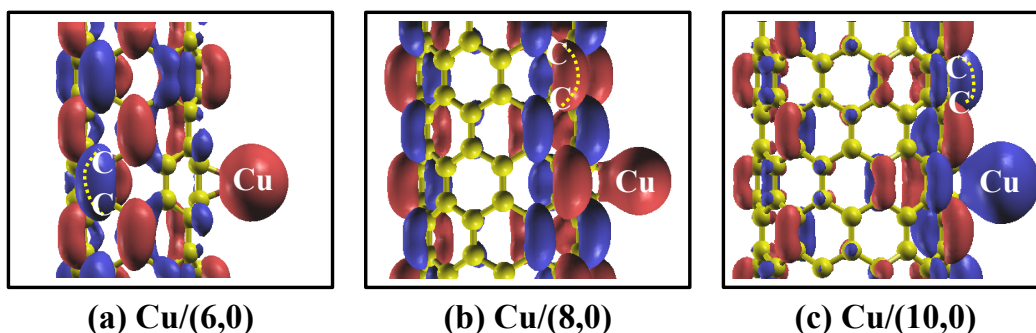
Πίνακας 10. Πληθυσμός Mulliken: α) των ατόμων C που γειτνιάζουν με το προσροφημένο άτομο Cu (C_{Cu}) και β) του ατόμου Cu και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) του προσροφημένου ατόμου Cu στους (6,0), (8,0) και (10,0) SWCNTs.

Συστήματα	Πληθυσμός Mulliken ($e^-/\text{άτομο}$)		M (μ_B)
	C_{Cu}	Cu	
(6,0) Cu	+0.13	-0.43	0.00
(8,0) Cu	+0.13	-0.39	0.00
(10,0) Cu	+0.12	-0.36	0.00

Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken προκύπτει ότι υπάρχει μεταφορά φορτίου από το άτομο του Cu προς τα υποστρώματα άνθρακα, το οποίο είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο φορτίο που παρουσιάζει το προσροφημένο άτομο του Ti (Κεφάλαιο 4.1.1.2). Αυτή η μεταφορά φορτίου συνδέεται άμεσα με τις ενέργειες δέσμωσης των Cu/SWCNTs. Παρατηρείται ότι τόσο η μεταφορά φορτίου όσο και οι τιμές της ενέργειας δέσμωσης του Cu/SWCNTs είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για το Ti/SWCNTs. Η μεταφορά φορτίου από το άτομο του Cu γίνεται κυρίως από τα Cu_{3d} ηλεκτρόνια και λιγότερο από τα Cu_{4s} σε αντιδιαστολή με τις περιπτώσεις του Ti, όπου η μεταφορά φορτίου

γίνεται κυρίως από τα 4s ηλεκτρόνια. Στον Πίνακα 10 δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές του πληθυσμού Mulliken για τα Cu/SWCNTs συστήματα.

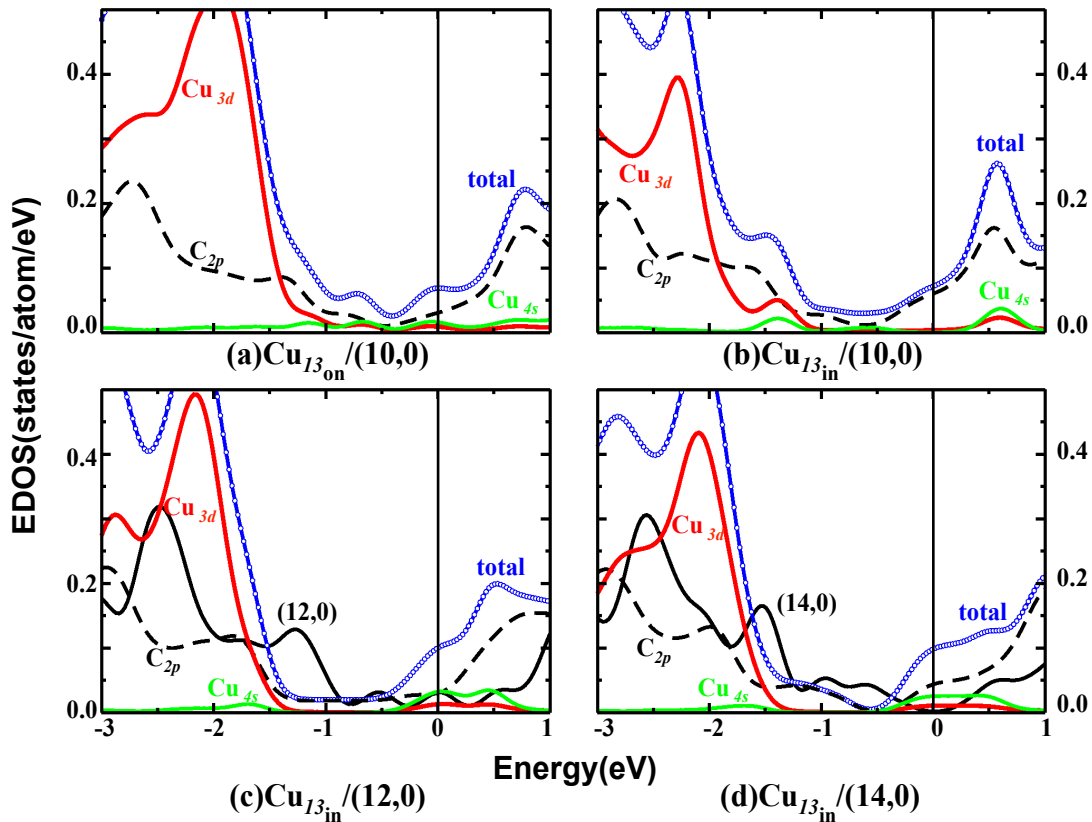
Στη συνέχεια μελετήθηκαν επιλεγμένες κυματοσυναρτήσεις ώστε να αναδειχθούν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των υβριδισμών των Cu/SWCNTs συστημάτων και όπου δύναται να συσχετιστούν με τη μεταφορά φορτίου. Σε όλες τις περιπτώσεις μελετήθηκε η κυματοσυνάρτηση στην υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση (HOS), η οποία υπολογίστηκε στο κέντρο της ζώνης Brillouin για λόγους σύγκρισης. Από την HOS κυματοσυνάρτηση του προσροφημένου ατόμου Cu στον (6,0) SWCNT (Εικόνα 25a) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικοί π-τύπου δεσμοί μεταξύ των ατόμων C, οι οποίοι προσανατολίζονται παράλληλα με τον άξονα ανάπτυξης του σωλήνα, σε συμφωνία με τον καθαρό (6,0). Σε αυτή την ενέργεια διακρίνεται το 4s τροχιακό του ατόμου Cu, ενώ δεν δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ του ατόμου Cu και του υποστρώματος. Στο Cu/(8,0) σύστημα (Εικόνα 25b), οι π-τύπου δεσμοί μεταξύ των ατόμων C βρίσκονται είτε στην πλευρά του σωλήνα που προσροφάται το άτομο του Cu είτε στην αντιδιαμετρική πλευρά του SWCNT με προσανατολισμό παράλληλο στον άξονα του σωλήνα. Το 4s τροχιακό του Cu είναι έντονο σε συμφωνία με την αντίστοιχη EDOS, ενώ δεν παρατηρούνται πάλι Cu-C υβριδισμοί σε αυτή την ενέργεια. Η HOS κυματοσυνάρτηση του Cu/(10,0) (Εικόνα 25c) παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με την αντίστοιχη του Cu/(8,0) συστήματος.



Εικόνα 25. Ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις στην HOS για το προσροφημένο άτομο Cu στους: (a) (6,0), (b) (8,0), και (c) (10,0) SWCNTs.

Στην Εικόνα 26 παρουσιάζονται οι EDOSs του Cu_{13} εναποθετημένου εξωτερικά και εσωτερικά στον (10,0) καθώς και εσωτερικά στον (12,0) και στον (14,0) SWCNT. Το Cu_{13} συνεισφέρει κυρίως σε χαμηλές ενέργειες, δημιουργώντας μία υψηλή και ευρεία κορυφή στα -2.00eV λόγω των Cu_{3d} ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με το Ti_{13} το οποίο εισάγει ενεργειακές καταστάσεις κυρίως στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Επίσης, όλα τα υβριδικά συστήματα παρουσιάζουν μεταλλικό χαρακτήρα, μεταβάλλοντας την ημιαγώγιμη συμπεριφορά των καθαρών (10,0) και (14,0) SWCNTs. Ο μεταλλικός χαρακτήρας του $\text{Cu}_{13\text{on}}/(10,0)$ συστήματος (Εικόνα 26a), δημιουργείται λόγω των C_{2p} ηλεκτρονίων του υποστρώματος και των Cu_{3d} και Cu_{4s} ηλεκτρονίων του Cu-NC. Αντίθετα, τα αγωγιμα χαρακτηριστικά του

$\text{Cu}_{13\text{in}}/(10,0)$ συστήματος, οφείλονται κυρίως στην C_{2p} συνεισφορά (Εικόνα 26b). Σε αυτό το σύστημα, παρατηρείται η δημιουργία μίας νέας κορυφής στα -1.40eV , η οποία χαρακτηρίζεται από C_{2p} - Cu_{3d} - Cu_{4s} υβριδισμούς. Από την EDOS του $\text{Cu}_{13\text{in}}/(12,0)$ συστήματος, είναι εμφανές ότι τα Cu_{4s} ηλεκτρόνια συνεισφέρουν κυρίως στην περιοχή της ενέργειας Fermi, σε αντίθεση με την Cu_{3d} συνεισφορά, η οποία εντοπίζεται κυρίως σε ενέργειες χαμηλότερες από τα -1.50eV (Εικόνα 26c). Η EDOS του $\text{Cu}_{13\text{in}}/(14,0)$ συστήματος (Εικόνα 27d) έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με την αντίστοιχη καμπύλη του $\text{Cu}_{13\text{in}}/(12,0)$, με τη διαφορά ότι εμφανίζεται ένα ψευδο-χάσμα στην ενέργεια των -0.60eV .



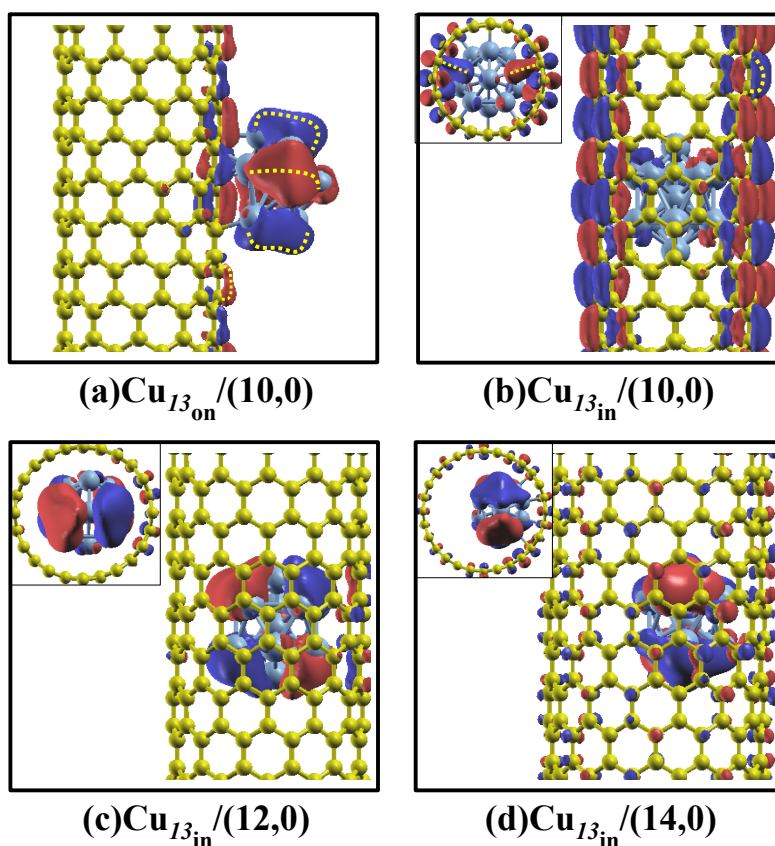
Εικόνα 26. Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων του Cu_{13} εναποθετημένου (a-b) εξωτερικά και εσωτερικά του $(10,0)$, (c) εσωτερικά του $(12,0)$ και (d) εσωτερικά του $(14,0)$ SWCNT. Οι διάστικτες μπλε, οι διακεκομμένες μαύρες, οι συνεχής κόκκινες και οι συνεχής πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στην ολική, C_{2p} , Cu_{3d} και Cu_{4s} ηλεκτρονική συνεισφορά. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται ο πληθυσμός Mulliken και η ηλεκτρονική μαγνητική διπολική ροπή (M) για τα Cu-NC/SWCNTs υβριδικά συστήματα. Όσο τα άτομα Cu απομακρύνονται από το υπόστρωμα τόσο λιγότερο φορτίο χάνουν. Με αυτόν τον τρόπο, στα πιο απομακρυσμένα άτομα Cu παρουσιάζεται σχεδόν μηδενική μεταφορά φορτίου. Αντίθετα τα άτομα Cu που ενώνονται άμεσα με τους νανοσωλήνες δίνουν κατά μέσο όρο από 0.05 έως 0.11 ηλεκτρόνια, ανάλογα με τη θέση εφησυχασμού του Cu_{13} . Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι το φορτίο που χάνουν τα αντίστοιχα άτομα Ti στο $\text{Ti}_{13}/(8,0)$ σύστημα είναι πολύ μεγαλύτερο (0.57

ηλεκτρόνια). Σε όλες τις περιπτώσεις το κεντρικό άτομο Cu κερδίζει ηλεκτρόνια, σε συμφωνία με το Ti_{13} . Τέλος, κανένα από τα Cu-NC/SWCNTs υβριδικά συστήματα δεν παρουσιάζει μαγνητικά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 11. Πληθυσμός Mulliken: α) των ατόμων C που γειτνιάζουν με το προσροφημένο άτομο Cu (C_{Cu}) και β) του ατόμου Cu και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) για τα Cu-NC/SWCNTs υβριδικά συστήματα. Ο αστερίσκος αντιστοιχεί στο κεντρικό άτομο Cu του Cu_{13}

Συστήματα	Mulliken Charge ($e^-/\text{άτομο}$)		M (μ_B)
	C_{Cu}	Cu	
$Cu_{13on}/(10,0)$	+0.09	-0.11, +0.01*	0.00
$Cu_{13in}/(10,0)$	+0.02	-0.08, +0.06*	0.00
$Cu_{13in}/(12,0)$	+0.06	-0.05, +0.05*	0.00
$Cu_{13in}/(14,0)$	+0.05	-0.10, +0.02*	0.00

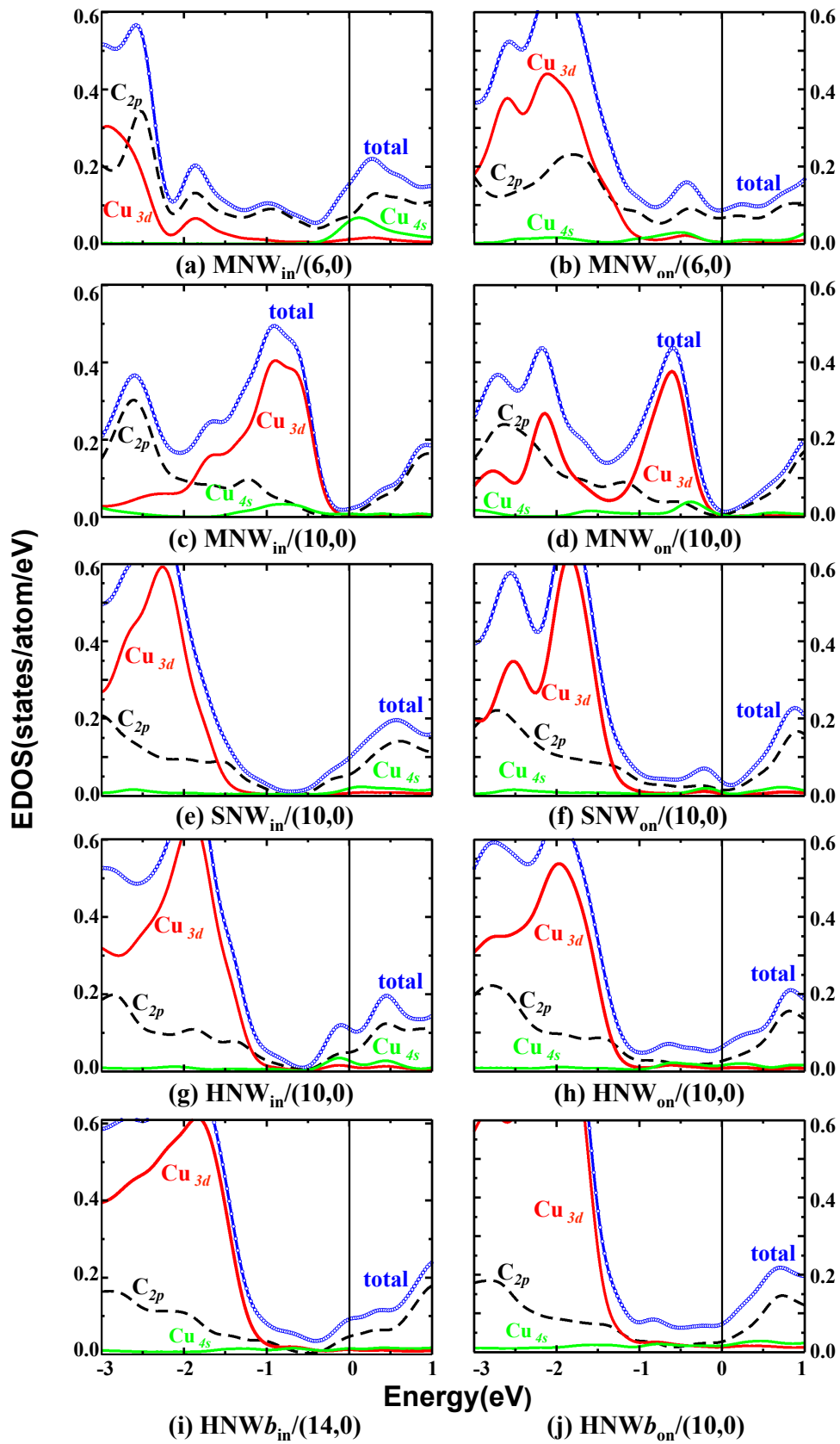


Εικόνα 27. Ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις στην HOS για το εναποθετημένο Cu_{13} (a-b) εξωτερικά και εσωτερικά του (10,0), (c) εσωτερικά του (12,0) και (d) εσωτερικά του (14,0) SWCNT.

Στην Εικόνα 27 απεικονίζεται η HOS κυματοσυνάρτηση για τα Cu-NC/SWCNTs υβριδικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση του

$\text{Cu}_{13\text{on}}/(10,0)$ (Εικόνα 27a), η κατανομή φορτίου εντοπίζεται κυρίως στο Cu-NC. Οι π τύπου δεσμοί του υποστρώματος εμφανίζονται μόνο στην πλευρά που γίνεται η προσρόφηση του Cu_{13} , αφήνοντας τον υπόλοιπο σωλήνα ανενεργό. Επίσης, τα άτομα Cu δημιουργούν δεσμούς μεταξύ τους (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές), ενώ δεν υφίστανται Cu_{3d} - Cu_{4s} - C_{2p} υβριδικά τροχιακά σε αυτή την ενέργεια. Στο $\text{Cu}_{13\text{in}}/(10,0)$ σύστημα (Εικόνα 27b), παρατηρούνται δεσμοί μεταξύ του NC και του σωλήνα (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές στο ένθετο της Εικόνας 27b). Οι π C-C δεσμοί που παρουσιάζονται στη περιοχή του Cu και προσανατολίζονται παράλληλα με τον άξονα ανάπτυξης του CNT, σε αντιδιαστολή με τον καθαρό (10,0). Η ιδιοκατάσταση στο $\text{Cu}_{13\text{in}}/(12,0)$ σύστημα εντοπίζεται κυρίως στο Cu_{13} ενώ π C-C δεσμοί εμφανίζονται μόνο στην περιοχή του σωλήνα που είναι κοντά στο μεταλλικό νανοσυσσωμάτωμα (Εικόνα 27c). Επίσης, στην υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση δεν παρατηρούνται δεσμοί μεταξύ του NC και του SWCNT. Παρόμοια χαρακτηριστικά εκδηλώνονται και στο $\text{Cu}_{13\text{in}}/(14,0)$ σύστημα (Εικόνα 27d), με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζονται αδέσμευτοι οι C_{2p} λοβοί του νανοσωλήνα.

Προκειμένου να μελετηθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των Cu-NWs στους (6,0), (10,0), (12,0) και (14,0) SWCNTs, παραθέτουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων τους (Εικόνα 28). Ο μεταλλικός χαρακτήρας του (6,0) SWCNT ενισχύεται με την εισαγωγή του MNW στο εσωτερικό του CNT, λόγω της συνεισφοράς των Cu_{4s} ηλεκτρονίων στην ενέργεια Fermi (Εικόνα 28a), ενώ τα Cu_{3d} ηλεκτρόνια συνεισφέρουν κυρίως στις -1.80eV και -3.00eV ενέργειες. Στο $\text{MNW}_{\text{on}}/(6,0)$ σύστημα (Εικόνα 28b), παρατηρούνται δύο ενισχυμένες κορυφές στις -2.00eV και -2.60eV ενέργειες, οι οποίες οφείλονται στους C_{2p} - Cu_{3d} υβριδισμούς, ενώ ταυτόχρονα οι κορυφές της EDOS που οφείλονται στον νανοσωλήνα διευρύνονται. Όταν το MNW αλληλεπιδρά με τον ημιαγώγιμο (10,0) η συνεισφορά των Cu_{3d} ηλεκτρονίων μετατοπίζεται σε υψηλότερες ενέργειες σε σχέση με το απομονωμένο νανοςύρμα και συγκεκριμένα παρουσιάζεται μία υψηλή ευρεία κορυφή στα -0.90eV ή στα -0.60eV όταν το νανοςύρμα εναποτίθεται εσωτερικά ή εξωτερικά του (10,0), αντίστοιχα (Εικόνα 28c-d). Επίσης, η συνεισφορά των Cu_{4s} ηλεκτρονίων εντοπίζεται κοντά στην ενέργεια Fermi, σε συμφωνία με τα προηγούμενα συστήματα. Η ηλεκτρονική C_{2p} συνεισφορά εμφανίζει μεταβολές σε σχέση με τον καθαρό (10,0) κυρίως σε ενέργειες χαμηλότερες από τα -0.50eV και ταυτόχρονα οι μη κατειλημμένες καταστάσεις μετατοπίζονται ελαφρώς προς την ενέργεια Fermi. Στην περίπτωση του $\text{MNW}_{\text{on}}/(10,0)$, η μείωση του ύψους της κορυφής στα -1.50eV για την επιμέρους Cu_{3d} EDOS μαζί με την ενίσχυση της Cu_{4s} συνεισφοράς υποδεικνύουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του νανοςύρματος και του σωλήνα.



Εικόνα 28. Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων των: (a) $MNW_{in}/(6,0)$, (b) $MNW_{on}/(6,0)$, (c) $MNW_{in}/(10,0)$, (d) $MNW_{on}/(10,0)$, (e) $SNW_{in}/(10,0)$, (f) $SNW_{on}/(10,0)$, (g) $HNW_{in}/(10,0)$, (h) $HNW_{on}/(10,0)$, (i) $HNWb_{in}/(14,0)$ και (j)

HNWb/(10,0) υβριδικών συστημάτων. Οι διάστικτες μπλε, οι διακεκομμένες μαύρες, οι συνεχείς κόκκινες και οι συνεχείς πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στην ολική, στην C_{2p}, στην Cu_{3d} και στην Cu_{4s} ηλεκτρονιακή συνεισφορά. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Στις Εικόνες 28(e-f) απεικονίζεται η EDOS των SNW_{in}/(10,0) και SNW_{on}/(10,0), αντίστοιχα. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του (10,0) SWCNT αλλάζει λόγω των C_{2p}-Cu_{3d}-Cu_{4s} υβριδισμών. Στην EDOS του SNW_{in}/(10,0) συστήματος εμφανίζεται ένα ψευδο-χάσμα στα -0.60eV, ενώ η ενισχυμένη κορυφή στα -2.25eV οφείλεται σε C_{2p}-Cu_{3d} υβριδισμούς. Όσον αφορά το SNW_{on}/(10,0) σύστημα, η κύρια κορυφή των Cu_{3d} ηλεκτρονίων παραμένει αλλά είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες ενέργειες (στα -1.85eV), καθώς επίσης εμφανίζεται και μία λιγότερο έντονη κορυφή στα -0.21eV. Στα HNW_{in}/(10,0) και HNW_{on}/(10,0) συστήματα (Εικόνα 28(g-h)), ο μεταλλικός χαρακτήρας που εμφανίζει η EDOS οφείλεται κυρίως στα C_{2p} ηλεκτρόνια και στους υβριδισμούς τους με τα Cu_{3d} και Cu_{4s} ηλεκτρόνια. Η υψηλή και ευρεία κορυφή λόγω της Cu_{3d} συνεισφοράς μετατοπίζεται προς τα -2.00eV τόσο για το HNW_{in}/(10,0) (-1.88eV) όσο και για το HNW_{on}/(10,0) (-1.85eV). Αντίθετα, οι καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi (στις ενέργειες -0.08eV και -0.68eV για το HNW_{in}/(10,0) και το HNW_{on}/(10,0) αντίστοιχα) οφείλονται κυρίως στα Cu_{4s} ηλεκτρόνια, σε συμφωνία με το απομονωμένο HNW. Στο HNW_{on}/(10,0) (Εικόνα 28h) παρατηρείται μία ενεργειακή περιοχή από τα -0.50eV έως τα 0.00eV, στην οποία η EDOS δεν μεταβάλλεται.

Ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του καθαρού (14,0) αλλάζει σε μεταλλικός μετά την εναπόθεση του HNWb στο εσωτερικό του σωλήνα και αυτή η μεταβολή οφείλεται κυρίως στα C_{2p} ηλεκτρόνια (Εικόνα 28i). Η Cu_{3d} συνεισφορά εντοπίζεται σε ενέργειες χαμηλότερες από τα -1.00eV και πιο συγκεκριμένα στα -1.74eV, σε συμφωνία με το απομονωμένο HNWb. Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι η EDOS του HNWb/(12,0) συστήματος έχει παρόμοια συμπεριφορά με τη περίπτωση του HNWb/(14,0). Τέλος, στο HNWb/(10,0) (Εικόνα 28j) ο αγώγιμος χαρακτήρας δημιουργείται λόγω των C_{2p}, Cu_{3d} και Cu_{4s} ηλεκτρονίων, ενώ η Cu_{3d} συνεισφορά ενισχύεται για ενέργειες χαμηλότερες του -1.00eV. Σε αυτό το σύστημα η EDOS δεν μεταβάλλεται κοντά στην ενέργεια Fermi, σε συμφωνία με την περίπτωση του HNW_{on}/(10,0).

Από τα αποτελέσματα του πληθυσμού Mulliken είναι εμφανές ότι υπάρχει μικρή μεταφορά φορτίου από τα άτομα Cu των νανοσυρμάτων προς τους νανοσωλήνες, σε συμφωνία με τη περίπτωση του προσροφημένου ατόμου Cu/SWCNTs, των νανοσυσσωματωμάτων Cu-NC/SWCNT. Αυτή η μεταφορά φορτίου προκαλεί αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Cu-NWs και των CNTs²⁰⁰ και εξαρτάται από την απόσταση του νανοςύρματος από τον νανοσωλήνα. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση Cu-C τόσο μικρότερο είναι και το φορτίο που χάνει ο Cu. Βάση αυτού του συσχετισμού, τα άτομα Cu που γειτνιάζουν με το σωλήνα

χάνουν κατά μέσο όρο από 0.03 έως 0.18 ηλεκτρόνια ανάλογα με τη δομή του NW και με τη θέση εφησυχασμού του στον σωλήνα (Πίνακας 12). Αντίθετα, τα άτομα Cu που βρίσκονται μακριά από τον σωλήνα ενδέχεται είτε να χάσουν είτε να κερδίσουν φορτίο (οι σχετικές τιμές επισημαίνονται με δίσωση στον Πίνακα 12). Τέλος, το κεντρικό άτομο Cu των HNW και HNW_b κερδίζει από 0.03 έως 0.07 ηλεκτρόνια, σε συμφωνία με τα Cu-NC/SWCNT συστήματα. Στον Πίνακα 12 παρατίθεται και η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή των CuNWs-SWCNTs συστημάτων, σύμφωνα με την οποία υπάρχει απουσία μαγνητικών χαρακτηριστικών για αυτά τα συστήματα.

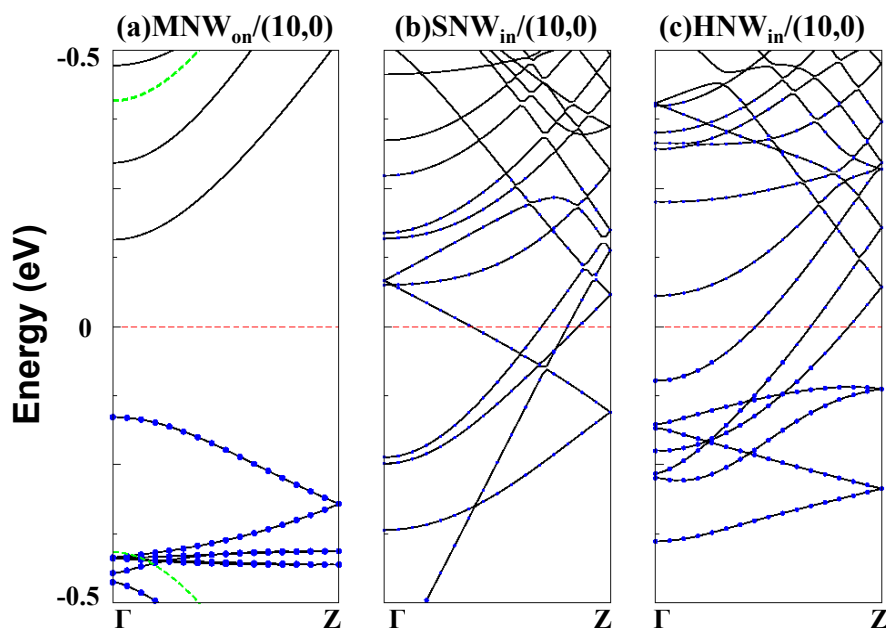
Η ηλεκτρική διπολική ροπή των CuNWs/SWCNTs (Πίνακα 12) είναι μεγαλύτερη όταν τα NWs εναποτίθενται εξωτερικά των SWCNTs σε συμφωνία με τα Ti-NWs/SWCNTs υβριδικά συστήματα. Η μεγαλύτερη τιμή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής παρουσιάζεται στην περίπτωση του HNW_b_{on}/(10,0) ($p=13.06\text{Debye}$), ενώ όταν τα NWs βρίσκονται εσωτερικά των SWCNTs, η ηλεκτρική διπολική ροπή είναι σχεδόν μηδενική. Ωστόσο, στην περίπτωση που το HNW_b_{in} εισάγεται εσωτερικά του (14,0) η διπολική ροπή ισούται με 2.50 Debye εξαιτίας της θέσης που εφησυχάζει του νανοςύρμα (στη μία πλευρά του νανοσωλήνα).

Πίνακας 12. Πληθυσμός Mulliken των ατόμων C που γειτνιάζουν με Cu (C_{Cu}) καθώς και των ίδιων των ατόμων Cu. Η δίσωση αντιστοιχεί στα άτομα Cu που είναι πιο απομακρυσμένα από το νανοσωλήνα, ενώ το αστέρι στο κεντρικό άτομο Cu των HNW και HNW_b. Η ηλεκτρική διπολική ροπή (p), ο αριθμός των καναλιών αγωγιμότητας (G σε μονάδες $G_0=2e^2/h$) και η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) για τα CuNWs-SWCNTs συστήματα παραθέτονται επίσης.

Συστήματα	Πληθυσμός Mulliken ($e^-/\text{άτομο}$)		p (Debye)	G (G_0)	M (μ_B)	
	C_{Cu}	Cu				
(6,0)	MNW _{in}	+0.03	-0.12	0.03	5	0.00
	MNW _{on}	+0.20	-0.15	2.67	4	0.00
(10,0)	MNW _{in}	+0.01	-0.03	0.08	0	0.00
	MNW _{on}	+0.11	-0.14, +0.03 [#]	1.11	0	0.00
	SNW _{in}	+0.06	-0.14, -0.08 [#]	0.13	4	0.00
	SNW _{on}	+0.09	-0.14, -0.01 [#]	3.82	0	0.00
	HNW _{in}	+0.07	-0.13, +0.03 [*]	0.02	3	0.00
	HNW _{on}	+0.09	-0.18, +0.05 [*]	10.79	2	0.00
	HNW _b _{on}	+0.12	-0.14, +0.07 [*]	13.06	0	0.00
(12,0)	HNW _b _{in}	+0.07	-0.10, +0.03 [*]	0.02	5	0.00
(14,0)	HNW _b _{in}	+0.08	-0.11, +0.03 [*]	2.50	5	0.00

Μέσω του αριθμού των ενεργειακών ζωνών που τέμνουν την ενέργεια Fermi λαμβάνουμε τον αριθμό των καναλιών αγωγιμότητας ή αλλιώς την κβαντική αγωγιμότητα (G).¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τον Πίνακα 12, η κβαντική αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη για τα NWs που βρίσκονται εσωτερικά των CNTs σε σχέση με τα αντίστοιχα NWs που εφησυχάζουν στο εξωτερικό μέρος των νανοσωλήνων, σε συμφωνία με τα Ti-NWs. Επιπρόσθετα, η τιμή της G εξαρτάται εκτός από τη θέση εφησυχασμού των NWs και από τη δομή τους καθώς και από τον αγωγίμο ή ημιαγωγίμο χαρακτήρα των CNTs. Πιο αναλυτικά, όταν το MWN αλληλεπιδρά με τον μεταλλικό (6,0) SWCNT τότε η κβαντική αγωγιμότητα του υβριδικού συστήματος είναι $5G_0$ ή $4G_0$, ανάλογα με την θέση εφησυχασμού των NWs. Αντίθετα, όταν το MWN αλληλεπιδρά με τον ημιαγωγίμο (10,0) SWCNT, δεν υπάρχει ενεργειακή ζώνη που να τέμνει την ενέργεια Fermi.

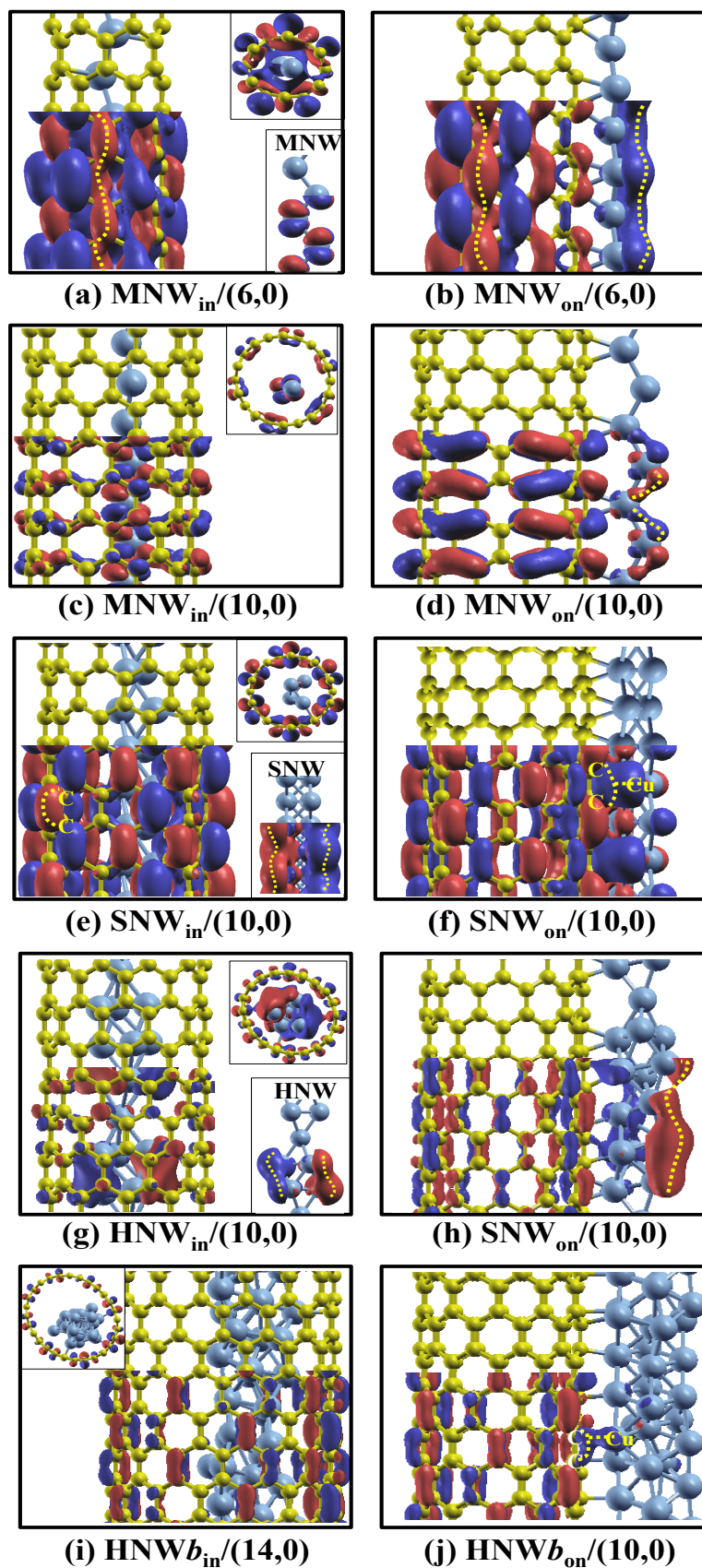
Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες (band structure – BS) των $MNW_{on}/(10,0)$, $SNW_{in}/(10,0)$ και $HNW_{in}/(10,0)$ συστημάτων. Η ολική BS (συνεχής μαύρη γραμμή) υπολογίστηκε από το κέντρο (Γ k-point) προς την άκρη της πρώτης ζώνης Brillouin, σε κατεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα ανάπτυξης του νανοσωλήνα (Z k-point). Τα μπλε σημεία που εμφανίζονται στην BS, αφορούν το ποσοστό κατάληψης της ενεργειακής κατάστασης από το Cu (BS_{Cu}) ως προς τη συνολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων. Συγκεκριμένα το μικρότερο σημείο αντιστοιχεί σε ποσοστό κατάληψης $25\% < BS_{Cu} \leq 50\%$, το μεσαίου μεγέθους σε $50\% < BS_{Cu} \leq 75\%$ και το μεγαλύτερο σημείο σε $75\% < BS_{Cu} \leq 100\%$ ποσοστά. Η απουσία σημείων αντιστοιχεί στο μικρότερο ποσοστό κατάληψης $0\% < BS_{Cu} \leq 25\%$. Στην Εικόνα 29a παρουσιάζεται και η BS του καθαρού (10,0) SWCNT (πράσινες διακεκομμένες γραμμές). Στο $MNW_{on}/(10,0)$ σύστημα (Εικόνα 29a), είναι φανερό ότι το ενεργειακό χάσμα του καθαρού (10,0) μειώνεται. Στις κατειλημμένες καταστάσεις, η συνεισφορά του Cu είναι μεγαλύτερη από 75%, ενώ στις μη κατειλημμένες είναι μικρότερη από 25%, σε συμφωνία με την αντίστοιχη EDOS. Υπενθυμίζεται ότι η BS του αντίστοιχου συστήματος του Ti παρουσιάζει απουσία ενεργειακού χάσματος, ενώ η συνεισφορά του Ti στην περιοχή της ενέργειας Fermi είναι μεγαλύτερη από 75% (Εικόνα 19d). Στα $SNW_{in}/(10,0)$ και $HNW_{in}/(10,0)$ συστήματα (Εικόνα 29b,c) ο ημιαγωγίμος χαρακτήρας του (10,0) SWCNT έχει εξαλειφθεί, σε συμφωνία με τις EDOSs. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συνεισφορά του Cu στην ενέργεια Fermi κυμαίνεται από 25% έως 50%, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό οφείλεται στα άτομα C. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι ο αγωγίμος χαρακτήρας αυτών των συστημάτων δεν οφείλεται μόνο στο Cu-NW αλλά και στο CNT, ιδιαίτερα στα γειτονικά του άτομα άνθρακα του μέταλλο. Τέλος, στην περίπτωση του $HNW_{in}/(10,0)$ (Εικόνα 29c), η σημαντική συνεισφορά του Cu σε ποσοστά από 50% έως 75% εντοπίζεται σε ενέργειες χαμηλότερες από τα -1.00eV.



Εικόνα 29. Ενεργειακές ζώνες (μαύρες γραμμές) των: (a) $\text{MNW}_{\text{on}}/(10,0)$, (b) $\text{SNW}_{\text{in}}/(10,0)$ και (c) $\text{HNW}_{\text{in}}/(10,0)$ υβριδικών συστημάτων. Τα μπλε σημεία αφορούν το ποσοστό συνεισφοράς του Cu, ενώ οι διακεκομμένες πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στον καθαρό $(10,0)$ SWCNT. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Προκειμένου να ερευνηθούν περαιτέρω οι ηλεκτρονικές ιδιότητες μελετήθηκε η HOS κυματοσυνάρτηση στο κέντρο της ζώνης του Brillouin για τα Cu-NWs/SWCNTs συστήματα. Στο $\text{MNW}_{\text{in}}/(6,0)$ σύστημα (Εικόνα 30a) οι δεσμοί Cu-Cu και Cu-C δημιουργούν σε μία συνεχή κατανομή φορτίου εσωτερικά και κατά μήκος του άξονα του SWCNT. Αντίστοιχη κατανομή φορτίου παρατηρείται και στο εξωτερικό μέρος του SWCNT λόγω των δεσμών C-C (κίτρινη διακεκομμένη γραμμή). Σε συμφωνία βρίσκεται και το $\text{MNW}_{\text{on}}/(6,0)$ σύστημα (Εικόνα 30b), με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση δεν υφίσταται δεσμοί Cu-C. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με την τιμή της κβαντικής αγωγιμότητας που δίνεται στον Πίνακα 12.

Από την HOS κυματοσυνάρτηση του $\text{MNW}_{\text{in}}/(10,0)$ συστήματος (Εικόνα 30c) παρατηρείται ότι οι π -τύπου δεσμοί μεταξύ των ατόμων C είναι προσανατολισμένοι κάθετα στον σωλήνα, σε συμφωνία με τον καθαρό $(10,0)$. Οι τέσσερις λοβοί των Cu_{3d} τροχιακών εμφανίζονται αδέσμευτοι, σε συμφωνία με το απομονωμένο MNW (ένθετο στην Εικόνα 30a). Αντίθετα, στην περίπτωση του $\text{MNW}_{\text{on}}/(10,0)$ (Εικόνα 30d) οι δύο από τους λοβούς του Cu_{3d} τροχιακού υβριδίζονται με τα αντίστοιχα τροχιακά των γειτονικών ατόμων Cu (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές), ενώ οι άλλοι δύο λοβοί παραμένουν αδέσμευτοι. Οι χαρακτηριστικοί π δεσμοί του νανοσωλήνα, που δημιουργούνται μεταξύ τριών διαδοχικών ατόμων C, παραμένουν προσανατολισμένοι κάθετα στον SWCNT, επηρεάζοντας την αγωγιμότητα του συστήματος.



Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση και ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις της HOS για τα: (a) $MNW_{in}/(6,0)$, (b) $MNW_{on}/(6,0)$, (c) $MNW_{in}/(10,0)$, (d)

MNW_{on}/(10,0), (e) SNW_{in}/(10,0), (f) SNW_{on}/(10,0), (g) HNW_{in}/(10,0), (h) HNW_{on}/(10,0), (i) HNW_{b_{in}}/(14,0) και (j) HNW_{b_{on}}/(10,0) υβριδικά συστήματα.

Στην HOS κυματοσυνάρτηση του απομονωμένου SNW (ένθετο στην Εικόνα 30ε) δημιουργούνται δύο περιοχές με συνεχή ροή φορτίου οι οποίες προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα ανάπτυξης του νανοςύρματος. Αυτές οι περιοχές μεταβάλλονται με την αλληλεπίδραση του νανοςύρματος στον σωλήνα και πιο συγκεκριμένα παρατηρείται απουσία φορτίου πάνω στο SNW όταν αυτό εισάγεται εσωτερικά του (10,0) (Εικόνα 30ε). Στην περίπτωση που το SNW εναποτίθεται στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα (Εικόνα 30f), δημιουργούνται Cu_{4s}-C_{2p} υβριδικά τροχιακά, τα οποία προσανατολίζονται κάθετα στον άξονα του νανοςωλήνα, επηρεάζοντας την αγωγιμότητα του συστήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο SNW_{in}/(10,0) καθώς και στο SNW_{on}/(10,0), οι π δεσμοί μεταξύ των ατόμων C προσανατολίζονται πλέον παράλληλα στον σωλήνα.

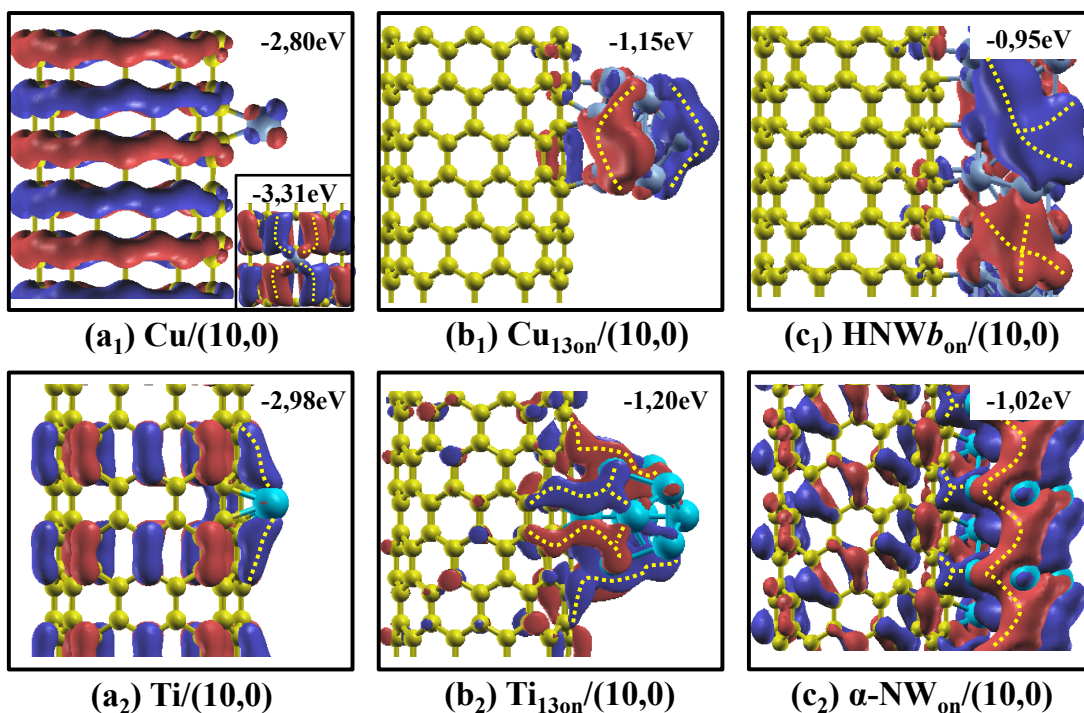
Η κατανομή φορτίου στο HNW_{in}/(10,0) σύστημα (Εικόνα 30g) εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή του νανοςύρματος, ενώ οι λοβοί των C_{2p} τροχιακών εμφανίζονται αδέσμευτοι. Αντίθετα, στην περίπτωση που το HNW εφηνσυχάζει εξωτερικά του (10,0) δημιουργούνται π δεσμοί μεταξύ των ατόμων C, οι οποίοι είναι παράλληλοι στον σωλήνα (Εικόνα 30h). Επίσης, σε αυτό το σύστημα τα εξώτατα άτομα Cu δημιουργούν μία περιοχή στην οποία τα ηλεκτρόνια θα μπορούν να κινηθούν ελεύθερα (κόκκινη περιοχή). Αντίστοιχη συμπεριφορά εκδηλώνουν και τα άτομα Cu που ενώνονται άμεσα με τον σωλήνα (μπλε περιοχή). Περνώντας στα HNW_{b_{in}}/(14,0) και HNW_{b_{on}}/(10,0) συστήματα (Εικόνα 30i-j), παρατηρείται ότι το φορτίο κατανέμεται σχεδόν αποκλειστικά στον νανοςωλήνα. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις οι π δεσμοί C-C αλλάζουν προσανατολισμό σε σχέση με τους καθαρούς SWCNTs και πλέον είναι παράλληλοι στον άξονα ανάπτυξης των σωλήνων. Στο HNW_{b_{in}}/(14,0) δεν εμφανίζονται υβριδικά τροχιακά μεταξύ των ατόμων Cu και C, σε αντίθεση με το HNW_{b_{on}}/(10,0) σύστημα (κίτρινη διακεκομμένη γραμμή). Τέλος, αναφέρουμε ότι η HOS κυματοσυνάρτηση του HNW_{b_{in}}/(12,0) συστήματος παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά του HNW_{b_{in}}/(14,0).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της HOS κυματοσυνάρτησης για τα Cu-NWs/SWCNTs συστήματα συσχετίζονται άμεσα με την κβαντική αγωγιμότητα (G). Πιο συγκεκριμένα, τα υβριδικά συστήματα που εμφανίζουν κάθετους δεσμούς (C-C ή Cu-C) ως προς τον άξονα ανάπτυξης των σωλήνων εκδηλώνουν μηδενική κβαντική αγωγιμότητα.

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή της παρούσας διατριβής, ο Cu έχει συμπληρωμένο αριθμό των d ηλεκτρονίων σθένους ενώ το Ti έχει μόλις 2 d ηλεκτρόνια, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα τους να σχηματίσουν καρβίδια και με την μορφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων. Συγκεκριμένα, οι ενεργειακές καταστάσεις των Cu_{3d} βρίσκονται κυρίως σε ενέργειες χαμηλότερες από -1.00eV ενώ οι τιμές των Ti_{3d} εκτείνονται και

μεγιστοποιούνται κοντά στην ενέργεια Fermi. Για το λόγο αυτό κρίθηκε ενδιαφέρουσα η διερεύνηση των ενεργειακών καταστάσεων στις περιοχές υψηλής κατάλληψης από τα d ηλεκτρόνια εκάστοτε μετάλλου.

Στην Εικόνα 31_{a1} παρουσιάζεται η κυματοσυνάρτηση του προσροφημένου ατόμου Cu στον (10,0) SWCNT στα -2.80eV . Η ενέργεια αυτή εντοπίζεται στην περιοχή ενεργειών όπου η συνεισφορά το ατόμου Cu και κυρίως των Cu_{3d} ηλεκτρονίων είναι έντονη (Εικόνα 24c). Όπως φαίνεται από την κυματοσυνάρτηση του Cu/(10,0) συστήματος στα -2.80eV , το άτομο του Cu εμφανίζει ένα 3d τροχιακό, το οποίο δημιουργεί αντιδεσμικά τροχιακά με το υπόστρωμα άνθρακα (ο κόκκινος λοβός του Cu_{3d} τροχιακού γειτνιάζει με το μπλε υβριδικό τροχιακό του (10,0)). Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοια αντιδεσμική συμπεριφορά παρατηρείται και στις γειτονικές ενεργειακές καταστάσεις, ενώ σε χαμηλότερες ενέργειες (π.χ. στα -3.31eV) παρατηρούνται $\text{Cu}_{3d}-\text{C}_{2p}$ δεσμικού τύπου τροχιακά (ο δεσμός υποδεικνύεται από κίτρινες διακεκομμένες γραμμές στο ένθετο της Εικόνας 31_{a1}). Αντίθετα, το προσροφημένο άτομο Ti στον (10,0) δημιουργεί ισχυρούς $\text{Cu}_{3d}-\text{C}_{2p}$ υβριδισμούς στα -2.98eV (Εικόνα 31_{a2}). Αντίστοιχοι δεσμικοί υβριδισμοί χαρακτηρίζουν τις ενεργειακές καταστάσεις έως την ενέργεια Fermi, όπου η συνεισφορά του ατόμου του Ti είναι έντονη.



Εικόνα 31. Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις (a₁₋₂) του προσροφημένου ατόμου Cu ή Ti στον (10,0), (b₁₋₂) του Cu₁₃ ή Ti₁₃ ενεποθετημένου εξωτερικά στον (10,0) και (c₁₋₂) ενός Cu-NW (HNWb) ή ενός Ti-NW (α-NW) ενεποθετημένου εξωτερικά στον (10,0).

Η κυματοσυνάρτηση του Cu_{13} εναποθετημένου εξωτερικά στον (10,0) στα -1.15eV παρουσιάζει αντιδεσμικά τροχιακά με το υπόστρωμα άνθρακα και δεσμικά υβριδικά τροχιακά ανάμεσα στα άτομα Cu (Εικόνα 31b₁). Παραπλήσια συμπεριφορά εντοπίζεται και στο $\text{HNW}_{\text{on}}/(10,0)$ σύστημα στα -0.95eV (Εικόνα 31c₁). Από αυτές τις κυματοσυναρτήσεις είναι εμφανές ότι τα άτομα Cu προτιμούν να δημιουργούν υβριδικά τροχιακά μεταξύ τους παρά με τον (10,0) SWCNT, υποδεικνύοντας τη προτίμηση δημιουργίας νανοσυσσωματωμάτων Cu σε σχέση με μια συνεχή επίστρωση στο νανοσωλήνα. Σε χαμηλότερες ενέργειες δεσμικά Cu-C τροχιακά παρατηρούνται εξηγώντας την ύπαρξη και όχι αποκόλληση του Cu_{13} HNW_{on} από το νανοσωλήνα σε συμφωνία με το προσροφημένο άτομο Cu. Αντίθετα, η κυματοσυνάρτηση του $\text{Ti}_{13}/(10,0)$ συστήματος στα -1.20eV παρουσιάζει υβριδισμούς τόσο μεταξύ των ατόμων Ti όσο και μεταξύ της νανοδομής Ti και του υποστρώματος άνθρακα (Εικόνα 31b₂). Αντίστοιχα, η κυματοσυνάρτηση του $\alpha\text{-NW}_{\text{on}}/(10,0)$ συστήματος στα -1.02eV χαρακτηρίζεται από $\text{Ti}_{3d}\text{-Ti}_{3d}$ και $\text{Ti}_{3d}\text{-C}_{2p}$ υβριδισμούς. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι το Ti αλληλεπιδρά ισχυρά με το υπόστρωμα άνθρακα, υποδηλώνοντας τη δημιουργία συνεχούς επίστρωσης Ti στους νανοσωλήνες άνθρακα σε συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις.

4.1.2.3 Συμπεράσματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάστηκαν οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοδομών Cu σε zigzag SWCNTs. Βρέθηκε ότι η ενεργειακά προτιμητέα θέση προσρόφησης του ατόμου Cu είναι πάνω από δεσμό C-C (A θέση), σε αντίθεση με τις προτιμητέες θέσεις προσρόφησης του ατόμου του Ti, οι οποίες εντοπίζονται μέσα στο εξάγωνο (TSH και H θέσεις). Επίσης, η ενέργεια δέσμευσης του προσροφημένου ατόμου Cu μειώνεται καθώς αυξάνεται η διάμετρος του SWCNT, το οποίο οφείλεται στην καμπυλότητα του SWCNT, σε συμφωνία με το προσροφημένο άτομο Ti. Η ενεργειακά προτιμητέα θέση προσρόφησης του Cu διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση μεγαλύτερων νανοδομών Cu. Οι δομές του Cu_{13} και των μεγαλύτερων Cu-NWs μεταβάλλονται όταν εναποτίθενται εξωτερικά των CNTs, σε αντιδιαστολή με τις αντίστοιχες νανοδομές Ti, στις οποίες παρατηρείται διατήρηση των δομικών χαρακτηριστικών. Όταν αυτές οι νανοδομές Cu εισάγονται στο εσωτερικό των SWCNTs τότε τα δομικά χαρακτηριστικά τους διατηρούνται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων με όλα τα περιφερειακά άτομα C του σωλήνα, με εξαίρεση την περίπτωση του $\text{SNW}_{\text{in}}/(10,0)$ και του $\text{HNW}_{\text{in}}/(14,0)$ συστήματος. Η θέση εφησυχασμού του Cu-NC και των Cu-NWs στο εσωτερικό των SWCNTs εξαρτάται από τη διαφορά των διαμέτρων ($\Delta\Delta$) του σωλήνα με τη νανοδομή Cu και συνοψίζεται στις τρεις περιπτώσεις: α) για $\Delta\Delta \approx 5.00\text{\AA}$ η νανοδομή Cu εφησυχάζει στο κέντρο του CNT β) όταν $\Delta\Delta > 5.40\text{\AA}$ η νανοδομή εφησυχάζει σε μία πλευρά του CNT και γ) όταν $\Delta\Delta < 3.00\text{\AA}$ οι Cu-νανοδομές δεν δύναται να εισαχθούν στον SWCNT διατηρώντας τη γεωμετρία τους. Η

αλληλεπίδραση των Cu-NWs με τους SWCNTs μετασχηματίζει το κυλινδρικό σχήμα των σωλήνων σε ελλειψοειδές, σε αντιστοιχία με τα Ti-NWs. Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις οι νανοδομές Cu προτιμούν να εισάγονται στο εσωτερικό των CNTs, ενώ εμφανίζουν μικρότερες ενέργειες δέσμευσης στους SWCNTs σε σχέση με τις αντίστοιχες νανοδομές Ti. Οι διαφορές στις ενέργειες δέσμευσης των νανοδομών Ti και Cu έγκεινται στις διαφορετικές προτιμητέες θέσεις προσρόφησης των νανοδομών αυτών στους SWCNTs καθώς και στο διαφορετικό πλήθος των εξωτερικών ηλεκτρονίων του κάθε στοιχείου.

Όσον αφορά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες, οι νανοδομές Cu συνεισφέρουν κυρίως σε χαμηλές ενέργειες κυρίως λόγω των Cu_{3d} ηλεκτρονίων (χαμηλότερες από τα $-2.00eV$ για το προσροφημένο άτομο Cu ή από το $-1.00eV$ για το Cu_{13} και τα Cu-NWs), σε αντιδιαστολή με τα άτομα Ti που εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις κυρίως στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά των Cu_{4s} ηλεκτρονίων εντοπίζεται στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Η αλληλεπίδραση των νανοδομών Cu με τους SWCNTs έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του ημιαγωγικού χαρακτήρα των (8,0), (10,0) και (14,0) SWCNTs σε αγωγίμο, με εξαίρεση την περίπτωση του MNW στον (10,0), όπου το ενεργειακό χάσμα του καθαρού (10,0) μειώνεται αλλά δεν εξαλείφεται. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει ασθενής μεταφορά φορτίου από τα άτομα Cu προς τα υποστρώματα, σε αντίθεση με τις νανοδομές Ti. Επίσης, σε κανένα από τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν σε αυτή την ενότητα δεν εμφανίζονται μαγνητικά χαρακτηριστικά. Η ηλεκτρική διπολική ροπή που αναπτύσσεται στα Cu-NWs/SWCNTs συστήματα είναι πιο έντονη στις περιπτώσεις που τα νανοςύρματα είναι εναποθετημένα εξωτερικά των SWCNTs. Επίσης, τα Cu-NWs/SWCNTs παρουσιάζουν ασθενέστερη διπολική ροπή σε σχέση με τα αντίστοιχα Ti-NWs/SWCNTs συστήματα, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μεταφοράς φορτίου. Η κβαντική αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη όταν τα Cu-NWs βρίσκονται στο εσωτερικό των CNTs, ενώ η τιμή της εξαρτάται εκτός από τη δομή και τη θέση εφησυχασμού των NWs και από τον αγωγίμο ή ημιαγωγίμο χαρακτήρα των CNTs. Επίσης, παρατηρείται ότι τα νανοςύρματα Cu παρουσιάζουν μικρότερη κβαντική αγωγιμότητα σε σχέση με τα νανοςύρματα Ti, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων. Η αλληλεπίδραση του προσροφημένου ατόμου Cu με τους SWCNTs έχει ως αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των π δεσμών των σωλήνων παράλληλα στον άξονα ανάπτυξής τους, ενώ ταυτόχρονα το άτομο Cu εμφανίζει συσσώρευση φορτίου. Στα Cu-NC/SWCNTs συστήματα, η κατανομή φορτίου εντοπίζεται κυρίως στο Cu_{13} , ενώ τα μοναδικά συστήματα που χαρακτηρίζονται από συνεχή ροή φορτίου είναι τα $MNW_{in}/(6,0)$ και $MNW_{on}/(6,0)$. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις οι νανοδομές Cu δεν δημιουργούν υβριδικά τροχιακά με τους SWCNTs στην υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση, υποδεικνύοντας ασθενέστερη δέσμευση των νανοδομών αυτών από τα υποστρώματα άνθρακα, σε σχέση με τις αντίστοιχες νανοδομές Ti. Σημειώνεται ότι τα Cu-NWs/SWCNTs που εμφανίζουν κάθετους δεσμούς ως προς τον άξονα των σωλήνων εκδηλώνουν ταυτόχρονα και

μηδενική κβαντική αγωγιμότητα. Στις χαμηλότερες κατειλημένες ενεργειακές καταστάσεις παρατηρείται ότι οι νανοδομές Cu δημιουργούν αντιδεσμικά τροχιακά με το υπόστρωμα άνθρακα, ενώ εμφανίζονται υβριδικά τροχιακά μεταξύ των ατόμων Cu, υποδεικνύοντας την ανάπτυξη νανοσυσσωμαμάτων Cu στους νανοσωλήνες άνθρακα. Αντίθετα, οι νανοδομές Ti δημιουργούν ισχυρούς Ti-Ti και Ti-C δεσμούς, υποδηλώνοντας τη δημιουργία συνεχούς επίστρωσης Ti στους νανοσωλήνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοδομών Cu και των SWCNTs, καθώς και στην αντίληψη του λόγου για τον οποίο ο Cu προτιμά να δημιουργεί νανοσυσσωματώματα, ενώ το Ti προτιμά να δημιουργεί συνεχής επιστρώσεις στους νανοσωλήνες άνθρακα. Επίσης, τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό νανοσυνθέτων υλικών Cu-C για εφαρμογές στην νανοηλεκτρονική.

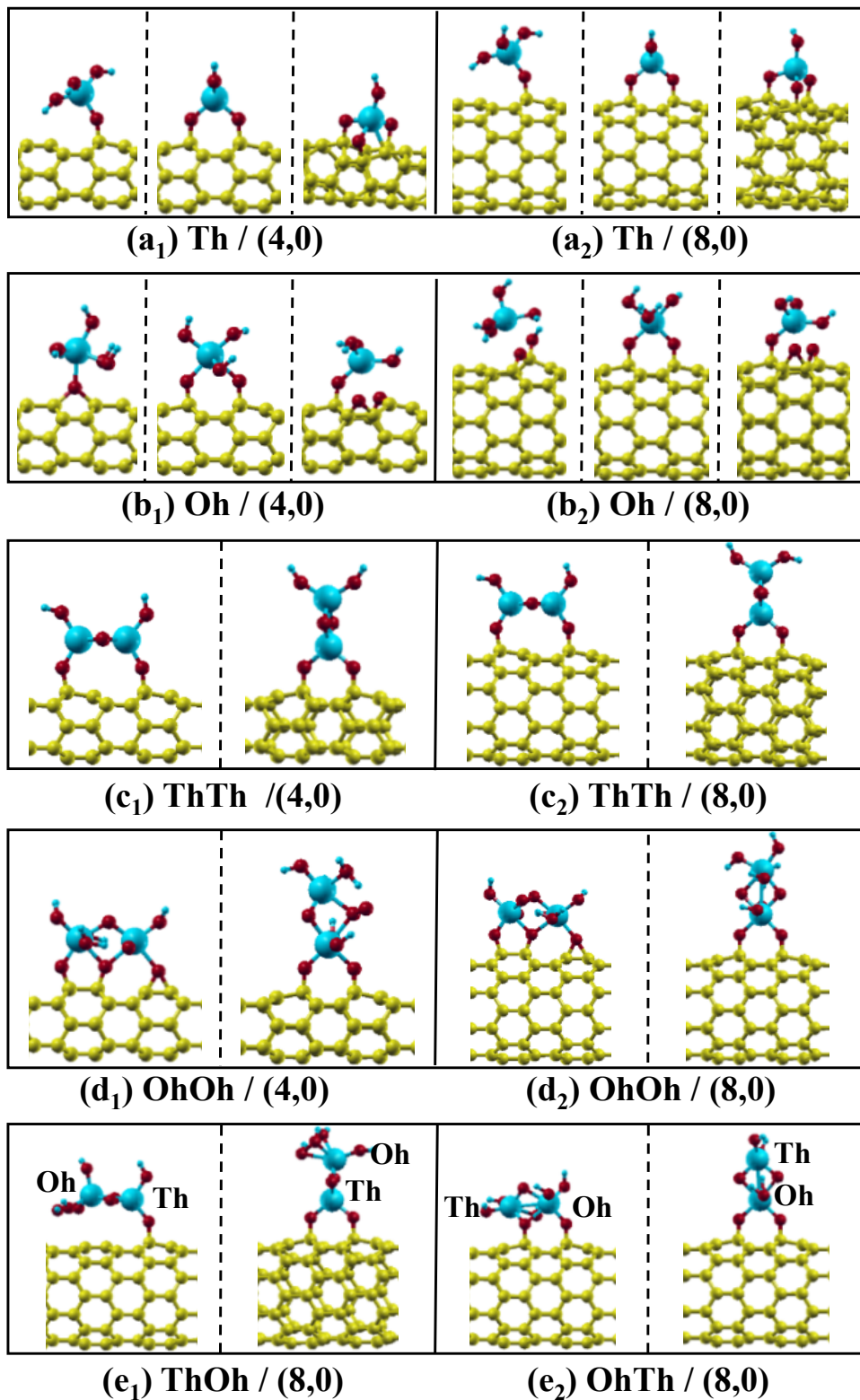
4.2 Υβριδικά συστήματα Οξειδίων σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

4.2.1 Νανοσυσσωματώματα Ti-O

4.2.1.1 Δομικές ιδιότητες

Αρχικά, εναποτέθηκε ένα τετραεδρικό (Th) ή ένα οκταεδρικό (Oh) νανοσυσσωμάτωμα οξειδίου του τιτανίου (Ti-O) στους (4,0) και (8,0) SWCNTs, σε τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις με αυξανόμενο αριθμό των δεσμών O-C, Εικόνα 32(a₁-b₂). Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ενέργειες δέσμησης (E_b) για διαφορετικές προσεγγίσεις (LDA, PBE, PBE_D2 και διορθωμένη BSSE-PBE_D2). Βρήκαμε ότι οι E_b για την LDA προσέγγιση είναι πάντα χαμηλότερες από τις αντίστοιχες για την PBE_D2, ενώ τα αποτελέσματα της BSSE-PBE_D2 είναι ενδιάμεσα των άλλων δύο προσεγγίσεων. Επίσης, οι E_b των PBE υπολογισμών είναι ελαφρώς υψηλότερες από τις αντίστοιχες των LDA. Μετά την γεωμετρική βελτιστοποίηση, το Th διατηρεί σε γενικές γραμμές τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του (μήκη δεσμών και διεδρες γωνίες), ενώ η διαμόρφωση με τρεις δεσμούς C-O είναι η πιο σταθερή (Εικόνα 32a₁₋₂). Σε όλες τις περιπτώσεις, οι ενέργειες δέσμησης του Th στον (4,0) είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στον (8,0), υποδεικνύοντας ισχυρότερη δέσμηση C-O στον λεπτότερο SWCNT, Πίνακας 13. Αντίθετα, το Oh βρέθηκε να είναι δομικά ασταθές, ανεξαρτήτως της προσέγγισης που χρησιμοποιείται. Πιο συγκεκριμένα, σε ορισμένες περιπτώσεις το Oh μετασχηματίζεται σε τετραεδρική δομή, ενώ ο SWCNT οξειδώνεται με άτομα O που εφησυχάζουν στις A και Z χαρακτηριστικές θέσεις, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες²⁰¹⁻²⁰² (Εικόνα 32b₁₋₂). Η μόνη περίπτωση που το Oh NC είναι δομικά σταθερό πάνω στους SWCNTs είναι όταν δύο άτομα O συνδέονται στις S θέσεις των νανοσωλήνων, ενώ το άτομο Ti εφησυχάζει πάνω από H θέση, παρόμοια με τις περιπτώσεις του προσροφημένου ατόμου Ti και του Ti₁₃ στον (8,0). Πρέπει να σημειωθεί ότι αν και οι διαφορετικές προσεγγίσεις συμφωνούν στην ενεργειακά προτιμητέα θέση των Ti-O NCs, εντούτοις παρατηρήθηκε μία διαφοροποίηση στις E_b μεταξύ του Oh₂ και του παραμορφωμένου Oh₃ στον (8,0), η οποία αποδίδεται στην αστάθεια του Oh₃ συσσωματώματος. Οι δείκτες 1, 2 και 3 στα Th και Oh NCs αντιστοιχούν στον αριθμό των δεσμών C-O στην αρχική τους διαμόρφωση.

Για τα ενεργειακά προτιμητέα Th και Oh TiO-NCs στον (8,0) (Th₃ και Oh₂) υπολογίστηκε επίσης η ενέργεια αποπρωτονίωσης (deprotonation energy- DPE), ως η διαφορά των ενεργειών του ουδέτερου και του αρνητικά φορτισμένου TiO-NC/(8,0) συστήματος.²⁰³ Βρέθηκε ότι η DPE είναι χαμηλότερη στο Th₃/(8,0) σύστημα (7.22eV) σε σχέση με το Oh₂/(8,0) (10.00eV), το οποίο σημαίνει ότι το H⁺ απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια για να απομακρυνθεί από τη δομή του Oh. Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με προηγούμενη μελέτη που έχει γίνει για τετραεδρική και οκταεδρική δομή του οξειδίου του αλουμινίου.²⁰⁴

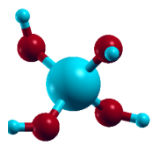
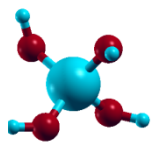
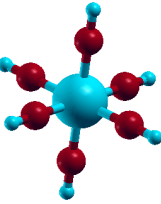
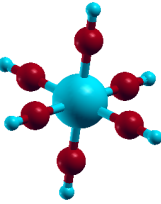


Εικόνα 32. Σχηματική αναπαράσταση των εφησυχασμένων Ti-O NCs στους (4,0) και (8,0) SWCNTs: (a₁₋₂) μονομερές τετραεδρικής δομής (Th) και (b₁₋₂) μονομερές οκταεδρικής δομής (Oh), (c₁₋₂) διμερές ThTh_p και ThTh_v, (d₁₋₂) γραμμικό διμερές OhOh_p και OhOh_v και (e₁₋₂) διμερή ThOh και OhTh στον (8,0) SWCNT. Οι κίτρινες, οι μεγάλες μπλε, οι κόκκινες και οι μικρές μπλε σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα C, Ti, O και H, αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 32c₍₁₋₂₎ παρουσιάζεται το διμερές ThTh NC, το οποίο αποτελείται από δύο μονομερή Th NCs ενωμένα μέσω μίας ακμής. Αυτή η διαμόρφωση έχει βρεθεί και σε προηγούμενες μελέτες που αφορούν λεπτά νανοσύρματα TiO₂.²⁰⁵ Το ThTh NC εναποτέθηκε παράλληλα (ThTh_p) και κάθετα (ThTh_v) ως προς τον άξονα ανάπτυξης του νανοσωλήνα και βρέθηκε ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο προσανατολισμών είναι πολύ μικρή, ιδιαίτερα στον (8,0) SWCNT, Πίνακας 13. Σε όλες τις περιπτώσεις τα ThTh NCs συνδέονται με τον σωλήνα μέσω ατόμων O που βρίσκονται σε S θέσεις των SWCNTs. Τέλος, το ThTh_v NC εφησυχάζει πάνω από H θέση του σωλήνα, σε συμφωνία με τα Th, Oh και Ti₁₃ NCs στους SWCNTs.

Το επόμενο βήμα της έρευνας ήταν η προσρόφηση δύο μονομερών Oh NCs, τα οποία ενώνονται μέσω μίας κοινής ακμής (OhOh), στους zigzag SWCNTs. Υιοθετήθηκαν οι γεωμετρίες που εμφανίζουν οι δύο φάσεις του TiO₂ (ρουτίλιο και ανατάση), δηλαδή η γραμμική και η αρθρωτή αλληλουχία Oh NCs. Βρέθηκε ότι το γραμμικό OhOh NC διατηρεί τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του (μήκη δεσμών και διεδρες γωνίες) μετά τον εφησυχασμό του πάνω στους (4,0) και (8,0) SWCNTs, Πίνακας 13. Στην Εικόνα 32d₍₁₋₂₎ απεικονίζονται οι δύο διαφορετικοί προσανατολισμοί του OhOh NC πάνω στους σωλήνες. Όταν το γραμμικό OhOh NC προσανατολίζεται κάθετα (OhOh_v) στον άξονα ανάπτυξης του σωλήνα, τότε δύο άτομα O συνδέονται άμεσα με δύο C, σε συμφωνία με την περίπτωση του Oh NC (Εικόνα 32b₁₋₂). Όσον αφορά το γραμμικό OhOh NC προσανατολισμένο παράλληλα (OhOh_p) στον άξονα ανάπτυξης του σωλήνα, παρατηρείται ότι εκτός από τους δύο άμεσους C-O δεσμούς υπάρχουν δύο ακόμα δεσμοί, οι οποίοι δημιουργούνται όταν ένα O συνδέεται με δύο C (Εικόνα 32d₍₁₋₂₎). Όλες οι προσεγγίσεις που αφορούν τα γραμμικά OhOh στους (4,0) και (8,0) SWCNTs δείχνουν ότι ο παράλληλος προσανατολισμός είναι ενεργειακά προτιμητέος έναντι του κάθετου, Πίνακας 13. Ωστόσο, όταν το γραμμικό OhOh_p NC περιστραφεί κατά 45° σε σχέση με τον άξονα ανάπτυξής του, έτσι ώστε να μην υπάρχει ο μεσαίος δεσμός C-O, είναι ασταθές. Η αρθρωτή OhOh διαμόρφωση εξετάστηκε μόνο στον κάθετο προσανατολισμό, δεδομένου ότι το γραμμικό και το αρθρωτό OhOh NC είναι ταυτόσημα στον παράλληλο προσανατολισμό. Στην περίπτωση του (4,0), το αρθρωτό OhOh NC είναι ενεργειακά προτιμητέο (7.60eV – LDA) σε σύγκριση με το γραμμικό (6.93eV – Πίνακας 13), λόγω της μεγάλης καμπυλότητας του σωλήνα. Αντίθετα, στην περίπτωση του (8,0) η ενεργειακή διαφορά αυτών των δύο διαμορφώσεων είναι μικρότερη από 0.05eV, το οποίο υποδηλώνει ότι στον (8,0) θα μπορούσαν να συνυπάρξουν αυτές οι δύο δομές. Τέλος, OhOh NCs, τα οποία αποτελούνται από δύο ενωμένα Oh μονομερή μέσω μίας κοινής πλευράς, εναποτέθηκαν στους zigzag SWCNTs. Αυτά τα τελευταία OhOh NCs βρέθηκαν ασταθή, με αποτέλεσμα την παραμόρφωση και τον μετασχηματισμό τους σε μονομερή οκταεδρικής και τετραεδρικής δομής, ενώ με αυτό τον τρόπο επηρεάστηκε και το υπόστρωμα, το οποίο οξειδώθηκε.

Πίνακας 13. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) των TiO-NCs/SWCNTs υβριδικών συστημάτων με διάφορες προσεγγίσεις (LDA, PBE, PBE_D2 και BSSE-PBE_D2). Μήκη δεσμών των γειτονικών ατόμων C-O (d_{C-O}) και των ατόμων Ti-Ti (d_{Ti-Ti}) χρησιμοποιώντας υπολογισμούς LDA και PBE_D2. Οι δείκτες 1, 2 και 3 στα Th και Oh NCs αντιστοιχούν στον αριθμό των δεσμών C-O στην αρχική τους διαμόρφωση. Οι δείκτες l και s στα OhOhOh NCs αφορούν τη γραμμική (linear) και αρθρωτή (spiral) διαμόρφωση των NCs, ενώ οι p και v αντιστοιχούν στον παράλληλο και κάθετο προσανατολισμό των NCs σε σχέση με τον άξονα ανάπτυξης των σωλήνων.

Συστήματα	E_b (eV)			Μήκος δεσμού (Å)				
	LDA	PBE_D2, (PBE)	BSSE- PBE-D2	d_{Ti-Ti}		d_{C-O}		
				LDA	PBE-D2	LDA	PBE-D2	
(4,0)	Th ₁	3.90	4.68	4.36		1.37	1.37	
	Th ₂	6.56	7.28	6.92		1.39	1.40	
	Th ₃	7.92	9.03	8.46		1.40	1.41	
(8,0)	Th ₁	2.32	3.12 (2.38)	2.83			1.41	1.42
	Th ₂	4.39	5.28 (4.46)	4.93	1.42		1.43	
	Th ₃	4.47	5.57 (4.53)	5.09	1.45		1.46	
(4,0)	Oh ₁	2.98	3.51	3.17		1.57	1.53	
	Oh ₂	7.61	8.57	8.22		1.36	1.36	
	Oh ₃ *	5.13	6.13	5.67		1.40	1.42	
	Oh ₁ *	1.88	2.80 (1.76)	2.37		1.39	1.42	
(8,0)	Oh ₂	5.58	6.60 (5.67)	6.28		1.38	1.39	
	Oh ₃ *	4.50	8.73 (7.12)	8.22		1.43	1.45	
(4,0)	ThTh _p	7.33	8.31	7.87	2.66	2.64	1.39	1.39
	ThTh _v	6.74	7.50	7.13	2.67	2.68	1.40	1.40
(8,0)	ThTh _p	4.38	5.53	5.10	2.66	2.66	1.43	1.42
	ThTh _v	4.56	5.49	5.14	2.66	2.68	1.43	1.43
(4,0)	OhOh _p	12.11	13.88	13.37	3.14	3.12	1.40	1.40
	OhOh _v	6.93	8.79	8.44	3.11	2.90	1.36	1.37
(8,0)	OhOh _p	8.73	10.90	10.39	3.18	3.20	1.44	1.42
	OhOh _v	5.63	6.84	6.54	2.92	2.92	1.38	1.39
(8,0)	ThOh _p	3.12	5.10	4.61	2.70	2.68	1.40	1.48
	OhTh _p	6.02	6.77	6.30	2.77	2.99	1.39	1.39
	ThOh _v	4.59	6.51	6.18	2.68	2.75	1.43	1.41
	OhTh _v	5.65	6.77	6.45	2.75	2.75	1.38	1.39
(8,0)	OhOhOh _{pl}	11.98	14.91 (12.39)	14.20	3.14	3.13	1.40	1.40
	OhOhOh _{ps}	6.45	8.00 (6.79)	7.57	3.45	3.44	1.41	1.41
	OhOhOh _{vl}	5.84	7.25 (6.21)	6.92	3.10	3.08	1.39	1.39
	OhOhOh _{vs}	5.87	7.24 (6.27)	6.92	3.15	3.14	1.39	1.40

Στην Εικόνα 32e₍₁₋₂₎ παρουσιάζονται τα διμερή Ti-O NCs, τα οποία προέρχονται από συνδυασμό Th και Oh. Τα NCs αυτά ονομάζονται ThOh όταν το Th βρίσκεται πάνω από Η θέση, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ονομάζονται OhTh. Από τις ενέργειες δέσμωσης αυτών των διμερών στον (8,0) βρέθηκε ότι τα OhTh NCs είναι ενεργειακά προτιμητέα έναντι των ThOh και στους δύο προσανατολισμούς (Πίνακα 13). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του (4,0) SWCNT (δεν παρουσιάζεται στην Εικόνα 32 και στον Πίνακα 13) όπου οι τιμές των αντίστοιχων LDA ενεργειών δέσμωσης ήταν ίσες με 7.20eV (ThOh_p), 9.72eV (OhTh_p), 7.61eV (ThOh_v) και 7.74eV (OhTh_v).

Όλα τα μονομερή και διμερή Ti-O NCs δεσμεύονται πιο ισχυρά στον (4,0) σε σχέση με τον (8,0) SWCNT, ενώ ο παράλληλος προσανατολισμός τους είναι ενεργειακά προτιμητέος έναντι του κάθετου, με εξαίρεση την περίπτωση του ThOh. Τα Th NCs διατηρούν τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά τους (μήκη δεσμών και διέδρες γωνίες), ενώ τα Oh NCs είναι γεωμετρικά ασταθή, με εξαίρεση την περίπτωση του Oh με δύο C-O δεσμούς, το οποίο είναι σταθερό και ενεργειακά προτιμητέο έναντι των Th. Επίσης, τα Th και Oh NCs προτιμούν να εφησυχάζουν σε Η θέση και αυτό το χαρακτηριστικό διατηρείται και στις περιπτώσεις των διμερών. Από όλα τα διμερή με παράλληλο προσανατολισμό προς τον άξονα του σωλήνα (ThTh_p, ThOh_p, OhTh_p και OhOh_p), το OhOh_p NCs είναι το ενεργειακά προτιμητέο και στους δύο zigzag SWCNTs. Στον κάθετο προσανατολισμό, το OhTh_v NCs παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη ενέργεια δέσμωσης σε σχέση με το OhOh_v, κυρίως στον (4,0) SWCNT (η ενεργειακή διαφορά κυμαίνεται από 0.10eV έως 0.60eV). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα διμερή στον κάθετο προσανατολισμό να προτιμούν να συνδέονται άμεσα με τον σωλήνα μέσω Oh, το οποίο να εφησυχάζει σε Η θέση. Τέλος, η προσρόφηση του ThTh NC στους SWCNTs δεν προτιμάται ενεργειακά σε σχέση με τα υπόλοιπα διμερή, με συνέπεια να μην αναμένεται η ανάπτυξη αυτής της δομής.

Προκειμένου να μελετηθεί εκτενέστερα η ανάπτυξη Ti-O NCs πάνω σε υποστρώματα άνθρακα, ερευνήθηκε η εναπόθεση τριμερών Oh NCs (OhOhOh) στον zigzag (8,0) SWCNT. Τα τριμερή αυτά δημιουργούνται από την ένωση τριών μονομερών Oh μέσω διαδοχικών κοινών ακμών, σε γραμμική (linear – l) και αρθρωτή (spinal – s) διαμόρφωση και θεωρούνται ως ο μικρότερος δομικός λίθος του ρουτιλίου ή της ανατάσης, αντίστοιχα. Τα OhOhOh NCs εναποτέθηκαν παράλληλα (OhOhOh_{lp} και OhOhOh_{sp}) και κάθετα (OhOhOh_{lv} και OhOhOh_{sv}) στον άξονα ανάπτυξης του (8,0) SWCNT (Εικόνα 33a₍₁₋₂₎). Το OhOhOh_{pl} NC συνδέεται μέσω ατόμων O κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης του σωλήνα (ένθετο στην Εικόνα 33a₁), σε συμφωνία με τις Oh και OhOh_p περιπτώσεις. Επίσης, όλες οι προσεγγίσεις που χρησιμοποιήθηκαν συμφωνούν ότι το OhOhOh_{pl} είναι ενεργειακά προτιμητέο έναντι του OhOhOh_{ps}, Πίνακας 14. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενέργειες δέσμωσης που αναγράφονται στον Πίνακα 14 δεν είναι κανονικοποιημένες με τον αριθμό των ατόμων του εκάστοτε NC. Έτσι, η E_b για το OhOhOh_{pl} είναι 11.98eV ή 3.99eV/Oh, η οποία είναι χαμηλότερη από εκείνη για το

OhOh_p (8.73eV ή 4.37eV/Oh) και ακόμα μικρότερη από αυτήν για το Oh (5.58eV). Στον κάθετο προσανατολισμό, τόσο το OhOhOh_{vl} όσο και το OhOhOh_{vs} NC έχουν μικρότερη E_b σε σχέση με τα αντίστοιχα OhOhOh NCs στον παράλληλο προσανατολισμό. Επίσης, οι ενέργειες δέσμευσης του OhOhOh_{vl} και OhOhOh_{vs} στον (8,0) είναι παρόμοιες μεταξύ τους, γεγονός που υποδηλώνει ότι η γραμμική και η αρθρωτή Ti-O διαμόρφωση μπορούν να συνυπάρξουν, με μία μικρή προτίμηση ως προς την αρθρωτή διαμόρφωση (0.10eV για την LDA προσέγγιση, ενώ ίσες τιμές για την BSSE-PBE_D2).

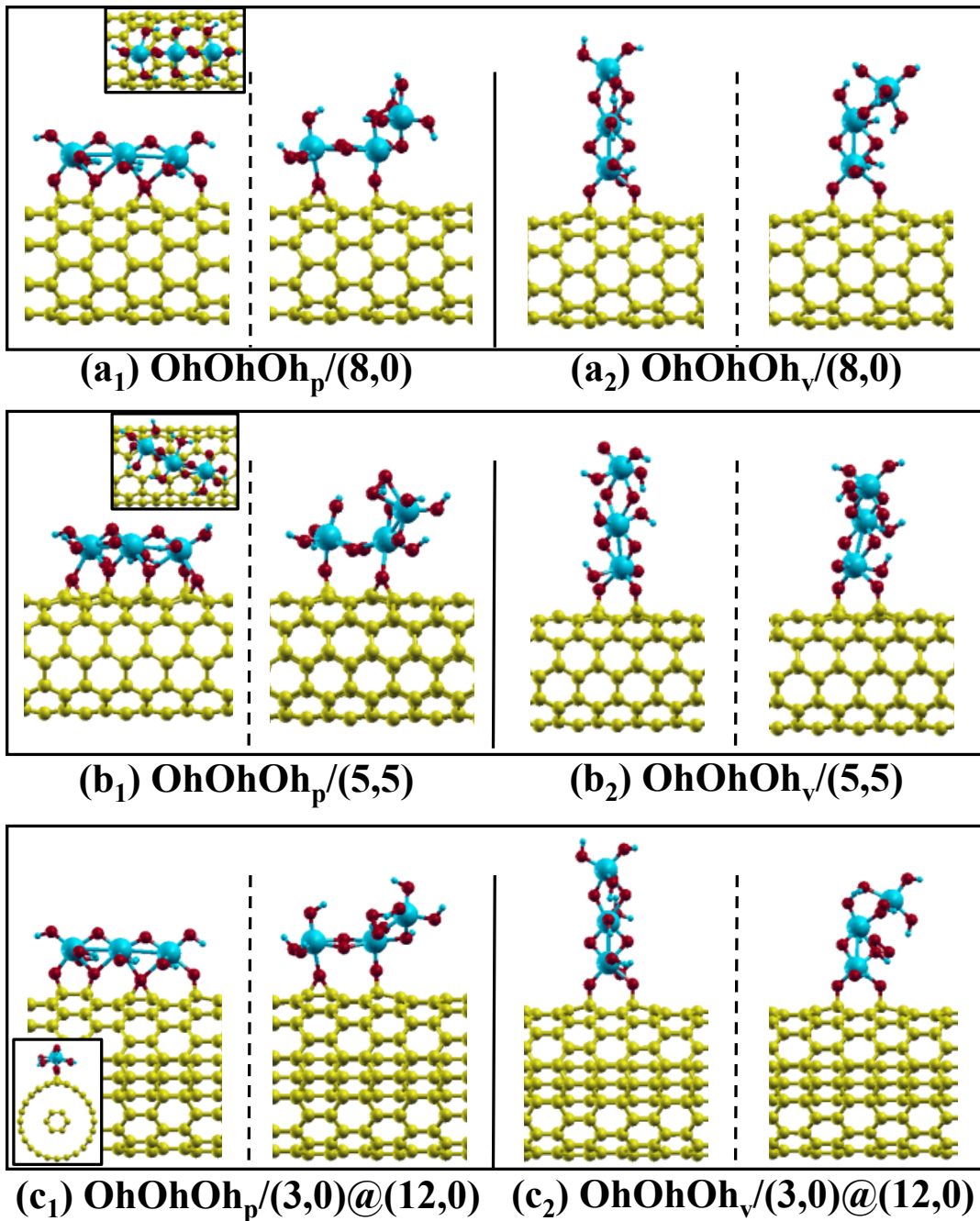
Εξετάσθηκαν επίσης τα μη υδρογονωμένα γραμμικά και αρθρωτά OhOhOh NCs, τα οποία εναποτέθηκαν παράλληλα και κάθετα στον (8,0) καθώς και το ενεργειακά προτιμητέο Oh NC στον ίδιο νανοσωλήνα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα OhOhOh_{pl} και OhOhOh_{vl} διατηρούν την γραμμική ευθυγράμμιση τους, όμως υπάρχει σημαντική μεταβολή του οκταεδρικού περιβάλλοντος των ατόμων Ti. Αυτή η μεταβολή είναι μεγαλύτερη στα αρθρωτά OhOhOh NCs, όπου ειδικά στον κάθετο προσανατολισμό το OhOhOh_{vs} αναδιατάσσεται σε τριγωνική διάταξη, ενώ ορισμένα άτομα Ti μεταβάλλουν τη δομή τους σε τετραεδρική με ταυτόχρονη απελευθέρωση μορίου O_2 . Κατά συνέπεια, αν και τα μη υδρογονωμένα NCs θα μπορούσαν να υπάρξουν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, εντούτοις δεν αντιστοιχούν σε καμία γνωστή Ti-O δομή και δεν είναι γεωμετρικά σταθερά. Ως εκ τούτου, η μελέτη των υδρογονωμένων Ti-O NCs είναι μία καλή προσέγγιση όσον αφορά τα αρχικά στάδια ανάπτυξης Ti-O πάνω σε υποστρώματα άνθρακα.

Προκειμένου να συνδεθούν τα θεωρητικά αποτελέσματά μας με πειραματικά δεδομένα, η έρευνα επεκτάθηκε και σε SWCNTs διαφορετικής χειρομορφίας καθώς σε νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (DWCNTs). Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν τα γραμμικά και αρθρωτά OhOhOh NCs, τα οποία εναποτέθηκαν παράλληλα και κάθετα στον (5,5) armchair SWCNT και στον (3,0)@(12,0) DWCNT, με υπολογισμούς LDA και PBE_D2 (Εικόνα 33(b1-c2)). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο armchair (5,5) SWCNT έχει παρόμοια διάμετρο με τον zigzag (8,0) SWCNT (6.83Å και 6.39Å αντίστοιχα).

Το γραμμικό τριμερές NC (OhOhOh_{pl}) εναποτέθηκε παράλληλα στον άξονα ανάπτυξης armchair (5,5) SWCNT, παρόμοια με την προσρόφηση που έγινε στον zigzag (8,0) SWCNT (ένθετο στην Εικόνα 33a₁). Δεδομένου ότι οι armchair SWCNTs αναπτύσσονται βάση διαφορετικών διανυσμάτων σε σχέση με τους zigzag, το OhOhOh_{pl} NC δεσμεύτηκε αρχικά στον (5,5) μέσω ατόμων O, τα οποία βρίσκονται σε A θέσεις (κάθετα στην armchair διεύθυνση). Μετά την διαδικασία του εφησυχασμού, βρέθηκε ότι αυτή η διαμόρφωση του NC στον (5,5) ήταν γεωμετρικά ασταθής, με αποτέλεσμα την εισαγωγή ατόμων O ανάμεσα στα άτομα C που βρίσκονται εκατέρωθεν των A θέσεων. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργήθηκαν ατέλειες στη δομή του υποστρώματος, ενώ τα υπόλοιπα άτομα του NC μετατοπίστηκαν μακριά από τον σωλήνα. Παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε στην περίπτωση του αρθρωτού OhOhOh όταν εναποτέθηκε παράλληλα στον άξονα

ανάπτυξης του (5,5) καθώς και για τις αντίστοιχες περιπτώσεις όπου το OhOhOh προσανατολίστηκε κάθετα στον (5,5) (OhOhOh_{vl} και OhOhOh_{vs}). Ως εκ τούτου, αυτοί οι υπολογισμοί επαναλήφθηκαν, με τη διαφορά ότι το NC περιστράφηκε κατά 45°, προκειμένου το γραμμικό OhOhOh_{pl} να προσανατολιστεί κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης του σωλήνα. Σε αυτή τη διαμόρφωση τα άτομα O βρίσκονται πάνω από άτομα C (S θέσεις), παρόμοια με την περίπτωση του (8,0) (ένθετο στην Εικόνα 33b₁) και οι δομές βρέθηκαν γεωμετρικά σταθερές, Εικόνα 33b. Παρόμοια συμπεριφορά λήφθηκε για το αρθρωτό τριμερές που προσανατολίζεται παράλληλα στον (5,5) καθώς και για τις περιπτώσεις του γραμμικού (δομικός λίθος ρουτιλίου) και αρθρωτού (δομικός λίθος ανατάσης) τριμερούς προσανατολισμένου κάθετα στον (5,5) SWCNT. Από τους υπολογισμούς της ενέργειας δέσμησης εξάγεται ότι το γραμμικό τριμερές όταν αναπτύσσεται παράλληλα στον άξονά του σωλήνα (OhOhOh_{pl}) είναι ενεργειακά προτιμητέο έναντι του αρθρωτού, ενώ ισοδύναμες ενέργειες δέσμησης λαμβάνονται μεταξύ του γραμμικού και αρθρωτού τριμερούς όταν αναπτύσσονται κάθετα στον άξονα του σωλήνα (η διαφορά των ενεργειών δέσμησης είναι μικρότερη από 0.15eV τόσο για τους LDA όσο και για τους PBE_D2 υπολογισμούς Πίνακας 14). Επίσης, όλα τα OhOhOh NCs είναι πιο ισχυρά δεσμευμένα στον (5,5) SWCNT σε σχέση με τον (8,0) SWCNT, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την πιθανή προτίμηση της ανάπτυξης των δομικών λίθων της ανατάσης και του ρουτιλίου σε armchair SWCNTs έναντι των zigzag SWCNTs (υπενθυμίζουμε ότι ο (5,5) και ο (8,0) έχουν συγκρίσιμες διαμέτρους).

Τέλος, μελετήθηκε η περίπτωση του (3,0)@(12,0) DWCNT, πάνω στον οποίο προσροφήθηκε το γραμμικό και αρθρωτό OhOhOh με προσανατολισμό παράλληλο και κάθετο στον άξονα του σωλήνα, Εικόνα 33c. Οι θέσεις εφησυχασμού και οι διαμορφώσεις των NCs στον (3,0)@(12,0) ήταν παρόμοιες με τις αντίστοιχες περιπτώσεις στον (8,0) SWCNT. Επίσης, το γραμμικό OhOhOh_{pl} επιδεικνύει για ακόμα μία φορά την υψηλότερη ενέργεια δέσμησης πάνω στον σωλήνα σε σχέση με τα υπόλοιπα NCs, ενώ η διαφορά στις ενέργειες δέσμησης μεταξύ του γραμμικού και του αρθρωτού τριμερούς στον κάθετο προσανατολισμό φθάνει έως και 0.77eV για την PBE_D2 προσέγγιση, Πίνακας 14. Τα τριμερή OhOhOh NCs στον (3,0)@(12,0) έχουν τις πιο μικρές ενέργειες δέσμησης σε σχέση με τον (8,0), το οποίο είναι αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερης διαμέτρου του (12,0), σε συμφωνία με τα Ti-NCs/SWCNTs υβριδικά συστήματα του Κεφαλαίου 4.1.1



Εικόνα 33. Σχηματική αναπαράσταση των γραμμικών και αρθρωτών OhOhOh NCs στους: (a₁₋₂) zigzag (8,0) SWCNT, (b₁₋₂) armchair (5,5) SWCNT και (c₁₋₃) (3,0)@(12,0) DWCNT. Οι δείκτες p και v αντιστοιχούν στον παράλληλο και κάθετο προσανατολισμό των NCs σε σχέση με τον άξονα ανάπτυξης των σωλήνων.

Πίνακας 14. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκη δεσμών των OhOhOh NCs στον (5,5) SWCNT και στον (3,0)@(12,0) DWCNT, με χρήση δύο διαφορετικών προσεγγίσεων (LDA και PBA_D2). Το d_{Ti-Ti} αντιστοιχεί στο μήκος δεσμού Ti-Ti, ενώ το d_{Ti-C} αφορά την απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατόμων C-O. Οι δείκτες l και s χαρακτηρίζουν τη γραμμική (linear) και αρθρωτή (spiral) διαμόρφωση των

OhOhOh NCs όταν αυτά προσροφώνται παράλληλα (p) ή κάθετα (v) στον άξονα του σωλήνα.

Συστήματα		E _b (eV)		Μήκος δεσμού (Å)			
		LDA	PBE_D2	d _{Ti-Ti}		d _{C-O}	
				LDA	PBE-D2	LDA	PBE-D2
(5,5)	OhOhOh _{pl}	13.94	16.78	2.95	2.94	1.42	1.43
	OhOhOh _{ps}	6.69	8.52	3.17	3.17	1.42	1.42
	OhOhOh _{vl}	6.20	7.56	3.17	3.15	1.39	1.39
	OhOhOh _{vs}	6.16	7.68	3.16	3.14	1.39	1.39
(3,0)@(12,0)	OhOhOh _{pl}	10.55	14.77	3.08	3.07	1.40	1.40
	OhOhOh _{ps}	6.53	9.16	3.43	3.41	1.42	1.42
	OhOhOh _{vl}	5.42	6.91	3.11	2.81	1.40	1.40
	OhOhOh _{vs}	5.21	7.68	3.29	3.28	1.40	1.41

Συνοψίζοντας τις περιπτώσεις των τριμερών, βρέθηκε ότι το γραμμικό OhOhOh (δομικός λίθος ρουτιλίου), προσανατολισμένο κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης των σωλήνων, είναι η ενεργειακά προτιμητέα δομή, ενώ στον κάθετο προσανατολισμό βρέθηκαν σχεδόν ίσες ενέργειες δέσμευσης για το γραμμικό και το αρθρωτό OhOhOh (δομικός λίθος ανατάσης), γεγονός που υποδηλώνει την συνύπαρξη του OhOhOh_{vl} και OhOhOh_{vs}. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει πρόβλεψη ότι η φάση του ρουτιλίου προτιμά να αναπτύσσεται κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης των σωλήνων σε πολύ λεπτά υμένια, ενώ προβλέπεται ανάπτυξη της φάσης της ανατάσης σε υμένια μεγαλύτερου πάχους. Ανάλογα λοιπόν με τον τρόπο επίστρωσης των νανοσυσσωματωμάτων Ti-O στους νανοσωλήνες λαμβάνεται είτε η φάση του ρουτιλίου είτε της ανατάσης, οι οποίες έχουν διαφορετικές ιδιότητες (π.χ. η φωτοκαταλυτική δράση της ανατάσης είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με του ρουτιλίου⁸⁴). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με την διαθέσιμη βιβλιογραφία, στην οποία αναφέρονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Ti-O σωματιδίων και νανοσωλήνων άνθρακα.^{92,96}

Τέλος, υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικές αποστάσεις δεσμών και οι διεδρες γωνίες για όλα τα Ti-O/CNTs υβριδικά συστήματα αυτής της ενότητας και βρέθηκε ότι οι μέσες αποστάσεις των δεσμών Ti-O και O-H είναι 1.86Å και 0.99Å, αντίστοιχα, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.²⁰⁶⁻²⁰⁷ Στην περίπτωση του (4,0) SWCNT, το μήκος του δεσμού C-C κυμαίνεται από 1.44Å έως 1.49Å, καθώς μειώνεται η απόσταση από το Ti-O NC, ενώ το αντίστοιχο μήκος στον (8,0) SWCNT είναι από 1.42Å έως 1.48Å. Συνεπώς, οι τιμές αυτές υποδηλώνουν την τοπική παραμόρφωση του υποστρώματος στην περιοχή κοντά στο Ti-O NC. Για τα Th και Oh μονομερή, το μήκος δεσμού C-O μεταβάλλεται από 1.36Å έως 1.57Å, ενώ για τα διμερή και τριμερή αυτό το μήκος κυμαίνεται από 1.36Å έως 1.44Å, Πίνακες 13 και 14. Η απόσταση μεταξύ των ατόμων Ti στα ThTh NCs είναι μικρότερη (2.64Å-2.68Å) σε σχέση με την αντίστοιχη απόσταση στα OhOh NCs (έως 3.20Å), ενώ η μεγαλύτερη απόσταση Ti-Ti βρέθηκε για το αρθρωτό τριμερές

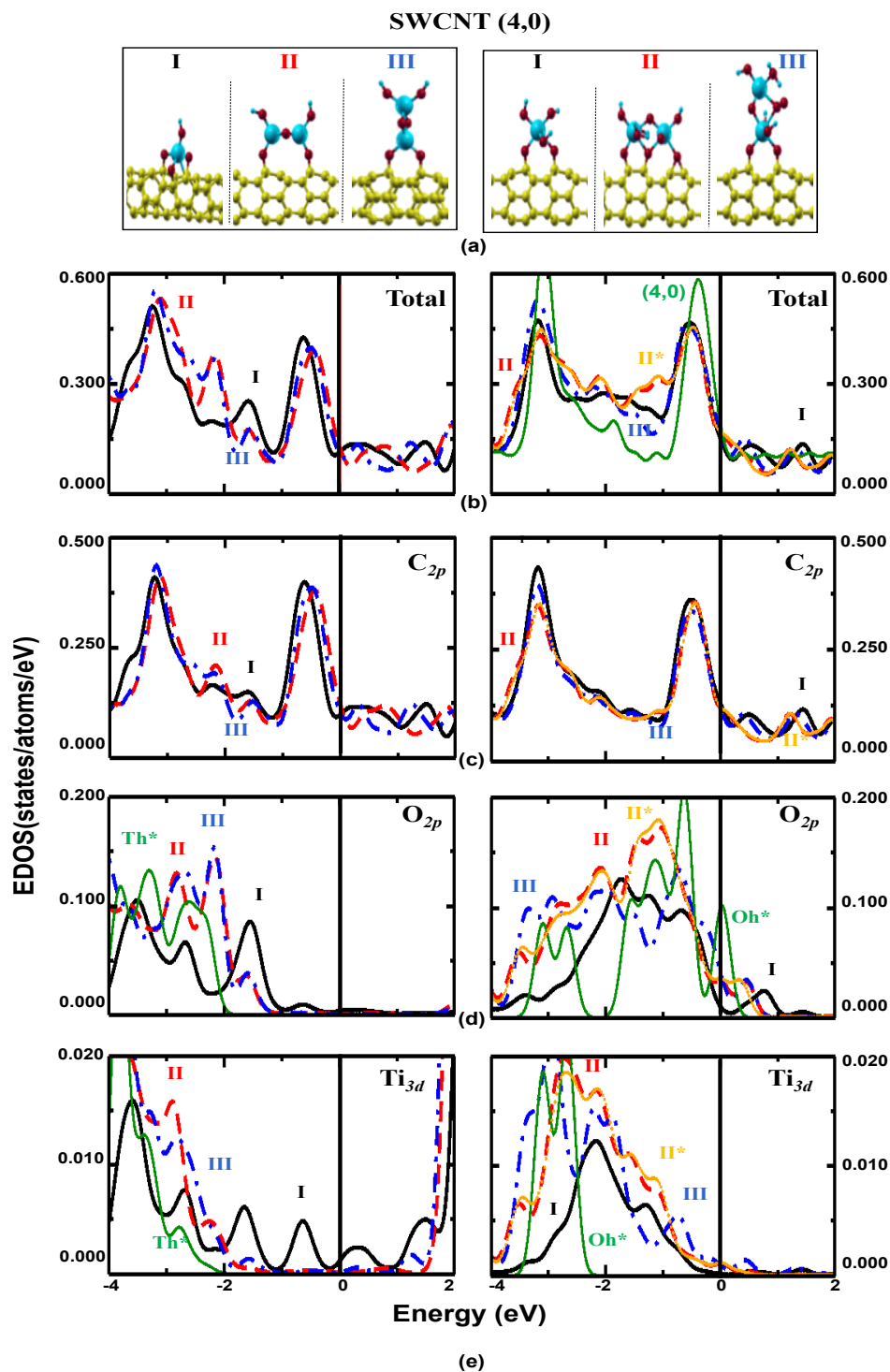
OhOhOh_p (3.45Å), Πίνακες 13 και 14. Όσον αφορά τις διέδρες γωνίες, παρατηρείται καλή συμφωνία ανάμεσα στις διαφορετικές προσεγγίσεις (LDA, PBE και PBE_D2). Για παράδειγμα, η μέση τιμή των διέδρων O-Ti-O γωνιών του $\text{Th}_3/(4,0)$ συστήματος είναι ίση με 109.00° (LDA) ή 108.86° (PBE_D2). Αντίστοιχα, στην περίπτωση του $\text{Th}_3/(8,0)$ συστήματος, αυτή η τιμή για τις διέδρες γωνίες ισούται με 108.64° (LDA) ή 108.70° (PBE_D2). Περνώντας στην περίπτωση του $\text{Oh}_2/(4,0)$, οι O-Ti-O διέδρες γωνίες γίνονται ίσες με 89.56° (LDA) ή 89.59° (PBE_D2), ενώ στο $\text{Oh}_2/(8,0)$ σύστημα ισούνται με 89.62° (LDA) ή 89.51° (PBE_D2). Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι δύο προσεγγίσεις αναπαράγουν ίδιες τιμές διέδρων γωνιών για τα απομονωμένα Th και Oh μονομερή, οι οποίες είναι 109° και 90° αντίστοιχα.

4.2.1.2 Ηλεκτρονιακές ιδιότητες

Προκειμένου να διερευνηθεί η επιρροή της παρουσίας των προσροφημένων Ti-O NCs στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των CNTs, εξετάστηκε η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (EDOS) κάποιων επιλεγμένων υβριδικών συστημάτων, Εικόνες 34a και 35a. Υπενθυμίζουμε στο σημείο αυτό ότι ο καθαρός (4,0) SWCNT έχει μεταλλικό χαρακτήρα, ενώ ο (8,0) SWCNT εμφανίζει ημιαγωγική συμπεριφορά (πράσινη γραμμή στις Εικόνες 34b και 35b, αντίστοιχα). Η Εικόνα 34(b-e) παρουσιάζει την ολική και τις μερικές EDOSs των C_{2p} , O_{2p} και Ti_{3d} ηλεκτρονίων στον (4,0), αντίστοιχα. Η αριστερή στήλη αντιστοιχεί στα Th (περίπτωση I), ThTh_p (περίπτωση II) και ThTh_v (περίπτωση III) NCs στον (4,0) SWCNT, ενώ η δεξιά στήλη αναφέρεται στις αντίστοιχες περιπτώσεις των οκταεδρικών NCs. Στην Εικόνα 34(b, c), φαίνεται ο αγωγίμος χαρακτήρας των C_{2p} ηλεκτρονίων και οι χαρακτηριστικές κορυφές του (4,0) SWCNT στα -0.39eV και 3.08eV .

Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις των τετραεδρικών Ti-O NCs (αριστερή στήλη - περίπτωση I, II και III), παρατηρούνται κυρίως κάτω από τα -0.50eV , σε συμφωνία με το απομονωμένο Th NCs (επισημαίνεται με Th^*). Αντίθετα, τα οκταεδρικά NCs (δεξιά στήλη - περίπτωση I, II και III) εμφανίζουν μία διευρυμένη κορυφή που εκτείνεται από τα -4.00eV έως την ενέργεια Fermi, ενισχύοντας τον μεταλλικό χαρακτήρα του σωλήνα, Εικόνα 34(d,e). Η κορυφή αυτή υποδηλώνει την χαμηλότερη σταθερότητα των οκταεδρικών έναντι των τετραεδρικών δομών, λόγω του εντοπισμού της σε υψηλές ενέργειες. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο απομονωμένο Oh NC (επισημαίνεται με Oh^*), όπου η εντοπισμένη κορυφή στην ενέργεια Fermi, λόγω των O_{2p} ηλεκτρονίων, υποδηλώνει αστάθεια. Ωστόσο, τα οκταεδρικά NCs αλληλεπιδρούν έντονα με το υπόστρωμα και αυτό φαίνεται από την κορυφή στα -0.60eV του Oh^* , η οποία αντιστοιχεί με μία από τις κύριες κορυφές του (4,0), υποδεικνύοντας O_{2p} - C_{2p} υβριδισμό. Επίσης, το OhOh_p (II) και το OhOh_v (III) παρουσιάζουν ηλεκτρονιακές καταστάσεις σε χαμηλότερες ενέργειες σε σχέση με το Oh (I) και το Oh^* , το οποίο συνδέεται με την υψηλότερη ενέργεια

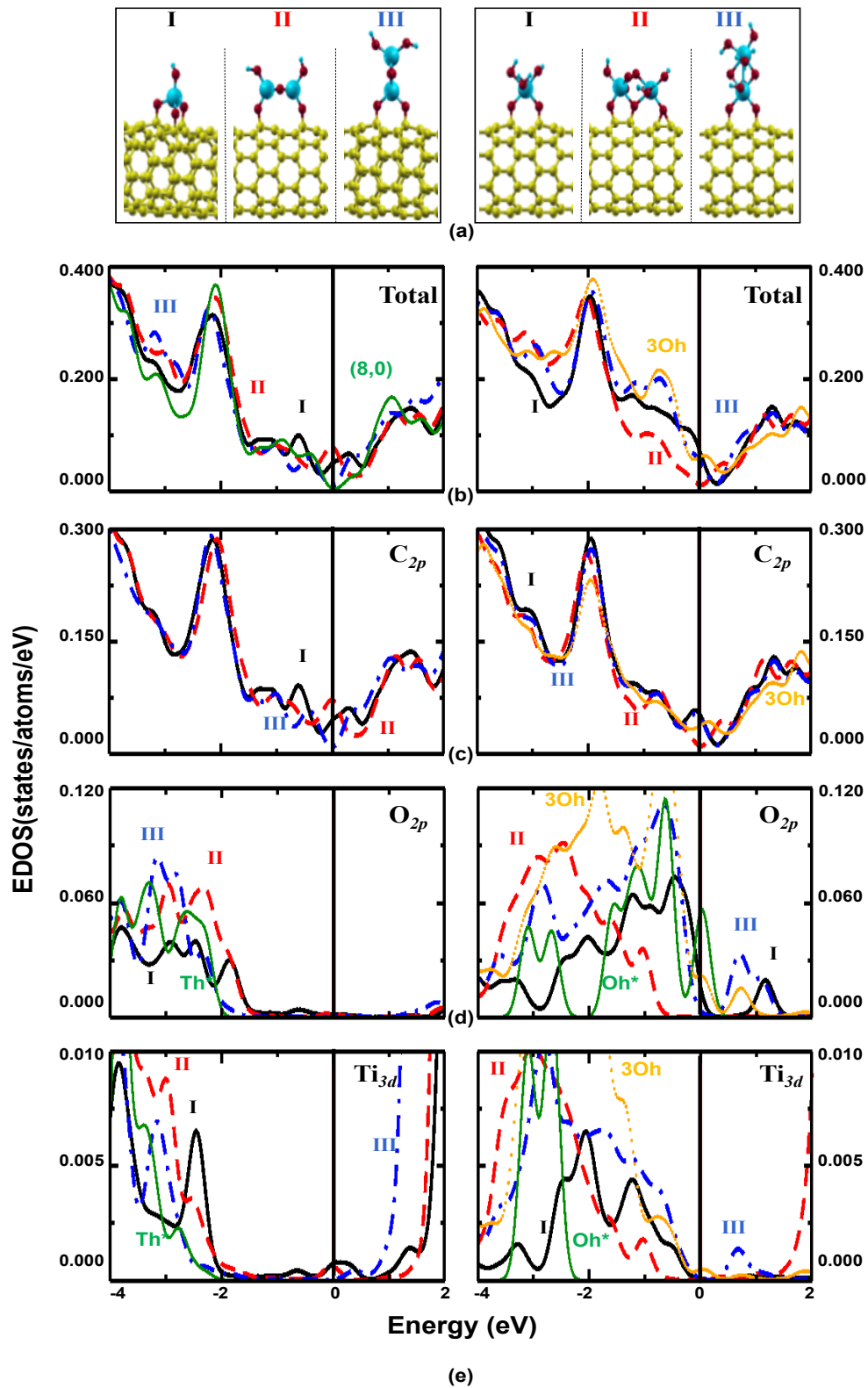
δέσμευσης και σταθερότητα των διμερών οκταεδρικών NCs έναντι του μονομερούς στον (4,0). Όλες οι EDOSs που περιγράφηκαν μέχρι αυτό το σημείο υπολογίστηκαν με την LDA προσέγγιση, ενώ για την περίπτωση του OhOh_p (II) δίνεται και η EDOS με την χρήση της PBE_D2 προσέγγισης για λόγους σύγκρισης (πορτοκαλί γραμμή, επισημαίνεται με II*). Οι EDOSs που ελήφθησαν με τις δύο αυτές προσεγγίσεις δεν παρουσιάζουν καμία σημαντική αλλαγή ούτε στην μορφή αλλά ούτε και στις επιμέρους συνεισφορές των ηλεκτρονίων.



Εικόνα 34. (α) Σχηματική αναπαράσταση των Th, ThTh_p, ThTh_v, Oh, OhOh_p και OhOh_v NCs στον (4,0) SWCNT, (β) ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων και επιμέρους συνεισφορά των (γ) C_{2p}, (δ) O_{2p} και (ε) Ti_{3d} ηλεκτρονίων των συστημάτων που απεικονίζονται στο (α). Οι συνεχήs (μαύρες), οι διακεκομμένες (κόκκινες) και οι διακεκομμένες-διάστηκες (μπλε) γραμμές αντιστοιχούν στα μονομερή και στα διμερή Ti-O NCs προσανατολισμένα παράλληλα και κάθετα στον (4,0), τα οποία απεικονίζονται στο (α). Οι συνεχήs πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στο καθαρό (4,0), στο απομονωμένο Th (επισημαίνεται με Th*) και στο απομονωμένο Oh (επισημαίνεται με Oh*) NC. Όλες οι EDOSs που εμφανίζονται σε αυτή την εικόνα αφορούν LDA υπολογισμούς εκτός από τις συνεχήs πορτοκαλί γραμμές που αντιπροσωπεύουν το OhOh_p/(4,0) σύστημα, μέσω PBE_D2 υπολογισμού. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Παρόμοια χαρακτηριστικά βρέθηκαν και στις EDOSs για τα Ti-O NCs στον (8,0) SWCNT. Στην Εικόνα 35(b-e) απεικονίζονται οι EDOSs των αντίστοιχων Ti-O/(8,0) συστημάτων με εκείνα που παρουσιάστηκαν για την περίπτωση του (4,0), καθώς και η EDOS του γραμμικού OhOhOh_p στον (8,0). Για τα τετραεδρικά NCs (αριστερή στήλη - I, II, και III) παρατηρείται ότι τα O_{2p} και Ti_{3d} ηλεκτρόνια συμβάλλουν κυρίως σε ενέργειες κάτω από το -1.00eV, σε συμφωνία με τις αντίστοιχες περιπτώσεις στον (4,0). Ωστόσο, η αλληλεπίδραση του Th (I) και του ThTh_p (II) με τον (8,0) μεταβάλλει τον ημιαγωγικό χαρακτήρα του σωλήνα. Το Oh και το OhOh_v NC εισάγουν καταστάσεις στην ενέργεια Fermi, κυρίως λόγω O_{2p}-C_{2p} υβριδισμών. Σε όλες τις περιπτώσεις των οκταεδρικών NCs, η συνεισφορά των O_{2p} ηλεκτρονίων ευθύνεται για τις καταστάσεις στην ενέργεια Fermi, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.²⁰⁸ Αναφέρουμε στο σημείο αυτό ότι οι EDOSs των ThOh και OhTh νανοδομών προσανατολισμένων παράλληλα στον (8,0) παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά των ThTh και OhOh περιπτώσεων. Όταν τα NCs αυτά προσανατολίζονται κάθετα στον σωλήνα και ανάλογα με το αν η νανοδομή είναι το ThOh ή το OhTh, εμφανίζουν παραπλήσιες EDOSs με τις περιπτώσεις των μονομερών Th και Oh αντίστοιχα (δεν παρουσιάζονται στην Εικόνα 35). Το γραμμικό τριμερές προσανατολισμένο παράλληλα στον άξονα του σωλήνα (OhOhOh_{pl}) εκδηλώνει παρόμοια χαρακτηριστικά με τα διμερή, ενώ η κορυφή στα -0.73eV, η οποία οφείλεται κυρίως στα O_{2p} ηλεκτρόνια, είναι πιο έντονη σε σχέση με την περίπτωση του OhOh_p. Αυτό προέρχεται από την παρουσία δύο οκταέδρων (αντί ενός στην περίπτωση του διμερούς), τα οποία βρίσκονται σε Η θέσεις, (Εικόνα 33a₁). Η EDOS του αρθρωτού τριμερούς προσανατολισμένου παράλληλα (OhOhOh_{sl}) στον (8,0) παρουσιάζει παραπλήσια χαρακτηριστικά με την EDOS του OhOh_p/(8,0) συστήματος. Επιπρόσθετα, τα χαρακτηριστικά των EDOSs (σχήμα, θέση και συνεισφορά των ηλεκτρονιακών καταστάσεων) για τα οκταεδρικά τριμερή στον (5,5) SWCNT και στον (3,0)@(12,0) DWCNT είναι παρόμοια με αυτά που περιγράφηκαν ανωτέρω. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το OhOhOh_{pl} παρουσιάζει νέες ενεργειακές καταστάσεις σε χαμηλές ενέργειες (κάτω από τα -20.00eV), το οποίο συμβάλει στην πολύ υψηλή ενέργεια δέσμευσης που παρουσιάζει το τριμερές αυτό όταν προσροφάται σε υποστρώματα άνθρακα.

SWCNT (8,0)



Εικόνα 35. (a) Σχηματική αναπαράσταση των Th, ThTh_p, ThTh_v, Oh, OhOh_p και OhOh_v NCs στον (8,0) SWCNT, (b) ολική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων και επιμέρους συνεισφορά των (c) C_{2p}, (d) O_{2p} και (e) Ti_{3d} ηλεκτρονίων των συστημάτων που απεικονίζονται στο (a). Οι συνεχείς (μαύρες), οι διακεκομμένες

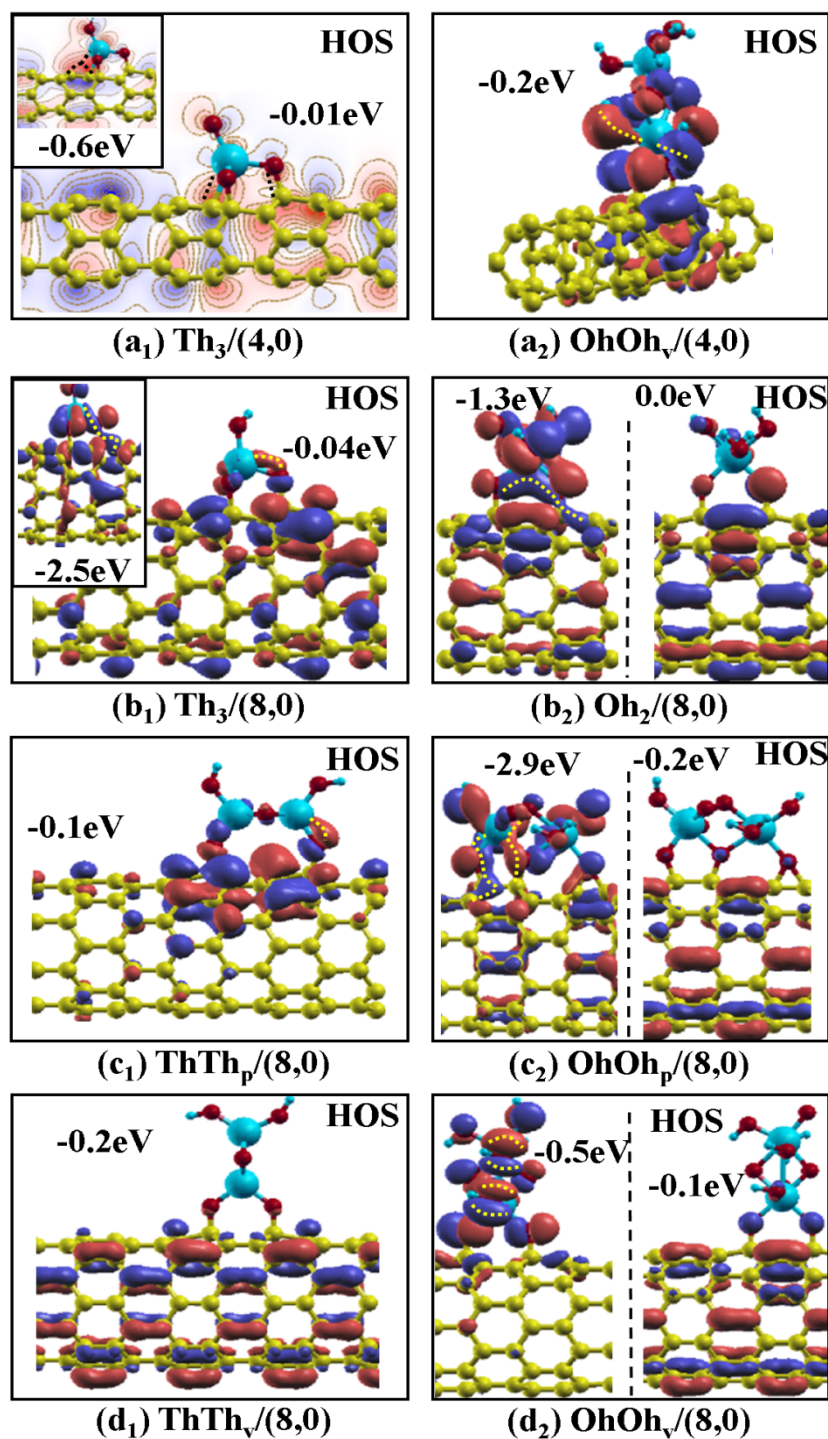
(κόκκινες) και οι διακεκομμένες-διάσπαστες (μπλε) γραμμές αντιστοιχούν στα μονομερή και διμερή Ti-O NCs προσανατολισμένα παράλληλα και κάθετα στον (8,0), τα οποία απεικονίζονται στο (a). Οι συνεχής πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στο καθαρό (8,0), στο απομονωμένο Th (επισημαίνεται με Th*) και στο απομονωμένο Oh (επισημαίνεται με Oh*) NC. Η EDOS του γραμμικού OhOhOh_p στον (8,0) παρουσιάζεται επίσης με διακεκομμένη (πορτοκαλί) γραμμή. Όλες οι EDOSs που εμφανίζονται σε αυτή την εικόνα αφορούν LDA υπολογισμούς. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών αναδεικνύεται η απουσία μαγνητικών χαρακτηριστικών σε όλες τις περιπτώσεις των τετραεδρικών NCs (Th και ThTh) σε υποστρώματα άνθρακα, το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία Ti_{3d} και O_{2p} ενεργειακών καταστάσεων κάτω από τα -1.50eV. Αντίθετα, για τις περιπτώσεις των οκταεδρικών NCs (Oh, OhOh και OhOhOh) σε νανοσωλήνες άνθρακα, η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) παίρνει τιμές από 0.00μ_B έως 4.96μ_B (Πίνακας 15), ανάλογα με τη διαμόρφωση και τον προσανατολισμό του NC. Όσον αφορά τα ThOh και OhTh NCs, μόνο το OhTh_v παρουσιάζει μαγνητική διπολική ροπή, η οποία ισούται με M=1.00μ_B και στις δύο προσεγγίσεις (LDA και PBE_D2).

Συνοψίζοντας, οι τετραεδρικές δομές (περίπτωση I,II και III) εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις σε χαμηλές ενέργειες (χαμηλότερες των -1.50eV), ενώ οι οκταεδρικές δομές παρουσιάζουν συνεισφορά ηλεκτρονίων (O_{2p} και Ti_{3d}) από -4.00eV έως την ενέργεια Fermi. Το OhOhOh_{pl} εμφανίζει χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις (χαμηλότερες από τα -20.00eV), οι οποίες σχετίζονται με τις πολύ υψηλές ενέργειες δέσμευσης που παρουσιάζει το τριμερές αυτό όταν προσροφάται σε CNTs. Τα Ti-O NCs επηρεάζουν τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των CNTs και αυτό είναι πιο εμφανές στις περιπτώσεις των οκταεδρικών δομών στον (8,0), όπου υπάρχει εμφανής αλλαγή της ημιαγωγίμης συμπεριφοράς του καθαρού (8,0) σε αγωγή. Επίσης, από τις EDOSs των οκταεδρικών NCs στους CNTs παρατηρούνται C_{2p}-O_{2p} και C_{2p}-Ti_{3d} υβριδισμοί σε ενέργειες υψηλότερες των -2.00eV.

Οι C_{2p}-O_{2p} και C_{2p}-Ti_{3d} υβριδισμοί που βρέθηκαν στις EDOSs παρατηρούνται και στις κυματοσυναρτήσεις (WF) των αντίστοιχων ενεργειών. Στις Εικόνες 36 και 37 απεικονίζονται οι WFs στην υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση (HOS) καθώς και σε επιλεγμένες καταστάσεις χαμηλότερων ενεργειών. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές υπολογίστηκαν στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Στην Εικόνα 36a₁, για το Th₃/(4,0) υβριδικό σύστημα, παρουσιάζεται ένα επίπεδο της HOS κυματοσυναρτήσεως καθώς και το αντίστοιχο επίπεδο στα -0.60eV, λόγω της συνεισφοράς των Ti_{3d} ηλεκτρονίων. Και στις δύο αυτές κυματοσυναρτήσεις εντοπίζονται C_{2p}-O_{2p} υβριδισμοί καθώς και C_{2p}-Ti_{3d} κατευθυντικοί δεσμοί, σε συμφωνία με την EDOS. Οι χαρακτηριστικοί π τύπου δεσμοί του υποστρώματος μεταβάλλονται και η μεταβολή αυτή εντοπίζεται κυρίως στους άνθρακες που

βρίσκονται κοντά στο Ti-O NC. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση του $\text{OhOh}_v/(4,0)$ συστήματος, όπου η WF στα -0.20eV (HOS) εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή του NC, ενώ παρατηρούνται κατευθυντικοί δεσμοί μεταξύ των O_{2p} και Ti_{3d} τροχιακών (Εικόνα 36a₂). Παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε και στα ThTh_v και ThTh_v NCs στον $(4,0)$ SWCNT, ενώ οι κατευθυντικοί δεσμοί μεταξύ των Ti_{3d} και C_{2p} τροχιακών παρατηρήθηκαν μόνο στο $\text{Th}_3/(4,0)$ σύστημα.



Εικόνα 36. Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις (a_{1-2}) των Th_3 και OhOh_v NCs στον (4,0) SWCNT, (b_{1-2}) των μονομερών Th_3 και Oh_2 στον (8,0) SWCNT, (c_{1-2}) των διμερών ThTh και OhOh προσανατολισμένων παράλληλα στον (8,0) και ($d_{1,2}$) των διμερών ThTh και OhOh προσανατολισμένων κάθετα στον (8,0).

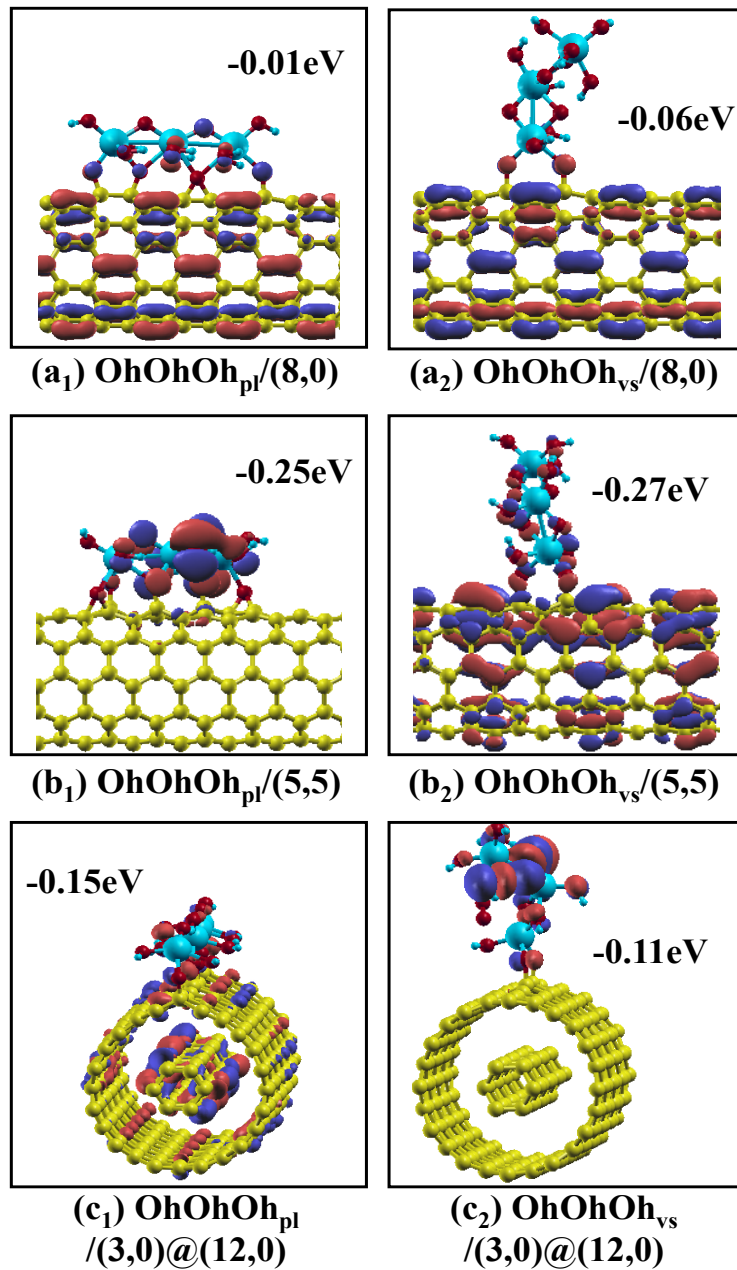
Όσον αφορά τον (8,0) SWCNT, παρατηρούμε ότι οι κυματοσυναρτήσεις του $\text{Th}_3/(8,0)$ και του $\text{ThTh}_p/(8,0)$ συστήματος εντοπίζονται κυρίως στα NCs και στους γειτονικούς τους άνθρακες, ενώ υπάρχουν κατευθυντικοί δεσμοί μεταξύ των Ti_{3d} και O_{2p} τροχιακών, Εικόνα 36(b_1, c_1). Είναι ενδιαφέρον ότι οι HOS WFs, σε αυτά τα δύο υβριδικά συστήματα, παρουσιάζουν τροποποιημένους τους π τύπου δεσμούς του υποστρώματος και τα C_{2p} τροχιακά εντοπίζονται αδέσμευτα και δραστικά. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση του $\text{ThTh}_p/(8,0)$ και υποδηλώνει ότι αυτά τα δύο υβριδικά συστήματα είναι δραστικά για περαιτέρω Ti-O ανάπτυξη. Αντίθετα, η HOS WF του $\text{ThTh}_v/(8,0)$ δεν παρουσιάζει κάποια αλλαγή στους χαρακτηριστικούς π τύπου δεσμούς του SWCNT, (Εικόνα 36 d_1). Ομοίως, η παρουσία των οκταεδρικών NCs δεν μεταβάλλει την HOS κυματοσυνάρτηση του (8,0), η οποία διατηρεί τα χαρακτηριστικά των π δεσμών (Εικόνα 36(b_2, c_2, d_2)). Στο $\text{Oh}_2/(8,0)$ σύστημα, εκδηλώνονται υβριδισμοί μεταξύ των Ti_{3d} , O_{2p} και C_{2p} τροχιακών σε χαμηλότερες ενέργειες (-1.30eV), όπως φαίνεται από το μπλε τροχιακό, υποδεικνύοντας ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του NC και του υποστρώματος (Εικόνα 36 b_2). Παρόμοια χαρακτηριστικά βρέθηκαν και στην περίπτωση του $\text{OhOh}_p/(8,0)$ συστήματος σε χαμηλότερες ενέργειες (-2.90eV) (Εικόνα 36 c_2). Τέλος, από την WF του $\text{OhOh}_v/(8,0)$ συστήματος στα -0.50eV, φαίνεται ότι το φορτίο εντοπίζεται κυρίως πάνω στο NC, ενώ οι γειτονικοί άνθρακες του υποστρώματος εμφανίζουν αδέσμευτα και δραστικά τα C_{2p} τροχιακά τους (Εικόνα 36 d_2).

Η αλληλεπίδραση των τετραεδρικών NCs με τους SWCNTs αλλάζει την HOS κυματοσυνάρτηση του σωλήνα. Η WF της υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση για το $\text{OhOh}_v/(4,0)$ σύστημα εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή του NC, ενώ όταν το ίδιο NCs προσροφάται στον (8,0), η HOS κυματοσυνάρτηση διατηρεί τους χαρακτηριστικούς π τύπου δεσμούς του σωλήνα. Τέλος, ισχυροί C_{2p} - O_{2p} και C_{2p} - Ti_{3d} υβριδισμοί παρατηρούνται σε χαμηλότερες ενέργειες σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν.

Στην Εικόνα 37 $a_{(1-2)}$, παρουσιάζεται η HOS κυματοσυνάρτηση του γραμμικού τριμερούς προσανατολισμένου παράλληλα (OhOhOh_{pi}) στον zigzag (8,0) SWCNT καθώς και του αρθρωτού προσανατολισμένου κάθετα (OhOhOh_{vs}) στον ίδιο νανοσωλήνα. Αυτές οι WFs διατηρούν τους π τύπου δεσμούς του σωλήνα, ενώ παρατηρείται απουσία φορτίου πάνω στα Ti-O NCs. Παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε και στην περίπτωση του $\text{OhOhOh}_v/(8,0)$, ενώ η HOS κυματοσυνάρτηση του $\text{OhOhOh}_{ps}/(8,0)$ συστήματος παρουσιάζει σημαντικές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, στο $\text{OhOhOh}_{ps}/(8,0)$ σύστημα, το φορτίο κατανέμεται

αποκλειστικά πάνω στο NCs, ενώ ο σωλήνας παρουσιάζεται άδειος. Περνώντας στον armchair (5,5) SWCNT, η HOS κυματοσυνάρτηση του $\text{OhOhOh}_{\text{pl}}/(5,5)$ εντοπίζεται πάνω στο NC, ενώ το υπόστρωμα χαρακτηρίζεται αδρανές λόγω της εξάντλησης του φορτίου στο SWCNT (Εικόνα 37b₁). Ωστόσο, αξίζει να αναφέρουμε ότι η WF της ακριβώς χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης εμφανίζει κατανομή φορτίου και πάνω στον νανοσωλήνα. Ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο $\text{OhOhOh}_{\text{vl}}/(5,5)$ καθώς και στο $\text{OhOhOh}_{\text{ps}}/(5,5)$ υβριδικό σύστημα. Αντίθετα, η HOS κυματοσυνάρτηση του $\text{OhOhOh}_{\text{vs}}/(5,5)$ είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη τόσο στον SWCNT όσο και στο Ti-O NC (Εικόνα 37b₂), σε συμφωνία με την αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση του $\text{OhOhOh}_{\text{vs}}$ στον (8,0) (Εικόνα 37a₂). Όσον αφορά τα τριμερή Ti-O NC στον (3,0)@(12,0) DWCNT, διαπιστώθηκε ότι η HOS κυματοσυνάρτηση του $\text{OhOhOh}_{\text{pl}}$ είναι σχεδόν ομοιογενώς κατανεμημένη σε όλο το υβριδικό σύστημα, παρουσιάζοντας μία μικρή συσσώρευση στον εσωτερικό (3,0) σωλήνα, Εικόνα 37c₁. Τα υπόλοιπα τριμερή στον DWCNT εμφανίζουν φορτίο μόνο στην περιοχή των Ti-O NCs, ενώ το υπόστρωμα εμφανίζεται άδειο και αδρανές (Εικόνα 37c₂). Με βάση τα αποτελέσματα αυτά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όταν τα τριμερή προσροφώνται στον (8,0) υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να διατηρηθούν οι π τύπου δεσμού του νανοσωλήνα. Αντίθετα, όταν τα τριμερή αυτά εναποτίθενται στον (5,5) ή στον (3,0)@(12,0) σωλήνα, τότε το φορτίο εντοπίζεται κυρίως πάνω στα Ti-O NCs, καθιστώντας τα πιο δραστικό σε σχέση με το υπόστρωμα.

Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken βρήκαμε ότι υπάρχει μεταφορά φορτίου από το υπόστρωμα προς τα Ti-O NCs, σε αντίθεση με τα Ti-SWCNTs υβριδικά συστήματα (Κεφάλαιο 4.1.1.2). Αυτή η μεταφορά φορτίου εντοπίζεται από τα Ti_{4s} και C_{2p} ηλεκτρόνια προς τα O_{2p} . Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά το φορτίο Mulliken των γειτονικών ατόμων C του NC καθώς και των ίδιων των ατόμων Ti και O για όλα τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν. Οι τρεις διαφορετικές κατηγορίες για τα άτομα O (δείκτες 1, 2 και 3) αναφέρονται στα άτομα που συνδέονται άμεσα με το υπόστρωμα (O_1), σε αυτά που βρίσκονται μεταξύ δύο ατόμων Ti (O_2) και στα πιο απομακρυσμένα σε σχέση με το υπόστρωμα (O_3). Στις περιπτώσεις των Th ή ThTh NCs στους zigzag SWCNTs, το Ti χάνει κατά μέσο όρο 1.51ηλεκτρόνια ή 1.46ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, ενώ οι γειτονικοί C χάνουν κατά μέσο όρο 0.11ηλεκτρόνια, Πίνακας 15. Επιπρόσθετα, όλα τα O λαμβάνουν φορτίο και πιο συγκεκριμένα όταν συνδέονται άμεσα με το υπόστρωμα (O_1) κερδίζουν κατά μέσο όρο 0.52ηλεκτρόνια, όταν είναι αρκετά απομακρυσμένα από το υπόστρωμα (O_3) δέχονται 0.27ηλεκτρόνια, ενώ όταν ενώνονται με δύο άτομα Ti (O_2) (μόνο στην περίπτωση των ThTh NCs) αυτή η τιμή ανέρχεται σε 0.70ηλεκτρόνια, Πίνακας 15.



Εικόνα 37. Ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις στην HOS: (a₁₋₂) των τριμερών OhOhOh_{pl} και OhOhOh_{vs} στον (8,0) SWCNT, (b₁₋₂) των OhOhOh_{pl} και OhOhOh_{vs} στον (5,5) SWCNT και (c₁₋₂) των OhOhOh_{pl} και OhOhOh_{vs} στον (3,0)@(12,0) DWCNT.

Πίνακας 15. Πληθυσμός Mulliken των ατόμων C που γειτνιάζουν με τα Ti-O NCs καθώς και των ίδιων των ατόμων Ti και O και ηλεκτρονική μαγνητική διπολική ροπή (M) για τα Ti-O/CNTs συστήματα. Οι τρεις διαφορετικές τιμές των ατόμων O (δείκτες 1, 2 και 3) αναφέρονται στα άτομα τα οποία συνδέονται άμεσα με το υπόστρωμα (O₁), σε αυτά που βρίσκονται μεταξύ δύο ατόμων Ti (O₂) και στα πιο απομακρυσμένα σε σχέση με το υπόστρωμα (O₃), αντίστοιχα. Η ηλεκτρονική

μαγνητική διπολική ροπή υπολογίζεται με διάφορες προσεγγίσεις (LDA, PBE και PBE_D2), ενώ το φορτίο Mulliken δεν επηρεάζεται από τα διαφορετικά δυναμικά που χρησιμοποιούνται.

Συστήματα		Mulliken Charge (e ⁻ /άτομο)			M (μ _B)	
		C	Ti	O _{1,2,3}	LDA	PBE-D2 (PBE)
(4,0)	Th ₁	-0.11	-1.52	+0.51, —, +0.28	0.00	0.00
	Th ₂	-0.11	-1.50	+0.51, —, +0.26	0.00	0.00
	Th ₃	-0.15	-1.50	+0.49, —, +0.23	0.00	0.00
(8,0)	Th ₁	-0.11	-1.52	+0.53, —, +0.29	0.00	0.00 (0.00)
	Th ₂	-0.10	-1.49	+0.53, —, +0.27	0.00	0.00 (0.00)
	Th ₃	-0.10	-1.50	+0.53, —, +0.28	0.00	0.00 (0.00)
(4,0)	Oh ₁	-0.17	-1.66	+0.49, —, +0.28	1.05	0.22
	Oh ₂	-0.12	-1.71	+0.41, —, +0.29	0.98	0.96
	Oh ₃ *	-0.14	-1.57	+0.51, —, +0.28	0.00	0.00
	Oh ₁ *	-0.21	-1.67	+0.30, —, +0.26	0.00	0.00 (0.00)
(8,0)	Oh ₂	-0.11	-1.68	+0.52, —, +0.24	0.99	0.94 (0.95)
	Oh ₃ *	-0.12	-1.60	+0.53, —, +0.28	0.85	0.00 (0.97)
(4,0)	ThTh _p	-0.12	-1.46	+0.51, +0.69, +0.27	0.00	0.00
	ThTh _v	-0.11	-1.46	+0.51, +0.70, +0.26	0.00	0.00
(8,0)	ThTh _p	-0.12	-1.46	+0.54, +0.71, +0.30	0.00	0.00
	ThTh _v	-0.09	-1.46	+0.54, +0.71, +0.28	0.00	0.00
(4,0)	OhOh _p	-0.09	-1.59	+0.42, +0.53, +0.27	1.56	1.55
	OhOh _v	-0.12	-1.55	+0.46, +0.64, +0.29	1.33	0.99
(8,0)	OhOh _p	-0.09	-1.59	+0.47, +0.54, +0.27	0.00	1.61
	OhOh _v	-0.11	-1.60	+0.52, +0.56, +0.29	2.99	3.00
(8,0)	ThOh _p	-0.11	-1.50	+0.57, +0.70, +0.31	0.00	0.00
	OhTh _p	-0.11	-1.60	+0.51, +0.54, +0.30	0.00	0.00
	ThOh _v	-0.09	-1.50	+0.53, +0.68, +0.22	0.00	1.03
	OhTh _v	-0.11	-1.54	+0.52, +0.64, +0.30	0.99	1.00
(8,0)	OhOhOh _{pl}	-0.10	-1.58	+0.55, +0.60, +0.27	1.78	1.78 (1.77)
	OhOhOh _{ps}	-0.09	-1.58	+0.43, +0.48, +0.25	0.40	0.00 (0.00)
	OhOhOh _{vl}	-0.11	-1.56	+0.40, +0.52, +0.28	4.95	4.96 (4.95)
	OhOhOh _{vs}	-0.11	-1.56	+0.49, +0.48, +0.26	4.96	4.96 (4.95)
(5,5)	OhOhOh _{pl}	-0.12	-1.57	+0.51, +0.61, +0.28	0.00	0.00
	OhOhOh _{ps}	-0.11	-1.59	+0.44, +0.55, +0.26	0.00	0.00
	OhOhOh _{vl}	-0.12	-1.57	+0.46, +0.52, +0.26	4.79	4.80
	OhOhOh _{vs}	-0.10	-1.58	+0.46, +0.47, +0.26	4.96	3.03
(3,0)@(12,0)	OhOhOh _{pl}	-0.10	-1.58	+0.49, +0.60, +0.28	1.60	1.52
	OhOhOh _{ps}	-0.10	-1.63	+0.43, +0.42, +0.28	0.00	0.00
	OhOhOh _{vl}	-0.11	-1.56	+0.46, +0.52, +0.28	3.04	4.96
	OhOhOh _{vs}	-0.10	-1.55	+0.53, +0.64, +0.28	2.98	2.99

Ελαφρώς ενισχυμένη μεταφορά φορτίου παρατηρείται στα Oh, OhOh και OhOhOh NCs. Τα άτομα Ti χάνουν κατά μέσο όρο από 1.55 ηλεκτρόνια έως 1.68ηλεκτρόνια και τα άτομα O κερδίζουν από 0.24ηλεκτρόνια έως 0.64ηλεκτρόνια. Το φορτίο που κερδίζουν τα άτομα O σε οκταεδρικά NCs είναι μικρότερο σε σχέση με το τετραεδρικά NCs, λόγω του κορεσμένου αριθμού των δεσμών Ti-O, Πίνακας 15. Σε γενικές γραμμές, όλα τα οκταεδρικά NCs αυξάνουν το φορτίο τους εις βάρος των γειτονικών ατόμων C του υποστρώματος. Επίσης, το άτομο Ti του οκταεδρικού μονομερούς χάνει περισσότερο φορτίο σε σχέση με τα αντίστοιχα άτομα των OhOh και OhOhOh, σε συμφωνία με την κανονικοποιημένη ενέργεια δέσμευσης ανά αριθμό NCs. Επιπρόσθετα, δεν βρέθηκε καμία σημαντική διαφορά στους πληθυσμούς Mulliken μεταξύ του γραμμικού και αρθρωτού OhOhOh, σε συμφωνία με τις αντίστοιχες EDOSs. Τέλος, συγκρίνοντας τις ενεργειακά προτιμητέες Th και Oh δομές, βρήκαμε ότι τα Oh NCs κερδίζουν περισσότερο φορτίο σε σχέση με τα Th. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τη μερική EDOS των Oh που εκτείνεται έως την ενέργεια Fermi (οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις των Th βρίσκονται χαμηλότερα από τα -2.00eV) και με την μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης των αντίστοιχων εναποθετημένων Oh NCs. Τέλος, τα άτομα Ti των Ti-O/CNTs συστημάτων χάνουν περισσότερο φορτίο από τα αντίστοιχα άτομα των προσροφημένων νανοδομών Ti στους SWCNT, Κεφάλαιο 4.1.1.2.

4.2.1.3 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκαν τα μονομερή τετραεδρικά (tetrahedral - Th) και οκταεδρικά (octahedral - Oh) Ti-O NCs, καθώς και όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί τους, σε διάφορες διαμορφώσεις σε νανοσωλήνες άνθρακα. Όσον αφορά τα μονομερή στον (4,0) και στον (8,0) SWCNT βρέθηκε ότι το Th μπορεί να δημιουργήσει έως και τρεις C-O δεσμούς (Th₃), διατηρώντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του, ενώ η μόνη σταθερή διαμόρφωση του Oh είναι μέσω δύο δεσμών C-O (Oh₂) με τους SWCNTs. Επίσης, τα NCs αυτά προτιμούν να εφυσυγχάζουν πάνω από την H θέση του σωλήνα και σε συμφωνία με τα διμερή και τριμερή. Τα Ti-O NCs είναι πιο ισχυρά δεσμευμένα στον λεπτότερο νανοσωλήνα σε σχέση με τον (8,0). Όσον αφορά τα διμερή NCs, τα οποία ενώνονται μέσω κοινής ακμής, βρέθηκε ότι η ανάπτυξη του OhOh παράλληλα στον άξονα του σωλήνα ευνοείται σε σχέση με τα OhTh_p, ThOh_p και ThTh_p. Τέλος, από τα τριμερή NCs, το γραμμικό OhOhOh_p είναι ενεργειακά προτιμητέο σε σχέση με το αρθρωτό OhOhOh_p, υποδεικνύοντας ότι η περαιτέρω ανάπτυξη του ρουτιλίου προβλέπεται σε σχέση με αυτήν της ανατάσης αποκλειστικά κατά μήκος του zigzag άξονα του σωλήνα. Αντίθετα, οι παρόμοιες ενέργειες δέσμευσης του γραμμικού και αρθρωτού OhOhOh στον κάθετο προσανατολισμό, υποδεικνύουν ισοπίθανη ανάπτυξη των δύο Ti-O φάσεων, με μία μικρή προτίμηση ως προς την διαμόρφωση της ανατάσης.

Τέλος, όλα τα τριμερή NCs είναι πιο ισχυρά δεσμευμένα στον armchair SWCNT σε σχέση με τον zigzag SWCNT παραπλήσιας διαμέτρου.

Αυτά τα δομικά και ενεργειακά αποτελέσματα αντικατοπτρίζονται στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Τα τετραεδρικά NCs παρουσιάζουν ενεργειακές καταστάσεις κυρίως χαμηλότερα από τα -1.50eV , υποδηλώνοντας μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα οκταεδρικά NCs, των οποίων οι ενεργειακές καταστάσεις εκτείνονται έως την ενέργεια Fermi. Επιπρόσθετα, το $\text{OhOhOh}_{\text{pl}}$ εισάγει πολύ χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις (χαμηλότερες των -20.00eV) σε σχέση με τα υπόλοιπα NCs. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η ενέργεια δέσμευσης για αυτό το NCs να είναι η υψηλότερη και ως εκ τούτου η ανάπτυξη του ρουτιλίου πιθανώς να προτιμάται κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης του σωλήνα. Επίσης, όλα τα υβριδικά συστήματα με οκταεδρικά NCs παρουσιάζουν νέες Ti_{3d} ενεργειακές καταστάσεις υψηλότερα των -2.00eV , το οποίο υποδεικνύει C_{2p} - Ti_{3d} υβριδισμούς. Τα Ti-O NCs που προσροφώνται στον $(8,0)$, εισάγουν καταστάσεις στην ενέργεια Fermi (αν και σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο), μεταβάλλοντας τον ημιαγωγικό χαρακτήρα του καθαρού $(8,0)$. Οι EDOSs που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές προσεγγίσεις δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Επίσης, βρέθηκε μεταφορά φορτίου από τους νανοσωλήνες προς τα Ti-O NCs και κυρίως προς τα άτομα O.

Από τις WFs ανιχνεύτηκαν C_{2p} - O_{2p} και C_{2p} - Ti_{3d} υβριδισμοί ιδιαίτερα σε ενέργειες χαμηλότερες της ενέργειας Fermi. Οι HOS κυματοσυναρτήσεις του Th και ThTh_p στον $(8,0)$ εντοπίζονται στην περιοχή κοντά στο NCs, ενώ τα άτομα C εμφανίζουν αδέσμευτους λοβούς, οι οποίοι θα μπορούσαν εύκολα να δημιουργήσουν υβριδισμούς με πρόσθετα άτομα ή μόρια. Αυτά τα αποτελέσματα καθιστούν τις τετραεδρικές δομές πιο δραστικές σε σχέση με τις αντίστοιχες οκταεδρικές, οι οποίες διατηρούν τους χαρακτηριστικούς π τύπου δεσμούς μεταξύ των ατόμων C του σωλήνα. Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να συσχετιστεί με την αυξημένη καταλυτική δράση των τετραεδρικών δομών έναντι των οκταεδρικών του TiO_2 .

Οι HOS κυματοσυναρτήσεις των τριμερών στον $(8,0)$ δείχνουν ότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να διατηρηθούν οι π δεσμοί του νανοσωλήνα. Αντίθετα, όταν τα OhOhOh προσροφώνται πάνω στον $(5,5)$ και στον $(3,0)@(12,0)$ σωλήνα, το φορτίο εντοπίζεται κυρίως πάνω στα τριμερή, καθιστώντας τα πιο δραστικά σε σχέση με το υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτά θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην κατανόηση των αρχικών σταδίων ανάπτυξης οξειδίου του τιτανίου πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα, παρέχοντας επίσης πολύτιμες πληροφορίες στον τομέα της νανοτεχνολογίας.

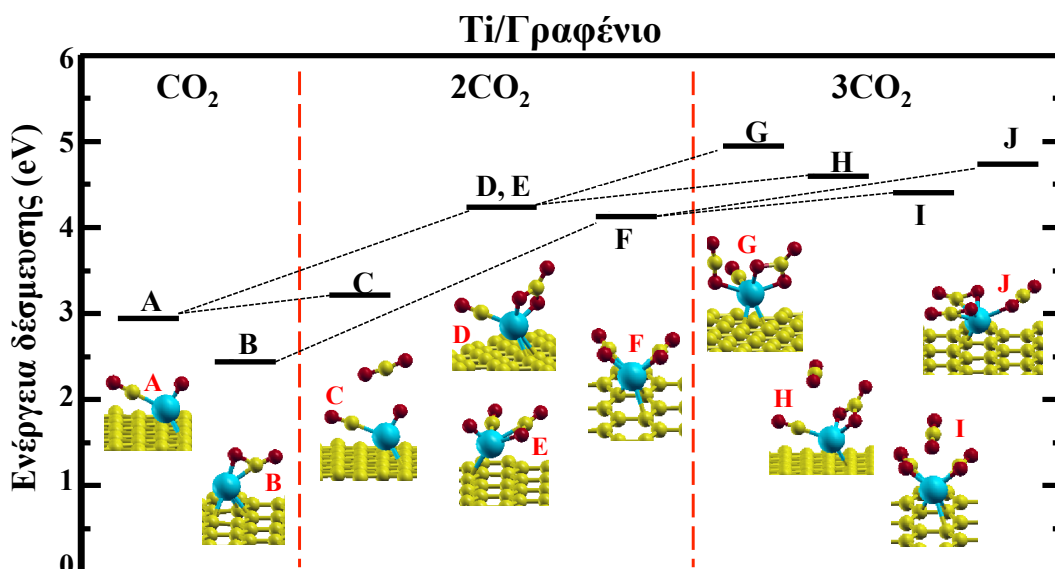
4.3 Προσρόφηση μορίων CO₂ σε υβριδικά συστήματα Ti_N/Γραφένιου

4.3.1 Δομικές ιδιότητες

Αρχικά, μελετήθηκε η προσρόφηση ενός μορίου CO₂ από το υβριδικό σύστημα Ti/Γραφένιο, όπου το άτομο Ti βρίσκεται στην ενεργειακά προτιμητέα θέση (H) για τη δομή του γραφένιου (Εικόνα 9f). Το μόριο του CO₂ επιλέχθηκε να εναποτεθεί πάνω από το άτομο του Ti και δίπλα από το Ti, ώστε να μπορέσει να αλληλεπιδράσει και με το γραφένιο. Μετά την προσρόφηση του CO₂ στο Ti/Γραφένιο υβριδικό σύστημα και συγκεκριμένα στο άτομο του Ti λήφθηκαν δύο διαμορφώσεις (A και B, Εικόνα 38). Η διαμόρφωση A παρουσιάζει την προσρόφηση του διασπασμένου CO₂ σε CO και O από το άτομο του Ti, ενώ στη διαμόρφωση B το CO₂ διατηρεί τη δομή του και συνδέεται μέσω του ατόμου C και ενός O με το Ti (Εικόνα 38). Από αυτές τις διαμορφώσεις, η ενεργειακά προτιμητέα είναι η A με E_b=2.94eV, ενώ η B παρουσιάζει ενέργεια δέσμευσης ίση με 2.44eV (Εικόνα 38).

Κατά την προσθήκη ενός δεύτερου μορίου CO₂ στη δομή A λαμβάνονται οι εξής διαμορφώσεις: α) το δεύτερο CO₂ αλληλεπιδρά ασθενώς με την υπόλοιπη δομή (περίπτωση C), β) το CO₂ ενώνεται με το άτομο του Ti και το διασπασμένο άτομο O του πρώτου μορίου (περίπτωση D) και γ) το επιπρόσθετο μόριο συνδέεται μόνο με το Ti (περίπτωση E). Αντίστοιχα, η προσθήκη ενός δεύτερου CO₂ στη δομή B καταλήγει στην διαμόρφωση όπου τα δύο μόρια CO₂ δεσμεύονται στο Ti (περίπτωση F) (Εικόνα 38). Όταν τα δύο μόρια CO₂ εναποτίθενται ταυτόχρονα πάνω στο Ti/Γραφένιο σύστημα, λαμβάνεται πάλι η F διαμόρφωση. Το δεύτερο CO₂ προτιμά να προσροφάται στο άτομο του Ti, το οποίο έχει ήδη δεσμευμένο ένα διασπασμένο μόριο CO₂ (περιπτώσεις D και E). Οι ενέργειες δέσμευσης για τις διαμορφώσεις D και E αυτές είναι ίσες (E_b=4.22eV). Η αμέσως λιγότερο προτιμητέα διαμόρφωση είναι αυτή στην οποία το άτομο του Ti προσροφά δύο μη διασπασμένα μόρια CO₂ (F) (E_b=4.12eV), ενώ όταν το δεύτερο CO₂ αλληλεπιδρά ασθενώς με την υπόλοιπη δομή (C) η E_b ισούται με 3.22eV (Εικόνα 38).

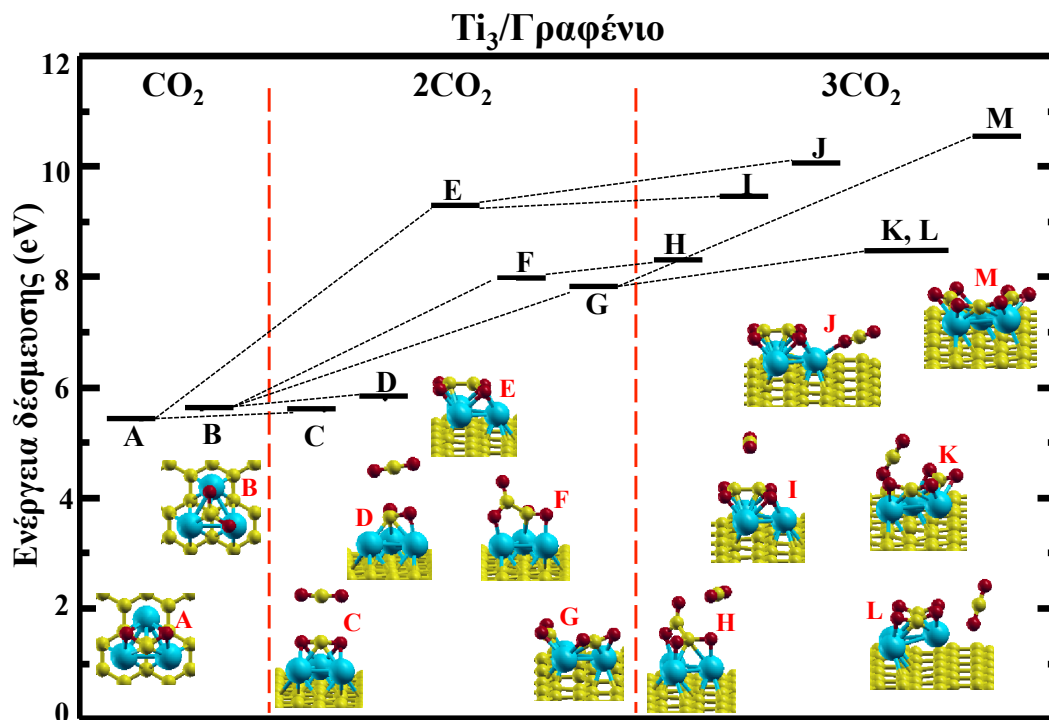
Όταν τρίτο μόριο εναποτίθεται στην δομή D λαμβάνονται οι εξής περιπτώσεις: α) το μόριο αυτό προσροφάται απευθείας από το Ti (περίπτωση G) και β) αλληλεπιδρά ασθενώς με την υπόλοιπη δομή (περίπτωση H) (Εικόνα 38). Αντίστοιχες διαμορφώσεις λαμβάνονται όταν το τρίτο CO₂ εναποτεθεί στην F δομή (J και I περιπτώσεις). Η ενεργειακά προτιμητέα δομή είναι αυτή στην οποία το πρώτο διασπάστηκε, το δεύτερο μόριο δεσμεύτηκε από το άτομο του Ti και από το διασπασμένο O και το τρίτο μόριο προσροφήθηκε απευθείας από το Ti (G - E_b=4.91eV) (Εικόνα 38). Η αμέσως λιγότερο προτιμητέα διαμόρφωση είναι η J με ενέργεια δέσμευσης 4.71eV, ενώ οι H και I διαμορφώσεις παρουσιάζουν E_b ίσες με 4.56eV και 4.39eV, αντίστοιχα. Στην περίπτωση που τα τρία μόρια CO₂ εναποτεθούν ταυτόχρονα στο Ti/Γραφένιο λαμβάνεται η J διαμόρφωση



Εικόνα 38. Ενέργεια δέσμευσης και σχηματική αναπαράσταση ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO_2 στο $\text{Ti}/\text{Γραφένιο}$ υβριδικό σύστημα. Οι μαύρες συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στην τιμή της ενέργειας δέσμευσης κάθε διαμόρφωσης, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές σχετίζονται με την πορεία της διαδοχικής εναπόθεσης μορίων CO_2 στην εκάστοτε περίπτωση.

Η προσρόφηση μορίων CO_2 μελετήθηκε επίσης και στο $\text{Ti}_3/\text{Γραφένιο}$ υβριδικό σύστημα. Σε αυτή τη δομή το τριμερές Ti_3 είναι σε τριγωνική διαμόρφωση και βρίσκεται πάνω από τρεις γειτονικές H θέσεις του γραφενίου, σύμφωνα με την μελέτη που έγινε στο Κεφάλαιο 4.1.1 (Εικόνα 11f). Μετά την προσρόφηση ενός μορίου CO_2 από το $\text{Ti}_3/\text{Γραφένιο}$ σύστημα και συγκεκριμένα από το Ti_3 λαμβάνονται οι εξής διαμορφώσεις: α) τα άτομα του CO_2 βρίσκονται πάνω από τους δεσμούς Ti-Ti (περίπτωση A με $E_b=5.42\text{eV}$) και β) τα άτομα O δεσμεύονται πάνω από άτομα Ti και ο C του μορίου είναι στο κέντρο του τριγώνου που δημιουργεί το Ti_3 (περίπτωση B με $E_b=5.62\text{eV}$) (Εικόνα 39). Κατά την προσθήκη ενός δεύτερου μορίου CO_2 στη δομή A λαμβάνονται οι εξής διαμορφώσεις: α) το δεύτερο CO_2 αλληλεπιδρά ασθενώς με την υπόλοιπη δομή (περίπτωση C με $E_b=5.60\text{eV}$) και β) το CO_2 προσροφάται στο υπόστρωμα και δημιουργεί δεσμούς τόσο με τα άτομα Ti του τριμερούς όσο και με το πρώτο CO_2 (περίπτωση E με $E_b=9.29\text{eV}$) (Εικόνα 39). Αντίστοιχα, κατά την προσθήκη δεύτερου CO_2 στη δομή B, λαμβάνονται οι παρακάτω περιπτώσεις: α) το δεύτερο CO_2 βρίσκεται μακριά από την υπόλοιπη δομή και δεν αλληλεπιδρά με αυτήν (περίπτωση D με $E_b=5.81\text{eV}$), β) το δεύτερο CO_2 περιστρέφεται κατά 90° σε σχέση με το υπόστρωμα και δημιουργεί δεσμούς με ένα άτομο Ti καθώς και με το άτομο C του ήδη προσροφημένου μορίου (περίπτωση F με $E_b=7.99\text{eV}$) και γ) το δεύτερο μόριο συνδέεται μόνο με το τριμερές, πάνω από ένα δεσμό Ti-Ti (περίπτωση G με $E_b=7.84\text{eV}$) (Εικόνα 39). Σημειώνεται ότι η ταυτόχρονη προσρόφηση δύο CO_2 καταλήγει στην διαμόρφωση G. Τέλος, όταν προστίθεται τρίτο CO_2 στην δομή E δημιουργούνται οι ακόλουθες διαμορφώσεις: α) το νέο μόριο δεν αλληλεπιδρά με

το υπόλοιπο σύστημα (περίπτωση I με $E_b=9.44\text{eV}$) και β) το τρίτο CO_2 προσροφάται από ένα άτομο του τριμερούς Ti (περίπτωση J με $E_b=10.04\text{eV}$) (Εικόνα 39). Όταν αυτό το νέο μόριο εναποτίθεται στην δομή G λαμβάνονται οι παρακάτω περιπτώσεις: α) δεν υφίσταται προσρόφηση του τρίτου CO_2 από το υπόλοιπο σύστημα (περιπτώσεις K και L με ενέργειες δέσμευσης 8.45eV και 8.59eV αντίστοιχα) και β) το τρίτο CO_2 προσροφάται πάνω από ένα δεσμό Ti-Ti (περίπτωση M με ενέργεια δέσμευσης ίση με 10.55eV) (Εικόνα 39). Τέλος όταν αυτό το τρίτο μόριο εναποτεθεί στην δομή F δεν παρατηρείται προσρόφηση του από το υπόστρωμα (περίπτωση H με $E_b=8.29\text{eV}$). Σημειώνεται ότι όταν τρία μόρια CO_2 εναποτίθενται ταυτόχρονα πάνω στο $\text{Ti}_3/\text{Γραφένιο}$, λαμβάνεται η δομή K.



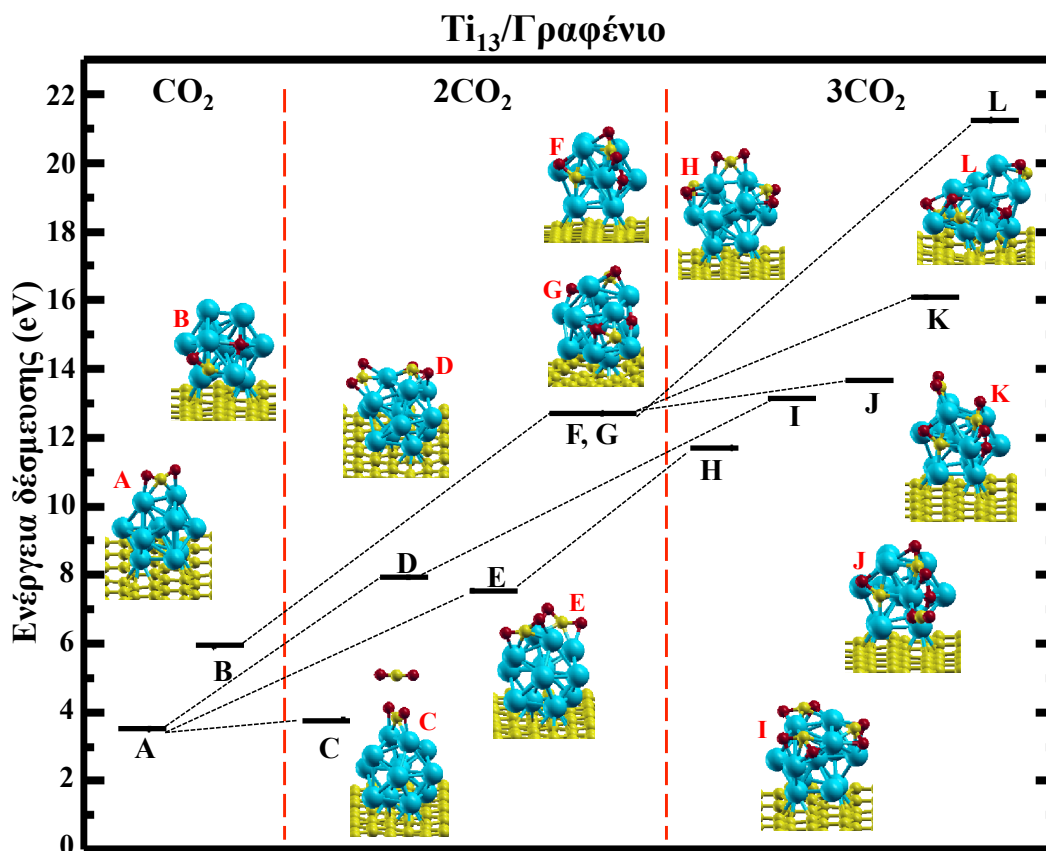
Εικόνα 39. Ενέργεια δέσμευσης και σχηματική αναπαράσταση ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO_2 στο $\text{Ti}_3/\text{Γραφένιο}$ υβριδικό σύστημα. Οι μαύρες συνεχής γραμμές αντιστοιχούν στην τιμή της ενέργειας δέσμευσης κάθε διαμόρφωσης, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές σχετίζονται με την πορεία της διαδοχικής εναπόθεσης μορίων CO_2 στην εκάστοτε περίπτωση.

Στην συνέχεια θα εξετασθεί η προσρόφηση μορίων CO_2 πάνω στο $\text{Ti}_{13}/\text{Γραφένιο}$ (Εικόνα 12h). Μετά την εναπόθεση του πρώτου μορίου σε αυτό το υβριδικό σύστημα λαμβάνονται δύο διαφορετικές δομές. Στην πρώτη δομή το μόριο προσροφάται στο πάνω μέρος του Ti-NC (πάνω από ένα δεσμό Ti-Ti) (περίπτωση A με ενέργεια δέσμευσης ίση με 3.51eV) και στην δεύτερη δομή η προσρόφηση του μορίου ακολουθείται από διάσπασή του σε CO και O, τα οποία δεσμεύονται μέσω ατόμων Ti (περίπτωση B με $E_b=5.91\text{eV}$). Από τις E_b φαίνεται ότι η διάσπαση του CO_2 προτιμάται, εξαιτίας των περισσότερων δεσμών που μπορούν να αναπτυχθούν μεταξύ των CO ή O και του Ti_{13} (Εικόνα 40). Το δεύτερο μόριο

CO₂ που εναποτίθεται στην διαμόρφωση A μπορεί είτε να μην προσροφηθεί από το υπόστρωμα (περίπτωση C με $E_b=3.79\text{eV}$), είτε να δεσμευτεί από το Ti₁₃ πάνω από ένα δεσμό Ti-Ti (περιπτώσεις D και E με ενέργειες δέσμευσης 7.92eV και 7.55eV αντίστοιχα). Επίσης, όταν η ίδια διαδικασία λαμβάνει χώρα στη δομή B τότε καταλήγουμε στις διαμορφώσεις ακόλουθες περιπτώσεις: α) το δεύτερο μόριο CO₂ δημιουργεί δεσμούς με δύο άτομα Ti (περίπτωση F με $E_b=12.65\text{eV}$ και β) το μόριο διασπάται πάλι σε CO και O, τα οποία δεσμεύονται στο Ti-NC (περίπτωση G με $E_b=12.70\text{eV}$) (Εικόνα 40). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση G το Ti₁₃ έχει αρχίσει να παραμορφώνεται, λόγω της εισχώρησης των μορίων CO και των ατόμων O στην δομή του Ti-NC. Η ταυτόχρονη εναπόθεση δύο μορίων CO₂ καταλήγει στη διαμόρφωση E. Το τρίτο μόριο CO₂ που εναποτίθεται στην διαμόρφωση E, δεσμεύεται στο πάνω μέρος του Ti₁₃ (περίπτωση H με $E_b=11.69\text{eV}$). Αντιστοιχεί διαμόρφωση λαμβάνεται όταν το νέο μόριο προσροφάται από την D δομή (περίπτωση I με $E_b=13.26\text{eV}$). Η προσθήκη του τρίτου CO₂ στην δομή F καταλήγει στις ακόλουθες διαμορφώσεις: α) το CO₂ δεσμεύεται στο Ti₁₃ και συγκεκριμένα στην περιοχή αλληλεπίδρασης με το γραφένιο (περίπτωση J με ενέργεια δέσμευσης ίση με 13.56eV) και β) το μόριο εφησυχάζει στο πάνω μέρος του Ti-NC (περίπτωση K με ενέργεια δέσμευσης ίση με 16.09eV). Τέλος, η αλληλεπίδραση αυτού του μορίου με τη δομή G καταλήγει στην διάσπαση του CO₂ σε CO και O (περίπτωση L με $E_b=21.25\text{eV}$). Στη διαμόρφωση L τα τρία προσροφημένα μόρια έχουν διασπαστεί σε CO και O, ενώ η δομή του Ti₁₃ έχει παραμορφωθεί από την εικοσαεδρική, εξαιτίας της εισχώρησης των CO και των O στο Ti-NC (Εικόνα 40). Εξαιτίας της παραμόρφωσης του Ti₁₃, ο αριθμός των ατόμων Ti που συνδέονται άμεσα με το γραφένιο έχουν αυξηθεί. Επίσης, τα διασπασμένα μόρια CO₂ δημιουργούν δεσμούς με όσον το δυνατόν περισσότερα Ti, ενώ παρατηρείται έντονη παραμόρφωση και στη δομή του γραφενίου που βρίσκεται κοντά στο Ti-NC (Εικόνα 40). Επισημαίνουμε ότι η ταυτόχρονη εναπόθεση τριών μορίων CO₂ καταλήγει στη διαμόρφωση I.

Συνοψίζοντας, τα επιπρόσθετα μόρια CO₂ παρουσιάζουν τρεις πιθανές περιπτώσεις αλληλεπίδρασης με το υβριδικό σύστημα: α) δεν αλληλεπιδρούν με το Ti_N/Γραφένιο, β) προσροφώνται από αυτό και γ) διασπώνται προς σχηματισμό CO και O, ανάλογα με τη δομή του Ti-NC και με τη θέση των εναποτεθειμένων μορίων CO₂. Ένα μόριο CO₂ προτιμά να διασπάται σε CO και O κατά την προσρόφησή του στο Ti/Γραφένιο, ενώ ένα και μόνο άτομο Ti μπορεί να δεσμεύσει ακόμα και τρία μόρια CO₂ (διασπασμένα και μη). Η δομή του τριμερούς Ti₃ διατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις προσρόφησης μορίων CO₂, ενώ αντίθετα η δομή του εικοσαεδρικού Ti-NC παραμορφώνεται κυρίως όταν σε αυτήν προσροφώνται διασπασμένα μόρια CO₂ (CO και O). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μόρια CO₂ δεν υφίσταται διάσπαση όταν αλληλεπιδρούν με το Ti₃/Γραφένιο υβριδικό σύστημα, ενώ προσροφώνται μόνο από τις νανοδομές του Ti και δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη διεργασία από το γραφένιο. Επίσης, μέσω της διαδοχικής προσθήκης CO₂ λαμβάνονται πορείες προσρόφησης των μορίων αυτών στα Ti_N/Γραφένιο συστήματα (Εικόνες 38, 39 και 40). Πιο συγκεκριμένα, στο Ti/Γραφένιο, μέσω της πορείας A-D-G παίρνουμε τις

ενεργειακά προτιμητέες δομές για ένα, δύο και τρία προσροφημένα μόρια CO₂, αντίστοιχα. Το ίδιο συμβαίνει και την περίπτωση του Ti₁₃/Γραφένιου, μέσω της πορείας B-G-L. Στην περίπτωση όμως του Ti₃/Γραφένιου αν ακολουθηθεί η πορεία A-E-J δεν λαμβάνεται πάντα η ενεργειακά προτιμητέα δομή (η J δεν είναι προτιμητέα για την προσρόφηση τριών CO₂). Συνεπώς, μέσω των διαφόρων πορειών που φαίνονται στις Εικόνες 38, 39 και 40 μπορεί να κατανοηθεί η διαδοχική προσρόφηση των μορίων CO₂ και να επιλεγθεί η κατάλληλη ανάλογα με το σύστημα που μας ενδιαφέρει.



Εικόνα 40. Ενέργεια δέσμευσης και σχηματική αναπαράσταση ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO₂ στο Ti₁₃/Γραφένιο υβριδικό σύστημα. Οι μαύρες συνεχές γραμμές αντιστοιχούν στην τιμή της ενέργειας δέσμευσης κάθε διαμόρφωσης, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές σχετίζονται με την πορεία της διαδοχικής εναπόθεσης μορίων CO₂ στην εκάστοτε περίπτωση.

Στον Πίνακα 16 δίνονται συγκεντρωτικά οι ενέργειες δέσμευσης και τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών των ενεργειακά προτιμητέων δομών που μελετήθηκαν σε αυτή την ενότητα. Πιο συγκεκριμένα, οι προτιμητέες δομές ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO₂ στο Ti/Γραφένιο είναι οι A, D και G, αντίστοιχα (Εικόνα 38), στο Ti₃/Γραφένιο είναι οι B, E και M (Εικόνα 39) και στο Ti₁₃/Γραφένιο είναι οι B, G και L (Εικόνα 40). Από τις κανονικοποιημένες ενέργειες δέσμευσης για το Ti/Γραφένιο και το Ti₃/Γραφένιο, φαίνεται ότι όσο περισσότερα μόρια CO₂ προσροφώνται τόσο πιο μικρή είναι η δέσμευση κάθε

μορίου. Αντίθετα, οι αντίστοιχες τιμές για το Ti₁₃/Γραφένιο, δείχνουν ότι όσο περισσότερα μόρια CO₂ προσροφώνται τόσο μεγαλύτερη είναι η δέσμευση από το υπόστρωμα. Αυτό οφείλεται στους πολλούς δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ παραμορφωμένου Ti₁₃ και των διασπασμένων CO₂. Το d_{Ti-CO₂} αφορά την απόσταση των μορίων με τα γειτονικά άτομα Ti και η τιμή της αυξάνεται όσο περισσότερα μόρια προσροφώνται στην δομή του Ti/Γραφένιο, ενώ παραμένει σχεδόν σταθερή στην περίπτωση του Ti₃/Γραφένιο. Επίσης, η απόσταση αυτή στο Ti₁₃/Γραφένιο κυμαίνεται από 1.77Å έως 2.08Å, ανάλογα με τον αριθμό των μορίων CO₂ που προσροφώνται (Πίνακας 16). Το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων Ti (d_{Ti-Ti}) για τα καθαρά Ti₃/Γραφένιο και Ti₁₃/Γραφένιο είναι 2.44Å και 2.64Å, αντίστοιχα, ενώ η απόσταση αυτή αυξάνεται με την προσθήκη μορίων CO₂ στην περίπτωση του Ti₃/Γραφένιο, ενώ μένει σταθερή στην περίπτωση του Ti₁₃/Γραφένιο (Πίνακας 16). Στον ίδιο πίνακα δίνεται και το μήκος δεσμού d_{Ti-C} που αφορά την απόσταση των ατόμων Ti με τα γειτονικά άτομα C του γραφενίου. Στα καθαρά Ti/Γραφένιο, Ti₃/Γραφένιο και Ti₁₃/Γραφένιο συστήματα, η τιμή της απόστασης αυτής ήταν ίση με 2.22Å, 2.24Å και 2.20Å αντίστοιχα (Πίνακας 1 και 2). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 16 η τιμή αυτή αυξάνεται με την προσρόφηση μορίων CO₂ για τις περιπτώσεις του Ti/Γραφένιο και του Ti₃/Γραφένιο, ενώ παραμένει σχεδόν σταθερή για την περίπτωση του Ti₁₃/Γραφένιο, λόγω της παραμόρφωσης του Ti-NC. Επίσης, στο Ti₃/Γραφένιο η τιμή του d_{Ti-C} αυξάνεται όσο περισσότερα μόρια CO₂ προσροφώνται.

Πίνακας 16. Ενέργεια δέσμευσης (E_b) και μήκη δεσμών των προσροφημένων μορίων CO₂ στα Ti_N/Γραφένιο υβριδικά συστήματα (με N=1,3,13). Το d_{Ti-CO₂} αντιστοιχεί στην απόσταση των μορίων CO₂ με τα γειτονικά Ti, το d_{Ti-Ti} αφορά το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων Ti και το d_{Ti-C} την απόσταση μεταξύ των ατόμων Ti και των γειτονικών C του γραφενίου.

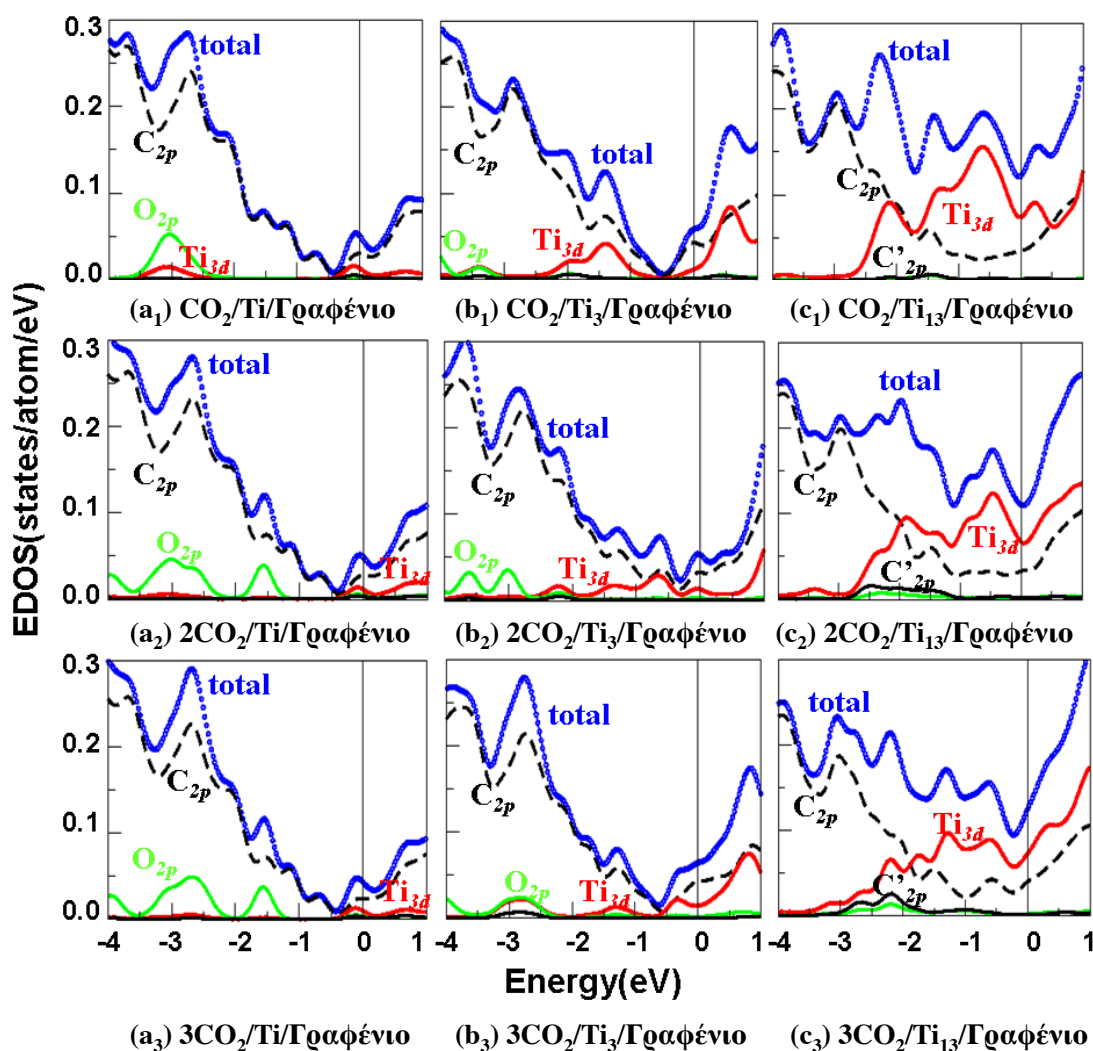
Συστήματα	E _b (eV)	E _b (eV/μόριο CO ₂)	Μήκος δεσμού (Å)			
			d _{Ti-CO₂}	d _{Ti-Ti}	d _{Ti-C}	
Ti/Γραφένιο	CO ₂	2.94	2.94	1.83	-	2.39
	2CO ₂	4.22	2.11	1.93	-	2.38
	3CO ₂	4.91	1.64	2.05	-	2.40
Ti ₃ /Γραφένιο	CO ₂	5.62	5.62	2.04	2.61	2.28
	2CO ₂	9.29	4.65	2.08	2.57	2.40
	3CO ₂	10.55	3.52	2.06	2.77	2.53
Ti ₁₃ /Γραφένιο	CO ₂	5.91	5.91	1.77	2.70	2.23
	2CO ₂	12.65	6.33	2.08	2.66	2.20
	3CO ₂	21.25	7.08	2.04	2.68	2.24

4.3.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Στο υποκεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των Ti_N /Γραφένιο υβριδικών συστημάτων με προσροφημένα ένα, δύο και τρία μόρια CO_2 . Η μελέτη αυτή θα γίνει μόνο για τις προτιμητέες δομές που βρέθηκαν από την προηγούμενη ενότητα. Στην Εικόνα 41 απεικονίζεται η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (EDOS) αυτών των συστημάτων και πιο συγκεκριμένα η μπλε γραμμή αφορά την ολική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων και η κόκκινη και πράσινη αντιστοιχούν στην ηλεκτρονική συνεισφορά των Ti_{3d} και O_{2p} ηλεκτρονίων. Για τα C_{2p} ηλεκτρόνια, η μαύρη διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει τη συνεισφορά των ατόμων C του γραφενίου, ενώ η μαύρη συνεχής γραμμή τη συνεισφορά των ατόμων C των μορίων. Είναι εμφανές ότι τα Ti_N /Γραφένιο υβριδικά συστήματα συνεχίζουν να εμφανίζει μεταλλικά χαρακτηριστικά, κυρίως λόγω των Ti_{3d} - C_{2p} υβριδισμών, σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 4.1.1.2. Η EDOS του Ti /Γραφένιο με ένα προσροφημένο μόριο CO_2 (Α δομή) εμφανίζει τα ίδια χαρακτηριστικά με την αντίστοιχη EDOS του καθαρού συστήματος, στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Η συνεισφορά του προσροφημένου μορίου και κυρίως των O_{2p} ηλεκτρονίων είναι σε χαμηλότερες ενέργειες (χαμηλότερα από τα $-2.00eV$), ενώ στα $-3.00eV$ παρατηρείται υβριδισμός μεταξύ των Ti_{3d} και O_{2p} ηλεκτρονίων (Εικόνα 41a₁). Μετά την προσρόφηση και δεύτερου μορίου στο Ti /Γραφένιο (δομή D), δημιουργείται μία νέα κορυφή στα $-1.50eV$, λόγω της αλληλεπίδρασης των O_{2p} ηλεκτρονίων του μορίου και των C_{2p} ηλεκτρονίων του γραφενίου, ενώ η συνεισφορά των O_{2p} εκτείνεται σε ακόμα χαμηλότερες ενέργειες (χαμηλότερη από τα $-3.50eV$) (Εικόνα 41a₂). Επίσης, ανεπηρέαστη μένει πάλι η περιοχή κοντά στην ενέργεια Fermi, ενώ η συνεισφορά των Ti_{3d} στα $-3.00eV$ μειώνεται. Τέλος, όταν προσροφάται και ένα τρίτο CO_2 στο Ti /Γραφένιο (δομή G), η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων δεν αλλάζει με μόνη διαφορά την κορυφή στα $-2.75eV$, η οποία γίνεται πιο εντοπισμένη (Εικόνα 41a₃). Η συνεισφορά των C'_{2p} ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρή στις ενέργειες που φαίνονται στην Εικόνα 40. Επίσης, στην ενέργεια Fermi εντοπίζεται μία κορυφή, σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν (Εικόνα 41a₁₋₃), κάτι που υποδεικνύει ότι οι δομές αυτές είναι μετασταθής. Σε κανένα από τα προηγούμενα συστήματα δεν εμφανίζονται μαγνητικά χαρακτηριστικά, σε αντίθεση με το καθαρό Ti /Γραφένιο, όπου η ηλεκτρονική μαγνητική διπολική ροπή έχει τιμή ίση με $2.08\mu_B$.

Κατά την προσρόφηση του πρώτου CO_2 στο Ti_3 /Γραφένιο (δομή B), η EDOS στα $-0.30eV$ και $-1.30eV$ μειώνονται σε σχέση με το αντίστοιχο καθαρό υβριδικό σύστημα, κυρίως λόγω της ελάττωσης της συνεισφοράς των Ti_{3d} ηλεκτρονίων (Εικόνα 14c₃). Το προσροφημένο μόριο συνεισφέρει κυρίως κάτω από τα $-3.00eV$ και πιο συγκεκριμένα στα $-3.40eV$ παρατηρείται O_{2p} - Ti_{3d} αλληλεπίδραση (Εικόνα 41b₁). Με την προσρόφηση και δεύτερου CO_2 στο Ti_3 /Γραφένιο, η μερική EDOS του Ti -NC καθώς και του γραφενίου μεταβάλλεται στην περιοχή της ενέργειας Fermi. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται πλήρωση του ψευδο-χάσματος στα $-0.40eV$, ενώ η κορυφή στα $-1.30eV$ διαχωρίζεται σε δύο

κορυφές πιο μικρής κατάληψης οι οποίες εντοπίζονται στα -0.60eV και -1.30eV . Επίσης, η συνεισφορά των ατόμων O παρατηρείται κυρίως σε ενέργειες χαμηλότερες των -2.70eV και πιο συγκεκριμένα εμφανίζονται δύο κορυφές στα -3.00eV και -3.60eV (Εικόνα 41b₂). Η EDOS του Ti₃/Γραφένιο με τρία προσροφημένα μόρια (δομή M) παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με την αντίστοιχη ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων του CO₂/Ti₃/Γραφένιο συστήματος (Εικόνα 41b₁). Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά του Ti₃ στις κατειλημμένες καταστάσεις είναι πολύ μικρή και λόγω αυτού του φαινομένου μειώνεται το ύψος της κορυφής στα -1.30eV . Αντίθετα, υπάρχει αύξηση της κορυφής στα -2.70eV , κυρίως λόγω της Ti_{3d}-O_{2p} αλληλεπίδρασης (Εικόνα 41b₃). Τέλος, σε καμία από αυτές τις δομές δεν παρατηρούνται μαγνητικά χαρακτηριστικά, σε συμφωνία με το καθαρό Ti₃/Γραφένιο.



Εικόνα 41. Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων: για ένα, δύο και τρία προσροφημένα μόρια CO₂ στα (a₁₋₃) Ti/Γραφένιο, (b₁₋₃) Ti₃/Γραφένιο και (c₁₋₃) Ti₁₃/Γραφένιο υβριδικά συστήματα, αντίστοιχα. Οι μπλε, οι κόκκινες, οι πράσινες και οι μαύρες γραμμές αντιστοιχούν στην ολική, Ti_{3d} O_{2p} και C_{2p} ηλεκτρονική

συνεισφορά. Η ηλεκτρονιακή συνεισφορά των ανθράκων διαχωρίζεται στα άτομα C του γραφενίου (C_{2p} - μαύρες διακεκομμένες γραμμές) και στα άτομα C των μορίων CO_2 (C'_{2p} - μαύρες συνεχείς γραμμές). Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

Εξετάζοντας την EDOS του Ti_{13} /Γραφενίου με ένα προσροφημένο CO_2 (δομή B) (Εικόνα 41c₁) παρατηρείται ότι η συνεισφορά του Ti-NC είναι η κυρίαρχη στην περιοχή της ενέργειας Fermi, σε συμφωνία με το καθαρό Ti_{13} /Γραφένιο (Εικόνα 17b₃). Ωστόσο, η εντοπισμένη κορυφή στα $-0.30eV$ του καθαρού συστήματος διευρύνεται μετά την προσρόφηση ενός μορίου CO_2 . Επισημαίνουμε επίσης ότι τα άτομα O συνεισφέρουν σε ενέργειες χαμηλότερες των $-4.00eV$ (δεν εμφανίζονται στην Εικόνα 41), ενώ πολύ μικρή συνεισφορά των C'_{2p} ηλεκτρονίων διακρίνεται στα $-1.40eV$. Όσον αφορά το Ti_{13} /Γραφενίου με δύο προσροφημένα μόρια (δομή G), παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη διεύρυνση των κορυφών της ολικής πυκνότητας καταστάσεων, η οποία οφείλεται στην παραμόρφωση της δομής του εικοσαεδρικού Ti-NC. Επίσης, η συνεισφορά των μορίων CO_2 (τόσο των O_{2p} όσο και των C'_{2p} ηλεκτρονίων) εντοπίζεται από τα $-1.00eV$ έως τα $-2.80eV$, το οποίο υποδηλώνει ότι σε αυτές τις ενέργειες αναπτύσσονται C_{2p} - Ti_{3d} - C'_{2p} - O_{2p} υβριδισμοί (Εικόνα 41c₂). Μετά την προσρόφηση και τρίτου CO_2 (δομή L), η μερική EDOS των Ti_{3d} ηλεκτρονίων παρουσιάζει ακόμα πιο διευρυμένες κορυφές, ενώ και η μερική EDOS των C_{2p} ηλεκτρονίων του γραφενίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό (Εικόνα 41c₃). Πιο συγκεκριμένα, η συνεισφορά των Ti_{3d} εκτείνεται από τα $-3.50eV$ έως τις μη κατειλημμένες καταστάσεις, ενώ η EDOS των C_{2p} εμφανίζει μία νέα κορυφή στα $-0.60eV$. Αυτές οι μεταβολές των ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών εμφανίζονται εξαιτίας της μεγάλης παραμόρφωσης του Ti-NC καθώς και της τοπικής παραμόρφωσης του γραφενίου μετά την προσρόφηση τριών μορίων CO_2 . Τέλος, τα O_{2p} και C'_{2p} ηλεκτρόνια συνεισφέρουν κυρίως σε ενέργειες από $-3.00eV$ έως $-1.70eV$. Σε όλες τις περιπτώσεις του Ti_{13} /Γραφενίου, η ενέργεια Fermi βρίσκεται σε τοπικό ελάχιστο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων (Εικόνα 41c₁₋₃), το οποίο υποδεικνύει ότι τα συστήματα αυτά είναι σταθερά, σε συμφωνία με τις πολύ υψηλές ενέργειες δέσμωσης. Το Ti_{13} /Γραφένιο με ένα προσροφημένο μόριο CO_2 δεν παρουσιάζει μαγνητικά χαρακτηριστικά, ενώ όταν προσροφώνται δύο και τρία CO_2 η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή ισούται με $1.08\mu_B$ και $0.74\mu_B$, αντίστοιχα, σε συμφωνία με το καθαρό Ti_{13} /Γραφένιο ($M=1.17\mu_B$).

Στον Πίνακα 17 δίνονται συγκεντρωτικά η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή και ο πληθυσμός Mulliken των Ti_N /Γραφένιο υβριδικών συστημάτων με ένα, δύο και τρία προσροφημένα μόρια CO_2 . Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken προκύπτει ότι υπάρχει μεταφορά φορτίου από τις νανοδομές του Ti κυρίως προς τα προσροφημένα μόρια CO_2 αλλά και προς τα γειτονικά άτομα C του γραφενίου, σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 4.1.1.2. Πιο αναλυτικά, στο CO_2 /Ti/Γραφένιο, το άτομο του Ti χάνει 1.19 ηλεκτρόνια, ενώ τα γειτονικά άτομα C του γραφενίου κερδίζουν κατά μέσο όρο

0.17 ηλεκτρόνια. Επίσης, το προσροφημένο μόριο κερδίζει συνολικά 0.62 ηλεκτρόνια, τα οποία λαμβάνονται κυρίως από το O που δεσμεύεται απευθείας στο Ti. Τα άτομα C και O που απαρτίζουν το CO κερδίζουν 0.11 και 0.06 ηλεκτρόνια αντίστοιχα (οι τιμές για το CO που προέρχεται από το διασπασμένο CO₂ φαίνονται στον Πίνακα 17 με δίσηση). Όταν στο Ti/Γραφένιο προσροφώνται δύο ή τρία μόρια CO₂ τότε το άτομο Ti χάνει 1.40 ή 1.38 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, ενώ η τιμή του πληθυσμού Mulliken για τα άτομα C του γραφενίου είναι παρόμοια με την περίπτωση του CO₂/Ti/Γραφένιο συστήματος. Επιπρόσθετα, κάθε μόριο CO₂ κερδίζει κατά μέσο όρο 0.52 ή 0.35 ηλεκτρόνια στο 2CO₂/Ti/Γραφένιο και στο 3CO₂/Ti/Γραφένιο, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα άτομα C των μη διασπασμένων μορίων χάνουν φορτίο (από 0.32 έως 0.39 ηλεκτρόνια), ενώ σε όλες τις περιπτώσεις τα άτομα O κερδίζουν ηλεκτρόνια. Τέλος, αναφέρουμε ότι το άτομο Ti στο καθαρό Ti/Γραφένιο χάνει λιγότερο φορτίο (1.05 ηλεκτρόνια), ενώ και τα άτομα C του γραφενίου κερδίζουν λιγότερο φορτίο (0.13 ηλεκτρόνια), σε σχέση με τις αντίστοιχες δομές που έχουν προσροφημένα μόρια CO₂.

Πίνακας 17. Πληθυσμός Mulliken και ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή (M) των Ti_N/Γραφενίου υβριδικών συστημάτων με ένα, δύο και τρία προσροφημένα μόρια CO₂. Οι τιμές του πληθυσμού Mulliken αντιστοιχούν στα άτομα C του γραφενίου που γειτνιάζουν με Ti (C_{Ti}), στα άτομα Ti που συνδέονται είτε με το γραφένιο είτε με CO₂, και στα άτομα C (C') και O των μορίων CO₂. Ο αστερίσκος αντιστοιχεί στο κεντρικό άτομο Ti του Ti₁₃, ενώ η δίσηση αναφέρεται στο CO που προέρχεται από το διασπασμένο CO₂.

Συστήματα	Πληθυσμός Mulliken (e ⁻ /άτομο)				M (μ _B)	
	C _{Ti}	Ti	C'	O		
Ti/Γραφένιο	CO ₂	+0.17	-1.19	+0.11 [#]	+0.06 [#] , +0.45	0.00
	2CO ₂	+0.15	-1.40	+0.09 [#] , -0.32	+0.06 [#] , +0.40	0.00
	3CO ₂	+0.16	-1.38	+0.09 [#] , -0.39	+0.06 [#] , +0.34	0.00
Ti ₃ /Γραφένιο	CO ₂	+0.20	-1.07	+0.29	+0.40	0.00
	2CO ₂	+0.21	-1.19	-0.09	+0.48	0.00
	3CO ₂	+0.13	-1.16	+0.05	+0.34	0.00
Ti ₁₃ /Γραφένιο	CO ₂	+0.13	-0.53, +0.14*	+0.44 [#]	+0.38 [#] , +0.91	0.00
	2CO ₂	+0.12	-0.59, +0.23*	+0.53 [#]	+0.58 [#] , +0.84	1.08
	3CO ₂	+0.05	-0.82, +0.17*	+0.62 [#]	+0.56 [#] , +0.83	0.74

Από την ανάλυση του πληθυσμού Mulliken στο Ti₃/Γραφένιο με προσροφημένα μόρια CO₂, προκύπτει ότι τα άτομα Ti χάνουν κατά μέσο όρο από 1.07 έως 1.19 ηλεκτρόνια, ενώ τα γειτονικά άτομα άνθρακα κερδίζουν κατά μέσο όρο από 0.13 έως 0.21 ηλεκτρόνια. Το μόριο του CO₂ στο CO₂/Ti₃/Γραφένιο σύστημα λαμβάνει συνολικά 1.09 ηλεκτρόνια, ενώ η τιμή αυτή μειώνεται στην περίπτωση των δύο και τριών προσροφημένων μορίων (κάθε CO₂ κερδίζει κατά μέσο όρο 0.87 και 0.73 ηλεκτρόνια αντίστοιχα). Ο κύριος δέκτης αυτού του φορτίου είναι τα άτομα O (κερδίζουν από 0.34 έως 0.48 ηλεκτρόνια), ενώ τα άτομα

C των μορίων CO₂ ενδέχεται είτε να κερδίζουν είτε να χάνουν ηλεκτρόνια ανάλογα με την τελική τους διαμόρφωση. Πιο συγκεκριμένα, η περίπτωση του 2CO₂/Ti₃/Γραφένιου, που τα άτομα C χάνουν 0.09 ηλεκτρόνια, είναι η μοναδική στην οποία τα άτομα αυτά συνδέονται απευθείας μεταξύ τους (δομή E). Σε όλα τα συστήματα, τα άτομα Ti χάνουν περισσότερο φορτίο από την περίπτωση του καθαρού Ti₃/Γραφένιο (0.69 ηλεκτρόνια), ενώ αντίθετα το υποστρώμα λαμβάνει λιγότερο φορτίο έναντι της καθαρής υβριδικής δομής (0.24 ηλεκτρόνια).

Τέλος, περνώντας στο Ti₁₃/Γραφένιο παρατηρείται ότι όσο περισσότερα μόρια CO₂ προσροφώνται πάνω στο εικοσαεδρικό Ti-NC τόσο περισσότερο φορτίο χάνεται κατά μέσο όρο από τα άτομα Ti του φλοιού του NC (από 0.53 έως 0.82 ηλεκτρόνια). Η τιμή αυτή αυξάνεται ραγδαία στην περίπτωση των τριών προσροφημένων CO₂, εξαιτίας της μεγάλης παραμόρφωσης του Ti₁₃ και των περισσότερων δεσμών μεταξύ του Ti-NC και του υποστρώματος. Σε όλες τις περιπτώσεις το κεντρικό άτομο του Ti₁₃ κερδίζει φορτίο (από 0.14 έως 0.23 ηλεκτρόνια), σε συμφωνία με το καθαρό Ti₁₃/Γραφένιο σύστημα. Επίσης, τα άτομα C του υποστρώματος κερδίζουν φορτίο αλλά η τιμή εξαρτάται από τη τελική διαμόρφωση του Ti-NC. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο περισσότερα μόρια CO₂ προσροφώνται σε αυτό το υβριδικό σύστημα τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του φορτίου που κερδίζει κάθε CO₂, σε συμφωνία με τις ενέργειες δέσμευσης (Πίνακας 16). Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του CO₂/Ti₁₃/Γραφένιο το μόριο κερδίζει συνολικά 1.72 ηλεκτρόνια, ενώ όταν προσροφώνται δύο ή τρία μόρια, το κάθε CO₂ κερδίζει κατά μέσο όρο 1.96 και 2.00 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 17 φαίνεται ότι τα άτομα C των μορίων (C') κερδίζουν πολύ περισσότερο φορτίο σε σχέση με όλες τις άλλες υβριδικές δομές, το οποίο συσχετίζεται άμεσα με τη συνεισφορά των C'_{2p} ηλεκτρονίων που είναι εμφανής μόνο στις EDOSs του Ti₁₃/Γραφένιο (Εικόνα 40c₁₋₃).

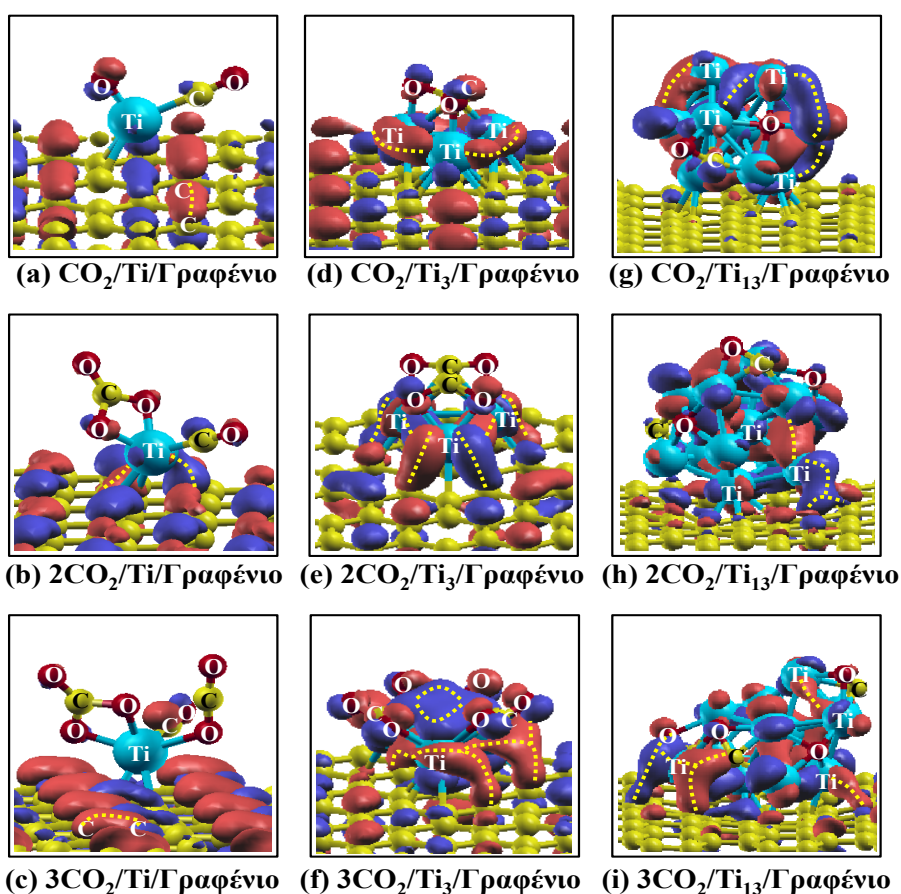
Στην Εικόνα 42 απεικονίζονται οι HOS κυματοσυναρτήσεις των προηγούμενων υβριδικών δομών, οι οποίες υπολογίστηκαν στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Από την HOS κυματοσυνάρτηση του Ti/Γραφένιου με ένα προσροφημένο μόριο CO₂ (Εικόνα 42a), παρατηρείται ότι δεν εμφανίζονται πλέον οι υβριδισμοί μεταξύ του Ti και των C του υποστρώματος, οι οποίοι υπήρχαν στην περίπτωση του καθαρού Ti/Γραφένιο (Εικόνα 15d). Επίσης, η κατανομή του φορτίου εντοπίζεται κυρίως στη δομή του γραφένιου, δημιουργώντας τους χαρακτηριστικούς C-C π δεσμούς. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση δεν παρατηρούνται υβριδισμοί μεταξύ του ατόμου Ti και του διασπασμένου μορίου CO₂, ωστόσο στα -0.45eV δημιουργούνται C'_{2p}-Ti_{3d}-C_{2p} υβριδικά τροχιακά (δεν δίνεται στην Εικόνα 42). Το άτομο του O που συνδέεται άμεσα με το Ti παρουσιάζει αδέσμευτους τους 2p λοβούς του, σε συμφωνία με το πληθυσμό Mulliken, το οποίο σημαίνει ότι το άτομο αυτό είναι δραστικό σε πρόσθετη προσρόφηση μορίων. Όντως, η προσρόφηση του δεύτερου μορίου στο Ti/Γραφένιο γίνεται μέσω αυτού του ατόμου O (Εικόνα 42b). Σε αυτό το υβριδικό σύστημα δημιουργούνται κατευθυντικοί δεσμοί μεταξύ του Ti και του

υποστρώματος (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές), ενώ η κατανομή του φορτίου εντοπίζεται και πάλι κυρίως στα άτομα C του γραφενίου που δημιουργούν π τύπου δεσμούς. Σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση δεν υφίστανται δεσμοί μεταξύ του Ti και των μορίων, κάτι το οποίο παρατηρείται σε χαμηλότερες ενέργειες (-0.42eV) μέσω των $C'_{2p}-Ti_{3d}-C_{2p}$ υβριδισμών. Το τρίτο CO_2 δεσμεύεται στο Ti/Γραφένιο μέσω του ελεύθερου λοβού του Ti (μπλε λοβός Εικόνα 42b). Στην HOS κυματοσυνάρτηση του $3CO_2/Ti/Γραφένιο$ συστήματος δεν αναπτύσσονται δεσμοί μεταξύ του Ti και του γραφενίου ή των CO_2 , το οποίο όμως παρατηρείται στα -1.87eV. Σε αυτή τη χαμηλότερη ενέργεια, το dz^2 τροχιακό του Ti δημιουργεί κατευθυντικούς δεσμούς τόσο με τα άτομα C του υποστρώματος όσο και με τα CO_2 . Σύμφωνα με την WF της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής κατάστασης, αναμένεται η προσρόφηση επιπλέον μορίων να μην γίνει πάνω στο άτομο Ti, λόγω της εξάντλησης του φορτίου του, αλλά μέσω του CO (εμφανίζονται αδέσμευτοι λοβοί τόσο στο άτομο του C όσο και του O).

Η προσρόφηση του πρώτου CO_2 στο $Ti_3/Γραφένιο$ γίνεται στην περιοχή του τριμερούς. Αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της συσσώρευση φορτίου που είχε εντοπιστεί στην περιοχή του Ti_3 για το καθαρό $Ti_3/Γραφένιο$ (Εικόνα 16f). Από την HOS κυματοσυνάρτηση του $CO_2/Ti_3/Γραφένιο$ (Εικόνα 42d), παρατηρούνται δεσμοί μεταξύ των Ti του τριμερούς (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές), ενώ δεν δημιουργούνται υβριδικά τροχιακά μεταξύ των Ti και των C του γραφενίου αλλά ούτε και μεταξύ των Ti και του μορίου. Επίσης, τα άτομα του γραφενίου εμφανίζουν αδέσμευτα τα 2p τροχιακά τους, όπως και στην περίπτωση του καθαρού $Ti_3/Γραφένιο$. Σε χαμηλότερες ενέργειες (-1.04eV) τα dz^2 τροχιακά των Ti δημιουργούν δεσμούς με τα άτομα C του γραφενίου και του CO_2 , ενώ παράλληλα εμφανίζεται συσσώρευση φορτίου στην περιοχή του τριμερούς, σε συμφωνία με την περίπτωση του καθαρού συστήματος. Η WF της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής κατάστασης του $2CO_2/Ti_3/Γραφένιο$ παρουσιάζει κατευθυντικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του Ti, ενώ υβριδικά τροχιακά δημιουργούνται και μεταξύ των Ti και των C του γραφενίου (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές) (Εικόνα 42e). Το υπόστρωμα γραφενίου εμφανίζει κυρίως αδέσμευτους τους 2p λοβούς των C, όμως στην περιοχή κοντά στο τριμερές δημιουργούνται π τύπου δεσμοί μεταξύ αυτών των λοβών. Σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση δεν υπάρχουν υβριδισμοί μεταξύ των Ti και των CO_2 , σε αντίθεση με την WF στα -0.47eV, όπου παρατηρούνται $Ti_{3d}-O_{2p}$ δεσμοί. Η HOS κυματοσυνάρτηση των τριών προσροφημένων μορίων CO_2 στο $Ti_3/Γραφένιο$ παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα του καθαρού $Ti_3/Γραφένιο$, όπως η συσσώρευση φορτίου πάνω στο τριμερές και οι ελεύθεροι και δραστικοί λοβοί στα άτομα C του γραφενίου. Επίσης, τα άτομα Ti αναπτύσσουν υβριδικούς δεσμούς τόσο με το υπόστρωμα γραφενίου όσο και με τα άτομα C των μορίων (Εικόνα 42f).

Στην HOS κυματοσυνάρτηση του $CO_2/Ti_{13}/Γραφένιο$ (Εικόνα 42g), η κατανομή του φορτίου εντοπίζεται κυρίως στη δομή του Ti-NC, δημιουργώντας δεσμούς μεταξύ των ατόμων Ti (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές), ενώ στην

περιοχή του γραφενίου παρατηρείται απουσία φορτίου. Στην συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση, δεν δημιουργούνται υβριδικά τροχιακά μεταξύ των ατόμων Ti και του διασπασμένου CO₂, καθώς επίσης και μεταξύ του Ti₁₃ και του γραφενίου, τα οποία είναι εμφανή σε χαμηλότερες ενέργειες (-0.27eV). Το δεύτερο CO₂ προσροφάται στο πάνω μέρος του Ti- NC, στην περιοχή που υπάρχει μεγάλη συσσώρευση φορτίου (Εικόνα 42g). Η WF της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής κατάστασης του 2CO₂/Ti₁₃/Γραφένιο παρουσιάζει Ti_{3d}-Ti_{3d} και Ti_{3d}-C_{2p} υβριδικά τροχιακά (κίτρινες διακεκαυμένες γραμμές) (Εικόνα 42h). Ωστόσο, και σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρούνται δεσμοί μεταξύ των Ti και των προσροφημένων μορίων, οι οποίοι παρουσιάζονται στα -0.52eV. Τα περισσότερα άτομα Ti καθώς και τα γειτονικά άτομα C του γραφενίου εμφανίζουν αδésμεντους και δραστικούς λοβούς για επακόλουθη προσρόφηση μορίων. Τέλος, στην HOS κυματοσυνάρτηση του Ti₁₃/Γραφένιο με τρία προσροφημένα CO₂ (Εικόνα 42i) εμφανίζονται Ti_{3d}-Ti_{3d} και Ti_{3d}-C_{2p} υβριδικά τροχιακά (κίτρινες διακεκομμένες γραμμές), καθώς και δεσμοί μεταξύ των Ti και των διασπασμένων μορίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Ti-NC παρουσιάζει αδésμεντους Ti_{3d} λοβούς, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι σε αυτή την περιοχή μπορεί να γίνει επιπλέον προσρόφηση μορίων.



Εικόνα 42. Ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις στην HOS του ενός, δύο και τριών προσροφημένων μορίων CO₂ στα (a-c) Ti/Γραφένιο, (d-f) Ti₃/Γραφένιο και (g-i) Ti₁₃/Γραφένιο υβριδικά συστήματα, αντίστοιχα.

4.3.3 Συμπεράσματα

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάστηκαν οι δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των Ti_N /Γραφένιο ($N=1,3,13$) υβριδικών συστημάτων με προσροφημένα ένα, δύο και τρία μόρια CO_2 . Βρέθηκε ότι τα μόρια CO_2 προσροφώνται στις νανοδομές του Ti , ενώ η αντίστοιχη διεργασία δεν παρατηρείται στη δομή του γραφενίου. Το CO_2 προτιμά να διασπάται σε CO και O κατά την προσρόφησή του στο Ti /Γραφένιο, ενώ ένα μόνο άτομο Ti μπορεί να προσροφήσει έως και τρία μόρια CO_2 . Επίσης, μέσω της διαδοχικής προσθήκης CO_2 λαμβάνονται διάφορες πορείες προσρόφησης των μορίων αυτών στα υβριδικά συστήματα, οι οποίες εξαρτώνται από τη θέση εναπόθεσης, τη διαμόρφωση των ήδη προσροφημένων CO_2 καθώς και τη δομή του υποστρώματος. Το Ti_3 /Γραφένιο είναι το μοναδικό υβριδικό σύστημα στο οποίο τα προσροφημένα μόρια CO_2 δεν διασπώνται, ενώ αντίθετα στο Ti_{13} /Γραφένιο η διάσπαση του μορίου CO_2 σε CO και O συνοδεύεται από ταυτόχρονη παραμόρφωση του Ti -NC. Η παραμόρφωση αυτή προκαλείται από την εισχώρηση των διασπασμένων μορίων στη δομή του Ti_{13} , ώστε να επιτευχθεί αλληλεπίδραση με όσο το δυνατόν περισσότερα άτομα Ti , κάτι το οποίο φαίνεται και από την πολύ μεγάλη ενέργεια δέσμευσης που έχει αυτή η δομή. Όλα τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν σε αυτή την ενότητα μπορούν να προσροφήσουν μόρια CO_2 , και όσο μεγαλύτερη είναι η δομή του Ti -NC τόσο πιο ισχυρή είναι αυτή η προσρόφηση, το οποίο συμπεραίνεται από τις πολύ υψηλές τιμές της ενέργειας δέσμευσης.

Όσον αφορά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των υβριδικών αυτών συστημάτων, διαπιστώθηκε ότι παρόλο που τα μόρια CO_2 συνεισφέρουν κυρίως σε χαμηλές ενέργειες (χαμηλότερες του $-1.00eV$), ωστόσο η παρουσία τους επηρεάζει και τα χαρακτηριστικά της EDOS στην περιοχή της ενέργειας Fermi, το οποίο είναι πιο εμφανές στην περίπτωση του Ti_{13} /Γραφενίου. Επίσης, υπάρχει μεταφορά φορτίου από τις νανοδομές Ti προς το υπόστρωμα γραφενίου και κυρίως προς τα προσροφημένα μόρια CO_2 , το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των EDOSs. Από τις HOS κυματοσυναρτήσεις παρατηρούνται κυρίως Ti_{3d} - Ti_{3d} και Ti_{3d} - C_{2p} υβριδισμοί, ενώ τα μόρια CO_2 δημιουργούν δεσμούς με τις νανοδομές Ti σε χαμηλότερες ενέργειες. Η συσσώρευση φορτίου καθώς και οι αδέσμευτοι και δραστηκοί λοβοί που εντοπίζονται κυρίως στα άτομα Ti μας υποδεικνύουν τις περιοχές όπου αναμένεται η προσρόφηση επιπλέον μορίων. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα των HOS κυματοσυναρτήσεων, το άτομο του Ti στο Ti /Γραφένιο σύστημα δεν μπορεί να προσροφήσει περισσότερα από τρία μόρια CO_2 , ενώ τα Ti -NCs στο Ti_3 /Γραφένιο και στο Ti_{13} /Γραφένιο εμφανίζουν πολλές δραστηκές περιοχές ακόμα και μετά την προσρόφηση τριών μορίων CO_2 . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των αρχικών σταδίων προσρόφησης μορίων CO_2 από Ti_N /Γραφένιο υβριδικά συστήματα και να χρησιμοποιηθούν στο σχεδιασμό νανοσυνθέτων υλικών για εφαρμογές όπως η κατάλυση μορίων.

5 Συμπεράσματα

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι τα υβρίδια οργανικών και ανόργανων νανο-υλικών κάνοντας χρήση υπολογισμών βασισμένων στη θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT). Αρχικά ερευνήθηκαν οι δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες υβριδίων μεταλλικών νανοδομών (Ti ή Cu) με νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Για την επιλογή των μετάλλων αυτών ελήφθη υπόψη η δυνατότητά τους να σχηματίζουν καρβίδια, γεγονός που σχετίζεται με το πλήθος των d ηλεκτρονίων σθένους τους (πλήρης (Cu) ή ελλιπής (Ti) στοιβάδα). Λόγω της οξειδωσης των υβριδικών συστημάτων και του μεγάλου τεχνολογικού ενδιαφέροντος του TiO_2 , η μελέτη συνεχίστηκε με τη διερεύνηση της εναπόθεσης νανοδομών οξειδίου του τιτανίου και ολοκληρώθηκε με την εναπόθεση μορίων CO_2 σε επιλεκτικά υβριδικά από τα προαναφερθέντα συστήματα, με πρόσθετο στόχο τη μελέτη προσρόφησης των συστημάτων αυτών.

Τα υβρίδια των δύο μετάλλων μετάβασης έχουν διαφορετική συμπεριφορά, ήδη από τη περίπτωση ενός προσροφημένου ατόμου στην επιφάνεια του νανοσωλήνα. Το Ti αλληλεπιδρά ισχυρά με το υπόστρωμα όπως διαφαίνεται από: α) τους κατευθυντικούς ομοιοπολικού τύπου $\text{Ti}_{3d}\text{-C}_{2p}$ δεσμούς πάνω από το εξάγωνο των C, β) τη σημαντική μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου προς το υπόστρωμα και γ) την μεγάλη ενέργεια δέσμευσης. Σε αντιδιαστολή, η αλληλεπίδραση του Cu είναι ασθενέστερη παρουσιάζοντας: α) τόσο δεσμικά όσο και αντιδεσμικά Cu-C τροχιακά με αποτέλεσμα η προσροφημένη θέση να δεσμεύει μόνο δύο άτομα C, β) μειωμένη κατά το ήμισυ μεταφορά φορτίου προς το υπόστρωμα και κυρίως γ) αισθητά μικρότερη ενέργεια δέσμευσης από το Ti. Τα χαρακτηριστικά αυτά και οι διαφορές ανάμεσα στα δύο μέταλλα εντείνονται καθώς αυξάνει το μέγεθος της νανοδομής (νανοσυσσωματώματα και νανοςύρματα). Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις της συμπληρωμένης στοιβάδας των d ηλεκτρονίων του Cu είναι ενεργειακά χαμηλότερα κατά 1.00eV από την ενέργεια Fermi, ενώ του Ti εκτείνονται μέχρι αυτήν. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα στην ενέργεια Fermi ο Cu να αλληλεπιδρά με το υπόστρωμα κυρίως με τα s ηλεκτρόνια, ενώ το Ti με τα d ηλεκτρόνια του. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία υβριδικών $\text{Cu}_{4s}\text{-C}_{2p}$ ή $\text{Ti}_{3d}\text{-C}_{2p}$ τροχιακών στην υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση, που είναι και η πλέον σημαντική για τις αλληλεπιδράσεις και για τη δραστηριότητα (π.χ. προς περαιτέρω εναπόθεση) του συστήματος. Από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, σημαντικότερη είναι η 2 διαστάσεων (2d) εναπόθεση ενός διμερούς ή τριμερούς Ti. Στις περιπτώσεις αυτές στην ενέργεια Fermi υπάρχει σημαντική συσσώρευση φορτίου στο Ti, ενώ η μεταβολή των π-τύπου δεσμών των γειτονικών ατόμων του C σε απλά αντι-δεσμικά μεταξύ τους p_z τροχιακά, καθιστά την περιοχή αυτή ιδιαίτερα δραστική για περαιτέρω εναπόθεση. Μιας και πειραματικά είναι περισσότερο δύσκολη η ανάπτυξη ή αναγνώριση των Ti_2 ή Ti_3 στο νανοσωλήνα,

προβλέπεται αντίστοιχη συμπεριφορά και για τα νανοσύρματα. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις (κοντά στα -1.00eV) των d ηλεκτρονίων του Cu χαρακτηρίζονται από αντι-δεσμικά τροχιακά με το υπόστρωμα C και δεσμικά τροχιακά ανάμεσα στα άτομα Cu της νανοδομής, ενώ οι χαμηλότερες ενεργειακά από δεσμικά Cu-C τροχιακά προσδίδοντας αστάθεια στη διεπιφάνεια. Αυτό σημαίνει ότι με την αύξηση του μεγέθους της νανοδομής θα σχηματιστούν νανοσυσσωματώματα Cu από ότι μια συνεχή επίστρωση, σε αντιδιαστολή με τη περίπτωση του Ti όπου δημιουργούνται μόνο δεσμικά τροχιακά τόσο με το υπόστρωμα όσο και με τα υπόλοιπα άτομα Ti σε όλες τις κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούν την πειραματική παρατήρηση της ομοιογενούς επίστρωσης Ti σε μονού τοιχώματος νανοσωλήνες και τη παρουσία νανοσωματιδίων Cu στην επιφάνεια του νανοσωλήνα.

Η έκθεση των παραπάνω υβριδικών συστημάτων στην ατμόσφαιρα δύναται να οδηγήσει στην οξείδωσή τους δημιουργώντας νέα υβριδικά υλικά με ενδιαφέρουσες τεχνολογικές εφαρμογές, ήδη γνωστές για το TiO_2 . Εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων του οξειδίου του Τιτανίου, ανάλογα με τη δομή του, (π.χ. ενεργειακό χάσμα, ηλεκτρονιικές και οπτικές ιδιότητες), δόθηκε έμφαση στη διερεύνηση της δυνατότητας δημιουργίας Ρουτιλίου σε σχέση με την Ανατάση πάνω στο νανοσωλήνα, οι οποίες αντιστοιχούν σε γραμμική ή αρθρωτή συστοιχία οκταέδρων οξειδίου του Τιτανίου. Η μικρότερη κυψελίδα περιγραφής του Ρουτιλίου ή της Ανατάσης αποτελείται από τριμερή οκτάεδρα Ti-O σε γραμμική ή αρθρωτή διάταξη, αντίστοιχα. Βρέθηκε ότι το οξείδιο του Τιτανίου σε δομή Ρουτιλίου προτιμάται ενεργειακά όταν αναπτύσσεται παράλληλα στον άξονα των νανοσωλήνων (zigzag, armchair ή double wall), ενώ σε κάθετη εναπόθεση η ανάπτυξη των δύο φάσεων του TiO_2 αναμένεται ισοπίθανη, με μία μικρή προτίμηση στη διαμόρφωση της Ανατάσης. Σε αντιδιαστολή με τη περίπτωση των καθαρών μετάλλων, τα οξείδια αντλούν ηλεκτρονικό φορτίο (κυρίως τα O) από το υπόστρωμα του C, ενώ C_{2p} - O_{2p} και C_{2p} - Ti_{3d} υβριδισμοί ανιχνεύτηκαν κυρίως σε ενέργειες χαμηλότερες της ενέργειας Fermi. Από τα τετραεδρικής συμμετρίας συστήματα βρέθηκε ότι το απλό Ti-O τετράεδρο είναι γεωμετρικά σταθερό σε διάφορες διαμορφώσεις σε σχέση με το οκτάεδρο επάνω στο νανοσωλήνα, ενώ η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή του κατάσταση παρότι χαρακτηρίζεται από μικρή συσσώρευση φορτίου στο οξείδιο, παρουσιάζει τροποποίηση των π-δεσμών του υποστρώματος σε συμφωνία με τη περίπτωση του Ti και σε αντιδιαστολή με το απλό οκτάεδρο. Η επιρροή της παρουσίας του τετράεδρου στην ηλεκτρονική κατανομή του υποστρώματος καθώς και η σταθερότητά του σε σχέση με το οκτάεδρο θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη δραστηριότητα του τετράεδρου στις διεργασίες που διέπουν το οξείδιο του τιτανίου όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία (π.χ. κατάλυση, μετασχηματισμούς φάσης Ανατάσης-Ρουτιλίου).

Εξαιτίας της σημαντικής συσσώρευσης φορτίου που παρουσίασαν κάποιες υβριδικές νανοδομές, η παρούσα διατριβή επεκτάθηκε και στη κατεύθυνση επιλεκτικής εναπόθεσης οργανικών μορίων CO_2 . Συγκεκριμένα μελετήθηκε η

προσρόφηση των μορίων CO₂ από το γραφένιο, το Ti_N/Γραφένιο (με N=1,3,13) και το Th ή Oh οξείδιο/Γραφένιο. Από αυτά τα συστήματα, το CO₂ αλληλεπιδρά ισχυρότερα με το Ti_N/Γραφένιο. Βρέθηκε ότι οι πορείες προσρόφησης που προσδιορίζονται από τη διαδοχική προσθήκη μορίων CO₂ σε αυτά τα υβριδικά συστήματα, εξαρτώνται: α) από τη θέση εναπόθεσης του CO₂, β) τη διαμόρφωση των ήδη προσροφημένων CO₂ καθώς και γ) τη ναοδομή του Ti. Ανάλογα λοιπόν με αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά, τα επιπρόσθετα μόρια CO₂ παρουσιάζουν τρεις πιθανές περιπτώσεις αλληλεπίδρασης με το υβριδικό σύστημα: α) δεν αλληλεπιδρούν με το Ti_N/Γραφένιο, β) προσροφώνται από αυτό και γ) διασπώνται προς σχηματισμό CO και O. Συνήθως το πρώτο CO₂ μπορεί να διασπαστεί σε CO και O κατά την προσρόφηση από το Ti/Γραφένιο ή το Ti₁₃/Γραφένιο, ενώ όλα τα συστήματα μπορούν να δεσμεύσουν μέχρι και τρία μόρια CO₂. Η υψηλά κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση των υβριδικών συστημάτων παρουσιάζει συσσώρευση φορτίου στο Ti και τα O, ενώ οι ελεύθεροι λοβοί που εντοπίζονται κυρίως στα άτομα Ti υποδεικνύουν τις περιοχές όπου αναμένεται πιθανή περαιτέρω εναπόθεση μορίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά τα μόρια CO₂ παρουσιάζουν μεγαλύτερη πιθανότητα προσρόφησης στα υπό μελέτη υβρίδια παρά διάσπαση σε CO και O.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των δομικών ιδιοτήτων και των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανόργανων-οργανικών συστημάτων με πιθανές εφαρμογές στον σχεδιασμό νέων νανοσυνθέτων υλικών.

6 Μελλοντικά θέματα

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν διεξοδικά οι δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες προσροφημένων μεταλλικών νανοδομών ή οξειδίων σε οργανικά υποστρώματα, καθώς και πιθανές εφαρμογές αυτών των υβριδικών συστημάτων. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της έρευνας ανέκυψαν αρκετά ζητήματα τα οποία χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

Πιο συγκεκριμένα, η έρευνά μας περιορίστηκε σε υποστρώματα άνθρακα χωρίς ατέλειες. Θα ήταν λοιπόν σημαντικό να μελετηθούν εκ νέου οι συγκεκριμένες υβριδικές νανοδομές με τη διαφορά ότι πλέον τα υποστρώματα άνθρακα θα παρουσιάζουν ατέλειες, ώστε να προσομοιώνουν ακριβέστερα τις πειραματικές διατάξεις. Αυτές οι ατέλειες θα μπορούσαν να είναι προσμίξεις π.χ. άτομα N, δομικές ατέλειες (π.χ. πεντάγωνα και επτάγωνα) κ.ά. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούσαν να εξαχθούν συμπεράσματα για την σπουδαιότητα των ατελειών και το πώς αυτές επηρεάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων.

Στη μελέτη αυτή εξετάστηκαν τα αρχικά στάδια ανάπτυξης διαφόρων νανοδομών πάνω σε υποστρώματα άνθρακα. Εντούτοις, είναι σημαντικό να μελετηθεί η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή με ποιον τρόπο και γιατί αναπτύσσονται διαφορετικής χειρομορφίας SWCNTs πάνω σε μεταλλικά νανοσυσσωματώματα. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας θα απαντήσουν μερικά από τα πιο καίρια ερωτήματα που αφορούν τα αρχικά στάδια ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα.

Τέλος, θα πρέπει να εξετασθεί η προσρόφηση και άλλων μορίων (π.χ. O₃, NO₂, NH₃ κλπ.), εκτός του CO₂, από τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Με αυτό τον τρόπο θα κατανοηθεί η διαφορετική συμπεριφορά των ενώσεων αυτών, ενώ θα μπορούσαν να προταθούν τα βέλτιστα υβριδικά συστήματα για κάθε περίπτωση, σύμφωνα με την καταλυτική τους δράση. Ως εκ τούτου, μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτών θα μπορούσαν να σχεδιαστούν νέες καλύτερες υβριδικές νανοδομές προκειμένου να επιτευχθούν συγκεκριμένες διεργασίες, όπως η προσρόφηση και η διάσπαση μορίων.

Βιβλιογραφία

1. Iijima, S. “*Helical microtubules of graphitic carbon*” Nature 1991, 354, 56
2. Iijima, S., Ichihashi, T. “*Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*” Nature 1993, 363, 603
3. Bethune, D.S.; Kiang, C.H.; de Vries, M.S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. “*Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*” Nature 1993, 363, 605
4. Kaxiras, E. “*Atomic and electronic structure of solids*” Cambridge, 2003
5. Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. “*Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*” Chem. Phys. Lett. 1995, 243, 49
6. Yacaman, M.J.; Yoshida, M.M.; Rendon, L.; Santiesteban, J.G. “*Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure*” Appl. Phys. Lett. 1993, 62, 202
7. Wang, Y.; Wei, F.; Luo, G.; Yu, H.; Gu, G. “*The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor*” Chem. Phys. Lett. 2002, 364, 568
8. Geim, A.K. “*Graphene: status and prospects*” Science 2009, 324, 1530
9. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. “*The rise of graphene*” Nat. Mater. 2007, 6, 183
10. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.L.; Grigorieva, I.V.; Dubonos, S.V.; Firsov, A.A. “*Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*” Nature 2005, 438, 197
11. Allen, M.J.; Tung, V.C.; Kaner, R.B. “*Honeycomb carbon: a review of graphene*” Chem. Rev. 2010, 110, 132
12. Rao, C.N.R.; Sood, A.K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A. “*Graphene: the new two-dimensional nanomaterial*” Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 7752
13. Wu, J.; Pisula, W.; Mullen, K. “*Graphenes as potential material for electronics*” Chem. Rev. 2007, 107, 718
14. Neto, A.H.C.; Guinea, F.; Peres, N.M.R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. “*The electronic properties of graphene*” Rev. Mod. Phys. 2009, 81, 109
15. Castro, E.V.; Novoselov, K.S.; Morozov, S.V.; Peres, N.M.R.; Lopes dos Santos, J.M.B.; Nilsson, J.; Guinea, F.; Geim, A.K.; Castro Neto A.H. “*Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect*” Phys. Rev. Lett. 2007, 99, 216802
16. Scheuermann, G.M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mulhaupt, R. “*Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction*” J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 8262

17. Kamat, P.V. “*Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support*” J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 520
18. Seger, B.; Kamat, P.V. “*Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells*” J. Phys. Chem. C 2009, 113, 7990
19. Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P.V. “*TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide*” ACS Nano 2008, 2, 1487
20. Jin, Z.; Nackashi, D.; Lu, W.; Kittrell, C.; Tour, J.M. “*Decoration, migration and aggregation of palladium nanoparticles on graphene sheets*” Chem. Mater. 2010, 22, 5695
21. Hassan, H.M.A.; Abdelsayed, V.; Khder, A.E.R.; AbouZeid, K.M.; Terner, J.; El-Shall, M.S.; Al-Resayes, S.I.; El-Azhary, A.A. “*Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media*” J. Mater. Chem. 2009, 19, 3832
22. Zedan, A.F.; Sappal, S.; Moussa, S.; El-Shall, M.S. “*Ligand-controlled microwave synthesis of cubic and hexagonal CdSe nanocrystals on graphene. Photoluminescence quenching by graphene*” J. Phys. Chem. C 2010, 114, 19920
23. Bjelkevig, C.; Mi, Z.; Xiao, J.; Dowben, P.A.; Wang, L.; Mei, W.; Kelber, J.A. “*Electronic structure of a graphene/hexagonal-BN heterostructure growth on Ru(0001) by chemical vapor deposition and atomic layer deposition: extrinsically doped graphene*” J. Phys. Cond. Matt. 2010, 22, 302002
24. Kong, L.; Bjelkevig, C.; Gaddam, S.; Zhou, M.; Lee, Y.H.; Han, G.H.; Jeong, H.K.; Wu, N.; Zhang, Z.; Xiao, J.; Dowben, P.A.; Kelber, J.A. “*Graphene/substrate charge transfer characterized by inverse photoelectron spectroscopy*” J. Phys. Chem. C 2010, 114, 21618
25. Gaddam, S.; Bjelkevig, C.; Ge, S.; Fukutani, K.; Dowben, P.A.; Kelber, J.A. “*Direct graphene growth on MgO: origin of the band gap*” J. Phys. Cond. Matt. 2011, 23, 072204
26. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. “*Carbon Nanotubes in Topics in Applied Physics*” Springer, Berlin, 2001
27. Wildgoose, G.G.; Banks, C.E.; Compton, R.G. “*Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications*” Small 2006, 2, 182
28. Rao, C.N.R.; Govindaraj, A. “*Nanotubes and Nanowires*” RSC Publishing, RSC, Cambridge, UK, 2005
29. Karousis, N.; Tsotsou, G.E.; Evangelista, F.; Rudolf, P.; Ragoussis, N.; Tagmatarchis, N. “*Carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic activity*” J. Phys. Chem. C 2008, 112, 13463

30. Georgakilas, V.; Gournis, D.; Tzitzios, V.; Pasquato, L.; Guldie, D.M.; Prato, M. "*Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles*" J. Mater. Chem. 2007, 17, 2679
31. Tomblor, T.W.; Zhou, C.; Kong, J.; Dai, H. "*Gating individual nanotubes and crosses with scanning probes*" Appl. Phys. Lett. 2000, 76, 2412
32. Andriotis, A.N.; Menon, M.; Froudakis, G.E. "*Various bonding configurations of transition-metal atoms on carbon nanotubes: Their effect on contact resistance*" Appl. Phys. Lett. 2000, 76, 3890
33. Menon, M.; Andriotis, A.N.; Froudakis, G.E. "*Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls*" Chem. Phys. Lett. 2000, 320, 425
34. Popov, I.; Yang, T.; Berber, S.; Seifert, G.; Tománek, D. "*Unique structural and transport properties of molybdenum chalcogenide nanowires*" Phys. Rev. Lett. 2007, 99, 085503
35. Kim, H.S.; Lee, H.; Han, K.S.; Kim, J.H.; Song, M.S.; Park, M.S. "*Hydrogen storage in Ni nanoparticle-dispersed multiwalled carbon nanotubes*" J. Phys. Chem. B 2005, 109, 8983
36. Ye, J.S.; Cui, H.F.; Liu, X.; Lim, T.M.; Zhang, W.D.; Sheu, F.S. "*Preparation and characterization of aligned carbon nanotube-ruthenium oxide nanocomposites for supercapacitors*" Small 2005, 1, 560
37. Zhang, Y.; Dai, H. "*Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes*" Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 3015
38. Schäffel, F.; Schünemann, C.; Rummeli, M.H.; Täschner, C.; Pohl, D.; Kramberger, C. "*Comparative study on thermal and plasma enhanced CVD grown carbon nanotubes from gas phase prepared elemental and binary catalyst particles*" Phys. Stat. Sol. (b) 2008, 245, 1919
39. Terada, M.; Shigeaki, A.; Akasaka, T.; Uo, M.; Kitagawa, Y.; Watari, F. "*Multiwalled carbon nanotube coating on titanium*" Bio-Medical Mater. and Engin. 2009, 19, 45
40. Durgun, E.; Dag, S.; Bagci, V.M.K.; Gulseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. "*Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube*" Phys. Rev. B 2003, 67 (R), 201401
41. He, Y.; Zhang, J.; Wang, Y.; Yu, Z. "*Coating geometries of metals on single-walled carbon nanotubes*" Appl. Phys. Lett. 2010, 96, 063108
42. Park, N.; Sung, D.; Lim, S.; Moon, S.; Hong, S. "*Realistic adsorption geometries and binding affinities of metal nanoparticles onto the surface of carbon nanotubes*" Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 073105
43. Durgun, E.; Ciraci, S.; Yildirim, T. "*Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage*" Phys. Rev. B 2008, 77, 085405
44. Yildirim, T.; Ciraci, S. "*Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium*" Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 175501
45. Kim, C.; Jhi, S.H.; Park, N.; Louie, S. G.; Cohen, L. "*Optimization of metal*

- dispersion in doped graphitic materials for hydrogen storage*” Phys. Rev. B 2008, 78, 085408
46. Yang, S.; Yoon, M.; Wang, E.; Zhang, Z. “*Energetics and kinetics of Ti clustering on neutral and charged C₆₀ surfaces*” J. Chem. Phys. 2008, 129, 134707
 47. Sun, Q.; Wang, Q.; Jena, P.; Kawazoe, Y. “*Clustering of Ti on a C₆₀ surface and its effect on hydrogen storage*” J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14582
 48. Mota, R.; Fagan, S. B.; Fazzio, A. “*First principles study of titanium-coated carbon nanotubes as sensors for carbon monoxide molecules*” Surf. Sci. 2007, 601, 4102
 49. Fujima, N.; Oda, T. “*Bonding properties and structures of titanium clusters on (10,0) single wall carbon nano capsule*” Eur. Phys. J. D 2009, 52, 87
 50. Yuan, S.; Wang, X.; Li, P.; Wang, C.; Yuan, S.J. “*Structural, wetting and electronic properties of metal clusters adsorbed on carbon nanotubes*” Appl. Phys. 2008, 104, 013509
 51. Felten, A.; Suarez-Martinez, I.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Ghijsen, J.; Pireaux, J. J.; Drude, W.; Bittencourt, C.; Ewels, C. P. “*The interface between titanium and carbon nanotubes*” Chem. Phys. Chem. 2009, 10, 1799
 52. Li, D; Kaner, R. B. “*Graphene-based materials*” Science 2008, 320, 1170
 53. Westervelt, R.M. “*Graphene nanoelectronics*” Science 2008, 320, 324
 54. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. “*Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors*” Science 2008, 319, 1229
 55. Bunch, S.J.; VanderZande, A.M.; Verbridge, S.S.; Frank, I.W.; Tanenbaum, D.M.; Parpia, J.M. “*Electromechanical resonators from graphene sheets*” Science 2007, 315, 490
 56. Patchkovskii, S.J.; Tse, S.; Yurchenko, S.N.; Zhechkov, L.; Heine, T.; Seifert, G. “*Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen*” Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005, 102, 10439
 57. Chan, K. T.; Neaton, J. B.; Cohen, M. L. “*First-principles study of metal adatom adsorption on graphene*” Phys. Rev. B 2008, 77, 235430
 58. Lindan, P.; Duplock, E.; Zhang, C.; Thomas, M.; Chatten, R.; Chadwick, A. “*The interdependence of defects, electronic structure and surface chemistry*” Dalton Trans. 2004, 3076
 59. Rojas, M.I.; Leiva, E.P.M. “*Density functional theory study of a graphene sheet modified with titanium in contact with different adsorbates*” Phys. Rev. B 2007, 76, 155415
 60. Ivanovskaya, V.V.; Kohler, C.; Seifert, G. “*3d metal nanowires and clusters inside carbon nanotubes: Structural, electronic and magnetic properties*” Phys. Rev. B 2007, 75, 075410
 61. Yang, C.K.; Zhao, J.; Lu, J.P. “*Binding energies and electronic structures of adsorbed titanium chains on carbon nanotubes*” Phys. Rev. B 2002, 66,

041403(R)

62. Hwang, H.J.; Kwon, O-K.; Kang, J.W. “*Copper nanocluster diffusion in carbon nanotube*” Sol. St. Comm. 2004, 129, 687
63. Wang, Z.; Zhao, Z.; Qiu, J. “*In situ synthesis of super-long Cu nanowires inside carbon nanotubes with coal as carbon source*” Carbon 2006, 44, 1845
64. Peng, Y.; Chen, Q. “*The synthesis of a copper/multi-walled carbon nanotube hybrid nanowire in a microfluidic reactor*” Nanotechnology 2009, 20, 235606
65. Kang, J.W.; Kim, K-S.; Park, J.; Hwang, H.J. “*Study on tunable resonator using a cantilevered carbon nanotube encapsulating a copper nanocluster*” Physica E 2011, 43, 909
66. Zhang, G.Y.; Wang, E.G. “*Cu-filled carbon nanotubes by simultaneous plasma-assisted copper incorporation*” Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 1926
67. Kokai, F.; Shimazu, T.; Adachi, K.; Koshio, A.; Takahashi, Y. “*Fabrication of completely filled carbon nanotubes with copper nanowires in a confined space*” Appl. Phys. A 2009, 97, 55
68. Sun, F.W.; Li, H.; Liew, K.M. “*Compressive mechanical properties of carbon nanotubes encapsulating helical copper nanowires*” Carbon 2010, 48, 1586
69. Choi, W.Y.; Kang, J.W.; Hwang, H.J. “*Structures of ultrathin copper nanowires encapsulated in carbon nanotubes*” Phys. Rev. B 2013, 68, 193405
70. Hwang, G.L.; Hwang, K.C.; Shieh, Y-T.; Lin, S.J. “*Preparation of carbon nanotubes encapsulated copper nanowires and their use as a reinforcement for Y-Ba-Cu-O superconductors*” Chem. Mater. 2003, 15, 1353
71. Locharoenrat, K.; Sano, H.; Mizutani, G. “*Phenomenological studies of optical properties of Cu nanowires*” Science. & Technol. of Advanc. Mater. 2007, 8, 277
72. Rathmell, A.R.; Bergin, S.M.; Hua, Y.-L.; Li Z.-Y.; Wiley, B.J. “*The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films*” Adv. Mater. 2010, 22, 3558
73. Huang, W.; Chen, H.; Zuo, J.-M. “*One-dimensional self-assembly of metallic nanostructures on single-walled carbon-nanotube bundles*” Small, 2006, 2, 1418
74. Zarechnaya, E.Y.; Skorodumova, N.V.; Simak, S.I.; Johansson, B.; Isaev, E.I. “*Theoretical study of linear monoatomic nanowires, dimer and bulk of Cu, Ag, Au, Ni, Pd and Pt*” Comput. Mat. Scien. 2008, 43, 522
75. Kong, K.; Han, S.; Ihm, J. “*Development of an energy barrier at the metal-chain-metallic-carbon-nanotube nanocontact*” Phys. Rev. B 1999, 60, 6074
76. Sung, D.; Park, N.; Kim, G.; Hong, S. “*Enhanced binding strength between metal nanoclusters and carbon nanotubes with an atomic nickel defect*” Nanotechnology 2012, 23, 205204

77. Lee, W.; Lee, J.; Lee, S.; Yi, W.; Han, S. H.; Cho, B. W. "Enhanced charge collection and reduced recombination of CdS/TiO₂ quantum-dots sensitized solar cells in the presence of single-walled carbon nanotubes" *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 153510
78. Brown, P.; Takechi, K.; Kamat, R. V. "Single-walled carbon nanotube scaffolds for dye-sensitized solar cells" *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4776
79. Kongkanand, A.; Martinez Dominguez, R.; Kamat, P. V. "Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons" *Nano Lett.* 2007, 7, 676
80. Ahmmad, B.; Kusumoto, Y.; Abdulla-Al-Mamun, M.; Mihata, A.; Yang, H. "Effect of single walled carbon nanotube as counter electrode on laser-deposited Fe₂O₃ and TiO₂ films solar cells" *J. Sci. Res.* 2009, 1, 430
81. Kongkanand, A.; Kamat, R. V. "Electron storage in single wall carbon nanotubes. Fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions" *ACS Nano* 2007, 1, 13
82. Yen, C. Y.; Lin, Y. F.; Liao, S. H.; Weng, C. C.; Huang, C. C.; Hsiao, Y. H.; Ma, C. C. M.; Chang, M. C.; Shao, H.; Tsai, M. C.; Weng, F.-B. "Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells" *Nanotechnology* 2008, 19, 375305
83. Lee, T. Y.; Alegaonkar, P. S.; Yoo, J. B. "Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes" *Thin Solid Films* 2007, 515, 5131
84. Eder, D. "Carbon nanotube-inorganic hybrids" *Chem. Rev.* 2010, 110, 1348
85. Sánchez, M.; Rincon, M.E. "Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques" *Sens. Actuators, B* 2009, 140, 17
86. Sánchez, M.; Guirado, R.; Rincon, M.E. "Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO₂ matrices and their use as room temperature gas sensors" *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2007, 18, 1131
87. Guirado-López, R.A.; Sánchez, M.; Rincon, M.E. "Interaction of acetone molecules with carbon-nanotube-supported TiO₂ nanoparticles: possible applications as room temperature molecular sensitive coatings" *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 57
88. Lee, D. H.; Park, J. G.; Choi, K. J.; Choi, H. J.; Kim, D. W. "Preparation of brookite-type TiO₂/carbon nanocomposite electrodes for application to Li ion batteries" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 6, 878
89. Moriguchi, I.; Hidaka, R.; Yamada, H.; Kudo, T.; Murakami, H.; Nakashima, N. A. "A mesoporous nanocomposite of TiO₂ and carbon nanotubes as a high-rate Li-intercalation electrode material" *Adv. Mater.* 2006, 18, 69
90. Wang, W.; Serp, P.; Kalck, P.; Faria, J. L. "Visible light photodegradation

- of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method*" J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 235, 194
91. Sun, J.; Gao, L. "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation" Carbon 2003, 41, 1063
 92. Tsubota, T.; Ono, A.; Murakami, N.; Ohno, T. "Characterization and photocatalytic performance of carbon nanotube material-modified TiO₂ synthesized by using the hot CVD process" Appl. Catal. B 2009, 91, 533
 93. Woan, K.; Pyrgiotakis, G.; Sigmund, W. "Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites" Adv. Mater. 2009, 21, 2233
 94. Oh, W.C.; Chen, M.L.; Lim, C.S. "Preparation with different mixing ratios of anatase to activated carbon and their photocatalytic performance" J. Ceram. Process. Res. 2007, 8, 119
 95. Gao, B.; Chen, G.Z.; Li Puma, G. "Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity" Appl. Catal. B 2009, 89, 503
 96. Yu, Y.; Yu, J. C.; Yu, J. G.; Kwok, Y. C.; Che, Y. K.; Zhao, J. C.; Ding, L.; Ge, W. K.; Wong, P. K. "Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes" Appl. Catal. A 2005, 289, 186
 97. Ahmmad, B.; Kusumoto, Y.; Somekawa, S.; Ikeda, M. "Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO₂" Catal. Commun. 2008, 9, 1410
 98. Xia, X.H.; Jia, Z.J.; Yu, Y.; Liang, Y.; Wang, Z.; Ma, L.L. "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O" Carbon 2007, 45, 717
 99. Rather, S.U.; Mehraj-ud-din, N.; Zacharia, R.; Hwang, S.W.; Kim, A.R.; Nahm, K.S. "Hydrogen storage of nanostructured TiO₂-impregnated carbon nanotubes" Int. J. Hydrogen Energy 2009, 34, 961
 100. Yu, H.; Quan, X.; Chen, S.; Zhao, H. "TiO₂-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability" J. Phys. Chem. C 2007, 111, 12987
 101. Yao, Y.; Li, G.; Ciston, S.; Lueptow, R.M.; Gray, K.A. "Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity" Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 4952
 102. Jitianu, A.; Cacciaguerra, T.; Benoit, R.; Delpeux, S.; Béguin, F.; Bonnamy, S. "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites" Carbon 2004, 42, 1147
 103. Eder, D.; Windle, A. H. "Morphology control of CNT-TiO₂ hybrid materials and rutile nanotubes" J. Mater. Chem. 2008, 18, 2036
 104. Li, Y.; Lee, N. H.; Hwang, D. S.; Song, J. S.; Lee, E. G.; Kim, S. J. "Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl₂

- aqueous solution at low temperatures*” Langmuir 2004, 20, 10838
105. Li, G.; Dimitrijevic, N. M.; Chen, L.; Nichols, J. M.; Rajh, T.; Gray, K. A. “*The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites*” J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 5402
 106. Satoh, N.; Nakashima, T.; Yamamoto, K. “*Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania*” Scientific Report 2013, 3, 1959
 107. Lal, R. “*Sequestration of atmospheric CO₂ in global carbon pools*” Energ. Environ. Sci. 2008, 1, 86-100
 108. Song, C.S. “*Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing*” Catal. Today 2006, 115, 2
 109. Indrakanti, V.P.; Kubicki, J.D.; Schobert, H.H. “*Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: current state, chemical physics-based insights and outlook*” Energ. Environ. Sci. 2009, 2, 745
 110. Woolerton, T.W.; Sheard, S.; Reisner, E.; Pierce, E.; Ragsdale, S.W.; Armstrong, F.A. “*Efficient and clean photoreduction of CO₂ to CO by enzyme-modified TiO₂ nanoparticles using visible light*” J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2132
 111. Roy, S.C.; Varghese, O.K.; Paulose, M.; Grimes, C.A. “*Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons*” ACS Nano 2010, 4, 1259
 112. Herzog, H. “*Peer reviewed: What future for carbon capture and sequestration?*” Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 148a
 113. Matsuoka, M.; Kitano, M.; Takeuchi, M.; Anpo, M.; Thomas, J.M. “*Photocatalytic water splitting on visible light-responsive TiO₂ thin films prepared by a RF magnetron sputtering deposition method*” Top. Catal. 2005, 35, 305
 114. Gratzel, M. “*Photoelectrochemical cells*” Nature 2001, 414, 338
 115. Diebold, U. “*The surface science of titanium dioxide*” Surf. Sci. Rep. 2003, 48, 53
 116. Ganduglia-Pirovano, M.V.; Hofmann, A.; Sauer, J. “*Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*” Surf. Sci. Rep. 2007, 62, 219
 117. Usubharatana, P.; McMartin, D.; Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P. “*Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas streams*” Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 2558
 118. Koci, K.; Obalova, L.; Matejova, L.; Placha, D.; Lacny, Z.; Jirkovsky J.; Solcova, O. “*Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂*” Appl. Catal. B-Environ. 2009, 89, 494
 119. Yang, H.C.; Lin, H.Y.; Chien, H.S.; Wu, J.C.S.; Wu, H.H. “*Mesoporous TiO₂/SBA-15 and Cu/TiO₂/SBA-15 composite photocatalysts for*

- photoreduction of CO₂ to methanol*" Catal. Lett. 2009, 131, 381
120. Yahaya, A.H.; Gondal, M.A.; Hameed, A. "Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO₂ into methanol" Chem. Phys. Lett. 2004, 400, 206
 121. Sasirekha, N.; Basha, S.J.S.; Shanthi, K. "Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide" Appl. Catal. B-Environ. 2006, 62, 169
 122. Barton, E.E.; Rampulla, D.M.; Bocarsly, A.B. "Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell" J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6342
 123. Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor, J.N.; Barteau, M.A.; Beckman, E.J.; Bell, A.T.; Bercaw, J.E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D.A.; Domen, K.; DuBois, D.L.; Eckert, J. et al. "Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges and opportunities" Chem. Rev. 2001, 101, 953
 124. Mascetti, J.; Tranquille, M. "Fourier transform infrared studies of atomic titanium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel and copper reactions with carbon dioxide in low-temperature matrices" J. Phys. Chem. 1988, 92, 2177
 125. Bennett, J.E.; Mile, B.; Thomas, A. "Electron spin resonance spectrum of the CO₂⁻ radical ion at 77°K" Trans. Faraday Soc. 1965, 61, 2357
 126. Jacox, M.E.; Mulligan, D.E. "Vibrational spectrum of CO₂⁻ in an argon matrix" Chem. Phys. Lett. 1974, 28, 163
 127. Borel, J.P.; Faes, F.; Pittet, A. "Electron paramagnetic resonance of Li-CO₂ complexes in a CO₂ matrix at 77°K" J. Chem. Phys. 1981, 74, 2120
 128. Hauge, R.H.; Margrave, J.L.; Kauffmann, J.W.; Rao, N.A.; Konarski, M.M.; Bell, J.P.; Billups, W.E. "Matrix isolation studies on the lithium-induced reductive coupling of carbon dioxide" J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 1258
 129. Kafafi, Z.H.; Hauge, R.H.; Billups, W.E.; Margrave, J.L. "Carbon dioxide activation by lithium metal. 1. Infrared spectra of lithium carbon dioxide (Li+CO₂⁻), lithium oxalate (Li+C₂O₄⁻), and lithium carbon dioxide (Li₂₂+CO₂₂⁻) in inert-gas matrices" J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 3886
 130. Kafafi, Z.H.; Hauge, R.H.; Billups, W.E.; Margrave, J.L. "Carbon dioxide activation by alkali metals. 2. Infrared spectra of M+CO₂⁻ and M₂₂+CO₂₂⁻ in argon and nitrogen matrices" Inorg. Chem. 1984, 23, 177
 131. Teghil, R.; Janis, B.; Bencivenni, L. "Matrix-isolation IR studies on alkali metal M(XO₂) species. Bonding and structure of Li(CO₂), M(ClO₂) and M(BO₂) molecules" Inorg. Chim. Acta 1984, 88, 115
 132. Bentley, J.; Carmichael, I.J. "Electron spin properties of complexes formed by lithium or sodium with carbon dioxide" J. Phys. Chem. 1985, 89, 4040
 133. Ozin, G.A.; Huber, H.; McIntosh, D. "Metal atom chemistry and surface chemistry: (carbon dioxide)silver, Ag(CO₂). A localized bonding model for

- weakly chemisorbed carbon dioxide on bulk silver*” *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1472
134. Huber, H.; McIntosh, D.; Ozin, G.A. “*A metal atom model for the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. The gold atom-carbon monoxide-dioxygen reaction and the gold atom-carbon dioxide reaction*” *Inorg. Chem.* 1977, 16, 975
 135. Yoshioka, Y.; Jordan, K.D. “*Stabilities and structures of the Li-CO₂ and Na-CO₂ complexes*” *Chem. Phys. Lett.* 1981, 84, 370
 136. Jordan, K.D. “*Theoretical investigation of lithium and sodium complexes with carbon dioxide*” *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2459
 137. Ramondo, F.; Sanna, N.; Bencivenni, L.; Grandinetti, F. “*Ab initio study on the radical anions SO₃⁻ and CO₂⁻ and on the charge-transfer complexes MSO₃ and MCO₂ (M=Li, Na)*” *Chem. Phys. Lett.* 1991, 180, 369
 138. Caballol, R.; Marcos, E.S.; Barthelat, J.C. “*Theoretical study of the different coordination modes of copper-carbon dioxide complex*” *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 1328
 139. Jeung, G.H. “*Activation of CO₂ coordinated to a Cr atom*” *Mol. Phys.* 1988, 65, 669
 140. Le Quere, A.M.; Xu, C.; Manceron, L. “*Vibrational spectra, structures and normal-coordinate analysis of aluminum-carbon dioxide complexes isolated in solid argon*” *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 3031
 141. Andrews, L.; Tague, Jr. T.J. “*Reactions of pulsed-laser-evaporated Be atoms with CO₂. Infrared spectra of OCB_eO and COB_eO in solid argon*” *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6856
 142. Zhou, M.; Andrews, L. “*Infrared spectra and density functional calculations for OScCO, Sc-(η²-OC)O, OSc-(η²-CO) and three OScCO⁺ cations isomers in solid argon*” *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 13230
 143. Chertihin, G.V.; Andrews, L. “*Infrared spectra of the reaction products of laser-ablated titanium atoms and oxides with carbon monoxide in solid argon*” *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1595
 144. Souter, P.F.; Andrews, L. “*A spectroscopic and theoretical study of the reactions of group 6 metal atoms with carbon dioxide*” *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 7350
 145. Sodupe, M.; Branchadell, V.; Oliva, A. “*On the bonding in Sc-CO₂*” *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 8567
 146. Rodriguez-Santiago, L.; Sodupe, M.; Branchadell, V. “*Comparison of density functional and coupled cluster methods in the study of metal-ligand systems: Sc-CO₂ and Cu-NO₂*” *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 9966
 147. Sodupe, M.; Branchadell, V.; Oliva, A. “*Theoretical study of the ScCO₂ → OScCO reaction*” *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 1996, 371, 79
 148. Galan, F.; Fouassier, M.; Tranquille, M.; Mascetti, J.; Papai, L. “*CO₂ coordination to nickel atoms: Matrix isolation and density functional studies*” *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 2626

149. Papai, I.; Mascetti, J.; Fournie, R. “*Theoretical study of the interaction of the Ti atom with CO₂: Cleavage of the C-O bond*” J. Phys. Chem. A 1997, 101, 4465
150. Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K. “*Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions semiconductor powders*” Nature, 1979, 277, 637
151. Suriye, K.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B. “*Control of Ti³⁺ surface defect on TiO₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation and its application in photocatalysts*” Appl. Surf. Sci. 2007, 253, 3849
152. Suriye, K.; Jongsomjit, B.; Satayaprasert, C.; Praserttham, P. “*Surface defect (Ti³⁺) controlling in the first step on the anatase TiO₂ nanocrystal by using sol-gel technique*” Appl. Surf. Sci. 2008, 255, 2759
153. Tana, S.; Zhao, Y.; Zhao, J.; Wang, Z.; Ma, C.; Zhao, A.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J.; Hou J. “*CO₂ dissociation activated through electron attachment on the reduced rutile TiO₂ (110)-1x1 surface*” Phys. Rev. B 2011, 84, 155418
154. Born, M.; Oppenheimer, R. “*Zur Quantentheorie der Molekeln*” Annalen der Physik, 1927, 389, 457
155. Hartree, D.R. “*The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods*” Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928, 24, 89
156. Fock, V. Z. “*Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems*” Phys. 1930, 61, 126
157. Kohn, W; Sham, L.J. “*Self-consistent equations including exchange and correlation effects*” Phys. Rev. 1965, 140, A1133
158. Ceperley, D.M.; Alder, B.J. “*Ground state of the electron gas by a stochastic method*” Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 566
159. Hedin L. “*New method for calculating the one-particle Green’s function with application to the electron-gas problem*” Phys. Rev. 1965 139, A796
160. Perdew J.P.; Zunger, A. “*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*” Phys. Rev. B 1981, 23, 5048
161. Von Barth, U.; Hedin L. “*A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i*” J. Phys. C: Solid State Physics 1972, 5, 1629
162. Troullier N.; Martins J.L. “*Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*” Phys. Rev. B 1991, 43, 1993
163. Becke, A.D. “*Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*” J. Chem. Phys. 1997, 107, 8554
164. Filatov M.; Thiel, W. Intern. “*A nonlocal correlation energy density functional from a Coulomb hole model*” J. Quant. Chem. 1997, 62, 603
165. Perdew, J.P. “*Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*” Physica B: Phys. of Cond. Matter. 1991, 172, 1

166. Laming, G.L.; Termath, V.; Handy, N.C. “*A general purpose exchange-correlation energy functional*” J. of Chem. Phys. 1993, 99, 8765
167. Lacks, D.J.; Gordon, R.G. “*Pair interactions of rare-gas atoms as a test of exchange-energy-density functionals in regions of large density gradients*” Physical Review A 1993, 47, 4681
168. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. “*Generalized gradient approximation made simple*” Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865
169. Phillips J.C.; Kleinman L. “*New method for calculating wave functions in crystals and molecules*” Phys. Rev. 1959, 116, 287
170. Kleinman, L.; Bylander, D.M. “*Efficacious form for model pseudopotentials*” Phys. Rev. Lett. 1982, 48, 1425
171. Soler, J.M.; Artacho, E.; Gale, J.D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. “*The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*” J. Phys.: Condens. Matter 2002, 14, 2745
172. Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. “*Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets*” Int. J. Quant. Chem. 1997, 65, 453
173. Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. “*Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems*” Phys. Stat. Sol. B 1999, 215, 809
174. Junquera, J.; Paz, O.; Sanchez-Portal, D.; Artacho, E. “*Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations*” Phys. Rev. B 2001, 64, 235111
175. Junquera, J.; Zimmer, M.; Ordejon, P.; Ghosez, P. “*First-principles calculation of the band offset at BaO/BaTiO₃ and SrO/SrTiO₃ interfaces*” Phys. Rev. B 2003, 67, 155327
176. Hellmann, H. “*Einführung in die Quantenchemie*” Leipzig: Franz Deuticke, 1937, 285
177. Feynman, R. P. “*Forces in Molecules*” Phys. Rev. 1939, 56, 340
178. Mulliken, R. S. “*Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I*” J. Chem. Phys. 1955, 23, 1833
179. Salazar -Villanueva, M.; Tejada, P. H. H.; Pal, U.; Rivas-Silva, J. F.; Mora, J. I. R.; Ascencio, J. A. “*Stable Ti_n (n=2-15) clusters and their geometries: DFT calculations*” J. Phys. Chem. A 2006, 110, 10274
180. Zhao, J.; Qiu, Q.; Wang, B.; Wang, J.; Wang, G. “*Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential*” Solid State Commun. 2001, 118, 157
181. Lian, L.; Su, C. X.; Armentrout, P. B. “*Collision-induced dissociation of Ti_n⁺ (n=2-22) with Xe: Bond energies, geometric structures and dissociation pathways*” J. Chem. Phys. 1992, 97, 4084
182. Wang, S. Y.; Yu, J. Z.; Mizuseki, H.; Yan, J. A.; Kawazoe, Y.; Wang, C. Y. “*First-principles study of the electronic structures of icosahedral Ti_N (N=13,19,43,55) clusters*” J. Chem. Phys. 2004, 120, 8463
183. Wang, S. Y.; Duan, W.; Zhao, D. L.; Wang, C. Y. “*First-principles study of the stability of the icosahedral Ti₁₃, Ti₁₃⁻¹ and Ti₁₃⁺¹ clusters*” Phys. Rev. B

- 2002, 65, 165424
184. Castro, M.; Liu, S. R.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. “*Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study*” J. Chem. Phys. 2003, 118, 2116
 185. Inkson, B.J.; Dehm, G.; Wagner, T. “*Thermal stability of Ti and Pt nanowires manufactured by Ga⁺ focused ion beam*” J. Microsc. 2004, 214, 252
 186. Zhang, W.; Zhao, W.S.; Li, D.X.; Sui, M.L. “*Martensitic transformation from α -Ti to β -Ti on rapid heating*” Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 4872
 187. Bala, A.; Nautiyal, T.; Auluck, S. “*Electronic and magnetic behavior of ultrathin Ti nanowires*” J. Magn. Magn. Mater. 2009, 321, 1856
 188. Lipkowitz, K. B.; Larter, R.; Cundari, T. R. “*Reviews in Computational Chemistry*” Wiley: Hoboken, NJ, 2005, 21
 189. Grimme, S. “*Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*” J. Comput. Chem. 2006, 27, 1787
 190. Shuttleworth, I. G. “*Investigation of the bonding of SiH_n and CH_n (n=1,...,3) on Cu(111) using DFT*” Appl. Surf. Sci. 2012, 258, 7546
 191. Doverstal, M.; Karlsson, L.; Lindgren, B.; Sassenberg, U. “*The $^3\Delta_u-X^3\Delta_g$ band system of jet-cooled Ti₂*” Chem. Phys. Lett. 1997, 270, 273
 192. Russon, L. M.; Heidecke, S. A.; Birke, M. K.; Conceicao, J.; Morse, M. D.; Armentrout, P. B. “*Photodissociation measurements of bond dissociation energies: Ti₂⁺, V₂⁺, Co₂⁺ and Co₃⁺*” J. Chem. Phys. 1994, 100, 4747
 193. Lemos, V.; Veloso, M.V.D.; Fagan, S.B.; Mendes-Filho, J. “*Theoretical investigation of lithium intercalation into single wall carbon nanotubes*” J. Phys.Stat. Sol. (c) 2004, 1, S219
 194. Harada, N.; Ohfuti, M.; Awano, Y. “*Performance estimation of graphene field-effect transistors using semiclassical Monte Carlo simulation*” Appl. Phys. Express 2008, 1, 024002
 195. Fiori, G.; Iannaccone, G. “*Simulation of grapheme nanoribbon field-effect transistors*” IEEE Elect. Dev. Let. 2007, 28, 760
 196. Dag, S.; Durgum, E.; Ciraci, S. “*High-conducting magnetic nanowires obtained from uniform titanium-covered carbon nanotubes*” Phys. Rev. B 2004, 69 (R), 121407
 197. Dag, S.; Ciraci, S. “*Coverage and strain dependent magnetization of titanium-coated carbon nanotubes*” Phys. Rev.B 2005, 71, 165414
 198. Gonzalez, J.C.; Rodrigues, V.; Bettini, J.; Rego, L.G.C.; Rocha, A.R.; Coura, P.Z.; Dantas, S.O.; Sato, F.; Galvao, D.S.; Ugarte, D. “*Indication on unusual pentagonal structures in atomic-size Cu nanowires*” Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 126103
 199. Wang, B.; Zhao, J.; Chen, X.; Shi, D.; Wang, G. “*Structures and quantum conductances of atomic-sized copper nanowires*” Nanotech. 2006, 17, 3178
 200. Kang, J.W.; Choi, Y.G.; Lee, J.H.; Kwon, O.K.; Hwang, H.J. “*Molecular dynamics simulations of carbon nanotube oscillators deformed by encapsulated copper nanowires*” Mol. Simul. 2008, 34, 829

201. Froudakis, G.E.; Schnell, M.; Mühlhäuser, M.; Peyerimhoff, S. D.; Andriotis, A. N.; Menon, M.; Sheetz, R. M. “*Pathways for oxygen adsorption on single-wall carbon nanotubes*” Phys. Rev. B 2003, 68, 115435
202. Dag, S.; Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. “*Oxygenation of carbon nanotubes: Atomic structure, energetics and electronic structure*” Phys. Rev. B 2003, 67, 165424
203. Carr, R. T.; Neurock, M.; Iglesia, E. “*Catalytic consequences of acid strength in the conversion of methanol to dimethyl ether*” J. Catal. 2011, 278, 78
204. Mittal, K. L. “*Acid–Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology*” VSP: Utrecht, The Netherlands, 2000 Vol. 2
205. Zhang, D.; Liu, P.; Liu, C. “*Thinnest titanium dioxide nanowires assembled by Ti_2O_4 building blocks*” J. Phys. Chem. C 2008, 112, 16729
206. Lei, Y.; Guo, Z. X.; Zhu, W.; Meng, S.; Zhang, Z. “*Initial interactions between water molecules and Ti-adsorbed carbon nanotubes*” Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 161906
207. Tayran, C.; Çakmak, M.; Ellialtıođlu, S. “*Electronic and structural properties of armchair SWCNT/ TiO_2 (110)-(1x2) system*” Surf. Sci. 2011, 605, 593
208. Iacomino, A.; Cantele, G.; Trani, F.; Ninno, D. “*DFT study on anatase TiO_2 nanowires: structure and electronic properties as functions of size, surface termination and morphology*” J. Phys. Chem. C 2010, 114, 12389

Δημοσιεύσεις

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δημοσιεύτηκαν στις ακόλουθες εργασίες:

1) Gialampouki, M.A.; Lekka, Ch.E. “*Ti_N Decoration of Single-Wall Carbon Nanotubes and Graphene by Density Functional Theory Computations*” J. Phys. Chem. C 2011, 115, 15172

2) Gialampouki, M.A.; Balerba A.V.; Lekka, Ch.E. “*Structural and Electronic Properties of Ti-Nanowires/C-Single Wall Nanotubes Composites by Density Functional Theory Calculations*” Mater. Chem. And Phys. 2012, 134, 214

3) Gialampouki, M.A.; Lekka, Ch.E. “*Early Stages of Ti-O Cluster Growth on Carbon Nanaotubes be Ab-Initio Calculations*” J. Phys. Chem. A 2013, 117, 10397

Επίσης, δύο ακόμα εργασίες βρίσκονται στο στάδιο της προετοιμασίας:

4) Gialampouki, M.A.; Lekka, Ch.E. “*Cu Nanostructures in/on Single-Wall Carbon Nanotubes by Density Functional Theory Calculations*”

5) Gialampouki, M.A.; Lekka, Ch.E. “*CO₂ Adsorption on Ti_N/Graphene Systems (N=1,3,13) by Ab-Initio Calculations*”

