



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Θεωρητική μελέτη και μοντελοποίηση των
δομικών ιδιοτήτων του γραφενίου**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Χατζηδάκη Γεωργίου

Ερευνητικός Επιβλέπων:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Νεκτάριος Λαθιωτάκης	Λεωνίδας Τσέτσερης
Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών	Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος, 2014

**Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές**

**Θεωρητική μελέτη και μοντελοποίηση
των δομικών ιδιοτήτων του γραφενίου**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του Χατζηδάκη Γεωργίου**

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή τον Οκτώβριο του 2014.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

.....

.....

Ν. Λαθιωτάκης
Ερευνητής Β Ε.Ι.Ε.

Λ. Τσέτσερης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Κ. Παρασκευαΐδης
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δρ. Ν. Ν. Λαθιωτάκης (Ερευνητής Β', Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών)

Επ. Καθ. Α. Τσέτσερης (Επίκουρος Καθηγητής, Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Αναπ. Καθ. Κ. Παρασκευαΐδης (Αναπληρωτής Καθηγητής, Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έλαβε χρηματοδότηση από το ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ μέσω του ερευνητικού προγράμματος ΘΑΛΗΣ - GRAPHENECOMP της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας και ένα μεγάλο μέρος της πραγματοποιήθηκε στους χώρους και με την υλικοτεχνική υποδομή του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Πάρα πολλοί άνθρωποι έχουν συνεισφέρει για να μπορέσει να διεκπεραιωθεί η παρούσα εργασία χωρίς τη βοήθεια των οποίων τίποτα δεν θα μπορούσε να γίνει. Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επ. Καθηγητή κ. Λεωνίδα Τσέτσερη (ΣΕΜΦΕ-ΕΜΠ) για την αγάπη που μου ενέπνευσε για τον κλάδο της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης μέσα από το αντίστοιχο μάθημα του μεταπτυχιακού προγράμματος που παρακολούθησα αλλά κυρίως για την υποστήριξη και κατανόηση σε στιγμές που χρειάστηκε. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Νεκτάριο Λαθιωτάκη (Ερευνητής Β', ΙΘΦΧ-ΕΙΕ) ο οποίος για όλο αυτό το διάστημα όπου διήρκτησε αυτή η εμπειρία ήταν παρών ως μέντορας βοηθώντας με είτε με χρήσιμες συζητήσεις πάνω στο γνωστικό αντικείμενο, πρακτικές συμβουλές σε ζητήματα υπολογισμών, πάντα με κατανόηση και υπομονή, αλλά και απλές καθημερινές συζητήσεις και συμβουλές που έκαναν όλο το διάστημα που πέρασα δίπλα του μια ανεκτίμητη εμπειρία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γιώργο Καλόσακα (Πανεπιστήμιο Πάτρας, τμήμα Επιστήμης των Υλικών) για τις χρήσιμες υποδείξεις του και την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την φιλοξενία και το ζεστό κλίμα που μοιράστηκαν μαζί μου, αλλά και τον Αναπ. Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Παρασκευαΐδη (ΣΕΜΦΕ-ΕΜΠ) για όλη τη βοήθεια που μου έχει παράσχει συνολικά τα δύο χρόνια που διήρκτησε αυτό το μεταπτυχιακό. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους γονείς μου και τα αδέρφια μου, αλλά και την κοπέλα μου Χαρά, για την υποστήριξη και την αγάπη τους.

Περίληψη

Το γραφένιο μετά την πειραματική του ανακάλυψη το 2004 έχει υπάρξει επίκεντρο μελέτης λόγω των ιδιαίτερων μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του. Η απόκριση του γραφενίου στις παραμορφώσεις έχει αποδειχτεί ότι μεταβάλλει τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές του ιδιότητες αλλά και τις ιδιότητες μεταφοράς, με αποτέλεσμα η κατανόηση της απόκρισης του γραφενίου στο μηχανικό φορτίο να είναι ένα πεδίο έντονης έρευνας σε πειραματικό, αλλά και θεωρητικό επίπεδο μέσω κατάλληλης μοντελοποίησης των μηχανικών του ιδιοτήτων.

Τα συνήθη δυναμικά πεδία που περιγράφουν την ενέργεια παραμόρφωσης μορίων ή συστημάτων πολλών ατόμων περιλαμβάνουν συνεισφορές από επιμηκύνσεις δεσμών, κάμψεις γωνιών που σχηματίζονται μεταξύ δεσμών, στρέψεων ατόμων γύρω από δεσμούς και μεικτούς όρους που συζεύγουν τις προηγούμενες τρεις. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται κατάλληλα εμπειρικά δυναμικά πεδία για το γραφένιο τα οποία έχουν προκύψει από υπολογισμούς πρώτων αρχών, για να περιγράψουν στρέψεις γύρω από δεσμούς ατόμων άνθρακα εκτός επιπέδου του μονοστρωματικού γραφενίου, με σκοπό την ενσωμάτωσή τους σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ή προσομοιώσεις Monte-Carlo. Συγκεκριμένα το δυναμικό πεδίο στρέψης υπολογίστηκε με αναλυτικό τρόπο για δύο συγκεκριμένες μοντελοποιήσεις. Ακολούθησαν υπολογισμοί μέσω θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας για κατάλληλες παραμορφώσεις του μονοστρωματικού γραφενίου και προσαρμογή των αντίστοιχων παραμέτρων των δυναμικών πεδίων στα αποτελέσματα των υπολογισμών από πρώτες αρχές. Τέλος, εξετάστηκε η εφαρμοσιμότητα του δυναμικού πεδίου σε περίπτωση διαφορετικής παραμόρφωσης κατά την οποία συνεισφέρουν όλοι οι όροι του δυναμικού πεδίου, και εξετάστηκε κατά πόσον αναπαράγεται το πλήρες ενεργειακό προφίλ παραμόρφωσης της συγκεκριμένης δομής όπως έχει προκύψει από υπολογισμούς πρώτων αρχών.

Abstract

After its experimental discovery in 2004, graphene has become a center of scientific interest due to its special mechanical, thermal and electronic properties. Graphene's response to stresses has been proved to alter its electronic, magnetic and transport properties. Therefore understanding how graphene responds to mechanical charge has become a subject of intensive research, both in the experimental as well as theoretical level through appropriate modelling of its mechanical properties.

Usual force fields describing the deformation energy of molecules or many atom systems include contributions from bond stretching, angle bending between bonds, torsions of atoms around bonds, and mixed terms that couple contributions from the above terms. In this thesis we present appropriate empirical force fields for monolayer graphene, to describe out of plane torsions of carbon atoms around bonds, in order to be incorporated in molecular dynamics or Monte-Carlo simulations. The torsion force field has been analytically calculated for two different modelling schemes. Density functional theory calculations were applied for appropriate deformations of monolayer graphene and the relevant parameters of forcefields were fitted to the ab initio results. Finally, a transferability test was performed for the case of a different deformation in which all terms of the total forcefield contribute, and we examined whether the full deformation energy profile with the fitted parameters reproduces the ab initio results sufficiently well.

Περιεχόμενα

1	Η χαμιλτονιανή στο στερεό	6
2	Η προσέγγιση Hartree	8
3	Προσέγγιση Hartree-Fock	9
4	Πέρα από την Hartree-Fock	11
5	Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	12
5.1	Θεωρήματα Hohenberg-Kohn	12
5.2	Οι εξισώσεις Kohn-Sham	15
5.3	Το συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης E^{XC}	18
5.4	Εφαρμογή της DFTσε περιοδικά συστήματα	21
5.5	Ψευδοδυναμικά	26
5.6	Τα ιόντα	28
6	Ο κώδικας Quantum Espresso	30
6.1	Το πακέτο PWscf	31
6.2	Το αρχείο εισόδου	33
7	Εισαγωγή στο γραφένιο	35
7.1	Το άτομο του άνθρακα	35
7.2	sp^2 υβριδισμός - γραφικά αλλότροπα	36
7.3	Το γραφένιο	40
7.3.1	Η κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή του γραφενίου	40
7.3.2	Μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου	44
8	Μοντελοποίηση δυναμικών πεδίων στο γραφένιο - προσαρμογή παραμέτρων στη DFT	46
8.1	Η ενέργεια δυναμικού πεδίου Force Field Energy	47
8.2	Η ενέργεια επιμήκυνσης E_{str}	48
8.3	Η ενέργεια κάμψης E_{bend}	51
8.4	Η ενέργεια στρέψης E_{tors}	52
8.5	Παραμορφώσεις του μονοστρωματικού γραφενίου - Υπολογισμοί πρώτων αρχών	57
9	Μοντελοποίηση	63
9.1	Η εξίσωση του επιπέδου και η διεδρη μεταξύ επιπέδων	63
9.2	Λεπτομέρειες τσάκισης κατά την armchair-διεύθυνση	64
9.3	Λεπτομέρειες τσάκισης κατά την zigzag-διεύθυνση	68
10	Προσαρμογή των παραμέτρων του δυναμικού στρέψης	70
10.1	Προσαρμογή παραμέτρων V_1, V_2	70
10.1.1	Αποτελέσματα	73
10.2	Προσαρμογή παραμέτρων k_{cis}, k_{trans}	77
10.2.1	Αποτελέσματα	78
10.3	Σύγκριση των δύο μοντέλων	82

11 Δοκιμή εφαρμοσιμότητας δυναμικού πεδίου	83
11.1 Μοντελοποίηση	84
11.2 Συνεισφορές τύπου I	87
11.3 Συνεισφορές τύπου II	88
11.4 Αποτελέσματα	89
11.5 Συμπεράσματα	93
12 Γενικά συμπεράσματα - Μελλοντικές κατευθύνσεις	95

1 Η χαμιλτονιανή στο στερεό

Η ακριβής θεώρηση ενός συστήματος ιόντων και αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων είναι από τη φύση της κβαντομηχανική και βασίζεται στην επίλυση μιας πολυσωματιδιακής εξίσωσης Schrödinger της μορφής

$$\mathcal{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) \quad (1)$$

Όπου $\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\})$ είναι η πολυσωματιδιακή κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κατάσταση του συστήματος, $\{\mathbf{R}_I\}$ είναι οι θέσεις των ιόντων και $\{\mathbf{r}_i\}$ είναι οι θέσεις των ηλεκτρονίων. Αναφορικά με την ακριβή φύση της χαμιλτονιανής μπορούμε να πούμε ότι αρχικά εμφανίζονται αρκετοί όροι, ωστόσο στα πλαίσια προσεγγίσεων που θα αναφερθούν παρακάτω τα πράγματα μπορούν να απλοποιηθούν. Σε πρώτη ανάγνωση στην \mathcal{H} εμφανίζονται οι τελεστές κινητικής ενέργειας,

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2)$$

ένας όρος δυναμικής ενέργειας που θα περιγράφει τις απώσεις μεταξύ δύο ηλεκτρονίων στις θέσεις $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$,

$$\frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

ένας όρος ο οποίος θα περιγράφει τις έλξεις ηλεκτρονίων στη θέση \mathbf{r}_i από θετικά φορτισμένα ιόντα στη θέση \mathbf{R}_I

$$-\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (4)$$

και ένας τελευταίος όρος δυναμικής ενέργειας ο οποίος περιγράφει τις απώσεις μεταξύ ιόντων στις θέσεις $\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J$

$$\frac{1}{2} \sum_{IJ(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (5)$$

Η πρώτη σημαντική παραδοχή μας είναι ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ αργά σε σχέση με τα ιόντα, και τα πρώτα αντιδρούν άμεσα σε οποιαδήποτε κίνηση των δευτέρων, επομένως η κυματοσυνάρτηση Ψ έχει άμεση εξάρτηση μόνο από τους ηλεκτρονικούς βαθμούς ελευθερίας. Αυτή είναι η προσέγγιση Born-Oppenheimer η οποία μας επιτρέπει λόγω της μεγάλης διαφοράς μάζας μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων να θεωρήσουμε ότι τα ιόντα συμπεριφέρονται ως κλασικά σωματίδια μέσα στο στερεό. Έτσι ο κινητικός όρος των ιόντων μπορεί να αγνοηθεί σε κβαντομηχανικό επίπεδο (ως πρακτικά αμελητέος για τους παραπάνω λόγους) και να συμπεριληφθεί ως συνεισφορά σε κλασικό επίπεδο.

Η χαμιλτονιανή, θεωρώντας πλέον ότι τα ιόντα είναι σε ηρεμία γράφεται [1]

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (6)$$

Ο τελευταίος όρος είναι ακόμη μια κλασσική συνεισφορά που μπορεί να αγνοηθεί σε αυτήν την εικόνα. Εδώ σημασία έχουν οι ηλεκτρονικοί βαθμοί ελευθερίας και σε σχέση με αυτούς ο τελευταίος όρος είναι απλώς μια σταθερά (ενέργεια Madelung). Άρα τελικά η χαμιλτονιανή παίρνει την μορφή

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (7)$$

και εάν ορίσουμε το ολικό εξωτερικό δυναμικό που αισθάνεται ένα ηλεκτρόνιο εξαιτίας των ιόντων ως

$$V_{ion}(\mathbf{r}_i) = - \sum \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (8)$$

η άνω έκφραση γίνεται

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (9)$$

Όμως ακόμη και με την προσέγγιση Born-Oppenheimer η οποία έβγαλε από την κβαντική εικόνα τους ιοντικούς βαθμούς ελευθερίας είναι δύσκολο να επιλυθεί η παραπάνω εξίσωση, και ο λόγος είναι η φύση των ηλεκτρονίων. Πρώτα υπάρχει η ιδιότητα της "ανταλλαγής", το γεγονός δηλαδή ότι η κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή των θέσεων δύο ηλεκτρονίων και που προκύπτει σαν εκδήλωση της απαγορευτικής αρχής του Pauli αντανακλώντας τη φερμιονική φύση των σωματιδίων. Το άλλο είναι η ιδιότητα της "συσχέτισης", το γεγονός δηλαδή ότι κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση όλων των υπολοίπων.

Στη συνέχεια με κάποιες περαιτέρω προσεγγίσεις θα γίνει η απόπειρα να κατασκευαστεί μια απλούστερη εικόνα όπου το σύστημα περιγράφεται ως μια συλλογή από κλασσικά ιόντα και μη αλληλεπιδρώντα κβαντομηχανικά σωματίδια που περιγράφουν τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων. Επίσης θα δούμε τις παραδοχές των συγκεκριμένων προσεγγίσεων, τις αδυναμίες τους και θα ανιχνεύσουμε τα κοινά στοιχεία και κατά συνέπεια την αφετηρία της περισσότερο χρήσιμης πλέον θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory) που ήρθε να συμπληρώσει αυτές τις μεθόδους.

2 Η προσέγγιση Hartree

Η απλούστερη προσέγγιση είναι να θεωρήσει κανείς ότι η κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων είναι ένα γινόμενο μονοσωματιδιακών κυματοσυναρτήσεων, κάτι που θα ήταν ιδανικό εάν τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούσαν μεταξύ τους (προσέγγιση Hartree) [1]

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (10)$$

Με αυτήν την προσέγγιση η ολική ενέργεια του συστήματος γίνεται

$$\begin{aligned} E^H &= \langle \Psi^H | \mathcal{H} | \Psi^H \rangle \\ &= \sum_i \langle \phi_i | \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) \right) | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

όπου μέσω επιχειρημάτων θεωρίας λογισμού των μεταβολών κανείς καταλήγει στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις Hartree

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Η συγκεκριμένη εξίσωση είναι αυτοσυνεπής, δηλαδή η επίλυση για μια κατάσταση ϕ_i εξαρτάται από όλες τις υπόλοιπες καταστάσεις $\phi_j \neq \phi_i$ και τέτοιες εξισώσεις επιλύονται επαναληπτικά. Πρακτικά κανείς θεωρεί ένα σύνολο καταστάσεων ϕ_i , τις χρησιμοποιεί για να κατασκευάσει την αρχική χαμιλτονιανή, επιλύει τις εξισώσεις για κάθε νέα κατάσταση ϕ_i και έπειτα συγκρίνει τις νέες καταστάσεις με τις παλιές, και τροποποιεί τις παλιές ώστε να μοιάζουν περισσότερο με τις νέες. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου αρχικές και τελικές καταστάσεις να έχουν συγκλίνει ικανοποιητικά. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι η προσέγγιση Hartree αγνοεί την αντισυμμετρικότητα της ολικής κυματοσυνάρτησης Ψ . Τέτοιες αυτοσυνεπείς εξισώσεις εμφανίζονται και στη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας μόνο που εκεί η ποσότητα που συγκρίνεται και τροποποιείται στο τέλος κάθε κύκλου αυτοσυνέπειας είναι η ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων και όχι οι κυματοσυναρτήσεις όπως εδώ.

3 Προσέγγιση Hartree-Fock

Το επόμενο λογικό βήμα είναι η ενσωμάτωση στο μοντέλο μας της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων που πρακτικά σημαίνει να εκφράσουμε την ολική κυματοσυνάρτηση με τρόπο που να ικανοποιείται η απαγορευτική αρχή του Pauli, δηλαδή η ολική κυματοσυνάρτηση να είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή συντεταγμένων δύο ηλεκτρονίων. Δεν θα συμπεριλάβουμε προσωρινά το σπιν των ηλεκτρονίων στην κυματοσυνάρτηση του συστήματος, στην εικόνα Hartree-Fock είναι απλό να συμπεριληφθούν οι βαθμοί ελευθερίας του σπιν θεωρώντας ηλεκτρόνια με σπιν up και down στη θέση \mathbf{r} . Εδώ η κατάλληλη επιλογή είναι να γράψουμε την κυματοσυνάρτηση ως την οριζουσα Slater μονοσωματιδιακών τροχιακών μιας και η εναλλαγή συντεταγμένων δύο μονοσωματιαδιακών κυματοσυναρτήσεων ισοδυναμεί με εναλλαγή δύο στηλών της οριζουσας η οποία επιφέρει ένα αρνητικό πρόσημο στην συνολική έκφραση.

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Πάλι με επιχειρήματα λογισμού μεταβολών οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις Hartree-Fock καταλήγουν να είναι

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \underbrace{\sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle}_{Hartree} \right] \phi_i(\mathbf{r}) - e^2 \underbrace{\sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \rangle}_{exchange} \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Το νέο αποτέλεσμα σε σχέση με τα προηγούμενα είναι η εμφάνιση του τελευταίου όρου του αριστερού μέλους της εξίσωσης (14) ο οποίος περιγράφει φαινόμενα ανταλλαγής μεταξύ των ηλεκτρονίων που έχουν ληφθεί υπόψη εκ κατασκευής στην προσέγγιση Hartree-Fock. Παρατηρούμε ότι η εξίσωση (14) είναι μια ολοκληροδιαφορική εξίσωση. Επίσης βλέπουμε ότι μπορούμε να **συμπεριλάβουμε** στο δυναμικό Hartree και στο δυναμικό ανταλλαγής της εξίσωσης (14) **τους όρους ιδιοαλληλεπίδρασης** (δηλαδή την περίπτωση $i = j$, S.I. (self interaction)) χωρίς να υπάρχει πρόβλημα αφού οι συγκεκριμένοι όροι αλληλοαναιρούνται. Το κέρδος από αυτήν την συμπερίληψη είναι ότι πλέον όλοι οι τελεστές της χαμιλτονιανής έχουν ανεξαρτησία από τροχιακά. Μπορούμε να απλοποιήσουμε τα πράγματα κανοντας χρήση της

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (15)$$

που είναι η πυκνότητα ενός σωματιδίου που βρίσκεται στη θέση \mathbf{r} και της

σχέσης

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (16)$$

που είναι η ολική πυκνότητα (η πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων) στη θέση \mathbf{r} . Αυτό μας επιτρέπει να γράψουμε τον δυναμικό Hartree ως έναν τοπικό πολλαπλασιαστικό τελεστή

$$V^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_j \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle \stackrel{(15)}{=} e^2 \sum_j \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \stackrel{(16)}{=} e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (17)$$

Εάν ορίσουμε κατά παρόμοιο τρόπο την πυκνότητα ανταλλαγής ως:

$$\rho^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \quad (18)$$

Τότε το δυναμικό ανταλλαγής μπορεί να γραφεί ως ένας **μη τοπικός** τελεστής ο οποίος ορίζεται μέσω της δράσης του :

$$\begin{aligned} -e^2 \sum_j \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \rangle \phi_j(\mathbf{r}) &= \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ &= - \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = - \int \frac{\rho^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \hat{V}^X \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (19)$$

Οπότε τελικά η χαμιλιονιανή μπορεί να πάρει την (διαγωνοποιήσιμη πλέον) μορφή:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + \hat{V}^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (20)$$

όπου το V^H εκφράζει το ολικό απωστικό δυναμικό Coulomb που αισθάνεται κάθε ηλεκτρόνιο και είναι ίδιο για όλες τις καταστάσεις $\phi_i(\mathbf{r})$ και ο δεύτερος όρος είναι η επίδραση της φερμιονικής ανταλλαγής στο δυναμικό που αισθάνεται κάθε ηλεκτρόνιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι πλέον με τη Hartree-Fock μέθοδο έχουμε ενσωματώσει φαινόμενα "ανταλλαγής" όχι όμως και "συσχέτισης" μεταξύ των ηλεκτρονίων. Επίσης παρατηρούμε ότι εξαιτίας της ενσωμάτωσης αυτού του φαινομένου πλέον το δυναμικό στην προσέγγιση Hartree-Fock ρίχνει την ενέργεια του συστήματος σε σχέση με το δυναμικό Hartree ($V^X < 0$).

4 Πέρα από την Hartree-Fock

Όπως αναφέραμε και πριν, η προσέγγιση Hartree-Fock αγνοεί τα φαινόμενα συσχέτισης μεταξύ ηλεκτρονίων. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης θεώρησης, αυτός ο περιορισμός προκύπτει από την αρχική απαίτηση ότι η πλήρης κυματοσυνάρτηση του κβαντομηχανικού συστήματος μπορεί να αντικατασταθεί από μια ορίζουσα Slater μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η αδυναμία, έχουν αναπτυχθεί δύο μεγάλες κατηγορίες προσεγγίσεων: εκείνες που βασίζονται στη θεωρία διαταραχών, κι εκείνες που βασίζονται στην αρχή των μεταβολών.

Στα πλαίσια των δεύτερων ανήκουν και οι μέθοδοι CI (Configuration Interaction). Αν και πρόκειται για θεωρητικά κομψές μεθόδους, σχετικά απλές στην εφαρμογή τους, στην πραγματικότητα μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε πολύ μικρά συστήματα. Η βάση αυτών των μεθόδων έγκειται στην παρατήρηση ότι η ακριβής κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός πολλών οριζουσών Slater D_k

$$\Psi = \sum_{k=0}^{\infty} c_k D_k \quad (21)$$

Όπου οι ορίζουσες D_k καλύπτουν πλήρως τον χώρο Hilbert της κυματοσυνάρτησης. Οι ορίζουσες μπορούν να είναι ένα οποιοδήποτε πλήρες σύνολο από αντισυμμετρικές συναρτήσεις N το πλήθος ηλεκτρονίων, συνήθως όμως κατασκευάζονται από τα τροχιακά Hartree-Fock έτσι ώστε η D_0 να αποτελεί την ορίζουσα Hartree-Fock της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος. Εξ' ορισμού η "ορίζουσα αναφοράς" D_0 αποτελεί την καλύτερη προσέγγιση (χρησιμοποιώντας μια ορίζουσα) της ακριβούς κυματοσυνάρτησης Ψ . Στα περισσότερα συστήματα η ενέργεια Hartree-Fock αρκεί για να περιγράψει το μεγαλύτερο μέρος της ολικής ενέργειας και η υπολειπόμενη ενέργεια συσχέτισης είναι χαμηλή. Ωστόσο για να μπορέσουμε να προσεγγίσουμε την ακριβή κυματοσυνάρτηση του συστήματος πολλών σωματιδίων απαιτούνται πάρα πολλές ορίζουσες Slater. Στην πραγματικότητα αν υποθέσουμε ότι η διάσταση του χώρου Hilbert είναι N (δηλαδή έχουμε N το πλήθος καταστάσεις βάσης) και M το πλήθος ηλεκτρόνια, στην πραγματικότητα χρειαζόμαστε

$$\binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!} \quad (22)$$

ορίζουσες Slater. Από σκοπιά υπολογιστικού κόστους, για να εφαρμόσουμε αυτή τη μέθοδο αποτελεσματικά πρέπει να μπορούμε να πάρουμε την ακριβή κυματοσυνάρτηση του συστήματος χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν λιγότερες ορίζουσες. Όμως έτσι είναι προφανές ότι για μεγάλα συστήματα θα αφήσουμε εκτός του άνωθι αναπτύγματος και μεγάλο αριθμό οριζουσών Slater ελατώνοντας το υπολογιστικό κόστος αλλά χάνοντας και σημαντική πληροφορία για την ακριβή κυματοσυνάρτηση του συστήματος.

5 Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Η βασική ιδέα πίσω από τη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας είναι ότι αντί να θεωρήσουμε την εξίσωση Schrödinger πολλών σωματιδίων της μορφής (1), η οποία περιλαμβάνει την κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων, διατυπώνουμε το πρόβλημα κατά έναν τρόπο ώστε να περιλαμβάνει την ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Πρόκειται για μια σημαντική απλοποίηση διότι πλέον δεν υπάρχει η ανάγκη προσδιορισμού της κυματοσυνάρτησης πολλών σωματιδίων, όπως στις προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock. Έτσι, αντί να ξεκινήσουμε με μια δραστική προσέγγιση για την συμπεριφορά του συστήματος (που είναι αυτό που αντιπροσωπεύουν οι κυματοσυναρτήσεις Hartree και Hartree-Fock), μπορούμε να αναπτύξουμε τις μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις κατά έναν ακριβή τρόπο, και μετά να εισάγουμε προσεγγίσεις όποτε χρειάζεται. Η βασική θεωρία της DFT αναπτύχθηκε από τους Hohenberg, Kohn και Sham, οι οποίοι στα άρθρα που δημοσίευσαν το 1964 και 1965 [2],[3], έθεσαν τα θεμέλια της DFT, γνωστά και ως θεώρημα Hohenberg-Kohn-Sham.

5.1 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Η πρώτη σημαντική συνέπεια της νέας θεωρίας είναι ότι για ένα δεδομένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ (με προσθαφαίρεση μιας σταθεράς) που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια του συστήματος, η πυκνότητα τους $n(\mathbf{r})$ στη θεμελιώδη κατάσταση είναι μονοσήμαντα ορισμένη. Δηλαδή υπάρχει 1-1 αντιστοιχία μεταξύ του εξωτερικού δυναμικού και της ολικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας στη θεμελιώδη κατάσταση.

Σύμφωνα με την προσέγγιση Born-Oppenheimer είχαμε δείξει ότι χαμιλτονιανή ενός συστήματος N σωματιδίων (στο στερεό) ήταν

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (23)$$

Προτού προχωρήσουμε είναι χρήσιμο να γράψουμε την παραπάνω χαμιλτονιανή με έναν οικονομικότερο τρόπο. Για αυτό το σκοπό συγκεντρώνουμε τον κινητικό όρο της χαμιλτονιανής και τον όρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων σε έναν $\hat{F} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ και το ολικό εξωτερικό δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια θα το απεικονίζουμε απλώς $V = \sum_i V_{ion}(\mathbf{r}_i)$. Έτσι πλέον μπορούμε να γράψουμε τον τελεστή της χαμιλτονιανής ως:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{F} + V \quad (24)$$

Είναι προφανές ότι ο τελεστής \hat{F} είναι καθολικός για όλα τα κβαντομηχανικά συστήματα με ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων, και ανεξάρτητος του εξωτερικού δυναμικού, αφού περιλαμβάνει τον κινητικό όρο και την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων, τα οποία για δεδομένο αριθμό ηλεκτρονίων δεν αλλάζουν από σύστημα σε σύστημα. Αυτό που βλέπουμε λοιπόν ότι καθορίζει τη χαμιλτονιανή ανά περίπτωση είναι μόνο το εξωτερικό δυναμικό.

Απόδειξη: Η απόδειξη γίνεται μέσω της εις άτοπον απαγωγής. Ξεκινούμε θεωρώντας ότι έχουμε ένα εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ το οποίο μας προσδιορίζει την πυκνότητα φορτίου $n(\mathbf{r})$ στη θεμελιώδη κατάσταση. Το $V(\mathbf{r})$ είναι προφανώς όρος της χαμιλτονιανής \mathcal{H} με ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης E και αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση $|\Psi\rangle$. Έστω τώρα ότι υπάρχει ένα δεύτερο εξωτερικό δυναμικό $V'(\mathbf{r})$ το οποίο διαφέρει κατά μη τετριμμένο τρόπο από το $V(\mathbf{r})$ (δηλαδή όχι απλώς κατά μια σταθερή ποσότητα) με χαμιλτονιανή \mathcal{H}' και ενέργεια και κυματοσυνάρτηση θεμελιώδους κατάστασης E' , $|\Psi'\rangle$, το οποίο μας οδηγεί στην ίδια πυκνότητα φορτίου θεμελιώδους κατάστασης $n(\mathbf{r})$. Οι ενέργειες για τις δύο περιπτώσεις είναι:

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle, \quad \text{όπου} \quad \hat{\mathcal{H}} = \hat{F} + \hat{V} \quad (25)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle, \quad \text{όπου} \quad \hat{\mathcal{H}}' = \hat{F} + \hat{V}' \quad (26)$$

Από τον λογισμό των μεταβολών γνωρίζουμε ότι για τη χαμιλτονιανή $\hat{\mathcal{H}}$ ($\hat{\mathcal{H}}'$) καμιά κυματοσυνάρτηση δεν μπορεί να δώσει ενέργεια χαμηλότερη από αυτήν που θα πάρουμε αν δράσουμε πάνω στην κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r})$ ($\Psi'(\mathbf{r})$). Έχοντας αυτό κατά νου θεωρούμε την $\Psi'(\mathbf{r})$ ως δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση της χαμιλτονιανής $\hat{\mathcal{H}}$ και εξαιτίας της αρχής των μεταβολών θα πάρουμε την ανισότητα

$$\begin{aligned} E &< \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int d\mathbf{r} \quad n(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (27)$$

Ομοίως μπορούμε να θεωρήσουμε την $\Psi(\mathbf{r})$ ως δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση της χαμιλτονιανής $\hat{\mathcal{H}}'$ και για τον ίδιο λόγο θα πάρουμε

$$\begin{aligned} E' &< \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \\ &= E - \int d\mathbf{r} \quad n(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (28)$$

Προσθέτοντας τις άνωθεν εξισώσεις οδηγούμαστε στο άτοπο

$$E + E' < E + E' \quad (29)$$

Αυτό σημαίνει ότι η αρχική μας υπόθεση ότι οι δύο πυκνότητες είναι ίδιες ήταν λανθασμένες. Βλέπουμε ότι πράγματι υπάρχει μια 1-1 αντιστοιχία μεταξύ του εξωτερικού δυναμικού και της πυκνότητας των ηλεκτρονίων. Που σημαίνει ότι το εξωτερικό δυναμικό είναι εν γένει ένα συναρτησοειδές της πυκνότητας, ($V[n] = \int d\mathbf{r}V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$). Και κατ' επέκταση, εφόσον η κυματοσυνάρτηση του συστήματος εξαρτάται από το δυναμικό, εν γένει και η κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσδιοριστεί από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Αυτό όμως μας επιτρέπει να δούμε ότι πλέον νόημα (εννοώντας ότι είναι καλώς ορισμένο) έχει και το συναρτησοειδές $F[n] = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle$, αφού όπως είδαμε παραπάνω ο τελεστής \hat{F} ενός κβαντομηχανικού συστήματος N σωματιδίων είναι καθολικός. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις μας επιτρέπουν να ορίσουμε την ολική ενέργεια του συστήματος ως ένα συναρτησοειδές της πυκνότητας των ηλεκτρονίων.

$$E[n] = F[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (30)$$

Το άνωθι συναρτησοειδές ελαχιστοποιείται για μια συγκεκριμένη πυκνότητα ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$ που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ (και που προσδιορίζει μια συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση). Από την αρχή των μεταβολών γνωρίζουμε ότι για οποιαδήποτε άλλη πυκνότητα $n'(\mathbf{r})$ θα ισχύει

$$E[n'(\mathbf{r})] = F[n'(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle \quad (31)$$

όμως

$$\langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (32)$$

άρα βλέπουμε ότι αν επιλέξουμε να υπολογίσουμε την ενέργεια για την πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης αυτή θα είναι μικρότερη από την ενέργεια που υπολογίζεται για οποιαδήποτε άλλη πυκνότητα. Το συμπέρασμα λοιπόν είναι ότι ελαχιστοποιώντας το παραπάνω συναρτησοειδές της ενέργειας ως προς την πυκνότητα, λαμβάνουμε την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Επομένως η κατάλληλη πυκνότητα που ελαχιστοποιεί το συναρτησοειδές της ενέργειας είναι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης. Αυτό αποτελεί και το δεύτερο θεώρημα Kohn-Hohenberg.

5.2 Οι εξισώσεις Kohn-Sham

Εάν το $F[n]$ ήταν ένα γνωστό και σχετικά απλό συναρτησοειδές της πυκνότητας, τότε το πρόβλημα του προσδιορισμού της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης και της αντίστοιχης πυκνότητας θα ήταν απλή υπόθεση αφού θα ελαχιστοποιούσε κανείς την ολική ενέργεια του κβαντομηχανικού συστήματος ως προς μεταβολές στην πυκνότητα. Όμως υπάρχουν προβλήματα διότι το $F[n]$ εμπεριέχει εκτός από τον κινητικό όρο της χαμιλτονιανής κι έναν όρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων ο οποίος πρέπει να ενσωματώνει τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχέτισης.

Οι Kohn και Sham επιχείρησαν να απλοποιήσουν περαιτέρω το πρόβλημα κάνοντας τις εξής θεωρήσεις. Πρότειναν τη μετάβαση από ένα (πραγματικό) κβαντομηχανικό σύστημα πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που βρίσκεται υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού V , σε ένα άλλο τεχνητό σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων υπό την επίδραση ενός "ενεργού" δυναμικού που όμως παράγει την ίδια πυκνότητα φορτίου στη βασική κατάσταση. Το προτεινόμενο σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων υπακούει προφανώς στην απαγορευτική αρχή του Pauli επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε πάλι την ολική κυματοσυνάρτηση ως την ορίζουσα Slater που κατασκευάζεται από μια βάση μονοσωματιδιακών τροχιακών τα οποία πλέον θα υπακούουν την εξίσωση Kohn-Sham [3]

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (33)$$

Είναι φανερό ότι πλέον το πρόβλημα έχει απλοποιηθεί σημαντικά από άποψη μαθηματικών υπολογισμών και ο λόγος είναι η θεώρηση συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Ωστόσο πρέπει να επισημανουμε ότι αυτές οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις $\phi_i(\mathbf{r})$ δεν αντιπροσωπεύουν πραγματικά σωματίδια (ηλεκτρόνια μέσα στο στερεό) αλλά αποκαλούνται "οιονεί" σωματίδια. Αντιπροσωπεύουν δηλαδή φερμιόνια τα οποία δίνουν την ίδια πυκνότητα φορτίου με αυτή των ηλεκτρονίων δίχως όμως να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Οι Kohn, Sham έκαναν τον εξής διαχωρισμό στο καθολικό συναρτησοειδές $F[n]$

$$F[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{U^H} + E^{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (34)$$

Ο πρώτος όρος είναι απλώς η κινητική ενέργεια των καταστάσεων της ορίζουσας Slater εκπεφρασμένος ως συναρτησοειδές της πυκνότητας. Εφόσον πρόκειται για οιονεί- μη αλληλεπιδρόντα σωματίδια γράφεται απλώς ως

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \phi_i \rangle \quad (35)$$

Ο δείκτης S υποδεικνύει αυτό που αναφέρθηκε παραπάνω, ότι δεν πρόκειται δηλαδή για την πραγματική κινητική ενέργεια του συστήματος αλλά εκείνη ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, τα οποία όμως αναπαράγουν την πραγματική πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Δηλαδή

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \quad (36)$$

Ο δεύτερος όρος είναι η κλασσική ηλεκτροστατική ενέργεια (η ενέργεια Hartree), περιγράφει την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων (εκπεφρασμένος ως συναρτησοειδές της πυκνότητας). Ο τελευταίος όρος είναι ένας όρος διόρθωσης ο οποίος ενσωματώνει όλα τα φαινόμενα ανταλλαγής (φερμιονική φύση) και συσχέτισης (κάθε σωματίδιο επηρεάζεται από τις κινήσεις των γειτόνων του) των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα εμπεριέχει όλη τη μη κλασσική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων και τη διαφορά των κινητικών ενεργειών μεταξύ των συστημάτων αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων και μη αλληλεπιδρώντων οριωνεί σωματιδίων. Ο σκοπός αυτού του διαχωρισμού είναι πρακτικός. Οι δύο πρώτοι όροι μπορούν να αντιμετωπιστούν κατά απλό τρόπο, ενώ ο τελευταίος ο οποίος φέρει όλη την πολυπλοκότητα είναι απλά ένα μικρό κλάσμα της ολικής ενέργειας και απαιτεί την εξεύρεση κατάλληλων προσεγγίσεων.

Αν τώρα διατυπώσουμε το πρόβλημα λογισμού των μεταβολών για το συναρτησιακό της ενέργειας $E[n]$, εισάγοντας έναν πολλαπλασιαστή Lagrange μ για να επιβάλλουμε το σύνδεσμο $\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) = N$

$$\delta \left[F[n] + \int d\mathbf{r}V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mu \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) - N \right] = 0 \quad (37)$$

και λαμβάνοντας υπόψιν τον διαχωρισμό (εξ. 34) καταλήγουμε στην εξίσωση

$$\frac{\delta T^S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff} = \mu \quad (38)$$

όπου το ενεργό δυναμικό δίνεται από τη σχέση

$$V_{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = \underbrace{\int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{V^H} + V^{XC}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (39)$$

Ο τελευταίος όρος είναι απλά το εξωτερικό δυναμικό, ο πρώτος το δυναμικό Hartree ενώ ο δεύτερος όρος είναι η συναρτησιακή παράγωγος του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχετισμού

$$V^{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (40)$$

για την οποία θα επεκταθούμε περισσότερο στο επόμενο εδάφιο.

Η εξίσωση (38), δεν μπορεί να επιλυθεί απευθείας διότι δεν γνωρίζουμε την ακριβή μορφή του T^S σαν συναρτησοειδές της πυκνότητας. Το σημαντικό εδώ είναι να παρατηρήσουμε ότι η εξίσωση (38) είναι η ίδια εξίσωση που θα παίρναμε αν διατυπώναμε το πρόβλημα λογισμού των μεταβολών για ένα σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων σωματιδίων υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού (για το εν λόγω σύστημα) V_{eff} . Όμως για να βρούμε την πυκνότητα βασικής κατάστασης για το συγκεκριμένο σύστημα αρκεί να λύσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις Schrodinger

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (41)$$

η άνωθι εξίσωση αναφέρεται ως εξίσωση Kohn-Sham και τα μονοσωματιδιακά τροχιακά $\phi_i(\mathbf{r})$ που την επιλύουν τροχιακά Kohn-Sham. Παρατηρούμε ότι υπάρχει η εξής σχέση εξάρτησης

$$V_{eff} \rightarrow \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow n(\mathbf{r}) \rightarrow V_{eff} \rightarrow \dots$$

Βλέπουμε ότι το ενεργό δυναμικό είναι συναρτησιακό της πυκνότητας, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από όλα τα τροχιακά Kohn-Sham. Δηλαδή για να υπολογίσουμε το ενεργό δυναμικό πρέπει να επιλύσουμε πρώτα τις εξισώσεις Kohn-Sham (που το εμπεριέχουν). Ο μόνος τρόπος για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα είναι να επιλυθούν οι εξισώσεις αυτοσυνεπώς και επαναληπτικά. Πρακτικά αυτό που κάνει κανείς είναι μια αρχική εκτίμηση του ενεργού δυναμικού, το εισάγει στις εξισώσεις Kohn-Sham και τις επιλύει βρίσκοντας τα τροχιακά Kohn-Sham (ιδιοσυναρτήσεις) και τις ιδιοτιμές του συστήματος. Από αυτά κατασκευάζει την πυκνότητα φορτίου μέσω της (36) και υπολογίζει το νέο ενεργό δυναμικό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί ικανοποιητική σύγκλιση.

5.3 Το συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης E^{XC}

Αναφορικά με τα προηγούμενα πρέπει να επισημάνουμε ότι η επαναληπτική και αυτοσυνεπής επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham δεν αποτελεί πρόβλημα. Μεγαλύτερη δυσκολία παρουσιάζει ο ακριβής προσδιορισμός του συναρτησοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης ώστε να ενσωματώνει όλα τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Στην απλούστερη περίπτωση η ενέργεια E^{XC} εξαρτάται τοπικά από την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ δηλαδή η πυκνότητα υπολογίζεται σε ένα σημείο στο χώρο κάθε φορά. Αυτή η προσέγγιση αναφέρεται ως **Local Density Approximation (LDA)**. Πολλά μοντέλα μπορούν να δώσουν τοπικές προσεγγίσεις της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης. Ωστόσο οι πιο επιτυχημένες από αυτές έχουν εξαχθεί στα πλαίσια του μοντέλου **HEG (Homogeneous electron gas)**. Αυτό το απλουστευμένο κβαντομηχανικό μοντέλο αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, το οποίο αποκαλείται και μοντέλο Jellium, θεωρεί το δυναμικό των ιόντων ως ένα ηλεκτροστατικό δυναμικό ομοιόμορφης κατανομής (θετικού) φορτίου και τα ηλεκτρόνια ως ένα ομοιογενές νέφος αρνητικού φορτίου. Πρόκειται για μια χρήσιμη προσέγγιση, αφού πλέον η ολική ενέργεια συνίσταται μόνο από συνεισφορές της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης. Υπό αυτήν την έννοια, η LDA είναι γενικά συνώνυμη με συναρτησοειδή που βασίζονται στο μοντέλο Jellium, τα οποία εν συνεχεία εφαρμόζονται σε ρεαλιστικά συστήματα (μόρια και στερεά).

Γενικά, για ένα spin-υnpolarized σύστημα η LDA προσέγγιση για το συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης γράφεται ως:

$$E_{LDA}^{XC} = \int n(\mathbf{r})\epsilon^{XC}(n)d\mathbf{r} \quad (42)$$

όπου n είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα και ϵ^{XC} είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης ανά σωματίδιο για ένα ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος με πυκνότητα φορτίου n . Η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης διαχωρίζεται κατά γραμμικό τρόπο σε ενέργεια ανταλλαγής και ενέργεια συσχέτισης

$$E^{XC} = E^X + E^C \quad (43)$$

ώστε να μπορούν να αναζητηθούν διαφορετικές εκφράσεις για τα E^X , E^C .

Στα πλαίσια της θεωρίας Hartree-Fock, που όπως είδαμε λαμβάνει ρητά υπόψιν της την ενέργεια ανταλλαγής, μπορούμε να εξάγουμε μια αναλυτική έκφραση για το E^{XC} στα πλαίσια του μοντέλου Jellium [1].

$$E^X = -\frac{3}{4}\frac{e^2}{\pi}k_F N \stackrel{N=\int n d\mathbf{r}}{\Rightarrow} E^X[n] = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [n]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (44)$$

Η LDA χρησιμοποιεί αυτήν την έκφραση υπό την προσέγγιση ότι η ενέργεια ανταλλαγής σε ένα σύστημα όπου η πυκνότητα δεν είναι ομογενής, λαμβάνεται εφαρμόζοντας τα αποτελέσματα του μοντέλου HEG σε κάθε ένα σημείο \mathbf{r} [4], [5].

$$E_{LDA}^X[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [n(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (45)$$

Δυστυχώς δεν υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις για την ενέργεια συσχέτισης του ομογενούς ηλεκτρονικού νέφους. Εξαιρέση αποτελούν τα όρια όπου η πυκνότητα είναι πολύ μεγάλη (απείρωσ ασθενής συσχέτιση), και πολύ μικρή (απείρωσ ισχυρή συσχέτιση). Για ένα ομογενές ηλεκτρονικό νέφος με πυκνότητα n η πυκνότητα ενέργειας συσχέτισης είναι [4] στο όριο υψηλών πυκνοτήτων είναι

$$\epsilon^C = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D) \quad (46)$$

και στο όριο χαμηλών πυκνοτήτων

$$\epsilon^C = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right) \quad (47)$$

όπου η ακτίνα Wigner-Seitz σχετίζεται με την πυκνότητα ως

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (48)$$

Ακριβείς προσομοιώσεις Monte-Carlo έχουν γίνει για αρκετές ενδιάμεσες τιμές της πυκνότητας, δίνοντας με τη σειρά τους ακριβείς τιμές του συναρτησοειδούς ϵ^C [6]. Οι πιο δημοφιλείς LDA του συναρτησοειδούς ϵ^C κάνουν interpolation αυτών των ακριβών τιμών που βρέθηκαν από τις προσομοιώσεις αναπαράγοντας παράλληλα την σωστή οριακή συμπεριφορά.

Η **local spin-density approximation (LSDA)** είναι μια γενίκευση της LDA για να συμπεριλάβει το spin των ηλεκτρονίων

$$E_{LSDA}^{XC}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int \epsilon^{XC}(n_\uparrow, n_\downarrow) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (49)$$

Ωστόσο η LDA (LSDA) επιβάλλει σοβαρούς περιορισμούς, διότι ακόμη και στο επίπεδο της ανταλλαγής το συναρτησοειδές της πυκνότητας πρέπει να είναι μη τοπικό. Αν ανακαλέσουμε τον τύπο για την πυκνότητα "ανταλλαγής" όπως ορίστηκε στα πλαίσια της θεωρίας Hartree-Fock, $\rho^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, παρατηρούμε ότι το συναρτησοειδές $\hat{V}^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ θα πρέπει να εξαρτάται ταυτόχρονα από τις θέσεις \mathbf{r} , \mathbf{r}' , πράγμα που υποδεικνύει αλληλεπιδράσεις μεγάλου εύρους.

Για αυτό το σκοπό η LDA (LSDA) δίνει ακριβή αποτελέσματα για υπολογισμούς σε στερεά με σχεδόν ομογενή πυκνότητα. Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην ανάπτυξη εκφράσεων για τα συναρτησοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης τα οποία εξαρτώνται όχι μόνο από την πυκνότητα αλλά και από τη βαθμίδα της πυκνότητας, επομένως λαμβάνονται υπόψη και οι διακυμάνσεις της πυκνότητας από σημείο σε σημείο, προσθέτοντας έτσι τις διορθώσεις για συστήματα που έχουν ανομοιογενή πυκνότητα φορτίου. Αυτή η προσέγγιση αναφέρεται και ως **Generalised Gradient Approximation (GGA)** [7], [8].

$$E_{GGA}^{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon^{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (50)$$

Για να αντιμετωπιστούν οι δυσκολίες στην έκφραση του όρου ανταλλαγής που αντιστοιχεί στην ολική ενέργεια υπάρχουν και τα **υβριδικά συναρτησοειδή** όπως το **B3LYP** [9], τα οποία συμπεριλαμβάνουν και ένα μέρος της ακριβούς ενέργειας ανταλλαγής όπως έχει υπολογιστεί στα πλαίσια της Hartree-Fock, ενώ περισσότερο πρόσφατες προσεγγίσεις λαμβάνουν υπόψη και την πυκνότητα της κινητικής ενέργειας (όπως αυτή ορίζεται στα πλαίσια της θεωρίας Kohn-Sham) (**Meta-GGA**) (ουσιαστικά λαμβάνοντας υπόψη και τη λαπλασιανή της πυκνότητας των ηλεκτρονίων).

5.4 Εφαρμογή της DFT σε περιοδικά συστήματα

Όπως γνωρίζουμε ο τελεστής της χαμιλτονιανής ο οποίος καθορίζει την ακριβή μορφή της κυματοσυνάρτησης είναι το δυναμικό. Στην γενική περίπτωση του περιοδικού στερεού, όπου πρέπει να επιλύσουμε το κβαντομηχανικό πρόβλημα (εξ. Schrödinger) για ένα σύστημα πολλών σωματιδίων¹ υπό την επίδραση του ιοντικού δυναμικού, πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας τη συμμετρία μετατόπισης (translational invariance) του τελευταίου, που με απλά λόγια έγκειται στο γεγονός ότι τα ιόντα του κρυστάλλου είναι εγκατεστημένα στο πλέγμα κατά περιοδικό τρόπο. Συνεπώς οι (μονοσωματιδιακές) κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων πρέπει να διατηρούν αυτή συμμετρία μετατόπισης. Το θεώρημα Bloch [1] με τις δύο ισοδύναμες διατυπώσεις του εκφράζει αυτό ακριβώς το γεγονός.

1η διατύπωση: Όταν το δυναμικό της μονοσωματιδιακής χαμιλτονιανής έχει τη συμμετρία μετατόπισης του πλέγματος Bravais, τότε μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις έχουν την ίδια συμμετρία, πολλαπλασιασμένες κατά έναν παράγοντα φάσης

$$V^{sp}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V^{sp}(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (51)$$

2η διατύπωση: Οι μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις πρέπει να έχουν τη μορφή

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{όπου } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (52)$$

Από τη δεύτερη διατύπωση μπορούμε να διακρίνουμε ότι οι μορφές των κυματοσυναρτήσεων είναι επί της ουσίας το γινόμενο ενός επίπεδου κύματος $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ πολλαπλασιασμένο με μια περιοδική διαμόρφωση $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Βλέπουμε ότι τα επίπεδα κύματα αποτελούν μια καλή βάση συναρτήσεων επειδή υπακούουν στο θεώρημα Bloch άρα αναπαράγουν την κρυσταλλική συμμετρία (δεν αποτελούν ωστόσο τη μοναδική επιλογή). Επιπλέον γνωρίζουμε ότι οποιαδήποτε συνάρτηση έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais μπορεί να γραφεί ως άθροισμα Fourier.

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}f(\mathbf{G}) \quad (53)$$

¹Ουσιαστικά όπως είδαμε και νωρίτερα, στο απλουστευμένο πλαίσιο της μονοσωματιδιακής προσέγγισης, όπου πρέπει να επιλύσουμε τη μονοσωματιδιακή εξίσωση Schrödinger για όλα τα ηλεκτρόνια

Όπου $f(\mathbf{G})$ οι συνιστώσες του μετασχηματισμού Fourier. Μπορούμε λοιπόν να μεταφερόμαστε από τον ευθύ (πραγματικό) χώρο των \mathbf{r} στον χώρο του αντίστροφου πλέγματος (\mathbf{G}). Αυτό είναι πολύ χρήσιμο διότι όταν υπολογίζουμε στοιχεία πίνακα χαμιλτονιανής οι ποσότητες που μας ενδιαφέρουν (όπως το δυναμικό) εμφανίζονται εντός ολοκληρωμάτων σε όλο το χώρο. Μεταβαίνοντας στον αντίστροφο χώρο τα συνεχή ολοκληρώματα μετατρέπονται σε διακριτά αθροίσματα Fourier ελαττώνοντας το υπολογιστικό κόστος. Έχοντας αυτά κατά νου μπορούμε να αναπτύξουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων στη βάση επίπεδων κυμάτων ως εξής

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{n,m} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{n,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad \text{όπου} \quad \mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \quad (54)$$

τα επίπεδα κύματα είναι κανονικοποιημένα στον όγκο Ω του υλικού, ενώ το διάνυσμα \mathbf{q} του αντιστρόφου χώρου που χαρακτηρίζει το μετασχηματισμό Fourier είναι το άθροισμα ενός διανύσματος της 1ης ζώνης Brillouin του αντίστροφου χώρου (το κυματόνυσμα \mathbf{k}) με ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος $\mathbf{G}_m \equiv m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$. Βλέπουμε ότι το $\psi_{n,\mathbf{k}}$ χαρακτηρίζεται από έναν δείκτη ιδιοενέργειας n , όπως περιμένουμε και από το κυματόνυσμα \mathbf{k} αλλά για αυτή την δεδομένη τιμή του κυματόνυσματος αποτελεί μια υπέρθεση όλων των επίπεδων κυμάτων που διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Έτσι λάβαμε υπόψιν μας και την περιοδικότητα του αντιστρόφου πλέγματος. Το \mathbf{k} αποτελεί την αναφερόμενη και ως κρυσταλλική ορμή. Ας δούμε τι συμβαίνει στη (μονοσωματιδιακή) εξίσωση Kohn-Sham της DFT, που δεν είναι κάτι περισσότερο από μια τροποποιημένη (μονοσωματιδιακή) εξ. Schrödinger.

Αν αντικαταστήσουμε αυτές τις καταστάσεις Bloch στις εξισώσεις Kohn-Sham, πολλαπλασιάσουμε από αριστερά με $\langle \mathbf{q}' |$ και ολοκληρώσουμε ως προς \mathbf{r} τότε παίρνουμε ένα σύνολο από εξισώσεις πινάκων για κάθε \mathbf{k}

$$\int d\mathbf{r} \langle \mathbf{q}' | \times \left[\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff} \right)}_{H^{KS}} \sum_{\mathbf{q}} c_{n,m} |\mathbf{q}\rangle = \epsilon_n \sum_{\mathbf{q}} c_{n,m} |\mathbf{q}\rangle \right] \Rightarrow \quad (55)$$

Όμως το δυναμικό όπως είπαμε έχει τη συμμετρία του πλέγματος Bravais άρα

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (56)$$

και τα μη μηδενικά στοιχεία είναι

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \langle \mathbf{q}' | e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \mathbf{G}_m} \quad (57)$$

και η εξίσωση καταλήγει να είναι

$$\sum_{m'} \underbrace{\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \right]}_{H_{mm'}} c_{n,m'} = \epsilon_n c_{n,m} \quad (58)$$

Παρατηρούμε ότι πλέον έχει προκύψει μια εξίσωση πινάκων για κάθε κυματάνυσμα και η συγκεκριμένη χαμιλτονιανή είναι που πρέπει να διαγωνοποιηθεί. Συνοπτικά μπορούμε να την γράψουμε ως

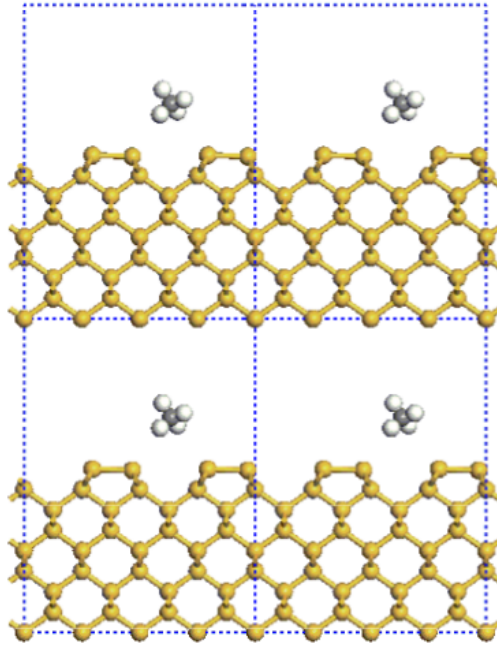
$$\sum_{m'} H_{mm'} c_{nm'}(\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k}) c_{nm}(\mathbf{k}) \quad (59)$$

με τα στοιχεία πίνακα της χαμιλτονιανής να είναι

$$H_{mm'} = \langle \mathbf{q} | H^{KS} | \mathbf{q}' \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H^{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle \quad (60)$$

Η εξίσωση πινάκων (59) είναι που μας δίνει την ολική ενέργεια ενώ αν επιλυθεί για δεδομένο κυματάνυσμα \mathbf{k} μπορούμε να πάρουμε το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin.

Ένας τρόπος για να αντιμετωπίσουμε τα προβλήματα που επιφέρει η διαταραχή της περιοδικότητας ενός κρυστάλλου (π.χ. μέσω της εισαγωγής ατελειών) είναι η μέθοδος της υπερκυψελίδας. Σκεφτόμενοι αυστηρά, μια τέτοια ατέλεια καθιστά το σύστημα μη περιοδικό. Παρόλα αυτά μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι οιονεί περιοδικό απομονώνοντας τη διαταραχή της περιοδικότητας σε μια κυψελίδα πολλαπλάσια της αρχικής (υπερκυψελίδα). Με τον τρόπο αυτό η ατέλεια επαναλαμβάνεται περιοδικά λόγω της περιοδικότητας της υπερκυψελίδας. Οπότε θα πρέπει να έχουμε εξασφαλίσει ότι η υπερκυψελίδα είναι αρκετά μεγάλη ώστε μια τέτοια ατέλεια να μην επηρεάζεται από τα είδωλα της λόγω της οιονεί περιοδικότητας.

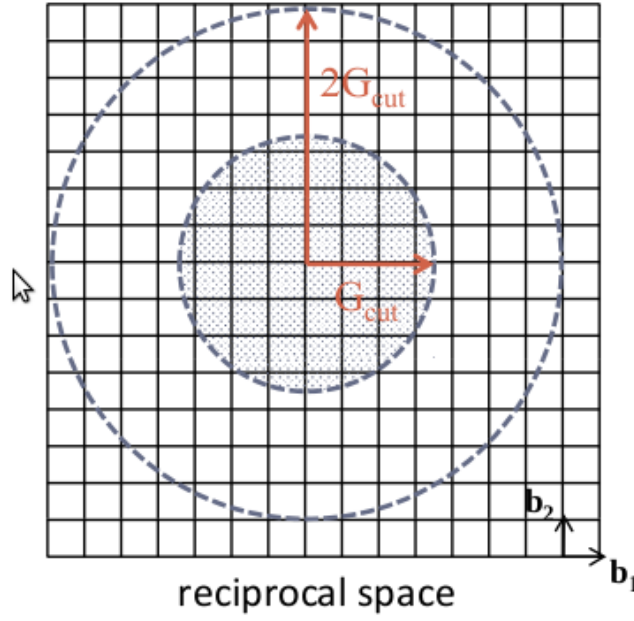


Σχήμα 1: Πως ορίζεται πρακτικά η υπερκυψελίδα και πως επιβάλλεται η περιοδικότητα της στο χώρο.

Αν δούμε το ζήτημα από υπολογιστικής σκοπιάς, το ανάπτυγμα των ιδιοσυναρτήσεων σε μια βάση επίπεδων κυμάτων απαιτεί άπειρα επίπεδα κύματα, και αυτό δεν είναι εφικτό. Στους υπολογισμούς μας κάπου πρέπει να σταματήσουμε. Ας δούμε πως προκύπτει αυτό το κατώφλι. Αν παρατηρήσουμε ότι για μια δεδομένη ιδιοτιμή της ενέργειας (με δείκτη n), οι συντελεστές $c_m(\mathbf{k})$ των χαμηλότερων τροχιακών φθίνουν εκθετικά με την αύξηση της κινητικής ενέργειας των επίπεδων κυμάτων $\frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2}$, τότε μπορούμε να ορίσουμε μια ενέργεια αποκοπής η οποία θα ικανοποιεί τη σχέση

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 < E_{cut} \quad (61)$$

δηλαδή αρκεί αυτή η ενέργεια αποκοπής να είναι μεγαλύτερη από την κινητική ενέργεια των επίπεδων κυμάτων ώστε να βεβαιωθούμε ότι εξασφαλίζεται η φθίνουσα συμπεριφορά των συντελεστών $c_{n,m}$ και ότι πράγματι δεν απαιτούνται περισσότερα κύματα. Το πως καταλαβαίνουμε ότι αυτή η ενέργεια αποκοπής συνδέεται με τον αριθμό των επίπεδων κυμάτων δεν είναι δύσκολο. Παρατηρούμε ότι η ανισότητα (61) έχει στο δεξί της μέλος μια συνεχή μεταβλητή (την ενέργεια αποκοπής), όμως το αριστερό μέλος, αν και έχει διαστάσεις ενέργειας, είναι διακριτό και χαρακτηρίζεται κάθε φορά από την τιμή του κυματανύσματος \mathbf{k} και αυτό που μας λέει είναι ότι αυτή η ενέργεια αποκοπής ορίζεται για όλα τα επίπεδα κύματα που έχουν κινητική ενέργεια μικρότερη από την πρώτη. Αυτό που κάνει, αν το δει κανείς σχηματικά, είναι να ορίζει μια σφαίρα στον αντίστροφο χώρο, εντός της οποίας βρίσκεται ένα πλέγμα από σημεία \mathbf{k} που αντιπροσωπεύουν τα συμμετέχοντα επίπεδα κύματα στη βάση μας.



Σχήμα 2: η ακτίνα της σφαίρας (εδώ για διδιάστατο πλέγμα επομένως κύκλος) είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ενέργειας αποκοπής $G_{cut} = \sqrt{2E_{cut}}$. Μόνο επίπεδα κύματα εντός της περιοχής που ορίζει η ακτίνα συμμετέχουν στη βάση. Επομένως η ενέργεια αποκοπής καθορίζει την πληρότητα της βάσης κι απαιτούνται υπολογισμοί σύγκλισης μεγεθών που εκφράζουν τις φυσικές ιδιότητες του εκάστοτε συστήματος (όπως η ολική ενέργεια) ως προς το E_{cut}

Η πυκνότητα καταστάσεων (Bloch) για το σύστημα μας είναι (εκπεφρασμένη σε όρους ευθέως πλέγματος)

$$n_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{n,m}^*(\mathbf{k}) c_{n,m'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}'_m - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} \quad (62)$$

ενώ εκτελώντας τον μετασχηματισμό Fourier μπορούμε να πάρουμε την πυκνότητα καταστάσεων στον αντίστροφο χώρο

$$n_{n,\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega} \sum_m c_{n,m}^*(\mathbf{k}) c_{n,m''}(\mathbf{k}) \quad (63)$$

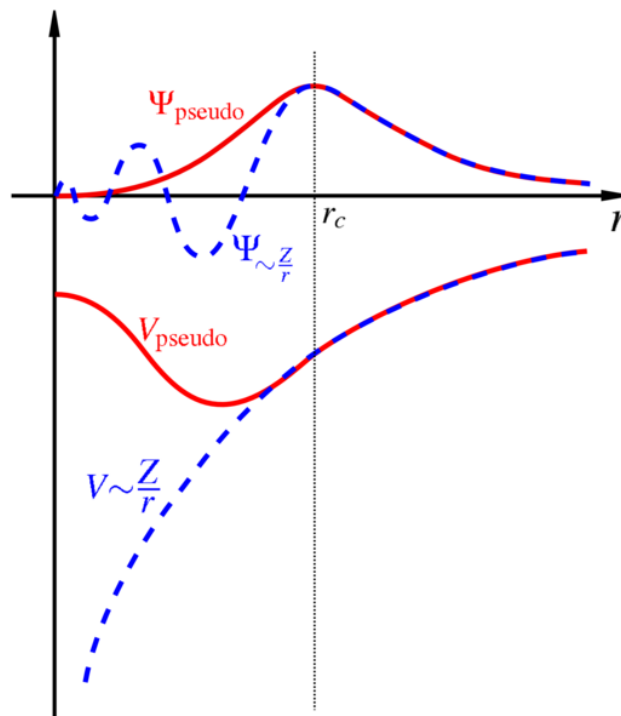
Όπου $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m + \mathbf{G}$, επομένως η σφαίρα που ορίζεται από την ακτίνα αποκοπής του αντίστροφου χώρου \mathbf{G} για να αναπτύξουμε κατά Fourier την πυκνότητα καταστάσεων $n(\mathbf{G})$ είναι διπλάσια από την ακτίνα αποκοπής που χρειαζόμαστε για το ανάπτυγμα της βάσης των επίπεδων κυμάτων (σχ. (2)). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι για να πάρουμε ακριβή εικόνα της πυκνότητας καταστάσεων απαιτούνται πολλά σημεία \mathbf{k} .

5.5 Ψευδοδυναμικά

Για να επιλύσουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham απαραίτητο είναι να γνωρίζουμε τη μορφή του ιοντικού δυναμικού, ωστόσο αξίζει να εξετάσουμε κάποια πράγματα πρώτα. Οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό είναι ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής επομένως επιβάλλεται να είναι ορθογώνιες μεταξύ τους. Αυτό περιπλέκει τα πράγματα διότι τα ηλεκτρόνια του πυρήνα βρίσκονται εντοπισμένα σε μια μικρή περιοχή γύρω από τους πυρήνες των ατόμων του ιοντικού πλέγματος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε αυτές τις περιοχές οι κυματοσυναρτήσεις να ταλαντώνονται βίαια προσπαθώντας να διατηρήσουν αυτήν την ορθογωνιότητα. Αυτή η κατάσταση είναι προβληματική διότι απαιτούνται πολλοί συντελεστές Fourier για να περιγράψουν τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σε αυτήν την περιοχή. Ας μην ξεχνάμε ότι έχουμε επιλέξει ως βάση ιδιοσυναρτήσεων των ηλεκτρονιακών τροχιακών τα επίπεδα κύματα, που υπακούουν στο θεώρημα Bloch άρα αναπαράγουν την κρυσταλλική περιοδικότητα ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν τη μετάβαση στον αντίστροφο χώρο (των \mathbf{k}) μέσω μετασχηματισμού Fourier. Η αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ πραγματικού και αντίστροφου χώρου, υποδεικνύει ότι για εντοπισμένα τροχιακά όπως αυτά του πυρήνα (που εκτείνονται δηλαδή σε πολύ μικρές πραγματικές αποστάσεις από τον πυρήνα) χρειαζόμαστε ένα πυκνό πλέγμα σημείων \mathbf{k} (ή ισοδύναμα μεγάλο αριθμό επίπεδων κυμάτων), δηλαδή περισσότερους συντελεστές Fourier στα αθροίσματα, άρα μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος. Ένα επιπλέον πρόβλημα που επιφέρει ο εντοπισμός των ηλεκτρονίων του πυρήνα είναι το γεγονός ότι για τη σωστή περιγραφή των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων πρέπει να ληφθεί υπόψη η σχετικιστική τους φύση στην περιοχή του πυρήνα (όσο περισσότερα εντοπισμένα είναι τόσο μεγαλύτερη η ορμή τους).

Από την άλλη όμως γνωρίζουμε ότι οι χημικοί δεσμοί που συγκρατούν το στερεό σχηματίζονται από τα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία κυριαρχούν μακριά από τον πυρήνα, επομένως όλη η απαραίτητη πληροφορία για την περιγραφή της φυσικής του στερεού βρίσκεται εκεί πέρα. Μπορούμε να εκμεταλλευτούμε αυτό το γεγονός για να βγάλουμε από την εικόνα τα ηλεκτρόνια του πυρήνα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ψευδοδυναμικών. Στην καινούρια εικόνα το συλλογικό σύστημα ηλεκτρονίων πυρήνα και σθένους διαχωρίζεται και αντικαθίσταται από ένα άλλο στο οποίο συμμετέχουν κατάλληλα κατασκευασμένες ψευδοκυματοσυναρτήσεις σθένους, οι οποίες επιτρέπουν στο σύστημα να αισθάνεται ένα διαφορετικό ενεργό δυναμικό V_{eff} . Αυτή η αντικατάσταση έχει δύο σημαντικές συνέπειες. Η πρώτη αφορά τις ψευδοκυματοσυναρτήσεις σθένους, οι οποίες δίνουν τις ίδιες ιδιοτιμές με τις πραγματικές και επιπλέον παρουσιάζουν μηδενική επικάλυψη με τις καταστάσεις του πυρήνα (απαλλαγή από τα περιττά στην προκειμένη περίπτωση ηλεκτρόνια του πυρήνα). Και η δεύτερη αφορά το ψευδοδυναμικό, το οποίο είναι μεν ασθενέστερο στην περιοχή του πυρήνα, είναι όμως ομαλότερο και είναι κατασκευασμένο ώστε να δίνει το σωστό δυναμικό σκέδασης πέρα από κάποια κρίσιμη ακτίνα r_c γύρω από τον πυρήνα. Άρα στις κλίμακες αποστάσεων που μας ενδιαφέρουν το δυναμικό αναπαράγει σωστά τη φυσική του στερεού.

Τότε εισάγοντας ένα τέτοιο δυναμικό στις εξισώσεις Kohn-Sham αρκεί η επίλυση τους για τις καταστάσεις σθένους.² Τέτοιες μέθοδοι όπως η αναφερθείσα μειώνουν σημαντικά τον αριθμό των κυματοσυναρτήσεων που πρέπει να υπολογιστούν, μιας και το κάθε ψευδοδυναμικό αρκεί να υπολογιστεί και να καταχωρηθεί άπαξ για κάθε είδος ατόμου, και το μόνο που χρειάζεται είναι να γίνουν υπολογισμοί για τις καταστάσεις σθένους. Επιπλέον η μη συμπίληψη σχετικιστικών φαινομένων στις εξισώσεις Kohn-Sham είναι πλήρως δικαιολογημένη, αφού τα ηλεκτρόνια σθένους είναι μη σχετικιστικά (ωστόσο τα ψευδοδυναμικά που περιγράφουν τις καταστάσεις του πυρήνα είναι κατασκευασμένα έχοντας συμπεριλάβει τέτοια φαινόμενα). Από άποψη μαθηματικής περιγραφής το ψευδοδυναμικό έχει το επιπλέον όφελος ότι είναι απαλλαγμένο από την ασυνέχεια του ιοντικού δυναμικού πάνω στα πλεγματικά σημεία ($r \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{r} \rightarrow \infty$). Το σχήμα που ακολουθεί περιγράφει τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.



Σχήμα 3: Σύγκριση μιας κυματοσυναρτήσης υπό την επίδραση του δυναμικού Coulomb του πυρήνα (μπλε χρώμα) με μια ψευδοκυματοσυναρτήση υπό την επίδραση ψευδοδυναμικού (κόκκινο χρώμα). Τα δύο δυναμικά και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις ταυτίζονται πάνω από κάποια ακτίνα αποκοπής γύρω από τον πυρήνα. Πηγή: wikipedia

²Σε όλη την κουβέντα για τα ψευδοδυναμικά όταν κάνουμε λόγο για τα τροχιακά των ηλεκτρονίων εννοούμε τα τροχιακά Kohn-Sham, διότι αυτή είναι η εξίσωση στην οποία εισάγουμε το ιοντικό δυναμικό και αυτήν θέλουμε να επιλύσουμε.

5.6 Τα ιόντα

Στην κβαντομηχανική, η χαμιλτονιανή \hat{H}_λ εξαρτάται συχνά από μια παράμετρο λ , και θέλουμε να ξέρουμε πως συμπεριφέρεται η ενέργεια E_λ συναρτήσει αυτής της παραμέτρου. Για οποιαδήποτε κανονικοποιημένη ιδιοσυνάρτηση Ψ_λ της \hat{H}_λ μπορούμε να ορίσουμε [10]

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (64)$$

τότε

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_\lambda | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda' \rightarrow \lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle$$

Ο πρώτος όρος εξαφανίζεται από την αρχή των μεταβολών, και καταλήγουμε στο θεώρημα Hellman-Feynman

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (65)$$

Θα δούμε πως μπορούμε να εφαρμόσουμε το θεώρημα στην περίπτωση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα του πλέγματος. Έστω \mathbf{r}_i η θέση του i -στού ηλεκτρονίου και \mathbf{R}_I η θέση του (στατικού) πυρήνα I με ατομικό αριθμό Z_I . Η χαμιλτονιανή

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_i \sum_I \frac{-Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (66)$$

εξαρτάται παραμετρικά από τη θέση \mathbf{R}_I , επομένως η δύναμη που ασκείται στον πυρήνα I είναι

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi \rangle \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{Z_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} + \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} \end{aligned} \quad (67)$$

σε συμφωνία με την κλασσική ηλεκτροστατική. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ανωτέρω εξίσωση για να βρούμε τα σημεία ισορροπίας των ιόντων του πλέγματος παραγωγίζοντας όλα τα \mathbf{R}_I μέχρι να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια και το $-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = 0$.

Η συγκεκριμένη εξίσωση αποτελεί και τη βάση για υπολογισμούς μοριακής δυναμικής μέσω θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας, όπου οι πυρήνες κινούνται υπό αυτές τις δυνάμεις όπως υπαγορεύει ο δεύτερος νόμος του Νευτώνα.

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = \mathbf{F}_I = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (68)$$

Η χρησιμότητα εδώ είναι ότι ο υπολογισμός των δυνάμεων απαιτεί μόνο γνώση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων την οποία μπορούμε να πάρουμε από τους υπολογισμούς DFT (εξ. K-S).

6 Ο κώδικας Quantum Espresso

Ο κώδικας QUANTUM ESPRESSO [11], [12] (Quantum open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) είναι ένα λογισμικό για ατομιστικές προσομοιώσεις υλικών βασισμένες στην ηλεκτρονική δομή, κάνοντας χρήση θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (DFT), βάσης επίπεδων κυμάτων (PW) και ψευδοδυναμικών (PP). Ο πηγαίος κώδικας του λογισμικού διανέμεται δωρεάν (GNU General Public Licence). Πρόκειται για έναν κώδικα ο οποίος είναι περισσότερο μια διανομή από πακέτα παρά ένα ενιαίο και αυστηρά ολοκληρωμένο πακέτο λογισμικού. Μπορεί να τρέξει είτε σε έναν επεξεργαστή είτε μέσω MPI (Message Passage Interface). Το core distribution περιλαμβάνει τα δυο κύρια πακέτα :

- PWscf: το οποίο αφορά αυτοσυνεπείς υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής, υπολογισμούς βελτιστοποίησης της γεωμετρίας της δομής, υπολογισμούς μοριακής δυναμικής στην θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος (μέθοδος Born-Oppenheimer)
- CP: το οποίο αφορά υπολογισμούς μοριακής δυναμικής με τη μέθοδο Car-Parrinello για μεταβλητές κυψελίδες

Επίσης η διανομή συμπεριλαμβάνει και το πακέτο :

- PostProc: το οποίο περιλαμβάνει εφαρμογές για την επεξεργασία δεδομένων μετά τους υπολογισμούς και την γραφική τους απεικόνιση (πυκνότητα καταστάσεων, ενεργειακές ζώνες)

Ο χρήστης μπορεί να κατεβάσει και να εγκαταστήσει, ένα σύνολο από περαιτέρω υπολογιστικά πακέτα, μέσω ρουτίνων από το core distribution. Ενδεικτικά αναφέρουμε κάποια από αυτά :

- PWGui: ένα Graphical User Interface για την παραγωγή αρχείων εισόδου.
- PHonon: για υπολογισμούς γραμμικής απόκρισης (φωνόνια, διηλεκτρικές ιδιότητες).
- TDDFPT: για υπολογισμούς μέσω χρονοεξαρτούμενης διαταρακτικής θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας .

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε χρήση του πακέτου PWscf. Μια περιγραφή των δυνατοτήτων του, αλλά και της μορφής των αρχείων εισόδου με τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να εισάγει ο χρήστης δίνεται στο επόμενο εδάφιο. Περισσότερες πληροφορίες για τα υπόλοιπα πακέτα λογισμικού μπορεί κανείς να βρει στην επίσημη ιστοσελίδα [6].

6.1 Το πακέτο PWscf

Το πακέτο PWscf μπορεί να εκτελέσει πλήθος διαφορετικών αυτοσυνεπών υπολογισμών ιδιοτήτων ηλεκτρονικής δομής στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (DFT), μέσω της χρήσης βάσης επίπεδων κυμάτων (PW) και ψευδοδυναμικών (PP). Συγκεκριμένα είναι δυνατοί υπολογισμοί:

- της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης καθώς και μονοσωματιδιακών τροχιακών (Kohn-Sham).
- ατομικών δυνάμεων, τάσεων, βελτιστοποίησης της γεωμετρίας της δομής.
- μοριακής δυναμικής στην επιφάνεια Born-Oppenheimer της βασικής κατάστασης, αλλά και με μεταβλητή κυψελίδα.
- μακροσκοπικής πόλωσης και πεπερασμένων ηλεκτρικών πεδίων μέσω της σύγχρονης θεωρίας της πόλωσης (Berry phases).
- σύγχρονης θεωρίας της τροχιακής μαγνήτισης.
- ελεύθερης ενέργειας επιφανειών για δεδομένη κυψελίδα, μέσω μεταδυναμικής (meta-dynamics).

Τα παραπάνω μπορούν να εφαρμοστούν εξίσου για μονωτές και μέταλλα, για οποιοδήποτε κρυσταλλικό σύστημα, για πλήθος συναρτησιακών ανταλλαγής-συσχέτισης (XC) (που συμπεριλαμβάνουν spin polarization, DFT+U, μη τοπικά συναρτησιακά VdW, υβριδικά συναρτησιακά), για norm-conserving (Hamann-Schluter-Chiang) (NCP) ή ultrasoft (Vanderbilt) ψευδοδυναμικά (USPP), ή ψευδοδυναμικά κατασκευασμένα με την μέθοδο PAW (Projector Augmented Waves).

```

&control
  calculation = 'scf'
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='graphene',
  pseudo_dir = '/home/lathiot/espresso-4.3/pseudo/',
  outdir='/home/lathiot/tmp/'
/
&system
  ibrav= 0, celldm(1)=4.7375, nat= 2, ntyp= 1,
  ecutwfc =70.0, ecutrho=560.0
  occupations='smearing'
  nbnd = 8
  degauss=0.001
/
&electrons
  diagonalization='david'
  electron_maxstep = 100
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.000 C.pbe-rrkjus.UPF
CELL_PARAMETERS
1.0 0.0 0.0
0.5 0.8660254 0.0
0.0 0.0 12.0
ATOMIC_POSITIONS alat
C 0.00 0.00 0.00
C 1.0 0.5773503 0.00
K_POINTS automatic
10 10 1 0 0 0

```

Σχήμα 4: τυπικό PW αρχείο εισόδου

6.2 Το αρχείο εισόδου

Τα δεδομένα εισόδου είναι οργανωμένα σε βασικά πεδία (namelists), τα οποία ακολουθούνται από άλλα πεδία ("καρτέλες") στα οποία καταχωρούνται πληροφορίες σχετικές με τους υπολογισμούς (keywords)

- **&CONTROL:** Εδώ ορίζονται οι βασικές λεπτομέρειες αναφορικά με τον υπολογισμό. Η πιο σημαντική παράμετρος που πρέπει πάντα να ορίζεται είναι το `calculation`, που περιγράφει το είδος του υπολογισμού που πρόκειται να εκτελεστεί. Μπορεί να παίρνει τις τιμές 'scf' (συνήθεις υπολογισμοί DFT - self consistent field), 'nscf' (για εύρεση πυκνότητας καταστάσεων μετά από έναν scf υπολογισμό), 'bands' (για εύρεση ενεργειακών ζωνών), 'relax' ("χαλάρωση" της δομής κρατώντας σταθερές τις διαστάσεις της κυψελίδας), 'md', 'vc-relax' ("χαλάρωση" της δομής επιτρέποντας τη μεταβολή των ατομικών θέσεων και της πλεγματικής σταθεράς για βελτιστοποίηση της γεωμετρίας), 'vc-md'.
- **&SYSTEM:** Εδώ περιγράφονται οι δομικές λεπτομέρειες του συστήματος για το οποίο εκτελούνται οι υπολογισμοί. Οι μεταβλητές που πρέπει να είναι παντοτε προσδιορισμένες είναι οι εξής:
 - (1) `ibrav` (ακέραιος): είναι ένας δείκτης που υποδεικνύει το είδος του πλέγματος Bravais της υπό εξέταση δομής (fcc, bcc, hex, sc κ.τ.λ). Θέτοντας `ibrav = 0` δίνεται η δυνατότητα στο χρήστη να κατασκευάσει μόνος του τη δομή που επιθυμεί, καθορίζοντας τα διανύσματα πλέγματος.
 - (2) `celldm(i)` (πραγματικός) : είναι η κρυσταλλογραφική, ή οι κρυσταλλογραφικές σταθερές (ανάλογως το πλέγμα Bravais).
 - 3) `nat` : είναι ο αριθμός των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας
 - (4) `ntyp`: είναι ο αριθμός του είδους των ατόμων της δομής.
 - (5) `ecutwfc` είναι η κινητική ενέργεια αποκοπής της βάσης των κυματοσυναρτήσεων. Οι ενέργειες δίνονται σε Rydberg ($1 Ry = 13.6057 eV$).

Για μεταλλικά συστήματα, πρέπει να ορίσουμε τον τρόπο με τον οποίο ο κώδικας αντιλαμβάνεται την μεταλλικότητα της δομής μέσω της μεταβλητής `occupations`. Αν επιλέξουμε `occupations='smearing'`, πρέπει να ορίσουμε το είδος του `smearing` (`smearing`) και το ενεργειακό εύρος του `smearing` `degauss`. Συστήματα με `spin-polarization` αντιμετωπίζονται κατά κανόνα ως μεταλλικά συστήματα, εκτός κι αν η ολική μαγνήτιση (`tot_magnetization`) έχει τεθεί εκ των προτέρων σε μια σταθερή τιμή, ή εάν η αριθμοί κατάληψης είναι φηξαρισμένοι.

- **&ELECTRONS:** Εδώ περιγράφονται λεπτομέρειες σχετικές με τα ηλεκτρόνια του συστήματος (*smearing*, αυτοσυνέπεια). Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες μεταβλητές: `electron_maxstep` είναι ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων σε ένα βήμα κύκλου αυτοσυνεπούς επίλυσης της εξ. Kohn-Sham. Το `conv_thr` είναι το κατώφλι σύγκλισης για κάθε κύκλο αυτοσυνέπειας ενώ `diagonalization` είναι η τεχνική της διαγωνιοποίησης που χρησιμοποιείται για την εξίσωση Kohn-Sham υπό μορφή πίνακα.
- **&IONS** (προαιρετικό): μεταβλητές σχετικές με τα ιόντα (για υπολογισμούς "χαλάρωσης" της γεωμετρίας, ή δυναμικής)
- **&CELL** (προαιρετικό): λεπτομέρειες σχετικές με υπολογισμούς βελτιστοποίησης της γεωμετρίας για μεταβαλλόμενη κυψελίδα, ή δυναμικής.

Μετά τα `namelists` υπάρχουν αρκετές καρτέλες που χαρακτηρίζονται από κάποια `keywords`.

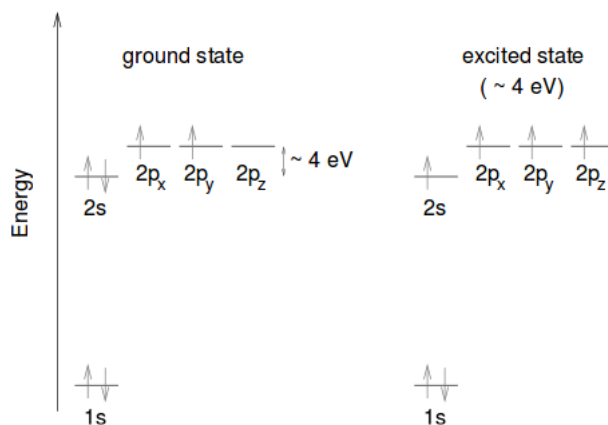
- **ATOMIC_SPECIES:** Σε αυτήν την καρτέλα περιγράφεται το ατομικό είδος (ή τα ατομικά είδη) των ατόμων της δομής, η μάζα τους (`amu`) ακολουθούμενα από το είδος του ψευδοδυναμικού που χρησιμοποιείται για το καθένα.
- **ATOMIC_POSITIONS:** Εδώ εμπεριέχονται οι θέσεις των ατόμων με τη δυνατότητα οι συντεταγμένες να δίνονται είτε με καρτεσιανή μορφή (σε Bohr, `angstrom` ή σε μονάδες πλεγματοτικής σταθεράς `alat`) ή σε κρυσταλλικές συντεταγμένες (`crystal`).
- **K_POINTS:** Εδώ δίνονται όλες οι λεπτομέρειες που αφορούν τη δειγμάτωση του αντίστροφου χώρου. Το πλέγμα των σημείων του αντιστρόφου χώρου μπορεί είτε να παραχθεί αυτομάτως, ή με το χέρι από τον χρήστη υπό τη μορφή μιας λίστας σημείων `k` συνοδευόμενα από ένα βάρος στη μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin μόνο για το πλέγμα Bravais του κρυστάλλου. Ο κώδικας θα παράγει (εκτός κι αν ο χρήστης επιβάλλει το αντίθετο) όλα τα απαιτούμενα σημεία του αντιστρόφου χώρου και τα σχετικά βάρη του εάν η συμμετρία του συστήματος είναι χαμηλότερη από τη συμμετρία του πλέγματος Bravais. Η αυτόματη παραγωγή των σημείων `k` ακολουθεί την σύμβαση των Monkhorst και Pack [7].
- **CELL_PARAMETERS** (προαιρετικό).
- **OCCUPATIONS** (προαιρετικό).

7 Εισαγωγή στο γραφένιο

7.1 Το άτομο του άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί το δομικό συστατικό του γραφίτη αλλά και του γραφενίου. Αποτελείται από 6 πρωτόνια και 6 νετρόνια. Στην θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου τα 6 ηλεκτρόνια κατανέμονται σε στοιβάδες ως εξής: $1s^2 2s^2 2p^2$, δηλαδή 2 ηλεκτρόνια συμπληρώνουν την εσωτερική στοιβάδα $1s$ η οποία είναι κοντά στον πυρήνα και δεν έχει επίδραση στις χημικές αντιδράσεις, ενώ τα 4 ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν την εξωτερική στοιβάδα των $2s$ και $2p$. Τα $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) τροχιακά είναι περίπου 4 eV υψηλότερα από το $2s$ τροχιακό, είναι ενεργητικά προτιμητέο 2 ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν το $2s$ τροχιακό και μόνο 2 ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν τα $2p$ τροχιακά. Ωστόσο, παρουσία άλλων ατόμων, όπως H, O ή άλλων ατόμων C, για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών είναι ενεργειακά προτιμότερο να διεγείρεται ένα ηλεκτρόνιο από το $2s$ στο $2p$ τροχιακό.

Το ενεργειακό κέρδος από τον σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού είναι πράγματι μεγαλύτερο από τα 4 eV που πρέπει να δαπανηθούν για την ηλεκτρονική διέγερση. Επομένως στη διεγερμένη κατάσταση έχουμε τέσσερις ισοδύναμες κβαντομηχανικές καταστάσεις. $|2s\rangle$ $|2p_x\rangle$ $|2p_y\rangle$ $|2p_z\rangle$. Η κβαντομηχανική υπέρθεση της κατάστασης $|2s\rangle$ με n καταστάσεις αποκαλείται sp^n υβριδισμός, και διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στους ομοιοπολικούς δεσμούς άνθρακα.



Σχήμα 5: Ηλεκτρονική διάταξη του άνθρακα στη βασική (αριστερά) και τη διεγερμένη κατάσταση (δεξιά)

7.2 sp^2 υβριδισμός - γραφίτικα αλλότροπα

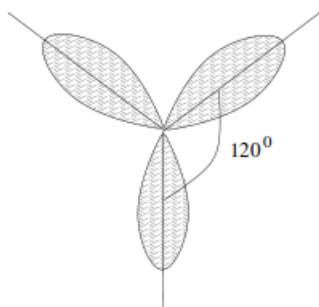
Στην περίπτωση της υπέρθεσης του $2s$ με δύο $2p$ τροχιακά, τα οποία μπορούμε να επιλέξουμε να είναι οι καταστάσεις $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$, λαμβάνουμε τον sp^2 υβριδισμό. Οι τρεις κβαντομηχανικές καταστάσεις δίνονται από

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle \quad (69)$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \quad (70)$$

$$|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \quad (71)$$

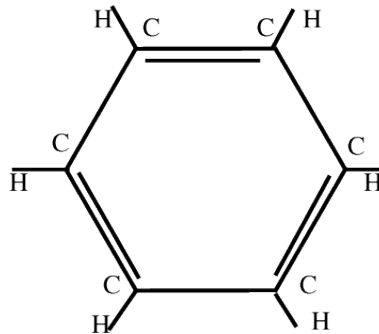
Αυτά τα τροχιακά είναι προσανατολισμένα στο επίπεδο xy σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνίες 120° . Το τροχιακό $2p_z$ είναι προσανατολισμένο κάθετα σε αυτό το επίπεδο.



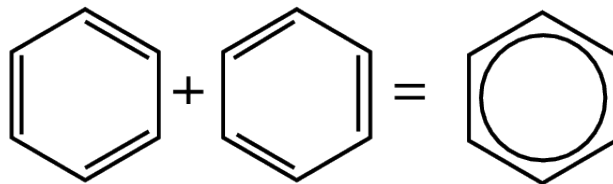
Σχήμα 6: sp^2 υβριδισμός

Ένα κλασσικό παράδειγμα αυτού του υβριδισμού είναι το μόριο του βενζόλιου, η χημική δομή του οποίου έχει αναλυθεί από το 1865 [13]. Το μόριο αποτελείται από ένα εξάγωνο με άτομα άνθρακα στις κορυφές του τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με σ -δεσμούς. Επιπλέον, κάθε άτομο σχηματίζει έναν ομοιοπολικό δεσμό με κάθε ένα από τα άτομα υδρογόνου που προεξέχουν από το εξάγωνο. Εκτός από τους 6 σ -δεσμούς, τα εναπομείναντα $2p_z$ τροχιακά σχηματίζουν 3 π -δεσμούς, και το αποτέλεσμα είναι οι διπλοί δεσμοί να εναλλάσσονται με απλούς σ -δεσμούς κατά μήκος της περιμέτρου του εξαγώνου. Κανείς περιμένει ότι επειδή ένας διπλός δεσμός είναι ισχυρότερος από έναν απλό σ -δεσμό, το εξάγωνο δεν θα είναι τέλειο. Ένας διπλός δεσμός ($C = C$) δίνει μια απόσταση μεταξύ ατόμων άνθρακα ίση με 0.135 nm, ενώ για έναν απλό σ -δεσμό ($C - C$) η αντίστοιχη απόσταση είναι ίση με 0.147 nm. Ωστόσο η παρατηρηθείσα τιμή της απόστασης μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι 0.142 nm για όλους τους δεσμούς, και είναι χονδρικά ο μέσος όρος των μηκών απλού και διπλού δεσμού. Αυτή η ισοδυναμία όλων των δεσμών στο βενζόλιο εξηγήθηκε σε κβαντομηχανικά πλαίσια από τον L.Pauling το 1831 [14].

Η βασική κατάσταση είναι πράγματι κβαντομηχανική υπέρθεση των δύο δυνατών διατάξεων για τους διπλούς δεσμούς όπως φαίνεται από το σχήμα 8.

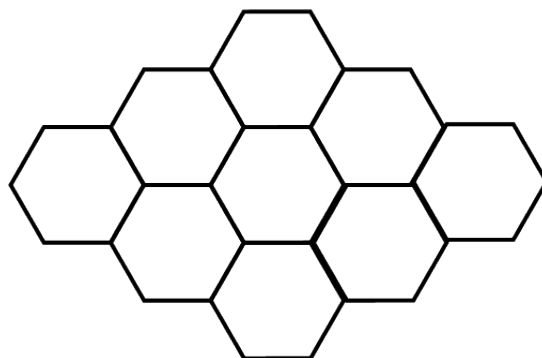


Σχήμα 7: το μόριο του βενζόλιου. 6 άτομα C βρίσκονται στις κορυφές του εξαγώνου και σχηματίζουν ομοιπολικούς δεσμούς με τα άτομα H. Εκτός από τους 6 σ-δεσμούς μεταξύ ατόμων C υπάρχουν και 3 π-δεσμοί (διπλή γραμμή) μεταξύ ατόμων C



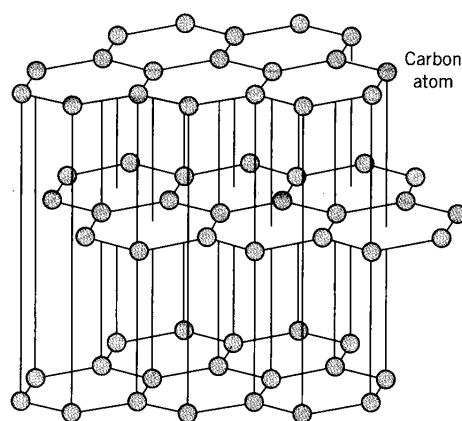
Σχήμα 8: Η θεμελιώδης κβαντομηχανική κατάσταση για το δακτύλιο δακτύλιο του βενζόλιου (ring) είναι η υπέρθεση των δύο διατάξεων που διαφέρουν ως προς τη θέση των π-δεσμών.

Αυτές οι χημικές παρατηρήσεις δείχνουν το δρόμο προς μια φυσική συμπυκνωμένη ύλη με βάση τον άνθρακα. Οποιαδήποτε γραφική χημική ένωση έχει πράγματι ένα φύλλο γραφενίου ως το βασικό της δομικό συστατικό. Ένα τέτοιο φύλλο γραφενίου μπορεί να ιδωθεί σαν μια διαδοχή από εξάγωνα βενζόλιου, όπου τα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί με άτομα άνθρακα για να σχηματίσουν ένα γειτονικό εξάγωνο. Ωστόσο για μεγάλο διάστημα, το γραφένιο είχε παραμείνει το βασικό συστατικό των γραφικών συστημάτων μόνο σε θεωρητικό επίπεδο. Από πειραματικής σκοπιάς, το γραφένιο είναι το νεότερο αλλότροπο του άνθρακα και μπορέσαμε να αποκτήσουμε πρόσβαση σε φυσικές μετρήσεις μόλις το 2004.



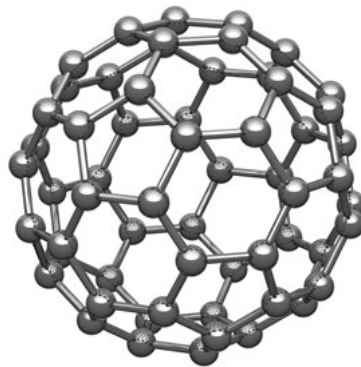
Σχήμα 9: Το γραφένιο μπορεί να ιδωθεί σαν ένα στοίβαγμα εξαγώνων βενζολίου όπου τα άτομα Η έχουν αντικατασταθεί από άτομα C, γειτονικών εξαγώνων και τα π-ηλεκτρόνια βρίσκονται απεντοπισμένα σε όλη τη δομή.

Ιστορικά, το παλαιότερο και πιο γνωστό αλλότροπο του άνθρακα είναι ο 3D γραφίτης (υπάρχουν φυσικά και άλλα 3-Δ αλλότροπα όπως ο άμορφος άνθρακας και το διαμάντι (sp^3 υβριδισμός)). Ο γραφίτης μπορεί να ιδωθεί ως μια εναπόθεση πολλών στρωμάτων γραφενίου τα οποία παραμένουν συνδεδεμένα μεταξύ τους εξαιτίας της αλληλεπίδρασης Van der Waals, η οποία είναι κατά πολύ ασθενέστερη από τους ομοιοπολικούς δεσμούς των ατόμων άνθρακα εντός του επιπέδου του γραφενίου. Αυτή η φυσική ιδιότητα εξηγεί και τη χρησιμότητα του γραφίτη ως γραφική ύλη. Όταν κανείς γράφει με ένα μολύβι πάνω σε ένα χαρτί, λεπτά στρώματα από φύλλα γραφενίου αποκολλούνται από τον όγκο του γραφίτη και προσκολλούνται στην επιφάνεια. Αυτό είναι δυνατόν εξαιτίας των προαναφερθέντων ασθενών αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ των φύλλων γραφενίου.



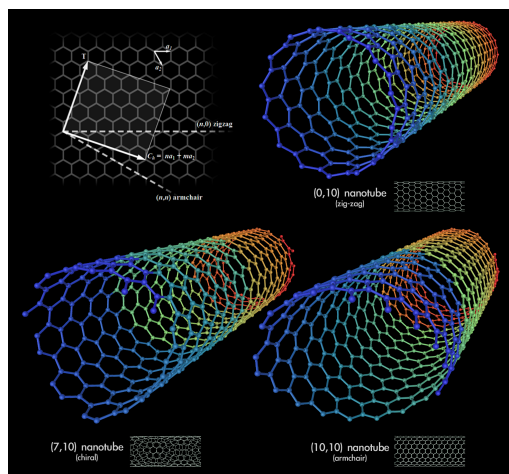
Σχήμα 10: Φυσικός γραφίτης (αριστερά) και διαστρωμάτωση της δομής του από φύλλα γραφενίου (δεξιά) (πηγή :batteryblog.ca).

Το γραφίτικο αλλότροπο μηδενικών διαστάσεων **0D** (φουλερένια) ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους R.Curl, H.Kroto, R.Smalley[15]. Ο πιο χαρακτηριστικός εκπρόσωπος της ομάδας των φουλερενίων είναι το μόριο C_{60} το οποίο έχει τη μορφή ποδοσφαιρικής μπάλας και αποκαλείται και "buckyball". Αποτελείται από ένα φύλλο γραφενίου, όπου κάποια εξάγωνα αντικαθίστανται από πεντάγωνα, τα οποία προκαλούν ένα τσαλάκωμα του φύλλου και την τελική διαμόρφωση μιας σφαίρας γραφενίου. Η ύπαρξη του είχε προβλεφθεί από το 1970, από τον Ιάπωνα θεωρητικό E.Ozawa [16].



Σχήμα 11: μόριο C_{60}

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, το μονοδιάστατο αλλότροπο **1D**, μπορούν να τ-δωθούν σαν τυλιγμένα φύλλα γραφενίου, διαμέτρου αρκετών νανόμετρων. Διαχωρίζονται σε single-wall και multi-wall ανάλογα με τον αριθμό των τυλιγμένων φύλλων γραφενίου.



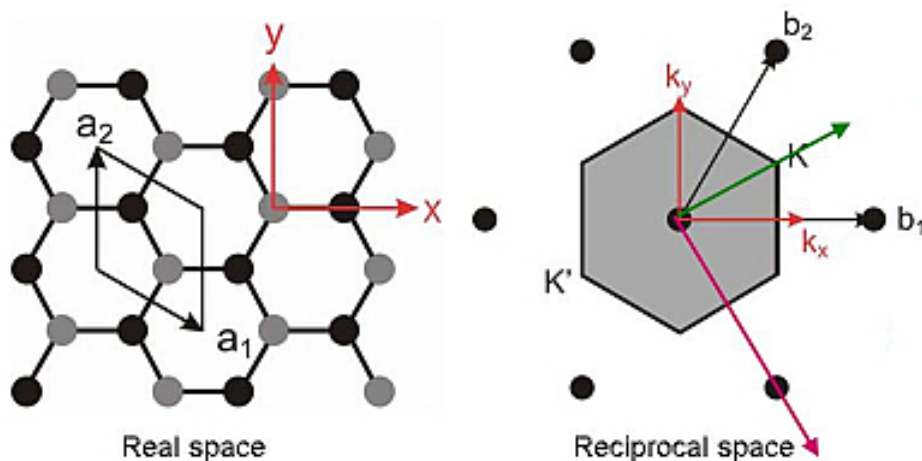
Σχήμα 12: είδη single-wall νανοσωλήνων άνθρακα ανάλογα με τη διεύθυνση της περιέλιξης των φύλλων γραφενίου

7.3 Το γραφένιο

Το γραφένιο, ένα δισδιάστατο (2D) φύλλο ατομικού πάχους από άτομα C με sp^2 υβριδισμό, που συνδέονται μεταξύ τους σε κυψελωτή διάταξη, έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον μετά την εργαστηριακή του ανακάλυψη (Geim, Novoselov et al) [17], [18]. Το γραφένιο είναι ο καλύτερος αγωγός θερμότητας που ξέρουμε, είναι το πιο λεπτό υλικό, άγει τον ηλεκτρισμό πολύ καλύτερα από ότι το πυρίτιο, είναι 100-300 φορές ισχυρότερο από το ατσάλι, έχει μοναδικές οπτικές ιδιότητες και ως μονοστρωματικό υλικό είναι αδιαπέραστο. Μεμονωμένα ή συνδυαστικά, μπορούμε να εκμεταλλευτούμε αυτές τις ιδιότητες σε πολλές περιοχές έρευνας. Συνεχώς αναγνωρίζονται περισσότερες δυνατότητες καθώς προχωρά η επιστήμη του γραφενίου και σχετικών δισδιάστατων υλικών. Ένας δεύτερος λόγος που το ενδιαφέρον για το γραφένιο ήταν και παραμένει έντονο είναι ότι η επιστήμη και η τεχνολογία του γραφενίου βασίζεται στον άνθρακα, ένα από τα πιο άφθονα υλικά στον πλανήτη. Πρόκειται για μια εγγενώς αναπληρώσιμη και οικονομική τεχνολογία. Τέλος, το γραφένιο είναι ένα επίπεδο υλικό και ως τέτοιο είναι συμβατό με τις καθιερωμένες μεθόδους παραγωγής που αφορούν τεχνολογίες πληροφοριών και επικοινωνιών.

7.3.1 Η κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή του γραφενίου

Τα άτομα άνθρακα στο γραφένιο συμπυκνώνονται σχηματίζοντας ένα εξαγωνικό πλέγμα κερήθρας εξαιτίας του sp^2 υβριδισμού. Το πλέγμα κερύθρας δεν αποτελεί πλέγμα Bravais διότι δύο γειτονικά σημεία του πλέγματος δεν είναι ισοδύναμα. Από το σχήμα μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι το εξαγωνικό πλέγμα μπορεί να ιδωθεί ως μια αλληλουχία δύο τριγωνικών υποπλεγμάτων ατόμων άνθρακα (σχ.13 αριστερά) αντιστοίχως, τα οποία **είναι** πλέγματα Bravais. Για αυτό το λόγο το εξαγωνικό πλέγμα καλείται και ως **τριγωνικό πλέγμα Bravais με βάση δύο ατόμων**.



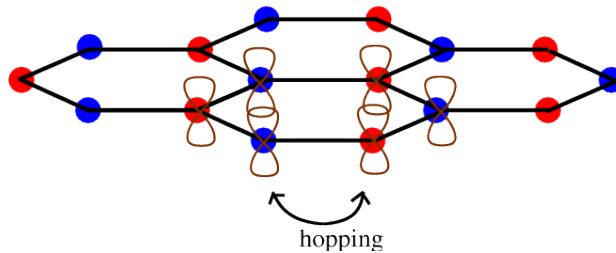
Σχήμα 13: Το πλέγμα κερήθρας του γραφενίου ως δύο τριγωνικά πλέγματα Bravais που αλληλοεπικαλύπτονται, και η 1η ζώνη Brillouin με τα σημεία υψηλής συμμετρίας (πηγή: www.andrew.cmu.edu).

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης (μοντέλο tight binding), που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων, η ενέργεια διασποράς των ηλεκτρονίων στο γραφένιο συναρτήσει του κυματανύσματος είναι:

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y \alpha}{2} + 4 \cos \frac{k_y}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} \alpha}{2} \right)} \quad (72)$$

όπου $\gamma_0 \approx 2.8 \text{ eV}$ η ενέργεια κβαντικής μετάβασης πλησιέστερων γειτόνων (hopping energy), και $\alpha \approx 2.46 \text{ Angstrom}$ η πλεγματική σταθερά (του τριγωνικού πλέγματος). Τα διαφορετικά πρόσημα (+)(-) αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα τις ενεργειακές ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, οι οποίες εφάπτονται σε έξι σημεία της ζώνης Brillouin, (κορυφές του εξαγώνου (σχ.13 δεξιά). Δύο από αυτά είναι ανεξάρτητα (K, K') (που αντικατοπτρίζουν το γεγονός ότι το εξαγωγικό πλέγμα του γραφενίου είναι δύο τριγωνικά πλέγματα Bravais όπου το ένα διεσδύει στο άλλο) και τα υπόλοιπα 4 είναι ισοδύναμα με τα K, K' λόγω συμμετρίας.

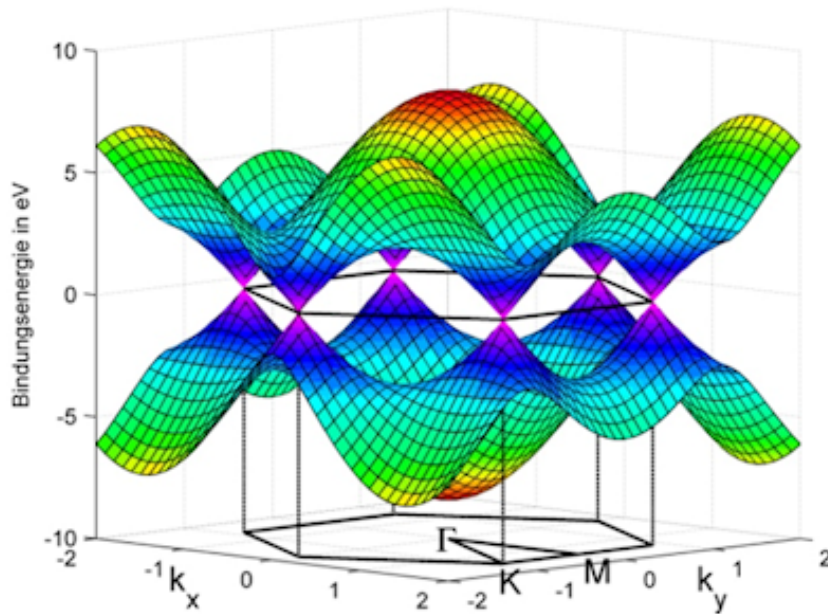
Όπως είδαμε, ο sp^2 υβριδισμός είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία ισχυρά κατευθυντικών σ-δεσμών οι οποίοι καθορίζουν την επίπεδη δομή κερήθρας στο γραφένιο. Τα εναπομείναντα τροχιακά p_z είναι αυτά που καθορίζουν τις ιδιότητες αγωγιμότητας του γραφενίου.



Σχήμα 14: Τα p_z τροχιακά (καφέ λοβοί) και το hopping μεταξύ ηλεκτρονίων των δύο υποπλεγμάτων (κόκκινο-μπλε). Τα προηγούμενα σε συνδυασμό με τη συμμετρία των υποπλεγμάτων προσδίδουν στο γραφένιο τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες.

Συγκεκριμένα, τα κβαντικά άλματα (hopping) των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων (το οποίο πρακτικά σημαίνει τον υβριδισμό των p_z τροχιακών) οδηγούν στο σχηματισμό ενεργειακών ζωνών (γνωστές ως π (σθένους), και π^* (αγωγιμότητας)) και η τομή τους στα άκρα της ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα (στα σημεία K, K').

Αυτό σημαίνει δύο πράγματα, πρώτον ότι το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας είναι μηδενικό, και το δεύτερο είναι ότι κοντά στα σημεία K, (και K') η ενέργεια των φορέων φορτίου έχει γραμμική εξάρτηση από το κυματόνισμα, και όχι τη συνήθη παραβολοειδή σχέση διασποράς που βρίσκει κανείς στα μέταλλα ή τους ημιαγωγούς. Δηλαδή τα ηλεκτρόνια που διαδίδονται μέσα στο κυψελωτό πλέγμα του γραφενίου συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά [19], [20], και επί της ουσίας χάνουν τη μάζα τους παράγοντας οιονεί σωματίδια τα οποία περιγράφονται από ένα δισδιάστατο ανάλογο της εξίσωσης Dirac για σωματίδια με $\text{spin} = \frac{1}{2}$ και όχι από την εξίσωση Schrödinger.



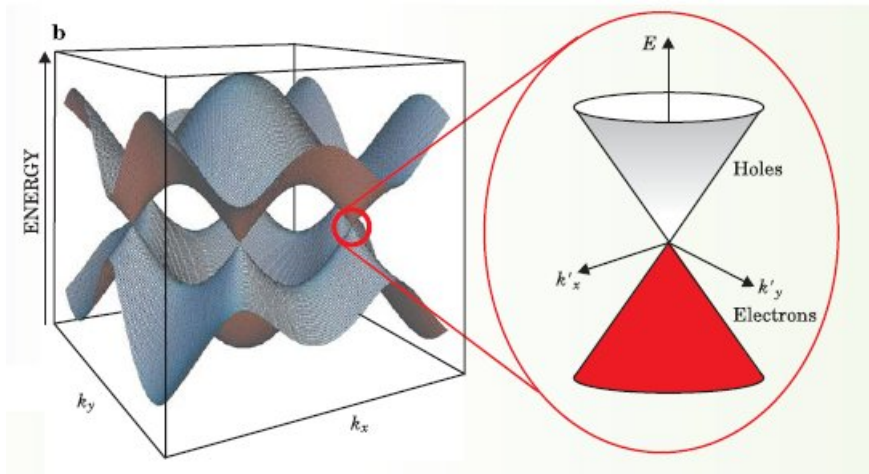
Σχήμα 15: Η δομή των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου.

Η θεμελιώδης κυψελίδα του γραφενίου έχει βάση 2 ατόμων, αυτό πράγματι σημαίνει ότι η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου μπορεί να έχει τη δομή ενός 2-σπίνορα. Ο λόγος είναι ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να ανήκει σε άτομο άνθρακα είτε του ενός ή του άλλου τριγωνικού υποπλέγματος Bravais. Η τελευταία παρατήρηση σε συνδυασμό με την γραμμική εξάρτηση της ενέργειας από το κυματόνισμα κοντά στα σημεία K (K'), υποδηλώνει ότι στις χαμηλές ενέργειες, αγνοώντας ακόμη και το πραγματικό σπιν, τα ηλεκτρόνια μπορούν να περιγραφούν από μια εξίσωση που έχει φορμαλισμό ισοδύναμο με την εξίσωση Dirac για άμαζα σωματίδια, τα οποία όμως δεν κινούνται με την ταχύτητα του φωτός αλλά με την ταχύτητα Fermi ($u_F = 10^6 \text{ m/s}$). Επομένως τα ηλεκτρόνια και οι σπές αποκαλούνται φερμιόνια Dirac (και στα πλαίσια αυτού του φορμαλισμού πρόκειται για οιονεί σωματίδια) και οι 6 κορυφές της 1ης ζώνης Brillouin αποκαλούνται σημεία Dirac.

Η εξίσωση που δίνει τη γραμμική σχέση διασποράς είναι:

$$E(\mathbf{k}) = \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \hbar v_F k \quad (73)$$

όπου το μηδέν του κυματάνυσματος k είναι στο σημείο Dirac (ώστε σε αυτά τα σημεία η ενέργεια να είναι μηδέν). Όλα τα παραπάνω είναι συνέπειες της συμμετρίας μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων στο γραφένιο [21] (στο BN για παράδειγμα, το οποίο έχει επίσης τη δομή κερήθρας, όπου η συμμετρία μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων έχει σπάσει, [το ένα πλέγμα αποτελείται από άτομα βορίου και το άλλο από άτομα αζώτου], έχουμε το άνοιγμα μεγάλου ενεργειακού χάσματος καθιστώντας το BN μονωτή [22]).



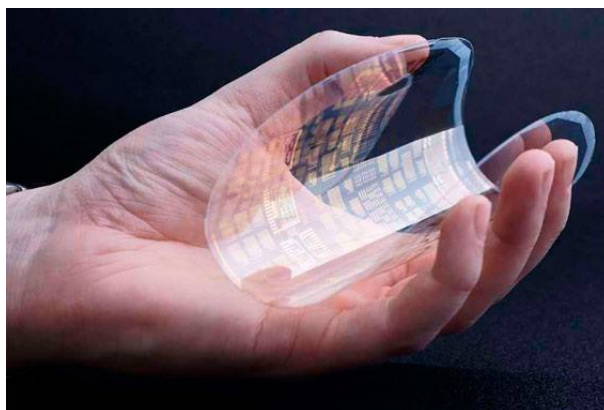
Σχήμα 16: Ο κώνος Dirac και η γραμμική διασπορά της ενέργειας συναρτήσει του κυματάνυσματος πλησίον των σημείων K (K)

Η γραμμική διασπορά της ενέργειας ήδη καθιστά το γραφένιο ξεχωριστό, όμως δεν είναι μόνο αυτό. Οι καταστάσεις στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας ουσιαστικά περιγράφονται από την ίδια σπινωριακή κυματοσυνάρτηση, επομένως τα ηλεκτρόνια και οι οπές συνδέονται μέσω συζυγίας φορτίου. Αυτή η σύνδεση υπονοεί ότι τα σιωνεί σωματίδια του γραφενίου υπακούουν στη συμμετρία χειραλικότητας (chiral), παρόμοια με αυτή που υπάρχει μεταξύ σωματιδίων και αντισωματιδίων στην κβαντική ηλεκτροδυναμική. Αυτή η αναλογία μεταξύ σιωνεί σωματιδίων του γραφενίου και σχετικιστικών σωματιδίων είναι εξαιρετικά χρήσιμη και συχνά οδηγεί σε ενδιαφέρουσες ερμηνείες πολλών φαινομένων που παρατηρούνται σε πειράματα [23].

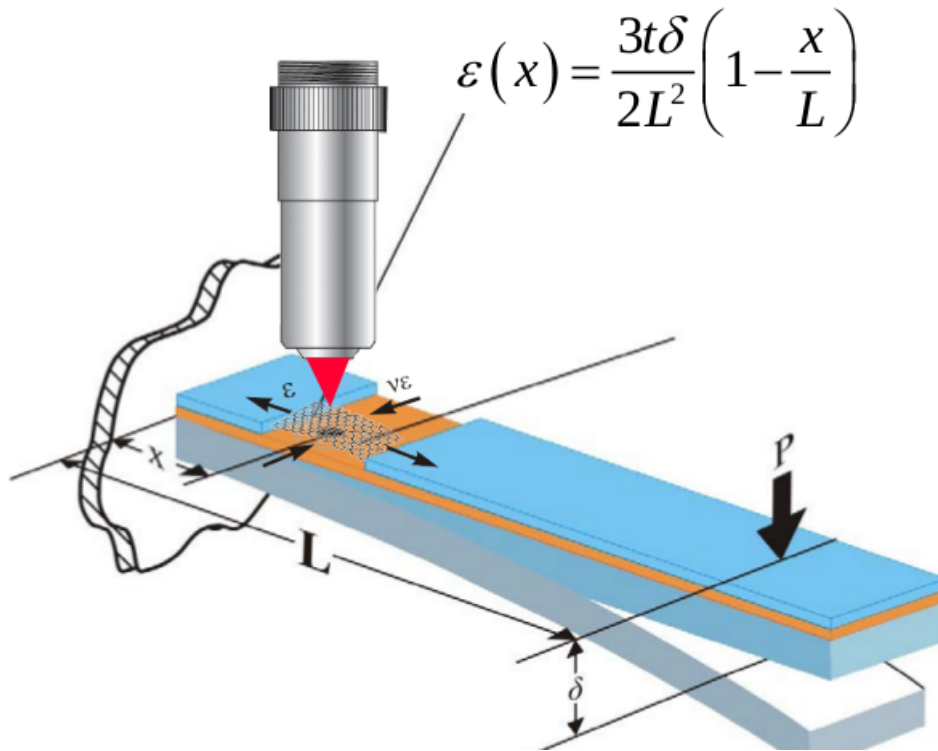
7.3.2 Μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου

Το γραφένιο έχει πολύ καλές μηχανικές, θερμικές, και ηλεκτρονικές ιδιότητες που το καθιστούν ένα εν δυνάμει επαναστατικό υλικό στην κατασκευή, ηλεκτροδίων, τρανζίστορ, χημικών αισθητήρων και γεννητριών συχνοτήτων (frequency generators) [24]. Μεταξύ των ιδιοτήτων [25] του, το γραφένιο, ως υλικό που δεν παρουσιάζει ατέλειες, προβλέπεται να έχει τη μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength) από οποιοδήποτε άλλο γνωστό υλικό [26] και σκληρότητα σε εφελκυσμό (tensile stiffness) παρόμοια με αυτή που έχει μετρηθεί για τον γραφίτη. Αρκετές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν μετρηθεί με πειραματικές τεχνικές [27]-[30]. Σχετικά με τις μηχανικές του ιδιότητες, το γραφένιο θεωρείται ως ένα από τα πιο σκληρά και ισχυρά υλικά στη φύση σε συνδυασμό με την εγγενή του ολκιμότητα.

Το μήκος δεσμών μεταξύ ατόμων C στο γραφένιο είναι περίπου ίσο με 0.142 nm [31]. Είναι εξαιρετικά αδιαπέραστο και ελαστικό [32]. Ο γραφίτης αποτελείται από στίβες φύλλων γραφενίου τα οποία απέχουν 0.335 nm το ένα από το άλλο. Πρόκειται για ένα από τα ισχυρότερα υλικά με αντοχή σε θραύση πάνω από 100 φορές μεγαλύτερη από μια υποθετική ατσάλινη ταινία του ίδιου (μικρού) πάχους [32], με μέτρο ελαστικότητας του Young (σκληρότητα) ίσο με 1 Tpa [33]. Η σταθερά ελατηρίου των φύλλων γραφενίου έχει μετρηθεί με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (**AFM**). Τα φύλλα γραφενίου, τα οποία συγκρατούνταν το ένα μαζί με το άλλο εξαιτίας δυνάμεων van der Waals, αναρτήθηκαν πάνω από κοιλότητες SiO_2 και η άκρη ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης τα διέτρεχε για να ελέγξει τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η σταθερά ελατηρίου του βρέθηκε να είναι στην περιοχή 1-5 N/m και η σκληρότητα ήταν 0.5 TPa. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ σκληρό και ανθεκτικό. Αυτές οι ενδογενείς ιδιότητες μπορούν να οδηγήσουν σε εφαρμογές νανοηλεκτρομηχανικών συστημάτων NEMS όπως αισθητήρες πίεσης και αντηχεία (resonators).



Σχήμα 17: foldable graphene electronics, (πηγή: grapheneus.com)



Σχήμα 18: μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων γραφενίου με AFM

Από την άλλη, έχει αποδειχτεί ότι οι παραμορφώσεις μεταβάλλουν τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του γραφενίου αλλά και τις ιδιότητες μεταφοράς. Επομένως είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσουμε πως η λεπτότερη μεμβράνη που υπήρξε ποτέ στη φύση αποκρίνεται στο μηχανικό φορτίο. Με την πάροδο των χρόνων, το γραφένιο έχει υπάρξει το ιδανικό υλικό για μοντελοποίηση ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τα μέτρα ελαστικότητας (elastic moduli) του μονοστρωματικού γραφενίου και η ελαστική του απόκριση έχουν υπάρξει αντικείμενα εντατικής θεωρητικής έρευνας μέσω πολλών διαφορετικών προσεγγίσεων [34]-[44]. Για παράδειγμα, αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν κάνει υπολογισμούς από πρώτες αρχές [34], [39], άλλες έχουν χρησιμοποιήσει εμπειρικά δυναμικά για ατομιστικές προσομοιώσεις [37], [38], [41]-[44] ή προσεγγίσεις μηχανικής του συνεχούς, [35]-[36] αλλά και μεθόδους tight-binding [40],[44]. Ενώ η μοντελοποίηση μέσω DFT περιορίζεται σε μερικές εκατοντάδες άτομα ανά κυψελίδα μοντελοποίησης (simulation box), εμπειρικά δυναμικά πεδία όπως τα MEAM [45], Tersoff [46], AIREBO [47], REBO-II [48], LCBOP-II [49] και ReaxFF [50], έχουν χρησιμοποιηθεί για να μοντελοποιήσουν δομές του γραφενίου που περιλαμβάνουν μέχρι και δεκάδες χιλιάδες άτομα.

8 Μοντελοποίηση δυναμικών πεδίων στο γραφένιο - προσαρμογή παραμέτρων στη DFT

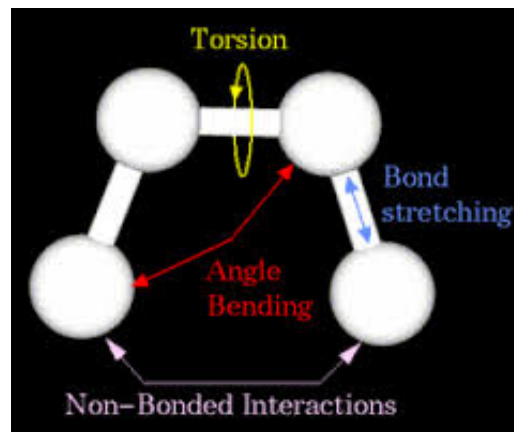
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται κατάλληλα εμπειρικά δυναμικά πεδία, όπως έχουν προκύψει από υπολογισμούς πρώτων αρχών, για να περιγράψουν τις στρέψεις γύρω από δεσμούς ατόμων C εκτός επιπέδου του μονοστρωματικού γραφενίου, με σκοπό την ενσωμάτωσή τους σε προσομοιώσεις ατομιστικής μοριακής δυναμικής, ή προσομοιώσεις Monte-Carlo. Χρησιμοποιώντας συνήθεις εκφράσεις που περιγράφουν τις ενέργειες παραμόρφωσης στα πλαίσια της μοριακής δυναμικής και της υπολογιστικής χημείας θεωρήσαμε κατάλληλες γεωμετρίες των δομών του μονοστρωματικού γραφενίου και υπολογίσαμε με αναλυτικό τρόπο τα πεδία δυνάμεων (όπως θα δούμε αφορούν τρεις ενεργειακές συνεισφορές στην ολική ενέργεια παραμόρφωσης. Επιμηκύνσεις δεσμών ατόμων C, κάμψεις γωνιών μεταξύ δεσμών C, και στρέψεις ατόμων C γύρω από δεσμούς ατόμων C). Οι δύο πρώτες έχουν παραμετροποιηθεί σε προηγούμενη εργασία [51], που αφορούσε παραμορφώσεις εντός επιπέδου του μονοστρωματικού γραφενίου, και τις θεωρήσαμε δεδομένες με την παραμετροποίηση της συγκεκριμένης εργασίας. Για την τρίτη συνεισφορά, αφού υπολογίσαμε τα πεδία δυνάμεων αναλυτικά για δύο διαφορετικές μοντελοποιήσεις, εκτελέσαμε μια σειρά από υπολογισμούς πρώτων αρχών για διάφορες παραμορφώσεις και προχωρήσαμε σε προσαρμογή των αντίστοιχων παραμέτρων στα αποτελέσματα των υπολογισμών μέσω θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας. Στη συνέχεια προχωρήσαμε σε έλεγχο των αποτελεσμάτων σε διαφορετική δομή με διαφορετικές παραμορφώσεις για να εξετάσουμε την ακρίβεια των αποτελεσμάτων για τις δύο διαφορετικές μοντελοποιήσεις. Στα επόμενα εδάφια ακολουθεί μια περιγραφή των όρων που περιλαμβάνουν τα συνήθη δυναμικά πεδία σε μελέτες μοριακής δυναμικής.

8.1 Η ενέργεια δυναμικού πεδίου Force Field Energy

Η ενέργεια δυναμικού πεδίου γράφεται ως ένα άθροισμα από όρους, κάθε ένας από τους οποίους περιγράφει την απαιτούμενη ενέργεια σχετική με συγκεκριμένο είδος παραμόρφωσης που επιβάλλεται σε ένα μόριο ή σε ένα σύστημα ατόμων, όπως στην περίπτωση του δισδιάστατου εξαγωνικού πλέγματος ατόμων άνθρακα του γραφενίου.

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (74)$$

Το E_{str} είναι η απαιτούμενη ενέργεια για την επιμήκυνση ενός δεσμού μεταξύ δύο ατόμων, το E_{bend} είναι η απαιτούμενη ενέργεια για την μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο ατόμων, το E_{tors} είναι η ενέργεια στρέψης για περιστροφή γύρω από έναν δεσμό, ενώ οι E_{vdw} (η ενέργεια Van der Waals) και E_{el} (ηλεκτροστατική) περιγράφουν τις ενέργειες σχετικές με αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που δεν συνδέονται με δεσμούς. Ο όρος E_{cross} περιγράφει τις συζεύξεις μεταξύ των πρώτων τριών όρων και αποτελεί διόρθωση [52].



Σχήμα 19: οι όροι του δυναμικού πεδίου

Στα πλαίσια της εργασίας εξήγαμε μια εμπειρική έκφραση για το E_{tors} . Στην περίπτωση μας επειδή είμαστε στο γραφένιο δεν έχουμε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κι επειδή είναι μονοστρωματικό δεν έχουμε Van der Waals, οι υπερκυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν για τις παραμορφώσεις είχαν μεγάλες αποστάσεις στη διεύθυνση κάθετα από το επίπεδο του εξαγωνικού πλέγματος για να εξασφαλιστεί ακριβώς αυτό. Στην προσέγγιση μας αγνοήσαμε διορθώσεις μεικτών όρων. Δυστυχώς το να επιβάλλει κανείς παραμορφώσεις που να περιλαμβάνουν μόνο συνεισφορά από την ενέργεια στρέψης είναι πολύ δύσκολο διότι σχεδόν πάντα προκύπτουν επιπλέον όροι στα δυναμικά πεδία. Όπως θα δούμε, με τις παραμορφώσεις που κάναμε καταλήξαμε ελαττώσουμε τη συνεισφορά σε

$$E_{FF} = E_{ab} + E_{tors} \quad (75)$$

Η εμπειρική έκφραση που χρησιμοποιήθηκε για το E_{bend} (αλλά και για το E_{str} , όπως θα γίνει φανερό και στο αντίστοιχο εδάφιο στο test-case που επιλέξαμε) εξήχθη σε προηγούμενη εργασία [51] και αφορούσε δυναμικά πεδία εντός του επιπέδου του μονοστρωματικού γραφενίου (angle bending και bond stretching). Η παρούσα εργασία επομένως έρχεται να συμπληρώσει την προηγούμενη.

8.2 Η ενέργεια επιμήκυνσης E_{str}

E_{str} είναι η ενεργειακή συνάρτηση που περιγράφει την επιμήκυνση ενός δεσμού μεταξύ δύο ατόμων A και B. Στην απλούστερη μορφή της μπορεί να γραφεί ως ανάπτυγμα Taylor γύρω από ένα σημείο ισορροπίας, το οποίο ταυτίζεται με το μήκος του δεσμού R_0 . Τερματίζοντας το ανάπτυγμα στον δεύτερο όρο λαμβάνουμε

$$E_{str}(R^{AB} - R_0^{AB}) = E(0) + \frac{dE}{dR}(R^{AB} - R_0^{AB}) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{d^2R}(R^{AB} - R_0^{AB})^2 \quad (76)$$

Οι παράγωγοι υπολογίζονται στο $R^{AB} = R_0^{AB}$ και ο $E(0)$ όρος συνήθως τίθεται ίσος με μηδέν εφόσον αποτελεί απλώς το μηδενικό σημείο για αυτήν την ενεργειακή κλίμακα. Η 1η παράγωγος τίθεται ίση με μηδέν διότι στο σημείο $R^{AB} = R_0^{AB}$ επιθυμούμε η ενέργεια να είναι ελάχιστη καθώς το ανάπτυγμα είναι γύρω από τη θέση ισορροπίας. Η πιο απλή μορφή που μπορεί να πάρει η ενέργεια επιμήκυνσης είναι

$$E_{str}(R^{AB} - R_0^{AB}) = k^{AB} (R^{AB} - R_0^{AB})^2 = k^{AB} (\Delta R^{AB})^2 \quad (77)$$

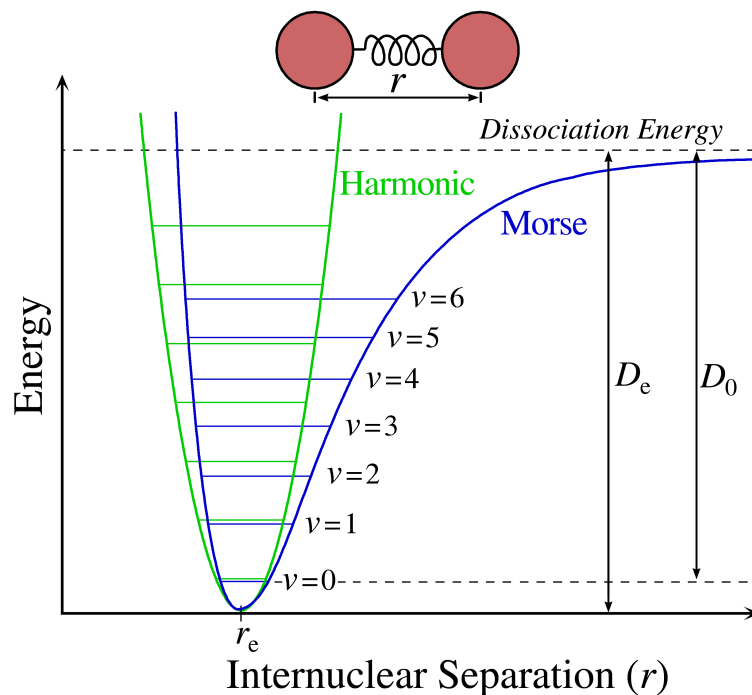
Όπου το k^{AB} είναι η σταθερά ελατηρίου για τον δεσμό A-B. Αυτή είναι η μορφή ενός αρμονικού ταλαντωτή, με το δυναμικό να έχει τετραγωνική εξάρτηση ως προς την μετατόπιση από το σημείο ελαχίστου. Η αρμονική μορφή είναι η απλούστερη δυνατή, και επαρκεί για να περιγράψει τις περισσότερες γεωμετρικές σε κατάσταση ισορροπίας. Υπάρχουν ωστόσο υπερπληθής συστήματα με μεγάλες παραμορφώσεις, όπου τα αποτελέσματα από την αρμονική προσέγγιση είναι σημαντικά διαφοροποιημένα από τις πειραματικές τιμές, και για να μπορέσει το δυναμικό πεδίο να αναπαράγει χαρακτηριστικά όπως οι δονητικές συχνότητες, πρέπει να βελτιωθεί η συναρτησιακή μορφή του E_{str} . Η πιο απλή προσέγγιση είναι να συμπεριληφθούν περισσότεροι όροι στο ανάπτυγμα Taylor.

$$E_{str}(\Delta R^{AB}) = k_2^{AB} (\Delta R^{AB})^2 + k_3^{AB} (\Delta R^{AB})^3 + k_4^{AB} (\Delta R^{AB})^4 + \dots \quad (78)$$

Αυτό όμως σημαίνει ότι πρέπει να χρησιμοποιηθούν περισσότερες παράμετροι. Οι πολυωνυμικές εκφράσεις της ενέργειας επιμήκυνσης δεν παρουσιάζουν τη σωστή οριακή συμπεριφορά. Ο μη αρμονικός κυβικός παράγοντας k_3 είναι συνήθως αρνητικός, και αυτό σημαίνει ότι αν τερματίσουμε το ανάπτυγμα Taylor στην τρίτη τάξη, η ενέργεια θα τείνει στο $-\infty$ για μεγάλα μήκη δεσμού. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας χρησιμοποιώντας μια τέτοια έκφραση μπορεί να εξαναγκάσει το μόριο να "διαλυθεί" αν ξεκινήσουμε από μια κακή αρχική γεωμετρία. Ο όρος τετάρτης δύναμης k_4 είναι συνήθως θετικός και η ενέργεια θα τείνει στο $+\infty$ για μεγάλα μήκη δεσμού αν τερματίσουμε το ανάπτυγμα Taylor στην τέταρτη τάξη. Η σωστή οριακή συμπεριφορά για έναν δεσμό ο οποίος επιμηκύνεται μέχρι το άπειρο είναι ότι η ενέργεια πρέπει να συγκλίνει προς την ενέργεια διάσπασης του δεσμού. Μια απλή έκφραση που ικανοποιεί αυτό το κριτήριο είναι το δυναμικό Morse [53].

$$E_{Morse}(\Delta R) = D \left(1 - e^{-\alpha \Delta R}\right)^2, \quad \alpha = \sqrt{\frac{k}{2D}} \quad (79)$$

Όπου D είναι η ενέργεια διάσπασης και το α σχετίζεται με τη δυναμική σταθερά. Αυτή η συνάρτηση αναπαράγει την ακριβή συμπεριφορά με αρκετή ακρίβεια για μεγάλο εύρος αποστάσεων.



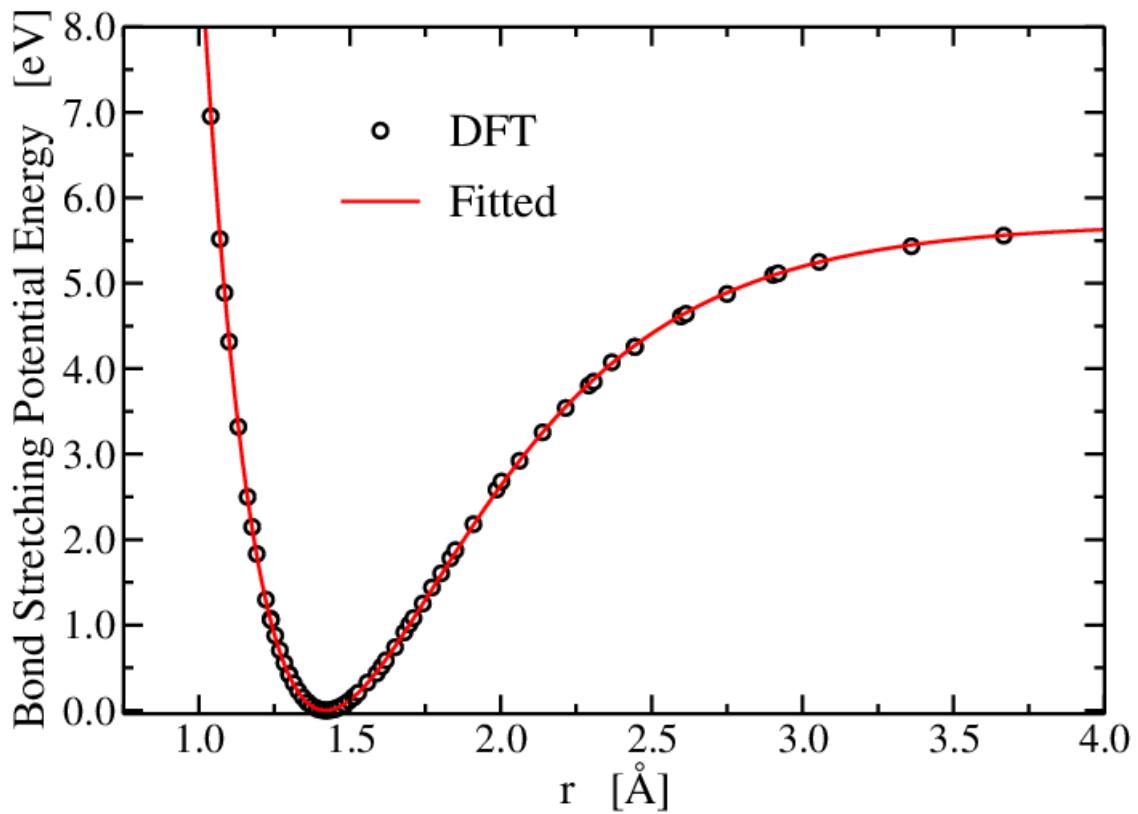
Σχήμα 20: το δυναμικό Morse, πηγή: Wikipedia

Στην παρούσα εργασία ο όρος δυναμικού που περιγράφει το bond stretching ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν [51]

$$V_{bs}(d') = D \left(e^{-\alpha(d'-d)} - 1 \right)^2 \quad (80)$$

με τις παραμέτρους

$$D = 5.7 \text{ eV}, \quad \alpha = 1.96 \text{ angstrom}^{-1}, \quad d = 1.42 \text{ angstrom}$$



Σχήμα 21: χρησιμοποιηθείς όρος δυναμικού για bond-stretching, [51]

8.3 Η ενέργεια κάμψης E_{bend}

E_{bend} είναι η ενέργεια που απαιτείται για την μεταβολή μιας γωνίας που ορίζουν τρία άτομα A-B-C, με δεσμούς μεταξύ των ατόμων A και B, και μεταξύ των ατόμων B και C. Όπως και με το E_{str} , έτσι και το E_{bend} μπορεί να αναπτυχθεί κατά Taylor γύρω από μια "φυσική" γωνία μεταξύ δύο δεσμών, τερματιζόμενη σε δεύτερη τάξη, δίνοντας μας την αρμονική προσέγγιση.

$$E_{bend} (\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC}) = k^{ABC} (\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC})^2 \quad (81)$$

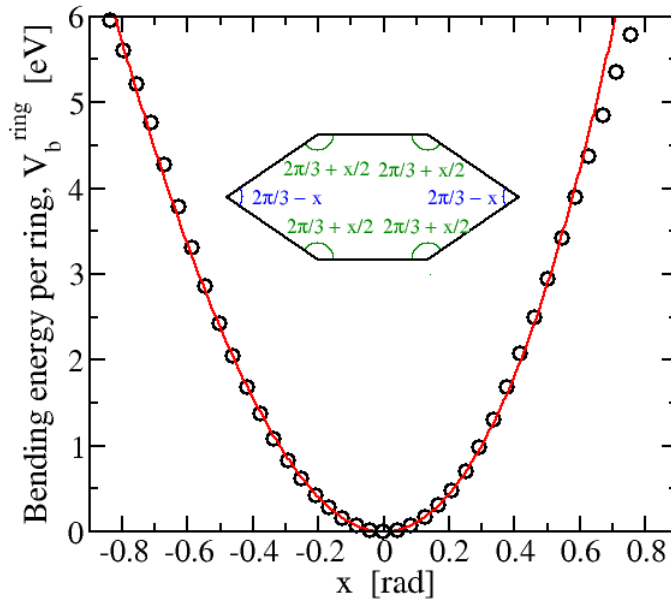
Ενώ η απλή αρμονική προσέγγιση είναι επαρκής για τις περισσότερες εφαρμογές, ενδέχεται να υπάρχουν περιπτώσεις όπου απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια. Η επόμενη βελτίωση είναι να συμπεριληφθεί ένας όρος τρίτης τάξης, όπως και με το E_{str} . Αυτό μπορεί να δώσει ακριβή περιγραφή για μεγάλο εύρος γωνιών. Η ακριβής μορφή λαμβάνεται από υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής [52].

Στην παρούσα εργασία ο όρος δυναμικού για το angle-bending που χρησιμοποιήθηκε ήταν [51]

$$E_b(\theta) = \frac{k}{2} \left(\theta - \frac{2\pi}{3} \right)^2 - \frac{k'}{3} \left(\theta - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \quad (82)$$

με τις παραμέτρους

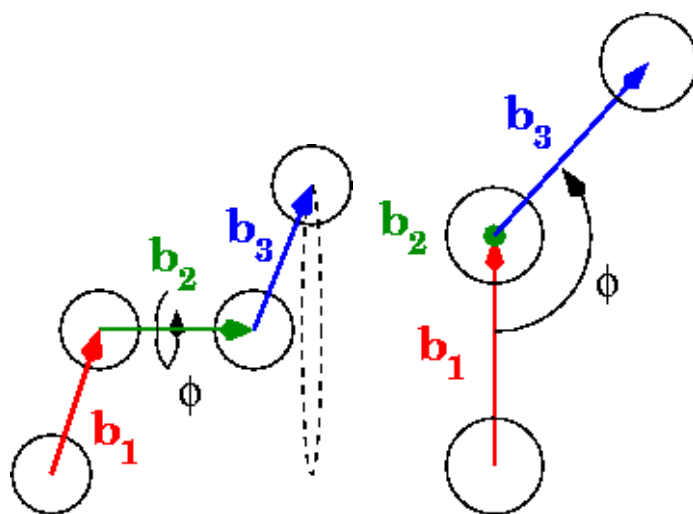
$$k = 7.0 \text{ eV/rad}^2, \quad k' = 4 \text{ eV/rad}^3$$



Σχήμα 22: χρησιμοποιηθείς όρος δυναμικού για angle-bending, [51]

8.4 Η ενέργεια στρέψης E_{tors}

Το E_{tor} περιγράφει το κομμάτι της μεταβολής της ενέργειας που σχετίζεται με στρέψεις γύρω από έναν δεσμό B-C, σε μια αλληλουχία τεσσάρων ατόμων A-B-C-D, όπου τα A-B, B-C, C-D σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ τους (διάνυσματα b_1, b_2, b_3 αντίστοιχα). Κοιτώντας εποπτικά το δεσμό B-C, βλέπουμε ότι η γωνία στρέψης ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται από τις προβολές των δεσμών A-B (b_1) και C-D (b_3) στο επίπεδο κάθετο στο B-C (b_2). Αυτή η γωνία μπορεί να θεωρηθεί ότι παίρνει τιμές εντός της περιοχής $[0^\circ, 360^\circ]$ ή $[-180^\circ, 180^\circ]$. Η ενέργεια στρέψης διαφέρει από το E_{str} και το E_{bend} σε τρία σημαντικά σημεία.



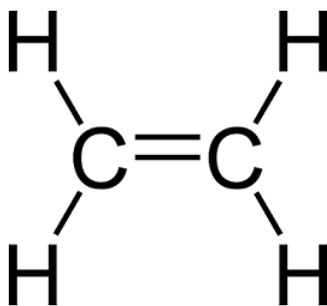
Σχήμα 23: Αριστερά: Στρέψη. Δεξιά: **Εδώ** b_1, b_3 είναι οι **προβολές** των δεσμών στο επίπεδο που ορίζει το b_2 , και η μεταξύ τους γωνία ορίζει τη γωνία στρέψης.

- 1 Υπάρχει ένα ενεργειακό φράγμα περιστροφής γύρω από τους δεσμούς (δηλαδή ένα ενεργειακό κόστος για να γίνει η περιστροφή ατόμων γύρω από δεσμούς) το οποίο έχει συνεισφορές και από όρους που δεν έχουν να κάνουν με δεσμούς μεταξύ ατόμων (οι ηλεκτροστατικοί και οι Van der Waals) αλλά και από την ενέργεια στρέψης, και συνεπώς οι παράμετροι στρέψης (οφειλόμενοι σε δεσμούς) συζεύγονται με τις παραμέτρους των όρων μη οφειλόμενων σε δεσμούς.
- 2 Η ενεργειακή συνάρτηση στρέψης πρέπει να είναι περιοδική ως προς τη γωνία ω . Δηλαδή πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν το γεγονός ότι αν ο δεσμός περιστραφεί κατά 360° η ενέργεια στρέψης πρέπει να δίνει την ίδια τιμή.
- 3 Το ενεργειακό κόστος για να παραμορφωθεί ένα μόριο ένεκα περιστροφής γύρω από ένα δεσμό, είναι συχνά μικρό. Με άλλα λόγια είναι δυνατόν να υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις από την γεωμετρία και τη δομή που μας δίνει την ελάχιστη ενέργεια. Επομένως δεν είναι σκόπιμο μια τέτοια έκφραση να την αναπτύξουμε κατά Taylor ως προς τη γωνία ω διότι η γωνία μπορεί να παίρνει σημαντικά μεγάλες τιμές.

Περισσότερο χρήσιμο είναι να αναπτύξουμε την έκφραση της ενέργειας στρέψης ως άθροισμα Fourier, ώστε να ενσωματώσουμε την περιοδικότητα που αναφέραμε

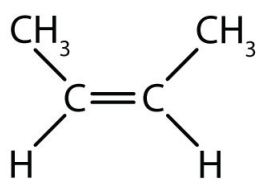
$$E_{tors}(\omega) = \sum_n V_n \cos(n\omega) \quad (83)$$

Ο όρος n είναι η πολλαπλότητα που αντικατοπτρίζει την περιοδικότητα. Δηλαδή ο όρος $n = 1$ περιγράφει μια περιστροφή η οποία είναι περιοδική ανά 360° , ο όρος $n = 2$ την περιοδικότητα ανά 180° , ο όρος $n = 3$ την περιοδικότητα ανά 120° κ.ο.κ. Οι παράγοντες V_n καθορίζουν το ύψους του φράγματος για περιστροφή γύρω από τον δεσμό B-C. Αναλόγως την κατάσταση κάποιοι από αυτούς τους όρους μπορεί να είναι μηδενικοί. Στην περίπτωση του αιθυλένιου για παράδειγμα

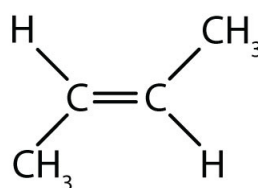


Σχήμα 24: το μόριο του αιθυλένιου

η περιστροφή γύρω από τον διπλό δεσμό $C = C$ πρέπει να είναι περιοδική ανά 180° επομένως μόνο όροι με $n = 2, 4$ κ.τ.λ. μπορούν να εισαχθούν στην έκφραση. Το ενεργειακό κόστος για περιστροφή γύρω από έναν διπλό δεσμό είναι φυσικά πολύ μεγαλύτερο από εκείνο για περιστροφή γύρω από απλό δεσμό το οποίο θα αντικατοπτρίζεται σε μια πολύ μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς V_2 από την αντίστοιχη σταθερά που θα παίρναμε στην περίπτωση περιστροφής γύρω από απλό δεσμό για ένα μόριο που παρουσιάζει την ίδια συμμετρία περιστροφής. Για περιστροφή γύρω από έναν διπλό δεσμό άνθρακα $C = C$ στην περίπτωση ενός μορίου όπως του 2-βουτένιου, πάλι θα είχαμε μεγάλη σταθερά V_2 κατά αντιστοιχία με το αιθυλένιο, όμως επιπλέον πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας τους δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς (cis-trans) των δύο ισομερών του 2-βουτένιου.



cis-2-butene



trans-2-butene

Σχήμα 25: *trans* και *cis* ισομερή του 2-βουτένιου

Το πλήρες προφίλ περιστροφής γύρω από το διπλό δεσμό στη συγκεκριμένη περίπτωση πρέπει αφενός να είναι συμμετρικό ως προς τις 360° , και ταυτόχρονα θα πρέπει να η ενέργεια να εμφανίζει ελάχιστα στις 0° και 180° . Έτσι και τα δύο ισομερή επιστρέφουν στην αρχική διάταξη για 360° . Όμως περιστροφές κατά 180° μας πηγαίνουν από το ένα ισομερές στο άλλο, σε διαφορετικό μόριο δηλαδή. Η έκφραση για την ενέργεια ροπής εδώ θα είναι

$$E_{tor} = \sum_{i=1}^2 V_n \cos(n\omega) \quad (84)$$

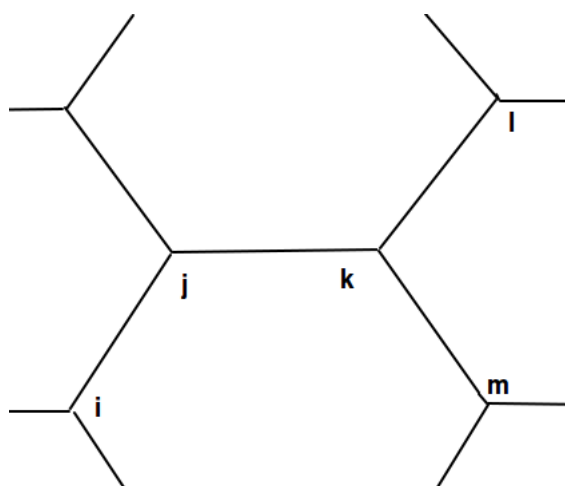
Δηλαδή το πλήρες προφίλ περιστροφής γύρω από το διπλό δεσμό στη συγκεκριμένη περίπτωση πρέπει αφενός να είναι συμμετρικό ως προς τις 360° , και ταυτόχρονα θα πρέπει να η ενέργεια να εμφανίζει ελάχιστα στις 0° και 180° , με ελαφρώς διαφορετικές τιμές για αυτά τα δύο ελάχιστα. Αυτή η διαφορά μεταξύ των ενεργειών θα εμφανιστεί στη σταθερά V_1 , δηλαδή η σταθερά V_2 προσδιορίζει το ενεργειακό κόστος περιστροφής γύρω από το δεσμό $C = C$, και τη θέση των ελαχίστων, ενώ η V_1 προσδιορίζει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των *trans* και *cis* ισομερών.

Μόρια τα οποία αποτελούνται από άτομα των οποίων ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους είναι 4, έχουν ενεργειακά προφίλ περιστροφής τα οποία εμφανίζουν το πολύ 3 ελάχιστα. Επομένως οι 3 πρώτοι όροι του αθροίσματος Fourier επαρκούν για να αναπαράγουν ποσοτικά αυτά τα προφίλ. Πολλά δυναμικά πεδία τα οποία στοχεύουν στην περιγραφή μεγάλων συστημάτων (πολλά άτομα), συχνά περιορίζουν αυτό το άθροισμα σε έναν μόνο όρο οποίος έχει να κάνει με το είδος του δεσμού. (δηλαδή συστήματα ατόμων με απλούς δεσμούς έχουν μόνο τον όρο $\cos(3\omega)$ ενώ συστήματα ατόμων με διπλούς δεσμούς περιλαμβάνουν μόνο τον όρο $\cos(2\omega)$ [52]. Τα περισσότερα προφίλ περιστροφής είναι παρόμοια με αυτά του αιθανίου ή του αιθυλενίου. Μια συνήθης έκφραση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ενέργειας στρέψης είναι:

$$\begin{aligned}
E_{tors}(\omega^{ABCD}) &= \frac{1}{2}V_1^{ABCD} [1 + \cos(\omega^{ABCD})] \\
&+ \frac{1}{2}V_2^{ABCD} [1 - \cos(2\omega^{ABCD})] \\
&+ \frac{1}{2}V_3^{ABCD} [1 + \cos(3\omega^{ABCD})] \tag{85}
\end{aligned}$$

Είναι σύνηθες να μετατοπίζεται το μηδέν του δυναμικού προσθέτοντας έναν παράγοντα 1. Επίσης τα πρόσημα έχουν επιλεγεί έτσι ώστε ο όρος με $n = 1$ να έχει ελάχιστο σε γωνία 180° , ο όρος $n = 2$ να έχει ελάχιστο για $0^\circ, 180^\circ$ και ο $n = 3$ για $60^\circ, 180^\circ, 300^\circ (-60^\circ)$. Ο παράγοντας $\frac{1}{2}$ συμπεριλαμβάνεται για να εξασφαλίσουμε ότι οι παράμετροι V_i δίνουν απευθείας το ύψος του ενεργειακού φράγματος περιστροφής αν κάθε φορά ήταν παρών ένας μόνο όρος από τους τρεις της άνωθι έκφρασης [52].

Για να προσδιορίσουμε τις κινήσεις εκτός επιπέδου των ατόμων άνθρακα από το εξαγωνικό πλέγμα γραφενίου χρησιμοποιήσαμε δύο μορφές της έκφρασης (85). Και στις δύο περιπτώσεις αναφορικά με την έκφραση των γωνιών (ω^{ABCD}) που χρησιμοποιούνται στην (85) κάναμε έναν διαχωρισμό στις διεδρες γωνίες (βλ. σχ. 27) που ορίζονται από τετράδες ατόμων C του πλεγματος σε δύο περιπτώσεις. Τις *cis-dihedrals* όπου και τα 4 άτομα βρίσκονται στο ίδιο εξάγωνο μέσα στο πλέγμα, και στις *trans-dihedrals*, όπου 3 άτομα βρίσκονται στο ίδιο εξάγωνο, και το τελευταίο σε γειτονικό.



Σχήμα 26: *trans* (i-j-k-l) και *cis* (i-j-k-m) γωνίες μέσα στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου

Με αυτόν το διαχωρισμό δεδομένο, στο πρώτο μοντέλο που εξετάσαμε χρησιμοποιήσαμε αρχικά την έκφραση (85) κρατώντας τους δύο πρώτους όρους.

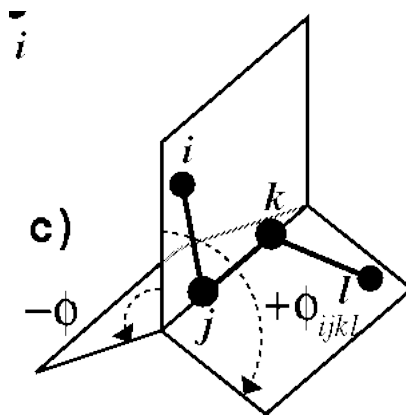
$$E_{tors} = \frac{1}{2}V_1(1 + \cos \omega^{(ijkl)}) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos(2\omega^{(ijkl)})) \quad (\text{trans}) \quad (86)$$

$$E_{tors} = \frac{1}{2}V_1(1 + \cos \omega^{(ijkm)}) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos(2\omega^{(ijkm)})) \quad (\text{cis}) \quad (87)$$

Ωστόσο εξετάσαμε και ένα δεύτερο μοντέλο όπου χρησιμοποιήσαμε μόνο τον δεύτερο όρο της έκφρασης, κάνοντας όμως έναν ρητό διαχωρισμό ως προς την παράμετρο που θα αντιστοιχεί σε κάθε είδος γωνίας (cis ή trans). Η λογική της επιλογής ήταν ότι αναμένουμε πως το ενεργειακό κόστος για μετάβαση από την cis στην trans διάταξη θα είναι μικρό, επομένως μπορούμε να παραλείψουμε τον V_1 όρο, αφού το εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα (και όχι άλλα είδη ατόμων), επομένως οι δύο καταστάσεις θα είναι ισοδύναμες. Η εισαγωγή αυτού του ρητού διαχωρισμού επομένως δεν συνίσταται σε τίποτα παραπάνω από μια βελτίωση της ακρίβειας του συγκεκριμένου δυναμικού πεδίου. Παρόμοιες θεωρήσεις για βελτίωση της ακρίβειας της ενέργειας στρέψης έχουν γίνει και σε άλλες εργασίες [54]. Επομένως η έκφραση της ενέργειας στρέψης σε αυτό το μοντέλο λαμβάνει την μορφή

$$E_{tors} = k_{trans}(1 - \cos(2\omega^{(ijkl)})) \quad (\text{trans}) \quad (88)$$

$$E_{tors} = k_{cis}(1 - \cos(2\omega^{(ijkm)})) \quad (\text{cis}) \quad (89)$$

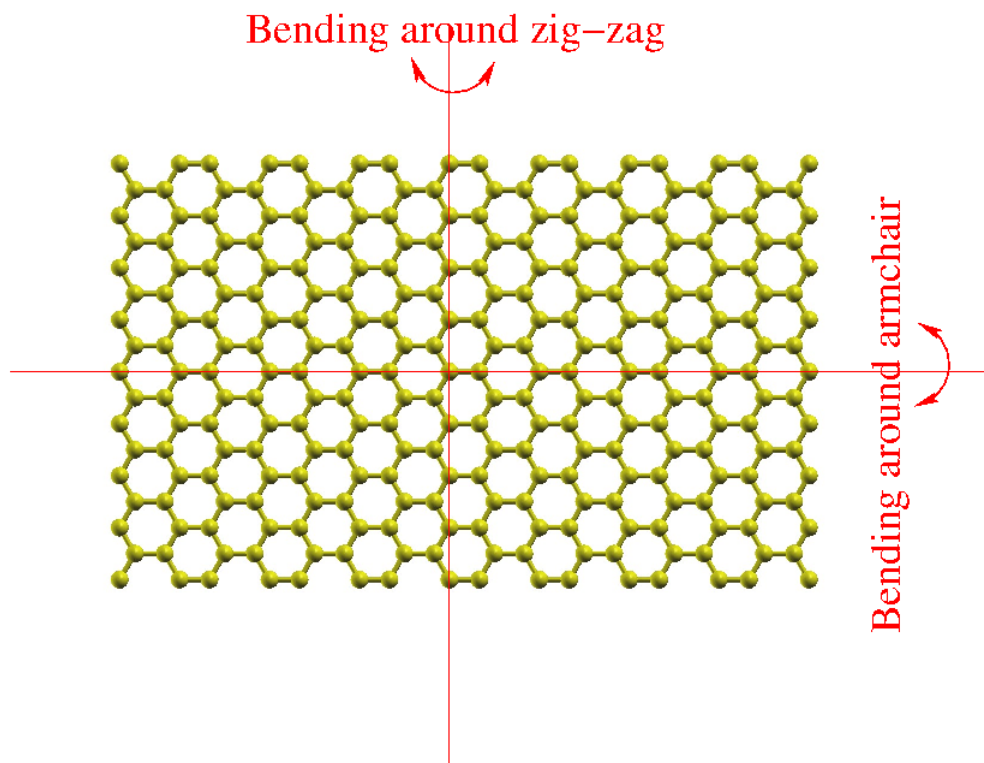


Σχήμα 27: Η γωνία στρέψης γύρω από το δεσμό j-k ως η διεδρη γωνία μεταξύ δύο επιπέδων που ορίζουν διαδοχικές τριάδες ατόμων

8.5 Παραμορφώσεις του μονοστρωματικού γραφενίου - Υπολογισμοί πρώτων αρχών

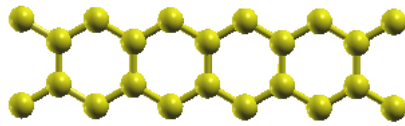
Για την προσαρμογή των παραμέτρων κατασκευάστηκαν υπερκυψελίδες από πεπερασμένες λωρίδες γραφενίου κατά μήκος της διεύθυνσης zig-zag με περιοδικότητα στη διεύθυνση armchair κατά την οποία επιβλήθηκε μια "τοσάκιση" κατά γωνία ϕ . Κατά παρόμοιο τρόπο κατασκευάστηκαν πεπερασμένες λωρίδες κατά μήκος της διεύθυνσης armchair με περιοδικότητα στη διεύθυνση zig-zag κατά την οποία επιβλήθηκε η άλλη "τοσάκιση". Στη συνέχεια εκτελέστηκαν υπολογισμοί DFT για αυτές τις δομές μεταβάλλοντας σε κάθε υπολογισμό τη γωνία ϕ .

Αυτές οι παραμορφώσεις επιλέχθηκαν διότι πέραν των διεδρων γωνιών που ορίζουν τετράδες ατόμων C ($i - j - k - l$) του εξαγωνικού πλέγματος μεταξύ των επιπέδων που ορίζονται από διαδοχικές τριάδες ατόμων ($i - j - k$), ($j - k - l$), τα μόνα άλλα μεγέθη που μεταβάλλονται είναι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ δεσμών λόγω του angle-bending. Αυτό θα γίνει περισσότερο κατανοητό στα επόμενα εδάφια που αφορούν την ακριβή μοντελοποίηση.

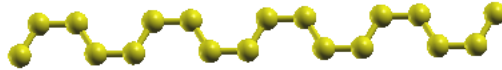


Σχήμα 28: τοσάκισεις κατά μήκος των κύριων διευθύνσεων του εξαγωνικού επιπέδου γραφενίου

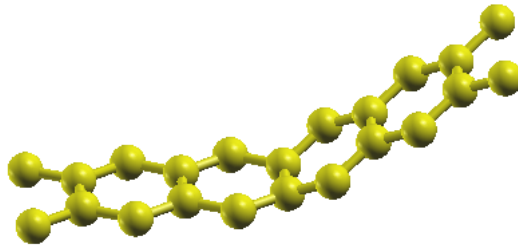
Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται οι αρχικές κυψελίδες που χρησιμοποιήσαμε στη μελέτη μας, για $\phi = 0^\circ$ και ενδεικτικά για $\phi = 30^\circ$



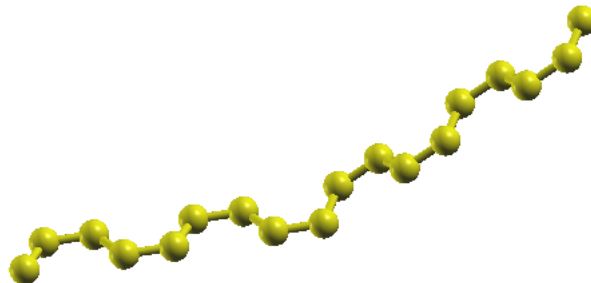
Σχήμα 29: αρχική κυψελίδα 22 ατόμων C για armchair τσάκιση



Σχήμα 30: αρχική κυψελίδα 18 ατόμων για zigzag τσάκιση

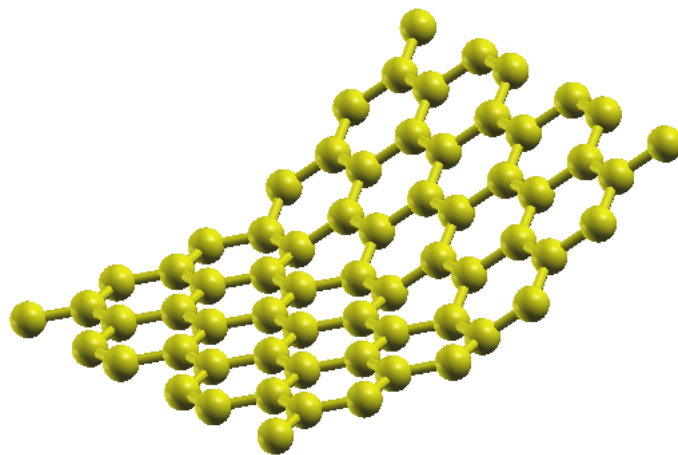


Σχήμα 31: αρχική κυψελίδα για armchair τσάκιση κατά 30°

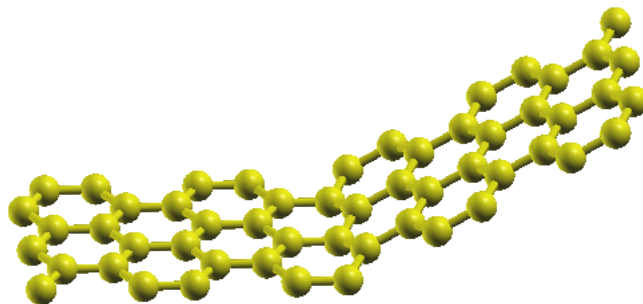


Σχήμα 32: αρχική κυψελίδα για zigzag τσάκιση κατά 30°

Στα επόμενα σχήματα δίνουμε μια εικόνα της περιοδικότητας κατά τις διευθύνσεις των τσακίσεων

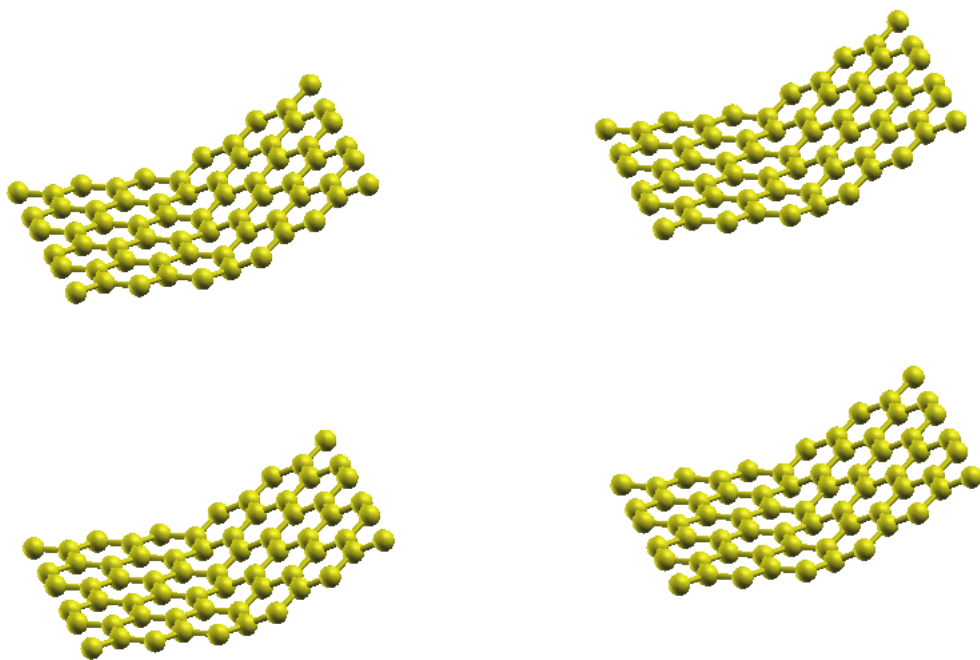


Σχήμα 33: περιοδικότητα της armchair τσάκισης (κατά 30°) κατά την armchair διεύθυνση

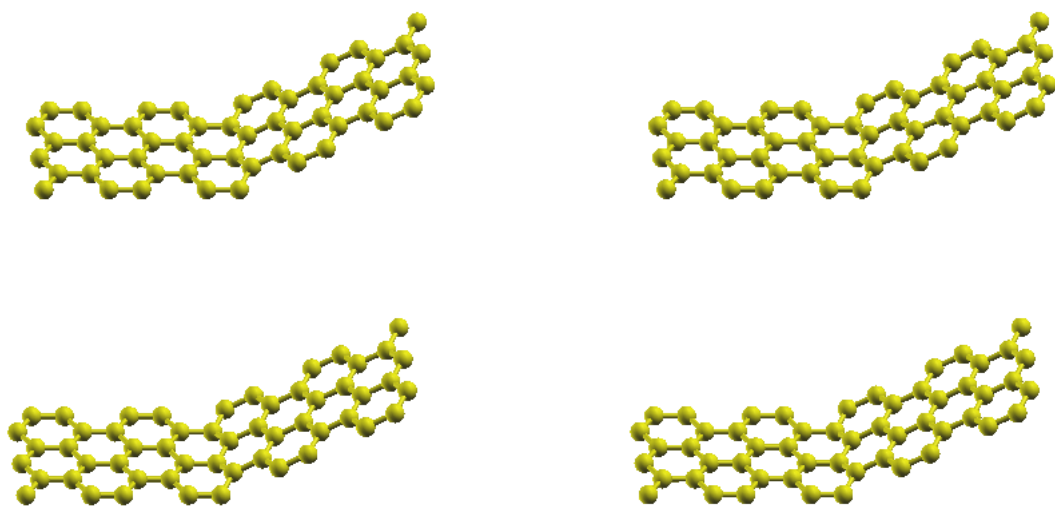


Σχήμα 34: περιοδικότητα της zigzag τσάκισης (κατά 30°) κατά την zigzag διεύθυνση

Τέλος επειδή μελετούμε δομές οι οποίες έχουν πεπερασμένη τη μια διάσταση, συγκεκριμένα οι δομές που αφορούν παραμορφώσεις κατά armchair έχουν πεπερασμένο μήκος κατά zigzag, ενώ οι δομές που αφορούν παραμορφώσεις κατά zigzag έχουν πεπερασμένο μήκος κατά armchair, απαιτείται προσοχή ώστε να μην έχουμε finite size effects, δηλαδή αλληλεπίδραση μεταξύ των δομών λόγω περιοδικότητας κατά όλες τις διευθύνσεις όπου οι δομές παρουσιάζουν κενά μεταξύ τους. Για αυτό το λόγο δόθηκε προσοχή ώστε να υπάρχει μεγάλη απόσταση μεταξύ των υπερκυψελίδων κατά τη διεύθυνση πεπερασμένου μήκους αλλά και τον άξονα z . Τα επόμενα σχήματα απεικονίζουν τα ανωτέρω.

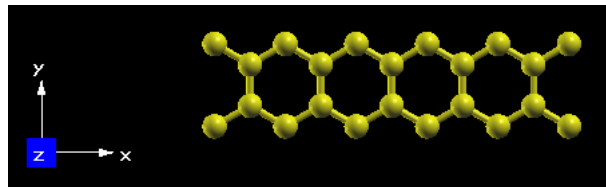


Σχήμα 35: περιοδικότητα της armchair τοάκισης (κατά 30°) και αποστάσεις μεταξύ δομών κατά την zigzag διεύθυνση και κατά τον άξονα z

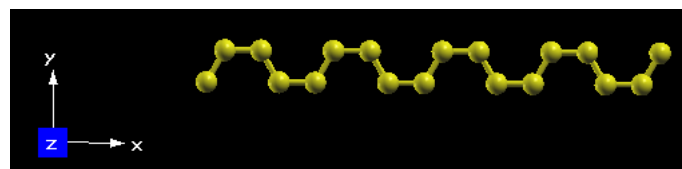


Σχήμα 36: περιοδικότητα της zigzag τοάκισης (κατά 30°) και αποστάσεις μεταξύ δομών κατά την armchair διεύθυνση και κατά τον άξονα z

Στη συνέχεια έγινε μια σειρά από υπολογισμούς πρώτων αρχών μέσω θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (DFT) σε αυτές τις δομές με μεταβαλλόμενη γωνία από 0° ως 46° (με βήμα 2°). Οι υπολογισμοί έγιναν χρησιμοποιώντας συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης GGA παραμετροποιημένο από τους Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA/PBE [55]). Οι υπολογισμοί έγιναν μέσω του κώδικα Quantum-Espresso [56] χρησιμοποιώντας ultra-soft ψευδοδυναμικό [57] κατασκευασμένο με την τροποποιημένη RRKJ προσέγγιση [58] το οποίο έχει αποδειχθεί ότι αναπαράγει με ακρίβεια δομικές, δονητικές, και θερμοδυναμικές ιδιότητες αλλοτρόπων του άνθρακα [59]. Οι υπολογισμοί ολικής ενέργειας έγιναν χρησιμοποιώντας ενέργειες αποκοπής 40 Ry και 400 Ry για τις κυματοσυναρτήσεις και την πυκνότητα φορτίου αντίστοιχα. Η δειγμάτωση του αντιστρόφου χώρου έγινε χρησιμοποιώντας $1 \times 24 \times 1$ σημεία για την κάθε δομή, και τα 24 kpoints αντιστοιχούν στη διεύθυνση κατά την οποία επιβλήθηκε η τσάκιση σε κάθε περίπτωση.

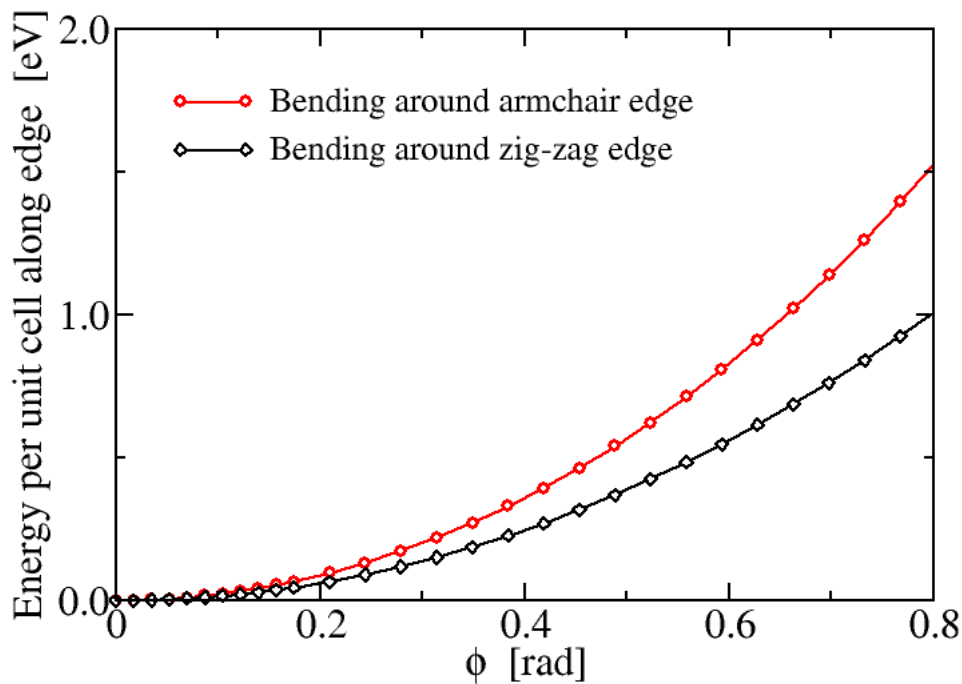


Σχήμα 37: ο άξονας y συμπίπτει με τη διεύθυνση της τσάκισης κατά armchair, ο άξονας x συμπίπτει με τη διεύθυνση zigzag, και z άξονας κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζουν

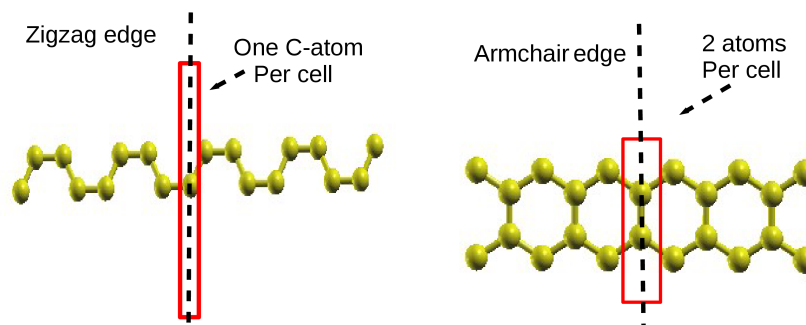


Σχήμα 38: ο άξονας y συμπίπτει με τη διεύθυνση της τσάκισης κατά zigzag, ο άξονας x συμπίπτει με τη διεύθυνση armchair, και z άξονας κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζουν

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζουμε την ολική ενέργεια παραμόρφωσης ανά κυψελίδα τσάκισης. Πρόκειται για την ενέργεια που απομένει εάν από κάθε τιμή της ολικής ενέργειας $E(\phi)$ αφαιρέσουμε την ενέργεια ηρεμίας $E(\phi = 0^\circ)$. Πλέον είμαστε βέβαιοι ότι η ενέργεια που απομένει είναι ενέργεια οφειλόμενη **μόνο** σε παραμορφώσεις του γραφενίου. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, πρόκειται για άθροισμα ενέργειας παραμόρφωσης λόγω angle-bending (που θα πρέπει και αυτή να αφαιρεθεί) και ενέργειας στρέψης (που θέλουμε να παραμετροποιήσουμε)



Σχήμα 39: ενέργεια παραμόρφωσης ανά κυψελίδα τσάκισης συναρτήσει της γωνίας



Σχήμα 40: οι μοναδιαίες κυψελίδες τσάκισης για τις δύο περιπτώσεις

9 Μοντελοποίηση

9.1 Η εξίσωση του επιπέδου και η διέδρη μεταξύ επιπέδων

Για να υπολογίσουμε τα επίπεδα τα οποία ορίζονται από τις θέσεις των τριών ατόμων χρειαζόμαστε την εξίσωση επιπέδου για τρία σημεία, η οποία προκύπτει από την ορίζουσα

$$\begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ x_2 - x_1 & y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (90)$$

Έχοντας τις εξισώσεις δύο επιπέδων

$$a_1x + b_1y + c_1z + d_1 = 0 \quad (91)$$

$$a_2x + b_2y + c_2z + d_2 = 0 \quad (92)$$

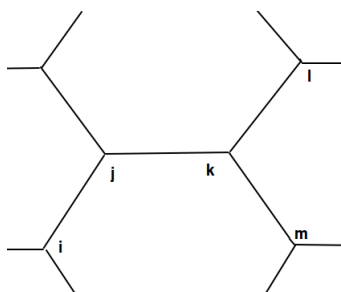
με κάθετα διανύσματα

$$\mathbf{n}_1 = (a_1, b_1, c_1), \quad \mathbf{n}_2 = (a_2, b_2, c_2) \quad (93)$$

μπορούμε να ορίσουμε τη διέδρη γωνία μεταξύ τους (το συνημίτονο της) ως το εσωτερικό γινόμενο των μοναδιαίων κάθετων διανυσμάτων τους

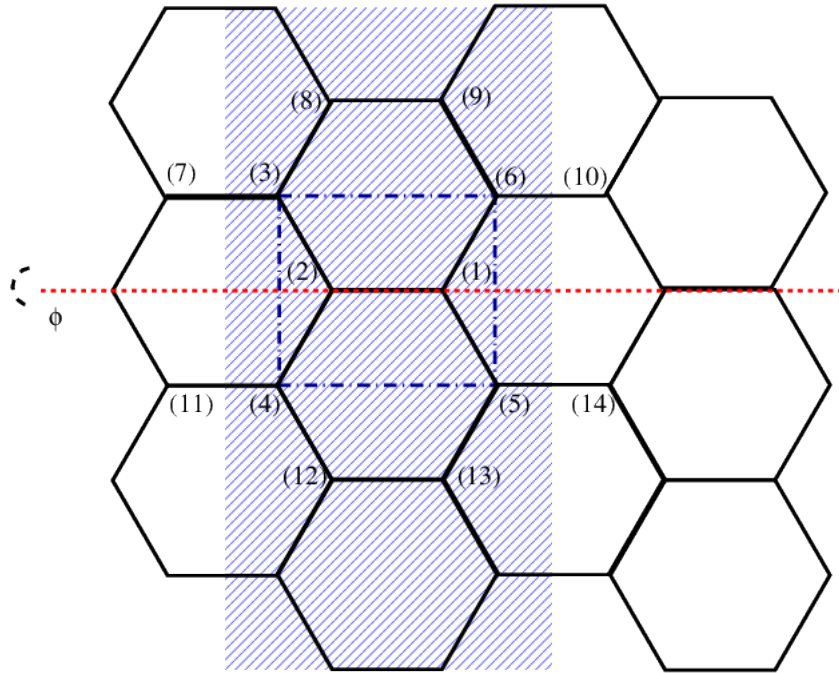
$$\cos(\theta) = \hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 = \frac{a_1a_2 + b_1b_2 + c_1c_2}{\sqrt{a_1^2 + b_1^2 + c_1^2} \sqrt{a_2^2 + b_2^2 + c_2^2}} \quad (94)$$

Για να κάνουμε χρήση του τύπου (94) και να προσδιορίσουμε τις διέδρες γωνίες απαιτείται πρώτα ο προσδιορισμός των επιπέδων μέσω του τύπου (90). Επομένως πρέπει πρώτα να προσδιορίσουμε τις (παραμετροποιημένες ως προς τη γωνία τσάκισης ϕ) συντεταγμένες των σημείων του πλέγματος που συνεισφέρουν στην ενέργεια στρέψης ανά κυψελίδα τσάκισης. Στα επόμενα δύο εδάφια παρουσιάζεται ακριβώς αυτό, αλλά και οι υπόλοιπες λεπτομέρειες της μοντελοποίησης αναφορικά με τις παραμορφώσεις που επιβάλλαμε στις δύο κύριες διευθύνσεις που ορίζει το εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου.



Τέλος να πούμε ότι η σύμβαση που ακολουθήσαμε για τον ορισμό της cis διέδρης (ijkm) ήταν η γωνία μεταξύ επιπέδων i-j-k και j-k-m και της trans (ijkl) η γωνία μεταξύ επιπέδων i-j-k, j-k-l

9.2 Λεπτομέρειες τσάκισης κατά την armchair-διεύθυνση



Σχήμα 41: Σχηματική αναπαράσταση των μεταβαλλόμενων διεδρων γωνιών (ορίζονται από cis και trans τετράδες ατόμων C) ανά κυψελίδα (τσάκιση) (μπλε συνεχές) για τσάκιση κατά μήκος της armchair διεύθυνσης (κόκκινη γραμμή) μιας πεπερασμένης λωρίδας γραφενίου κατά την zig-zag διεύθυνση και με περιοδικότητα κατά την armchair διεύθυνση

Πίνακας 1: Συντεταγμένες ατόμων C του γραφενίου παραμετροποιημένες ως προς τη γωνία τσάκισης ϕ κατά την armchair διεύθυνση και εκπεφρασμένες ως προς το μήκος δεσμού που σχηματίζουν 2 άτομα άνθρακα στο γραφένιο ($d = 1.42$ Angstrom). Η αρχή των αξόνων συμπίπτει στο άτομο 1, και ο άξονας z βλέπει έξω από τη σελίδα.

σημεία	συντεταγμένες	σημεία	συντεταγμένες
\mathbf{r}_1	$(0, 0, 0)$	\mathbf{r}_8	$(-1, \sqrt{3} \cos \phi, \sqrt{3} \sin \phi)$
\mathbf{r}_2	$(-1, 0, 0)$	\mathbf{r}_9	$(0, \sqrt{3} \cos \phi, \sqrt{3} \sin \phi)$
\mathbf{r}_3	$(-\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi, \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi)$	\mathbf{r}_{10}	$(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi, \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi)$
\mathbf{r}_4	$(-\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_{11}	$(-\frac{5}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
\mathbf{r}_5	$(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_{12}	$(-1, -\sqrt{3}, 0)$
\mathbf{r}_6	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi, \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi)$	\mathbf{r}_{13}	$(0, -\sqrt{3}, 0)$
\mathbf{r}_7	$(-\frac{5}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi, \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi)$	\mathbf{r}_{14}	$(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$

Οι γωνίες που αλλάζουν ανά κυπελίδα τσάκισης εξαιτίας angle-bending είναι **δύο** ($(3\hat{2}4)$, $(6\hat{1}5)$), οι οποίες λόγω συμμετρίας της παραμόρφωσης μεταβάλλονται το ίδιο. Αν εφαρμόσουμε νόμο συνημιτόνων στο τρίγωνο (324)

$$|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4|^2 = |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|^2 + |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 + |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4||\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2| \cos \theta_{ab}^{arm}$$

και εκμεταλλευόμενοι την τριγωνομετρική ταυτότητα

$$\cos \theta = 1 - 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (95)$$

τότε βλέπουμε ότι συναρτησιακή εξάρτηση της θ_{ab}^{arm} από τη γωνία ϕ μπορεί να γραφεί ως:

$$\theta_{ab}^{arm} = 2 \arcsin \sqrt{\frac{3}{8} \sqrt{\cos(\phi) + 1}} \quad (96)$$

Τώρα θα εξετάσουμε τις διεδρες γωνίες. Ας εξετάσουμε πρώτα την trans διεδρη γωνία (4216).

Η εξίσωση του επιπέδου (421) δίνει

$$\begin{vmatrix} x - x_4 & y - y_4 & z - z_4 \\ x_2 - x_4 & y_2 - y_4 & z_2 - z_4 \\ x_1 - x_4 & y_1 - y_4 & z_1 - z_4 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & y + \frac{\sqrt{3}}{2} & z \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{2}z = 0 \Rightarrow a_{421} = b_{421} = 0 \quad c_{421} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (97)$$

Ενώ η εξίσωση του επιπέδου (216) δίνει

$$\begin{vmatrix} x - x_2 & y - y_2 & z - z_2 \\ x_1 - x_2 & y_1 - y_2 & z_1 - z_2 \\ x_6 - x_2 & y_6 - y_2 & z_6 - z_2 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x + 1 & y & z \\ 1 & 0 & 0 \\ \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi & \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi\right) y + \frac{\sqrt{3}}{2} z = 0 \Rightarrow a_{216} = 0 \quad b_{216} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi \quad c_{216} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi$$

Ενώ το συνημίτονο της διεδρης γωνίας (4216) μεταξύ των δύο επιπέδων είναι

$$\cos \theta_{dih}^{arm1} = \frac{a_{421}a_{216} + b_{421}b_{216} + c_{421}c_{216}}{\sqrt{a_{421}^2 + b_{421}^2 + c_{421}^2} \sqrt{a_{216}^2 + b_{216}^2 + c_{216}^2}} = -\cos \phi \quad (98)$$

Λόγω συμμετρίας (ή εκτελώντας τις πράξεις) παρατηρούμε ότι την ίδια τιμή λαμβάνει και η trans διεδρη (5123)

Ας περάσουμε στην cis (11,423). Η εξίσωση του επιπέδου (11,42) δίνει

$$\begin{vmatrix} x - x_{11} & y - y_{11} & z - z_{11} \\ x_4 - x_{11} & y_4 - y_{11} & z_4 - z_{11} \\ x_2 - x_{11} & y_2 - y_{11} & z_2 - z_{11} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x + \frac{5}{2} & y + \frac{\sqrt{3}}{2} & z \\ 1 & 0 & 0 \\ \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2}z = 0 \Rightarrow a_{11,42} = b_{11,42} = 0 \quad c_{11,42} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (99)$$

Ενώ η εξίσωση του επιπέδου (423) δίνει

$$\begin{vmatrix} x - x_4 & y - y_4 & z - z_4 \\ x_2 - x_4 & y_2 - y_4 & z_2 - z_4 \\ x_3 - x_4 & y_3 - y_4 & z_3 - z_4 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & y + \frac{\sqrt{3}}{2} & z \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{3}{4} \sin \phi\right) x + \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} \sin \phi\right) y + \frac{\sqrt{3}}{4} (\cos \phi + 1) z - \frac{3}{4} \sin \phi = 0 \Rightarrow$$

$$a_{423} = \frac{3}{4} \sin \phi \quad b_{423} = -\frac{\sqrt{3}}{4} \sin \phi \quad c_{423} = \frac{\sqrt{3}}{4} (\cos \phi + 1) \quad (100)$$

Το συνημίτονο της διεδρης γωνίας (11,423) θα είναι

$$\cos \theta_{dih}^{arm2} = \frac{a_{11,42}a_{423} + b_{11,42}b_{423} + c_{11,42}c_{423}}{\sqrt{a_{11,42}^2 + b_{11,42}^2 + c_{11,42}^2} \sqrt{a_{423}^2 + b_{423}^2 + c_{423}^2}} = \sqrt{3} \frac{\cos \phi + 1}{\sqrt{9 \sin^2 \phi + 6(\cos \phi + 1)}} \quad (101)$$

Λόγω συμμετρίας (ή εκτελώντας τις πράξεις) ίδια τιμή θα έχουν και οι cis διέδρες (14,516), (4237) (516,10).

Τέλος θα εξετάσουμε την trans (12,423). Η εξίσωση του επιπέδου (12,42) δίνει

$$\begin{vmatrix} x - x_{12} & y - y_{12} & z - z_{12} \\ x_4 - x_{12} & y_4 - y_{12} & z_4 - z_{12} \\ x_2 - x_{12} & y_2 - y_{12} & z_2 - z_{12} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x + 1 & y + \sqrt{3} & z \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 \end{vmatrix} = 0$$

$$\frac{\sqrt{3}}{4}z = 0 \Rightarrow a_{12,42} = b_{12,42} = 0 \quad c_{12,42} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (102)$$

Η εξίσωση του επιπέδου (423) υπολογίστηκε προηγουμένως άρα το συνημίτονο της διεδρης γωνίας (12,423) θα είναι

$$\cos \theta_{dih}^{arm3} = \frac{a_{12,42}a_{423} + b_{12,42}b_{423} + c_{12,42}c_{423}}{\sqrt{a_{12,42}^2 + b_{12,42}^2 + c_{12,42}^2} \sqrt{a_{423}^2 + b_{423}^2 + c_{423}^2}} = -\sqrt{3} \frac{\cos \phi + 1}{\sqrt{9 \sin^2 \phi + 6(\cos \phi + 1)}} \quad (103)$$

Την ίδια εξάρτηση θα παρουσιάζουν και οι διέδρες (13,516), (4238), (5169) Συνοψίζοντας, οι διέδρες γωνίες που ορίζονται ανά κυψελίδα τοάκισης κατά την armchair διεύθυνση συναρτήσει της γωνίας ϕ είναι:

- Οι **2** trans (5123), (4216)

$$\cos(\theta_{dih}^{arm1}) = -\cos(\phi) \quad (104)$$

- Οι **4** cis (11,423), (14,516), (7324), (10,615)

$$\cos(\theta_{dih}^{arm2}) = \sqrt{3} \frac{1 + \cos(\phi)}{\sqrt{9 \sin^2(\phi) + 6(1 + \cos \phi)}} \quad (105)$$

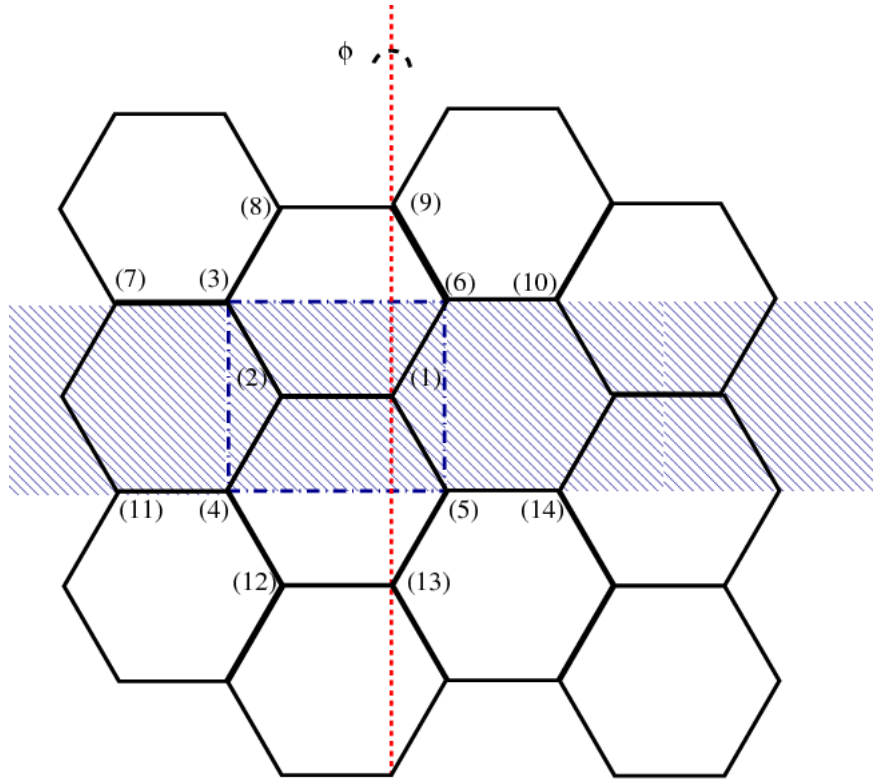
- Οι **4** trans (12,423), (13,516), (8324), (9615)

$$\cos(\theta_{dih}^{arm3}) = -\sqrt{3} \frac{1 + \cos(\phi)}{\sqrt{9 \sin^2(\phi) + 6(1 + \cos \phi)}} \quad (106)$$

Ενώ οι γωνίες που μεταβάλλονται λόγω bending εξαιτίας αυτής της παραμόρφωσης είναι **2** ((3 $\hat{2}$ 4), (6 $\hat{1}$ 5)) με συναρτησιακή εξάρτηση από την γωνία τοάκισης:

$$\theta_{ab}^{arm} = 2 \arcsin \sqrt{\frac{3}{8} \sqrt{\cos(\phi) + 1}} \quad (107)$$

9.3 Λεπτομέρειες τσάκισης κατά την zigzag-διεύθυνση



Σχήμα 42: Σχηματική αναπαράσταση των μεταβαλλόμενων διεδρων γωνιών ανά κυψελίδα (τσάκισης) για τσάκιση κατά μήκος της zig-zag διεύθυνσης (κόκκινη γραμμή) μιας πεπερασμένης λωρίδας γραφενίου κατά την armchair διεύθυνση (μπλε συνεχές) και με περιοδικότητα κατά την zig-zag διεύθυνση

Πίνακας 2: Συντεταγμένες ατόμων C του γραφενίου παραμετροποιημένες ως προς τη γωνία τσάκισης ϕ κατά την zigzag διεύθυνση και εκπεφρασμένες ως προς το μήκος δεσμού που σχηματίζουν 2 άτομα άνθρακα στο γραφένιο ($d = 1.42$ Angstrom). Η αρχή των αξόνων συμπίπτει στο άτομο 1, και ο άξονας z βλέπει έξω από τη σελίδα.

σημεία	συντεταγμένες	σημεία	συντεταγμένες
\mathbf{r}_1	$(0, 0, 0)$	\mathbf{r}_8	$(-1, \sqrt{3}, 0)$
\mathbf{r}_2	$(-1, 0, 0)$	\mathbf{r}_9	$(0, \sqrt{3}, 0)$
\mathbf{r}_3	$(-\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_{10}	$(\frac{3}{2} \cos \phi, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \sin \phi)$
\mathbf{r}_4	$(-\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_{11}	$(-\frac{5}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
\mathbf{r}_5	$(\frac{1}{2} \cos \phi, -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \sin \phi)$	\mathbf{r}_{12}	$(-1, -\sqrt{3}, 0)$
\mathbf{r}_6	$(\frac{1}{2} \cos \phi, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \sin \phi)$	\mathbf{r}_{13}	$(0, -\sqrt{3}, 0)$
\mathbf{r}_7	$(-\frac{5}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_{14}	$(\frac{3}{2} \cos \phi, -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \sin \phi)$

Ακολουθώντας παρόμοια βήματα με εκείνα του προηγούμενου εδαφίου βρίσκουμε ότι οι γωνίες που αλλάζουν ανά κυψελίδα τσάκισης εξαιτίας angle-bending είναι 2 ($2\hat{1}6$), ($2\hat{1}5$). Η συναρτησιακή τους εξάρτηση από τη γωνία ϕ είναι:

$$\theta_{ab}^{zig} = 2 \arcsin \left(\frac{1}{2} \sqrt{2 + \cos(\phi)} \right) \quad (108)$$

Οι διεδρες γωνίες που ορίζονται ανά κυψελίδα τσάκισης συναρτήσε της γωνίας ϕ είναι:

- Οι 2 cis (3216), (4215)

$$\cos(\theta_{dih}^{zig1}) = \sqrt{\frac{3}{\sin^2(\phi) + 3}} \quad (109)$$

- Οι 2 trans (4216), (3215)

$$\cos(\theta_{dih}^{zig2}) = -\sqrt{\frac{3}{\sin^2(\phi) + 3}} \quad (110)$$

- Οι 2 cis (215,13), (2169)

$$\cos(\theta_{dih}^{zig3}) = \sqrt{\frac{3}{\sin^2(\phi) + 3}} \cos(\phi) \quad (111)$$

- Οι 2 trans (215,14), (216,10)

$$\cos(\theta_{dih}^{zig4}) = -\sqrt{\frac{3}{\sin^2(\phi) + 3}} \cos(\phi) \quad (112)$$

10 Προσαρμογή των παραμέτρων του δυναμικού στρέψης

Πολλά προβλήματα στον κλάδο της υπολογιστικής φυσικής (και της υπολογιστικής χημείας μπορούν να διατυπωθούν ως προβλήματα βελτιστοποίησης μιας συνάρτησης πολλών μεταβλητών (και άρα πολλών διαστάσεων). Με τον γενικευμένο όρο βελτιστοποίηση αναφερόμαστε στην εύρεση των στάσιμων σημείων μιας συνάρτησης, δηλαδή σημεία όπου η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης είναι μηδενική. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων το επιθυμητό στάσιμο σημείο αποτελεί ελάχιστο σημείο της συνάρτησης, δηλαδή όλες οι δεύτεροι παράγωγοι είναι θετικές. Σε κάποιες περιπτώσεις το επιθυμητό σημείο είναι ένα σαγματικό σημείο πρώτης τάξης, δηλαδή η δεύτερη παράγωγος σε αυτό το σημείο είναι αρνητική σε μια κατεύθυνση και θετική σε όλες τις υπόλοιπες κατευθύνσεις. Οι περισσότερες μέθοδοι βελτιστοποίησης προσδιορίζουν το πλησιέστερο στάσιμο σημείο, όμως μια συνάρτηση πολλών διαστάσεων μπορεί να εμπεριέχει πολλά διαφορετικά στάσιμα σημεία ίδιου είδους. Το ελάχιστο με την μικρότερη τιμή αποκαλείται καθολικό ελάχιστο, ενώ όλα τα υπόλοιπα είναι τοπικά ελάχιστα.

Το πρόβλημα προσαρμογής των παραμέτρων του δυναμικού στρέψης στα αποτελέσματα των υπολογισμών πρώτων αρχών ανάγεται επομένως σε ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης μιας συνάρτησης (ως προς τις μεταβλητές V_1 , V_2 για το πρώτο μοντέλο και k_{cis} , k_{trans} , για το δεύτερο). Η συνάρτηση που βελτιστοποιούμε είναι το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών της ενέργειας πρώτων αρχών από την προσαρμοζόμενη ενέργεια, και η μέθοδος με την οποία επιλύθηκε το πρόβλημα βελτιστοποίησης είναι η conjugate gradient [52].

10.1 Προσαρμογή παραμέτρων V_1 , V_2

Για την μοντελοποίηση με αυτόν τον τρόπο κατασκευάσαμε έναν κώδικα Fortran ο οποίος κάνει χρήση μιας conjugate gradient ρουτίνας η οποία ελαχιστοποιεί την εξής objective function ως προς τις παραμέτρους V_1 , V_2 μέχρι τη μέγιστη γωνία τσάκισης ϕ_{max} στην οποία εκτείνεται η παραμετροποίηση. Είναι προφανές ότι έχει γίνει διακριτοποίηση της μεταβλητής ϕ για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί κατά την κωδικοποίηση.

$$O(V_1, V_2, \phi) = O_{arm}(V_1, V_2, \phi) + O_{zig}(V_1, V_2, \phi) \quad (113)$$

Έχουμε λάβει υπόψη μας στην παραμετροποίηση και τις δύο περιπτώσεις παραμορφώσεων (τσακίσεις κατά armchair και zigzag διεύθυνση).

$$O(V_1, V_2, \phi) = \sum_{\phi}^{\phi_{max}} \left(E_{fit}^{tors/arm}(V_1, V_2, \phi) - E_{abinitio}^{tors/arm}(\phi) \right)^2$$

$$+ \sum_{\phi}^{\phi_{max}} \left(E_{fit}^{tors/zig}(V_1, V_2, \phi) - E_{abinitio}^{tors/zig}(\phi) \right)^2$$

Όπου

$$E_{abinitio}^{tors/arm}(\phi) = E_{abinitio}^{total/arm}(\phi) - E_{abinitio}^{total/arm}(0) - 2 \cdot E_{ab}(\theta_b^{arm}(\phi)) \quad (114)$$

και

$$E_{abinitio}^{tors/zig}(\phi) = E_{abinitio}^{total/zig}(\phi) - E_{abinitio}^{total/zig}(0) - 2 \cdot E_{ab}(\theta_b^{zig}(\phi)) \quad (115)$$

Δηλαδή $E_{abinitio}^{tors/arm}(\phi), E_{abinitio}^{tors/zig}(\phi)$ είναι οι ενέργειες παραμόρφωσης που παραμένουν σε κάθε περίπτωση εάν αφαιρέσουμε από την ολική ενέργεια υπολογισμένη από πρώτες αρχές την ενέργεια ηρεμίας και τη συνεισφορά από όρους angle-bending. Αυτές είναι και οι ποσότητες για τις οποίες γίνεται το fit. Τέλος να επαναλάβουμε ότι με τον όρο άθροισμα στα ϕ εννοούμε ότι έχει γίνει μια διακριτοποίηση της γωνίας και η προσαρμογή αφορά όλες τις διακριτές γωνίες μέχρι ϕ_{max} .

Να επαναλάβουμε ότι για τον όρο angle-bending έχει χρησιμοποιηθεί από προηγούμενη εργασία η έκφραση

$$E_{ab}(\theta) = \frac{k}{2} \left(\theta - \frac{2\pi}{3} \right)^2 - \frac{k'}{3} \left(\theta - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \quad (116)$$

με τις παραμέτρους $k = 7.0 \text{ eV/rad}^2$, $k' = 4 \text{ eV/rad}^3$ [51]. Στη θέση του θ έχουν αντικατασταθεί τα $\theta_{ab}^{zig}(\phi)$, $\theta_{ab}^{arm}(\phi)$, για τις περιπτώσεις της τσάκισης κατά την zigzag και armchair διεύθυνση αντιστοίχως (εδάφια 9.2-9.3). $E_{fit}^{tors/arm}(V_1, V_2, \phi), E_{fit}^{tors/zig}(V_1, V_2, \phi)$ είναι η συνολική συνεισφορά στην ενέργεια στρέψης από όλες τις διεδρες γωνίες τις οποίες υπολογίσαμε στα εδάφια 9.2 και 9.3 για τις παραμορφώσεις που επιβάλλαμε. Συγκεκριμένα, για την τσάκιση κατά την armchair διεύθυνση

$$E_{fit}^{tors/arm}(V_1, V_2, \phi) = E_{trans1}^{arm}(V_1, V_2, \phi) + E_{trans2}^{arm}(V_1, V_2, \phi) + E_{cis1}^{arm}(V_1, V_2, \phi) \quad (117)$$

Αναλυτικά

$$E_{trans1}^{arm}(V_1, V_2, \phi) = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{arm1}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{arm1}(\phi))) \right) \quad (118)$$

$$E_{trans2}^{arm}(V_1, V_2, \phi) = 4 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{arm2}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{arm2}(\phi))) \right) \quad (119)$$

$$E_{cis1}^{arm}(V_1, V_2, \phi) = 4 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{arm3}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{arm3}(\phi))) \right) \quad (120)$$

Όπου θ_{dih}^{arm1} , θ_{dih}^{arm2} , θ_{dih}^{arm3} , οι γωνίες που υπολογίστηκαν στο σχετικό εδάφιο 9.2. Ενώ για την τσάκιση κατά μήκος της zigzag διεύθυνσης

$$E_{fit}^{tors/zig}(V_1, V_2, \phi) = E_{cis1}^{zig}(V_1, V_2, \phi) + E_{trans1}^{zig}(V_1, V_2, \phi) + E_{cis2}^{zig}(V_1, V_2, \phi) + E_{trans2}^{zig}(V_1, V_2, \phi) \quad (121)$$

Αναλυτικά,

$$E_{cis1}^{zig}(V_1, V_2, \phi) = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{zig1}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig1}(\phi))) \right) \quad (122)$$

$$E_{trans1}^{zig}(V_1, V_2, \phi) = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{zig2}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig2}(\phi))) \right) \quad (123)$$

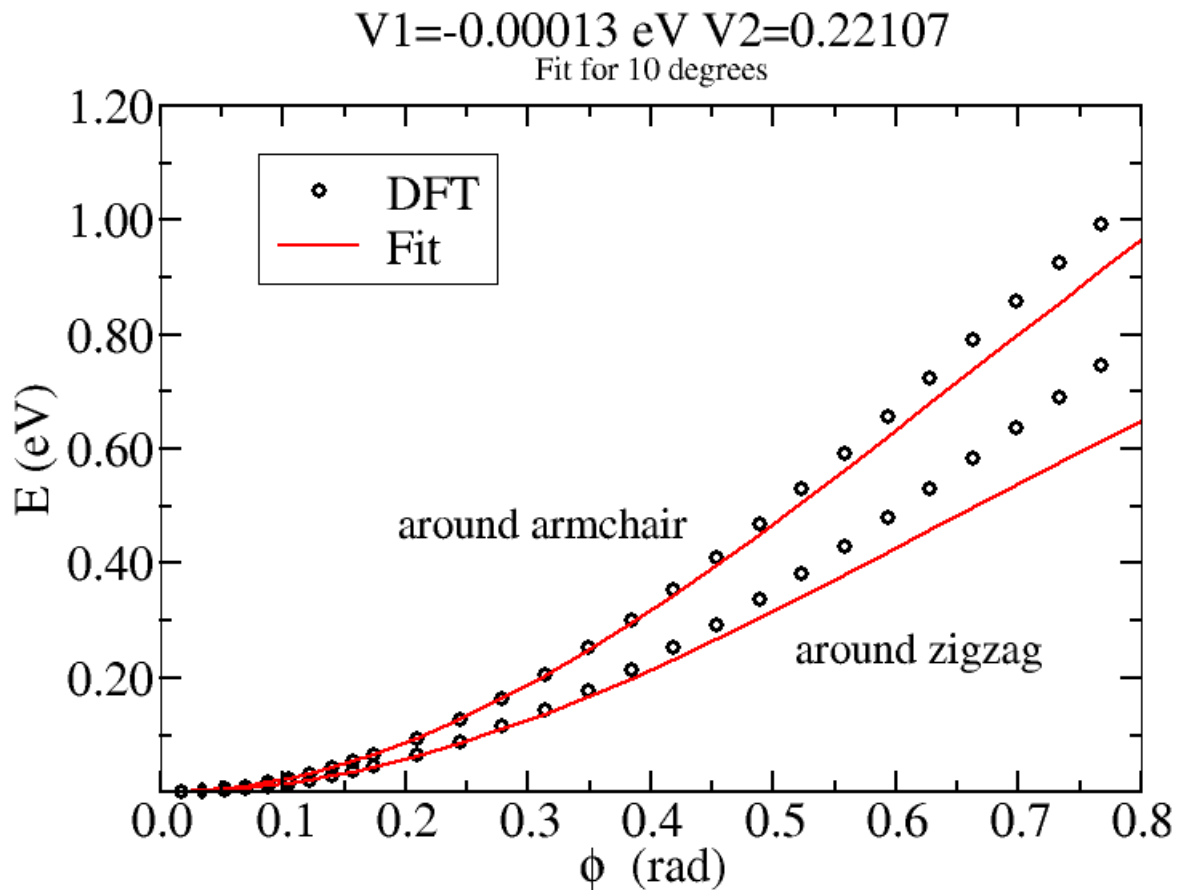
$$E_{cis2}^{zig}(V_1, V_2, \phi) = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{zig3}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig3}(\phi))) \right) \quad (124)$$

$$E_{trans2}^{zig}(V_1, V_2, \phi) = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos(\theta_{dih}^{zig4}(\phi))) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig4}(\phi))) \right) \quad (125)$$

Όπου θ_{dih}^{zig1} , θ_{dih}^{zig2} , θ_{dih}^{zig3} , θ_{dih}^{zig4} οι γωνίες που υπολογίστηκαν στο εδάφιο 9.3.

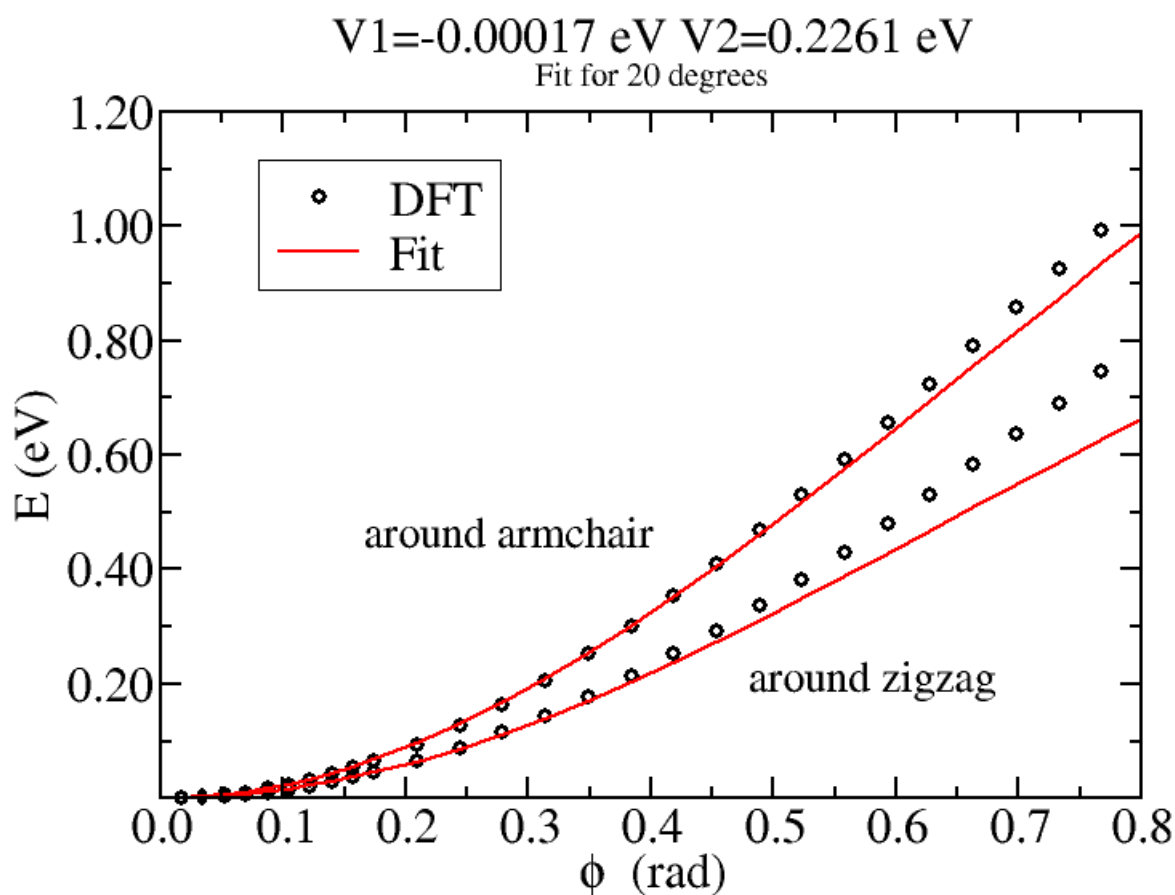
10.1.1 Αποτελέσματα

Παρουσιάζουμε ενδεικτικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης παραμετροποίησης μέχρι μέγιστες γωνίες τσακίσης ϕ_{max} 10°, 20° και 30°.



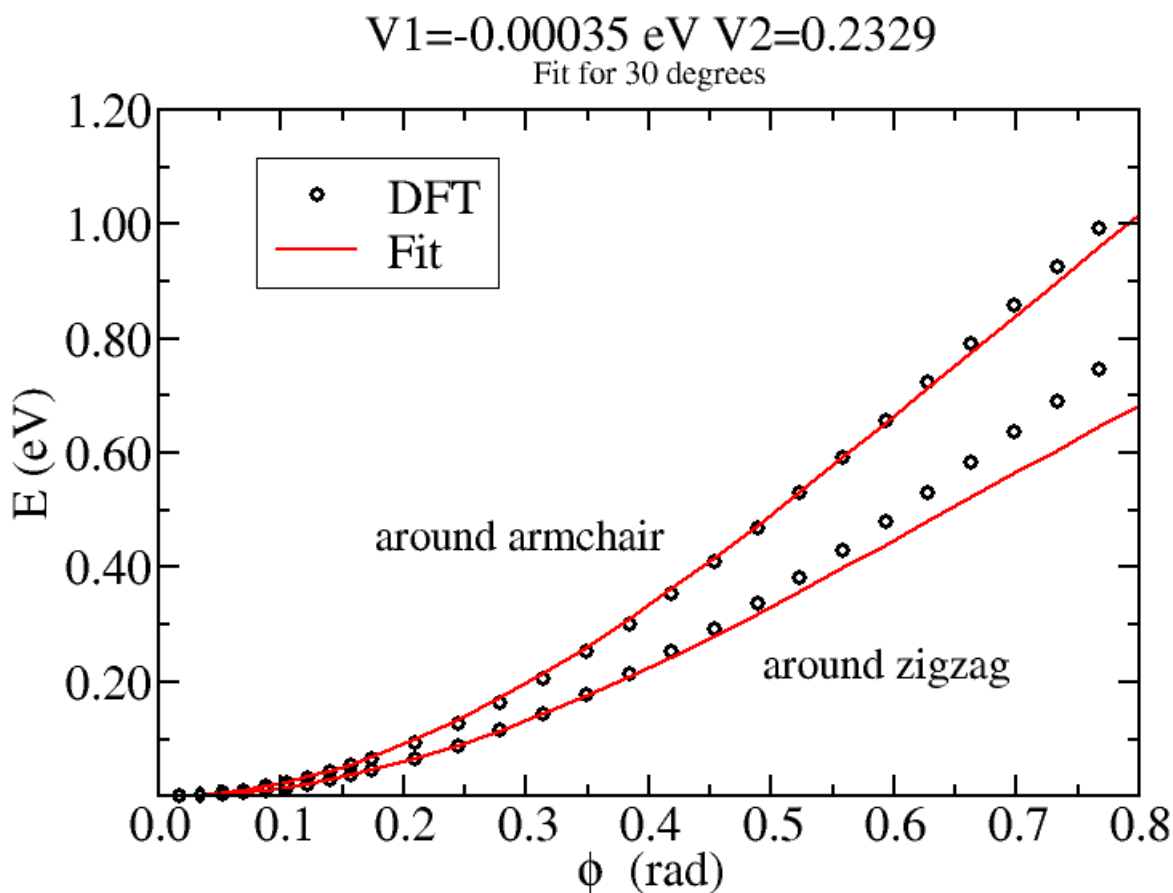
Σχήμα 43: Fit μέχρι ϕ_{max} 10°.

Παρατηρούμε ότι αν κάνουμε fit τις ενέργειες για τσακίσεις κατά τις δύο διευθύνσεις μέχρι τις 10°, παίρνουμε καλά αποτελέσματα για την armchair διεύθυνση μέχρι τα 0.35 rad (20°), ενώ για την zigzag διεύθυνση τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά μέχρι τα 0.25 rad (14°).



Σχήμα 44: Fit μέχρι ϕ_{max} 20°.

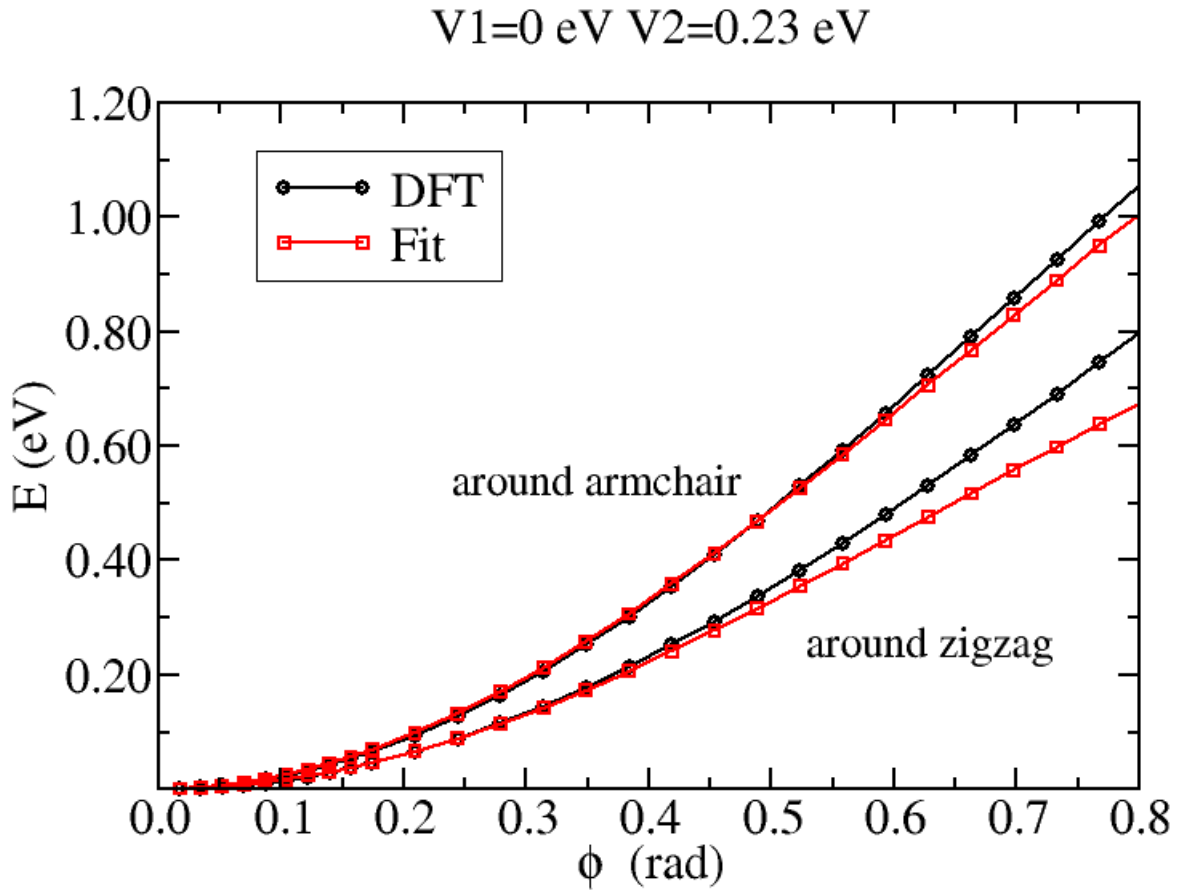
Παρατηρούμε ότι αν κάνουμε fit τις ενέργειες για τοσάκισεις κατά τις δύο διευθύνσεις μέχρι τις 20°, τα αποτελέσματα παραμένουν ικανοποιητικά για την armchair διεύθυνση μέχρι τα 0.43 rad (24°), και για την zigzag διεύθυνση μέχρι τα 0.28 rad (16°). Παρατηρείται μια δυσκολία προσέγγισης της ενέργειας που αφορά την zigzag τοσάκιση.



Σχήμα 45: Fit μέχρι ϕ_{max} 30° .

Παρατηρούμε ότι αν κάνουμε fit τις ενέργειες για τσακίσεις κατά τις δύο διευθύνσεις μέχρι τις 30° , τα αποτελέσματα είναι σημαντικά βελτιωμένα ως προς την zigzag διεύθυνση (έως 0.35 rad (20°), όμως πλέον έχει χαθεί η ορθή συμπεριφορά στις μικρές γωνίες για την armchair τσάκιση.

Παρατηρούμε ότι ο κώδικας μας στην προσπάθεια του να παραμετροποιήσει την ab-initio συμπεριφορά της ενέργειας παραμόρφωσης για σχετικά μεγάλες γωνίες (εννοώντας γωνίες τσάκισης οι οποίες καταστρέφουν το planarity του γραφενίου), έχει αρχίσει να καταστρέφει το fit που αφορά τις χαμηλές γωνίες. Επομένως, για να είναι δυνατή η ορθή περιγραφή της ενέργειας παραμόρφωσης που οφείλεται σε κινήσεις των ατόμων C εκτός επιπέδου του γραφενίου τόσο σε μικρές όσο και σε μεγαλύτερες γωνίες, διαπιστώσαμε ότι η παραμετροποίηση πρέπει να εκτείνεται το πολύ μέχρι τις 25° . Ωστόσο, δεδομένης της σχεδόν μηδενικής τιμής της παραμέτρου V_1 , αποφασίσαμε να ξανατρέξουμε τον κώδικα δίνοντας αυτή τη φορά εμείς τιμές στις παραμέτρους V_1, V_2 . Συγκεκριμένα μηδενίσαμε την V_1 και εκτελέσαμε μια σειρά από δοκιμές για την τιμή της V_2 κινούμενοι στις περιοχές τιμών που ορίζει η τιμή του V_2 για παραμετροποίηση μέχρι τις 25° .



Σχήμα 46: Fit για $V_1 = 0 \text{ eV}$, $V_2 = 0.23 \text{ eV}$.

Παρατηρούμε ότι πράγματι αρκεί μόνο μια παράμετρος V_2 για να παραμετροποιήσουμε αρκετά καλά την ab-initio ενέργεια στρέψης για γωνίες τσάκισης κατά την armchair και zigzag διεύθυνση έως και 22° (0.4 rad). Εδώ λοιπόν η έκφραση της ενέργειας στρέψης στην οποία καταλήξαμε είναι απλώς:

$$E_{tors}(\omega^{ABCD}) = \frac{1}{2}V_2 [1 - \cos(2\omega^{ABCD})] \quad (126)$$

με $V_2 = 0.23 \text{ eV}$.

10.2 Προσαρμογή παραμέτρων k_{cis} , k_{trans}

Για την μοντελοποίηση με αυτόν τον τρόπο κατασκευάσαμε έναν κώδικα Fortran ο οποίος κάνει χρήση μιας conjugate gradient ρουτίνας η οποία ελαχιστοποιεί την εξής objective function ως προς τις παραμέτρους k_{cis} , k_{trans} μέχρι τη μέγιστη γωνία ϕ_{max} για την οποία γίνεται το fit.

$$O(V_1, V_2, \phi) = O_{arm}(k_{cis}, k_{trans}, \phi) + O_{zig}(k_{cis}, k_{trans}, \phi) \quad (127)$$

$$O(k_{cis}, k_{trans}, \phi) = \sum_{\phi}^{\phi_{max}} \left(E_{fit}^{tors/arm}(k_{cis}, k_{trans}, \phi) - E_{abinitio}^{tors/arm}(\phi) \right)^2 + \sum_{\phi}^{\phi_{max}} \left(E_{fit}^{tors/zig}(k_{cis}, k_{trans}, \phi) - E_{abinitio}^{tors/zig}(\phi) \right)^2$$

Όπου

$$E_{fit}^{tors/arm}(k_{cis}, k_{trans}, \phi) = E_{trans1}^{arm}(k_{trans}, \phi) + E_{trans2}^{arm}(k_{trans}, \phi) + E_{cis1}^{arm}(k_{cis}, \phi) \quad (128)$$

$$E_{fit}^{tors/zig}(k_{cis}, k_{trans}, \phi) = E_{trans1}^{zig}(k_{trans}, \phi) + E_{trans2}^{zig}(k_{trans}, \phi) + E_{cis1}^{zig}(k_{cis}, \phi) + E_{cis2}^{zig}(k_{cis}, \phi) \quad (129)$$

με

$$E_{trans1}^{arm}(k_{trans}, \phi) = 2 \cdot k_{trans}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{arm1})) \quad (130)$$

$$E_{cis1}^{arm}(k_{cis}, \phi) = 4 \cdot k_{cis}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{arm2})) \quad (131)$$

$$E_{trans2}^{arm}(k_{trans}, \phi) = 4 \cdot k_{trans}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{arm3})) \quad (132)$$

$$E_{cis1}^{zig}(k_{cis}, \phi) = 2 \cdot k_{cis}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig1})) \quad (133)$$

$$E_{trans1}^{zig}(k_{trans}, \phi) = 2 \cdot k_{trans}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig2})) \quad (134)$$

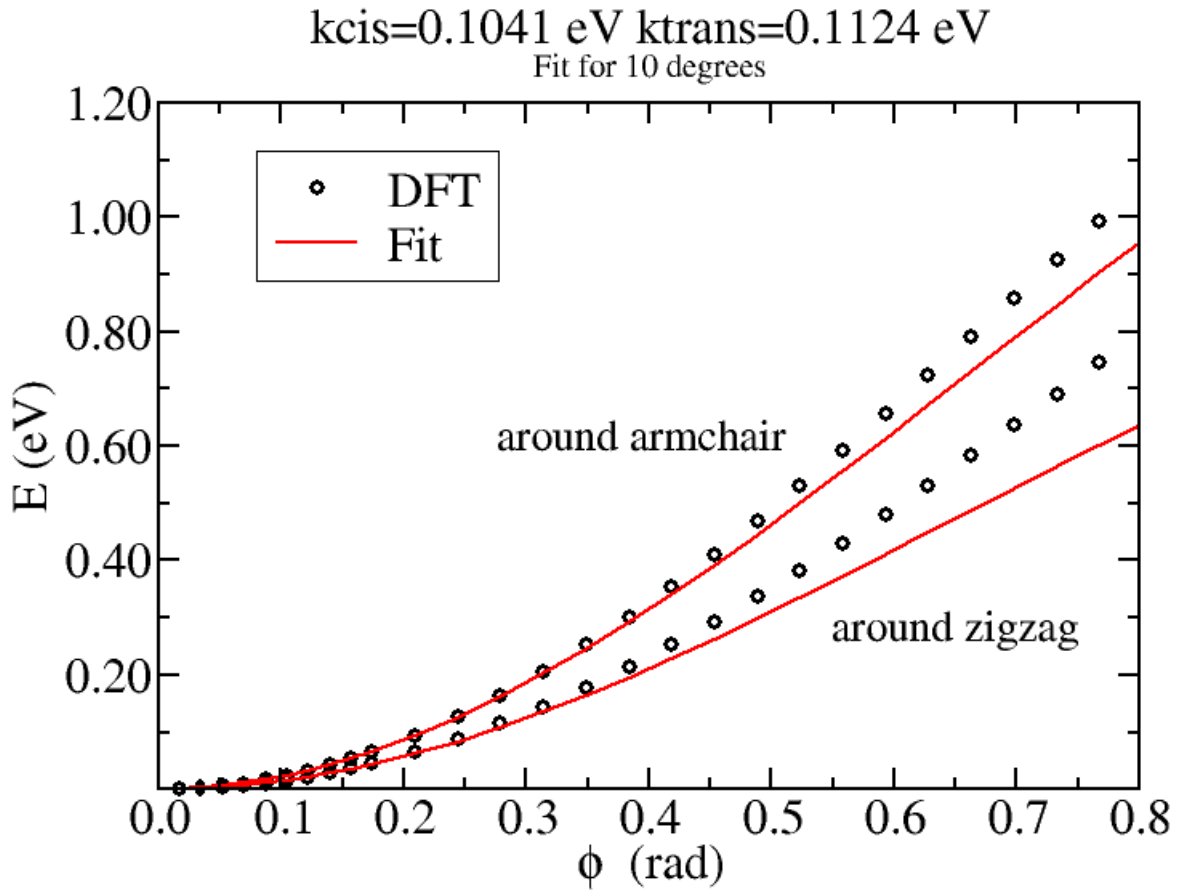
$$E_{cis2}^{zig}(k_{cis}, \phi) = 2 \cdot k_{cis}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig3})) \quad (135)$$

$$E_{trans2}^{zig}(k_{trans}, \phi) = 2 \cdot k_{trans}(1 - \cos(2\theta_{dih}^{zig4})) \quad (136)$$

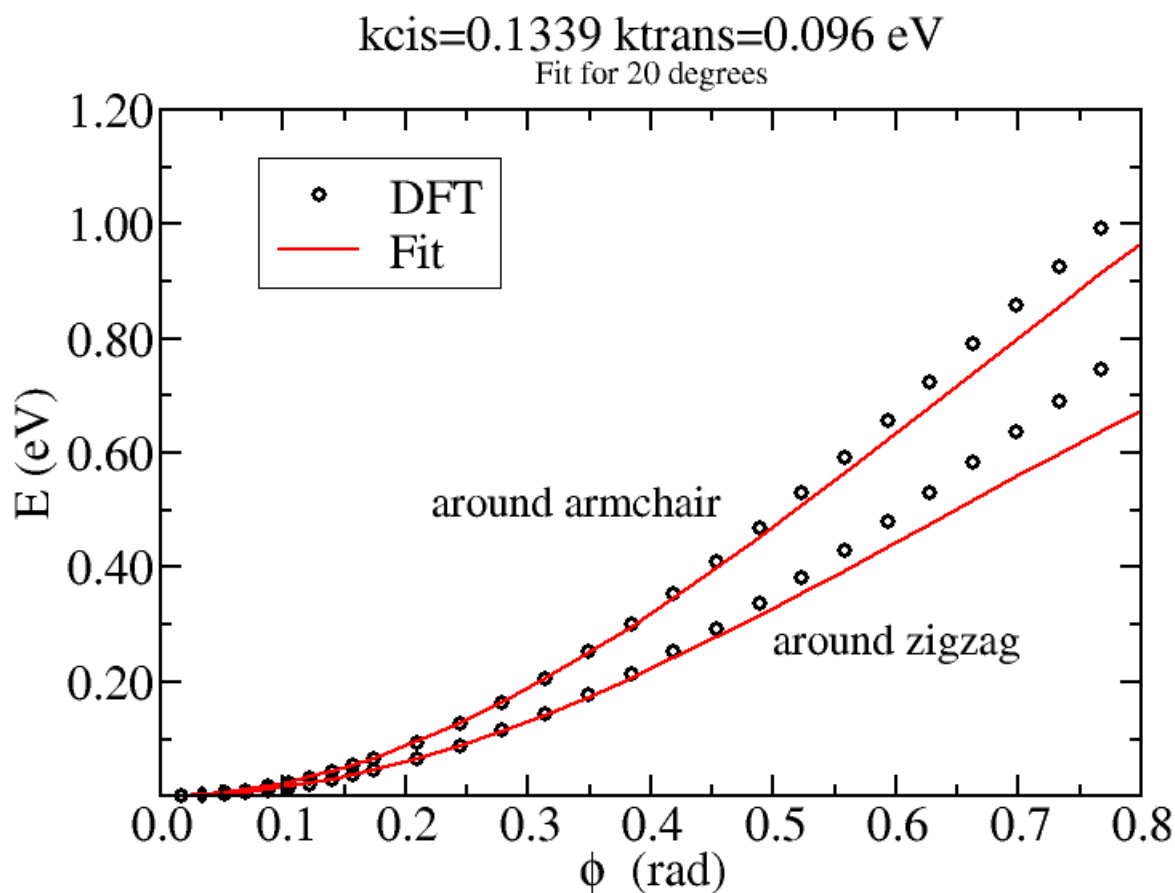
όπου Όπου θ_{dih}^{arm1} , θ_{dih}^{arm2} , θ_{dih}^{arm3} , οι γωνίες που υπολογίστηκαν στο σχετικό εδάφιο 9.2 και θ_{dih}^{zig1} , θ_{dih}^{zig2} , θ_{dih}^{zig3} , θ_{dih}^{zig4} οι γωνίες που υπολογίστηκαν στο σχετικό εδάφιο 9.3. Οι υπόλοιπες λεπτομέρειες της μοντελοποίησης με k_{cis} , k_{trans} παραμέτρους παρέμειναν ίδιες με εκείνες της μοντελοποίησης μέσω V_1 , V_2 .

10.2.1 Αποτελέσματα

Όπως και πριν παρουσιάζουμε ενδεικτικά αποτελέσματα μέχρι μέγιστες γωνίες τσάκισης ϕ_{max} 10°, 20°, 30°.

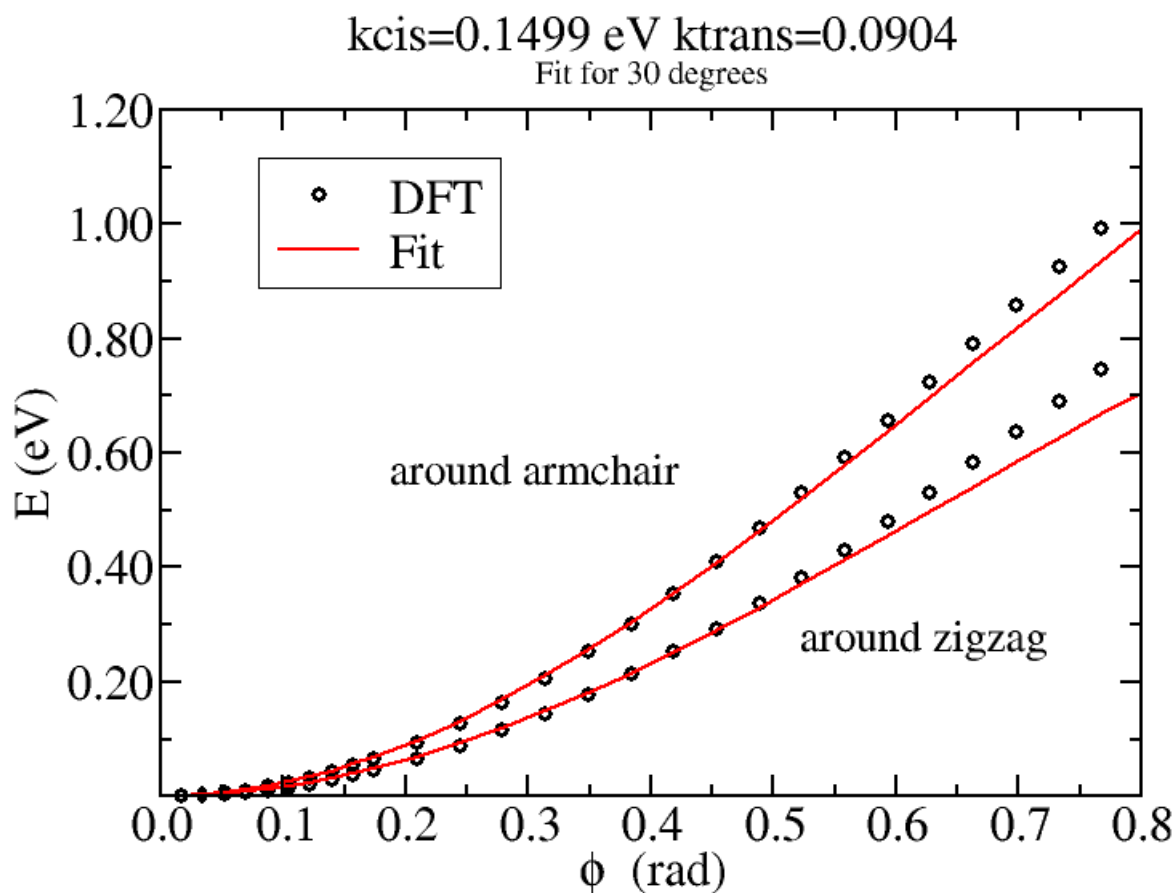


Σχήμα 47: Fit μέχρι ϕ_{max} 10°.



Σχήμα 48: Fit μέχρι ϕ_{max} 20°.

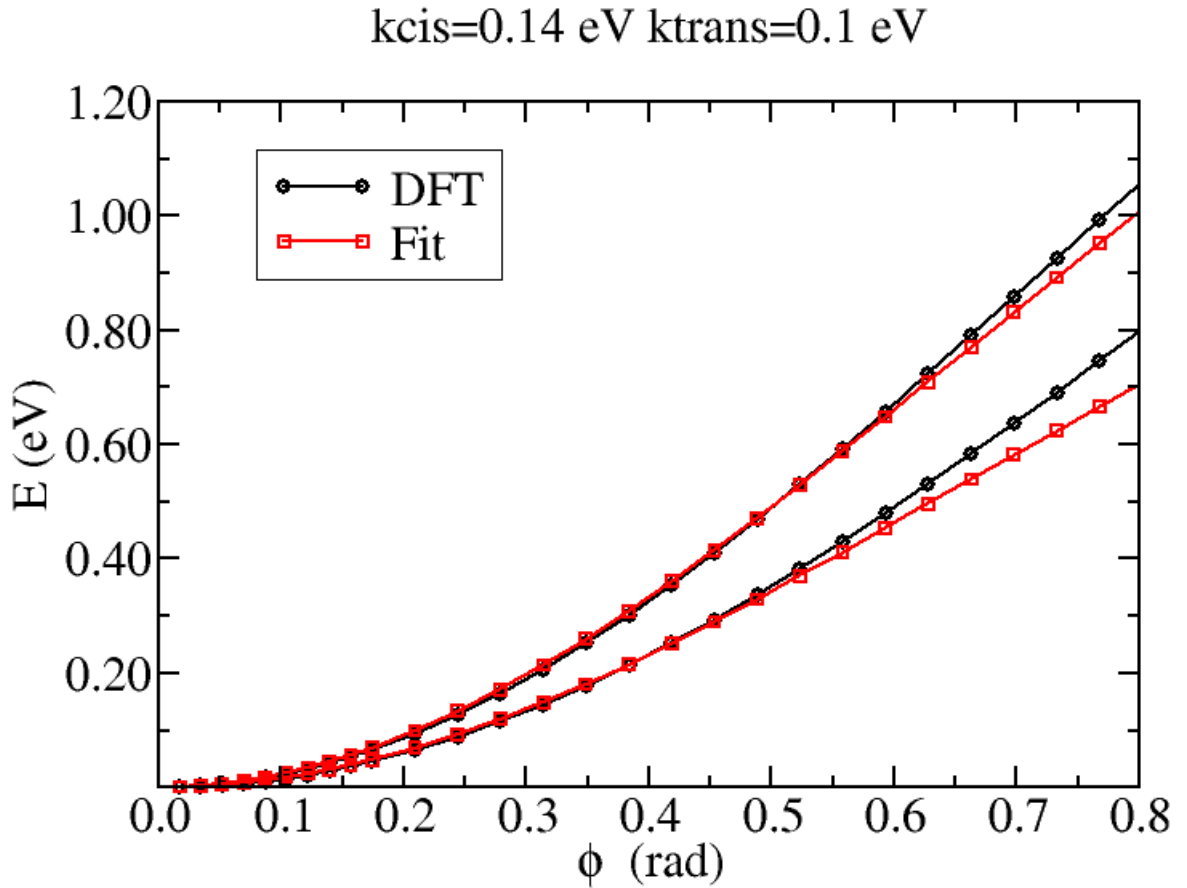
Βλέπουμε ότι για fit των ενεργειών μέχρι τις 10°, παίρνουμε καλά αποτελέσματα ως και 0.32 rad (18°) αναφορικά με την τσάκιση κατά armchair και ως 0.25 rad (14°) αναφορικά με την τσάκιση κατά zigzag. Fit μέχρι τις 20°, δίνει καλά αποτελέσματα ως και 0.38 rad (22°) αναφορικά με την τσάκιση κατά armchair και ως 0.35 rad (20°) αναφορικά με την τσάκιση κατά zigzag.



Σχήμα 49: Fit μέχρι ϕ_{max} 30°.

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση το fit μέχρι τσακίσεις 30° κατά τις δύο διευθύνσεις αφορά περιπτώσεις πολύ μακριά από το planarity του γραφενίου και ο κώδικας στην προσπάθεια του να παραμετροποιήσει σωστά τη συμπεριφορά κοντά σε αυτή τη γωνία καταστρέφει το fit σε χαμηλότερες περιοχές.

Όπως και στην προηγούμενη μοντελοποίηση, έτσι κι εδώ μέσω δοκιμών καταλήξαμε στις βέλτιστες των παραμέτρων k_{cis} , k_{trans}



Σχήμα 50: Fit για $k_{cis} = 0.14$ eV, $k_{trans} = 0.1$ eV.

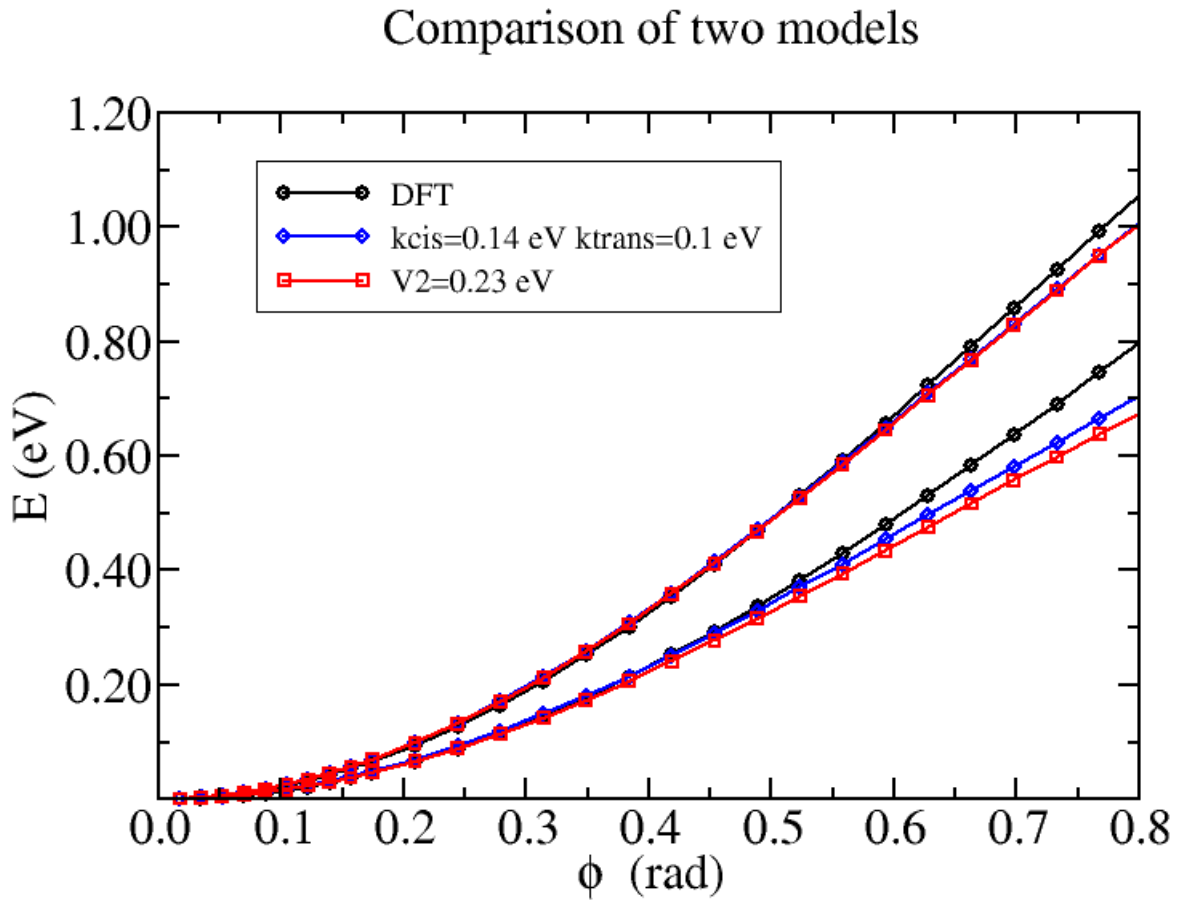
Παρατηρούμε ότι για τις άνωτι τιμές παραμέτρων μπορούμε να αναπαράγουμε την ab-initio ενέργεια στρέψης για γωνίες τοάκισης κατά τις δύο διευθύνσεις μέχρι 0.45 rad (25°). Συνοψίζοντας, η έκφραση στην οποία καταλήξαμε ήταν

$$E_{tors}(\omega^{cis}) = k_{cis}(1 - \cos(2\omega^{cis})) \quad (137)$$

$$E_{tors}(\omega^{trans}) = k_{trans}(1 - \cos(2\omega^{trans})) \quad (138)$$

με $k_{cis} = 0.14$ eV, $k_{trans} = 0.1$ eV.

10.3 Σύγκριση των δύο μοντέλων

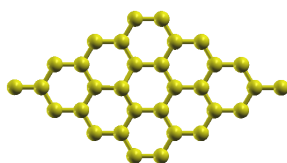


Σχήμα 51: Fit για την βέλτιστη τιμή του V_2 της πρώτης μοντελοποίησης και για τις βέλτιστες τιμές των k_{cis} , k_{trans} της δεύτερης μοντελοποίησης.

Παρατηρούμε από τη σύγκριση των δύο μοντέλων ότι αναφορικά με την *ab-initio* ενέργεια στρέψης κατά την *armchair* διεύθυνση οι δύο μέθοδοι πρακτικά δίνουν τα ίδια αποτελέσματα, ενδεχομένως η μία παράμετρος (V_1) ελάχιστα καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο υπάρχει μια αισθητή διαφορά αναφορικά με την *ab-initio* ενέργεια στρέψης κατά την *zigzag* διεύθυνση, όπου φαίνεται πως η χρησιμοποίηση δύο παραμέτρων (k_{cis} , k_{trans}) επιτρέπει fit μέχρι μεγαλύτερες γωνίες, από την αντίστοιχη παραμετροποίηση με μία (V_2).

11 Δοκιμή εφαρμοσιμότητας δυναμικού πεδίου

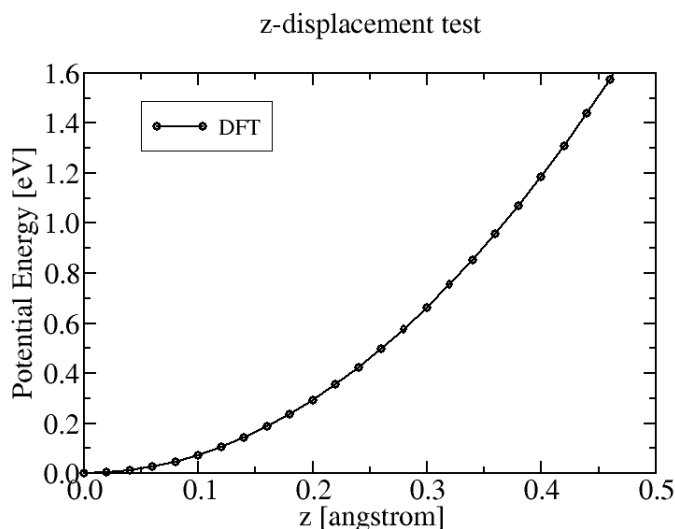
Για να δοκιμάσουμε την ακρίβεια του του δυναμικού να περιγράψει τη συνεισφορά των διεδρών γωνιών εξετάσαμε μια περισσότερο σύνθετη περίπτωση, κατά την οποία όπως θα φανεί στη συνέχεια συνεισφέρουν όλοι οι βασικοί όροι του δυναμικού πεδίου στην ενέργεια παραμόρφωσης (δηλαδή έχουμε, επιμηκύνσεις δεσμών, κάμψεις γωνιών, και στρέψεις γύρω από δεσμούς). Συγκεκριμένα θεωρήσαμε κυψελίδα μονοστρωματικού γραφενίου 32 ατόμων C και υψώναμε ένα άτομο άνθρακα κατά την διεύθυνση κάθετα στο 2διάστατο εξαγωνικό επίπεδο μέχρι τα 0.6 Angstrom με βήμα 0.02 Angstrom. Για κάθε μια από αυτές τις δομές εκτελέστηκαν υπολογισμοί ολικής ενέργειας με τεχνικές λεπτομέρειες παρόμοιες με αυτές των υπολογισμών του εδαφίου 8.5 .



Σχήμα 52: Κάτοψη της κυψελίδας του test case



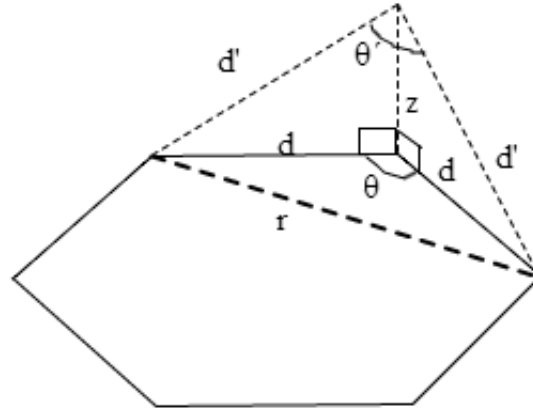
Σχήμα 53: Πρόσωση της κυψελίδας του test case



Σχήμα 54: Ολική ενέργεια παραμόρφωσης $E^{abinitio}(z) - E^{abinitio}(0)$

11.1 Μοντελοποίηση

Ο σκοπός αρχικά είναι να γράψουμε τις ποσότητες που μας ενδιαφέρουν (μήκος δεσμού εξαιτίας του bond-stretching και οι γωνίες των οποίων οι τιμές αλλάζουν εξαιτίας του angle-bending συναρτήσει της μετατόπισης z



Σχήμα 55: μεταβολή γωνίας θ (angle-bending) και μήκους δεσμού d (bond-stretching)

Αν εκτελεστούν οι πράξεις λαμβάνουμε για το νέο μήκος δεσμού

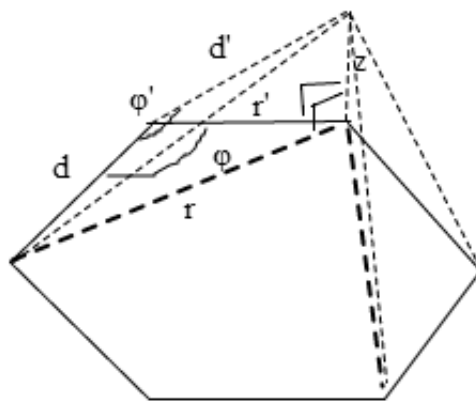
$$d'(z) = \sqrt{d^2 + z^2} \quad (139)$$

όπου $d = 1.42A^\circ$, και $z(A^\circ)$ η κατακόρυφη μετατόπιση του ατόμου, ενώ για τη γωνία θ παίρνουμε

$$\theta'(z) = \arccos\left(\frac{2z^2 - d^2}{2(d^2 + z^2)}\right) \quad (140)$$

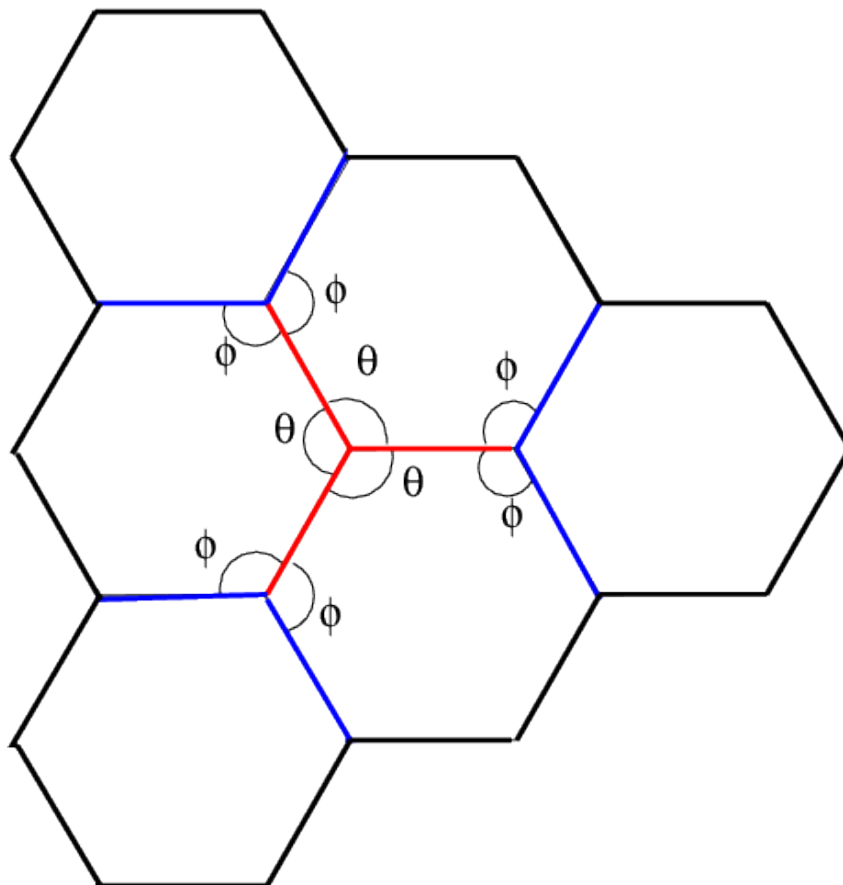
Ωστόσο εκτός από τη γωνία θ στην συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε μεταβολή και της γωνίας ϕ η οποία εξαρτάται από την μετατόπιση κατά z ως

$$\phi = \arccos\left(-\frac{d}{2\sqrt{d^2 + z^2}}\right) \quad (141)$$



Σχήμα 56: μεταβολή γωνίας ϕ (angle-bending)

Ας δούμε τώρα και τον συνολικό αριθμό γωνιών και δεσμών που αλλάζουν εξαιτίας αυτής της παραμόρφωσης. Μπορεί κανείς να δει ότι η μετατόπιση ενός ατόμου C κατά μήκος του θετικού ημιάξονα z , συνεπάγεται την αλλαγή **3 δεσμών**, **6 γωνιών** ϕ , και **3 γωνιών** θ .



Σχήμα 57: δεσμοί τύπου I (κόκκινο χρώμα) και δεσμοί τύπου II (μπλε χρώμα)

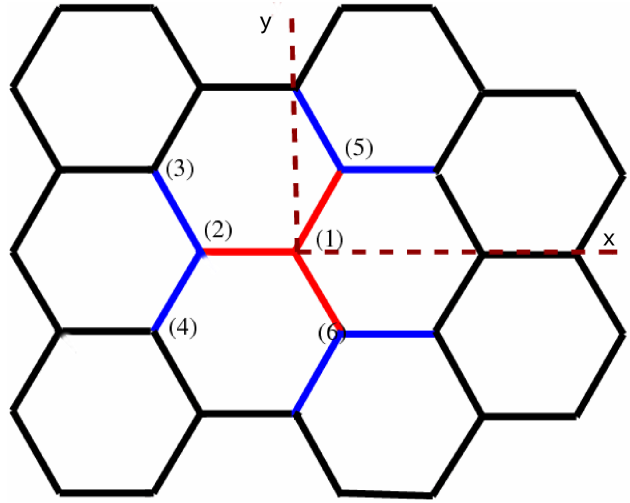
Πλέον έχουμε ολοκληρώσει την προεργασία σχετικά με τους όρους δυναμικού που πρέπει να αφαιρέσουμε από την ολική ενέργεια και το υπόλοιπο είναι το οφειλόμενο σε ροπές που θα πρέπει να κάνουμε fit. Πλέον στρέφουμε την προσοχή μας στις κινήσεις εκτός επιπέδου του γραφενίου και εξάγουμε αντίστοιχες αναλυτικές εκφράσεις τις διέδρης γωνίας συναρτήσει της μετατόπισης ενός ατόμου C.

Όπως βλέπουμε από το παραπάνω σχήμα, πρέπει να λάβουμε υπόψιν στρέψεις γύρω από δεσμούς δύο ειδών. Αφενός υπάρχουν οι στρέψεις ατόμων γύρω από δεσμούς που είναι δεύτεροι γείτονες του ατόμου που μετατοπίζεται στα θετικά του z των οποίων και τα δύο άτομα κείτονται στο επίπεδο xy (τύπου II-μπλε). Το μοντέλο μας έχει 6 τέτοιες συνεισφορές. Αφετέρου υπάρχουν οι στρέψεις ατόμων γύρω από δεσμούς που είναι πρώτοι γείτονες των οποίων το ένα άτομο κείται στο επίπεδο xy και το άλλο είναι αυτό που μετατοπίζεται κατά z (τύπου I-κόκκινο). Το μοντέλο μας έχει 3 τέτοιες συνεισφορές. Εφόσον λοιπόν έχουμε στρέψεις γύρω από δύο τύπου δεσμούς, θα έχουμε και δύο τύπου διέδρες γωνίες μεταξύ των εμπλεκόμενων επιπέδων (κατά αντιστοιχία) I-II.

Κάθε μια από αυτές τις διέδρες γωνίες έχει έναν διπλό εκφυλισμό, ώστε να ληφθεί υπόψιν η trans και η cis περίπτωση. Επιπλέον οι διέδρες τύπου I έχουν έναν **επιπλέον διπλό** εκφυλισμό, ώστε να ληφθούν υπόψιν και τα δύο άτομα που ενδέχεται να περιστραφούν γύρω από τους δεσμούς τύπου I. Είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψιν όλες αυτές οι συνεισφορές διότι δεν πρέπει να μας διαφεύγει ότι ένα πρόγραμμα μοριακής δυναμικής το οποίο αφορά δομές πολύ μεγάλου πλήθους ατόμων θα αντιλαμβάνεται διαδοχικές τετράδες ατόμων C και θα υπολογίζει τις διέδρες γωνίες που ορίζονται από τα επίπεδα διαδοχικών τριάδων ατόμων C και δεν θα λαμβάνει απλώς υπόψιν ποια άτομα έχουν μετατοπιστεί από το επίπεδο του εξαγωνικού πλέγματος. Κοινώς, θα εξετάζει μεταβολές διέδρων γωνιών συγκρίνοντας επίπεδα με έναν συστηματικό τρόπο, και μετά θα υπολογίζει την ενέργεια στρέψης για κάποια δοθείσα παράμετρο (όπως το $V_2 = 0.23$ eV) στο οποίο καταλήξαμε προηγουμένως). Αυτή η συστηματικότητα αντικατοπτρίζεται στην συμπερίληψη όλων αυτών των διέδρων γωνιών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Συνοψίζοντας τα προηγούμενα, το μοντέλο μας πρέπει να συμπεριλάβει στο δυναμικό 12 συνεισφορές διέδρων γωνιών τύπου (I) και 12 τύπου (II).

Στα σχήματα που ακολουθούν, οι συντεταγμένες είναι εκπεφρασμένες συναρτήσει του d (το μήκος δεσμού δύο ατόμων άνθρακα (C-C)). Η αρχή των αξόνων έχει επιλεγεί να είναι στην **αρχική** θέση του ατόμου C το οποίο μετατοπίζεται πάνω στον θετικό ημιάξονα z . Η θέση αυτού του ατόμου μετά την μετατόπιση (σε επόμενα σχήματα είναι το άτομο υπαριθμόν (1) αντιστοιχεί σε $(0, 0, z_d/d)$).

11.2 Συνεισφορές τύπου I



Σχήμα 58: δεσμοί τύπου I

σημεία	συντεταγμένες	σημεία	συντεταγμένες	σημεία	συντεταγμένες
\mathbf{r}_1	$(0, 0, \frac{z_d}{d})$	\mathbf{r}_2	$(-1, 0, 0)$	\mathbf{r}_3	$(-\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
\mathbf{r}_4	$(-\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_5	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_6	$(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$

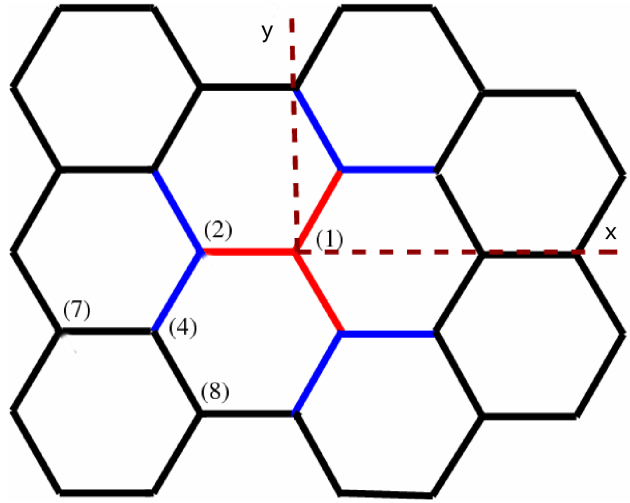
Θα θεωρήσουμε στρέψεις του ατόμου (5) γύρω από τον δεσμό (1)-(2). Λόγω συμμετρίας οι αντίστοιχες στρέψεις του ατόμου (6) είναι ίδιες. Τα εμπλεκόμενα επίπεδα είναι τα (4-2-1), (3-2-1), (2-1-5). Χρησιμοποιώντας τους τύπους των προηγούμενων εδαφίων για τις εξισώσεις των επιπέδων και τις διέδρες γωνίες παίρνουμε αντιστοίχως τα εξής αποτελέσματα για την *cis* (3215) και την *trans* περίπτωση (4215)

$$\cos \phi_{cis}^{(I)} = \frac{\frac{3}{4}}{\sqrt{\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}} \sqrt{3 \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}}} \quad (142)$$

$$\cos \phi_{trans}^{(I)} = \frac{-\frac{3}{2} \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 - \frac{3}{4}}{\sqrt{\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}} \sqrt{3 \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}}} \quad (143)$$

Οι στρέψεις οποιουδήποτε εκ των δύο πιθανών ατόμων γύρω από τους υπόλοιπους 2 δεσμούς δίνουν τα ίδια αποτελέσματα λόγω συμμετρίας. Καταλήγοντας θα έχουμε συνολικά 6 *cis* και 6 *trans* συνεισφορές τύπου I των οποίων η συναρτησιακή μορφή των διέδρων γωνιών είναι της μορφής που εξάγαμε.

11.3 Συνεισφορές τύπου II



Σχήμα 59: δεσμοί τύπου II

σημεία	συντεταγμένες	σημεία	συντεταγμένες	σημεία	συντεταγμένες
\mathbf{r}_1	$(0, 0, \frac{z_d}{d})$	\mathbf{r}_2	$(-1, 0, 0)$	\mathbf{r}_4	$(-\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
\mathbf{r}_7	$(-\frac{5}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	\mathbf{r}_8	$(-1, -\sqrt{3}, 0)$		

Θα θεωρήσουμε στρέψεις γύρω από το δεσμό (2)-(4). Τα εμπλεκόμενα επίπεδα είναι τα (8-4-2), (7-4-2), και (4-2-1). Για την cis περίπτωση (8421) έχουμε

$$\cos \theta_{cis}^{(II)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + 1}} \quad (144)$$

ενώ για την trans (7421)

$$\cos \theta_{trans}^{(II)} = \frac{-1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + 1}} \quad (145)$$

λόγω συμμετρίας στρέψεις γύρω από τους άλλους 5 δεσμούς τύπου II δίνουν τα ίδια αποτελέσματα. Επομένως κι εδώ υπάρχουν 6 cis και 6 trans συνεισφορές τύπου I των οποίων η συναρτησιακή μορφή των διεδρων γωνιών είναι της μορφής που εξάγαμε.

11.4 Αποτελέσματα

Έχοντας εξάγει όλες τις αναλυτικές εκφράσεις για τις διέδρες γωνίες χρησιμοποιήσαμε τον τύπο

$$E_{tors}(\omega) = \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\omega) \quad (146)$$

με τιμή παραμέτρου $V_2 = 0.23$ eV στην οποία καταλήξαμε λαμβάνοντας την τελική έκφραση για την ολική ενέργεια στρέψης συναρτήσει της κατακόρυφης μετατόπισης του ατόμου C

$$E_{tors}(z_d) = \mathbf{6} \cdot \frac{1}{2}V_2 \left[\left(1 - \cos(2\theta_{cis}^{(I)})\right) + \left(1 - \cos(2\theta_{trans}^{(I)})\right) \right. \\ \left. + \left(1 - \cos(2\theta_{cis}^{(II)})\right) + \left(1 - \cos(2\theta_{trans}^{(II)})\right) \right]$$

$$E_{tors}(z_d) = 6V_2 \left(4 - \cos^2(\theta_{cis}^{(I)}) - \cos^2(\theta_{trans}^{(I)}) - \cos^2(\theta_{cis}^{(II)}) - \cos^2(\theta_{trans}^{(II)})\right) \Rightarrow$$

$$E_{tors}(z_d) = 6V_2 \left(4 - \frac{2}{\frac{4}{3}\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + 1} - \frac{\frac{9}{8} + \frac{9}{4}\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{9}{4}\left(\frac{z_d}{d}\right)^4}{\left[\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right]\left[3\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right]}\right) \quad (147)$$

Επιπλέον ο όρος δυναμικού που περιγράφει το bond stretching ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν [51]

$$V_{bs}(d') = D \left(e^{-\alpha(d'-d)} - 1\right)^2 \quad (148)$$

με τις παραμέτρους

$$D = 5.7 \text{ eV}, \quad \alpha = 1.96 \text{ angstrom}^{-1}, \quad d = 1.42 \text{ angstrom} \quad (149)$$

επομένως στην περίπτωση μας ο όρος δυναμικής ενέργειας που οφείλεται στο bond stretching είναι

$$E_{bs}(z_d) = \mathbf{3} \cdot D \left(e^{-\alpha(\sqrt{d^2 - z_d^2} - d)} - 1\right)^2 \quad (150)$$

Τέλος χρησιμοποιούμε την εμπειρική έκφραση που χρησιμοποιήθηκε και πριν για τον όρο δυναμικής ενέργειας λόγω angle bending

$$E_{abend}^{\theta}(z_d) = \mathbf{3} \cdot \left[\frac{k}{2} \left(\arccos \left(\frac{2z_d^2 - d^2}{2(d^2 + z_d^2)} \right) - \frac{2\pi}{3} \right)^2 - \frac{k'}{3} \left(\arccos \left(\frac{2z_d^2 - d^2}{2(d^2 + z_d^2)} \right) - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \right] \quad (151)$$

$$E_{abend}^{\phi}(z_d) = \mathbf{6} \cdot \left[\frac{k}{2} \left(\arccos \left(-\frac{d}{2(d^2 + z_d^2)} \right) - \frac{2\pi}{3} \right)^2 - \frac{k'}{3} \left(\arccos \left(-\frac{d}{2(d^2 + z_d^2)} \right) - \frac{2\pi}{3} \right)^3 \right] \quad (152)$$

με τις παραμέτρους $k = 7.0 \text{ eV/rad}^2$, $k' = 4 \text{ eV/rad}^3$ [51]. Τώρα πλέον έχουμε την έκφραση για την ολική ενέργεια παραμόρφωσης συναρτήσει της κατακόρυφης μετατόπισης ενός ατόμου C (z_d) από το επίπεδο που ορίζουν τα υπόλοιπα άτομα του γραφενίου

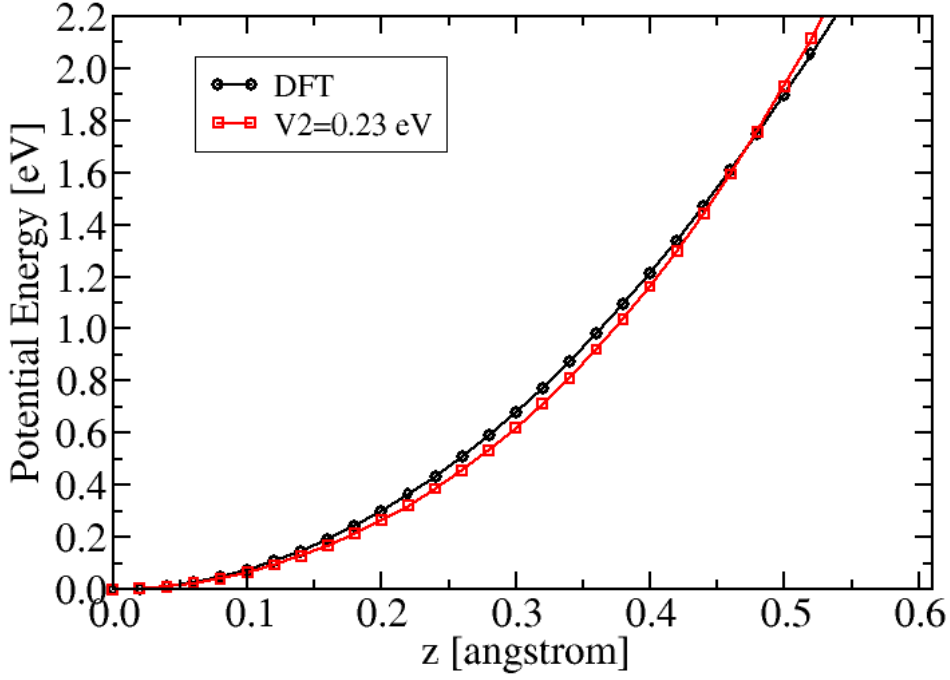
$$E_{distorsion}^{fitted}(z_d) = E_{bstretch}(z_d) + E_{abend}^{\theta}(z_d) + E_{abend}^{\phi}(z_d) + E_{tors}(z_d) \quad (153)$$

την οποία μπορούμε να συγκρίνουμε με την ολική ενέργεια παραμόρφωσης που λαμβάνουμε από τους abinitio υπολογισμούς

$$E_{distorsion}^{abinitio}(z_d) = E^{abinitio}(z_d) - E^{abinitio}(0) \quad (154)$$

Το σχήμα της επόμενης σελίδας δείχνει τα παραπάνω.

transferability test case



Σχήμα 60: Ενέργεια παραμόρφωσης όπως έχει προκύψει από υπολογισμούς πρώτων αρχών και από τη πρώτη μοντελοποίηση

Αν επαναλάβουμε την ανωτέρω διαδικασία άλλα επιλέξουμε να χρησιμοποιήσουμε ως έκφραση της ενέργειας στρέψης το δεύτερο μοντέλο που εξετάσαμε, στο οποίο έχουμε εισάγει διαφορετικές παραμέτρους για να περιγράψουμε κάθε μια εκ των cis και trans περιπτώσεων

$$E_{tors}^{cis} = k_{cis} (1 - \cos(2\omega_{cis})) \quad (155)$$

$$E_{tors}^{trans} = k_{trans} (1 - \cos(2\omega_{trans})) \quad (156)$$

Θα έχουμε

$$E_{tors}(z_d) = 6 \cdot k_{cis} \left[\left(1 - \cos(2\theta_{cis}^{(I)})\right) + \left(1 - \cos(2\theta_{cis}^{(II)})\right) \right]$$

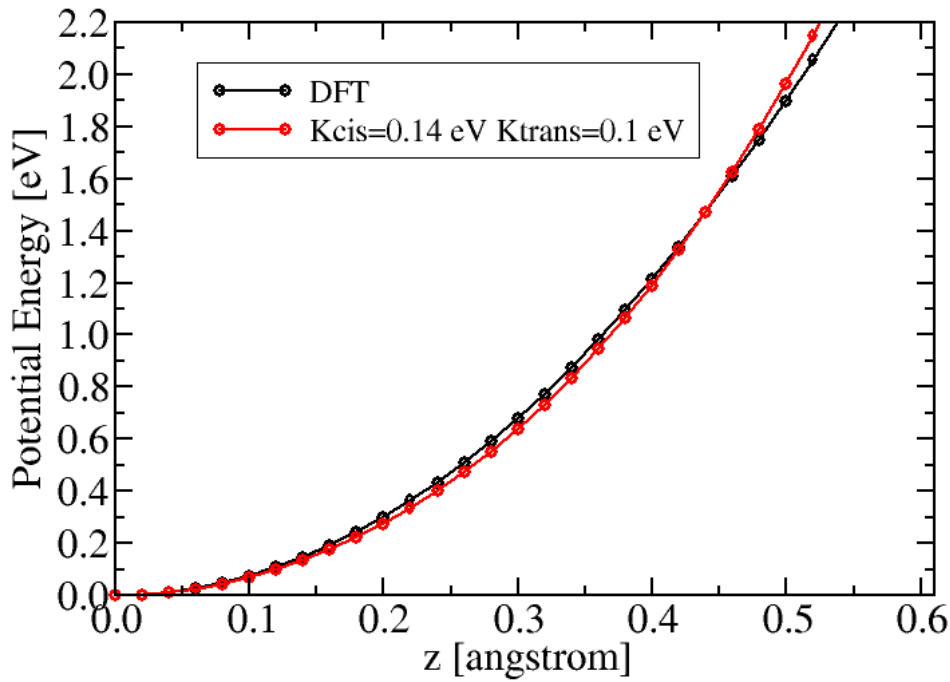
$$+ 6 \cdot k_{trans} \left[\left(1 - \cos(2\theta_{trans}^{(I)})\right) + \left(1 - \cos(2\theta_{trans}^{(II)})\right) \right] \Rightarrow$$

$$E_{tors}(z_d) = 12 \cdot k_{cis} \left(2 - \cos^2(\theta_{cis}^{(I)}) - \cos^2(\theta_{cis}^{(II)}) \right)$$

$$\begin{aligned}
& +12 \cdot k_{trans} \left(2 - \cos^2(\theta_{trans}^{(I)}) - \cos^2(\theta_{trans}^{(II)}) \right) \Rightarrow \\
E_{tors}(z_d) &= 12 \cdot k_{cis} \left(2 - \frac{\frac{9}{16}}{\left(\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right) \left(3\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right)} - \frac{1}{\frac{4}{3}\left(\frac{z_d}{d}\right)^2} \right) \\
& +12 \cdot k_{trans} \left(2 - \frac{\left(\frac{3}{2}\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right)^2}{\left(\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right) \left(3\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}\right)} - \frac{1}{\frac{4}{3}\left(\frac{z_d}{d}\right)^2} \right) \quad (157)
\end{aligned}$$

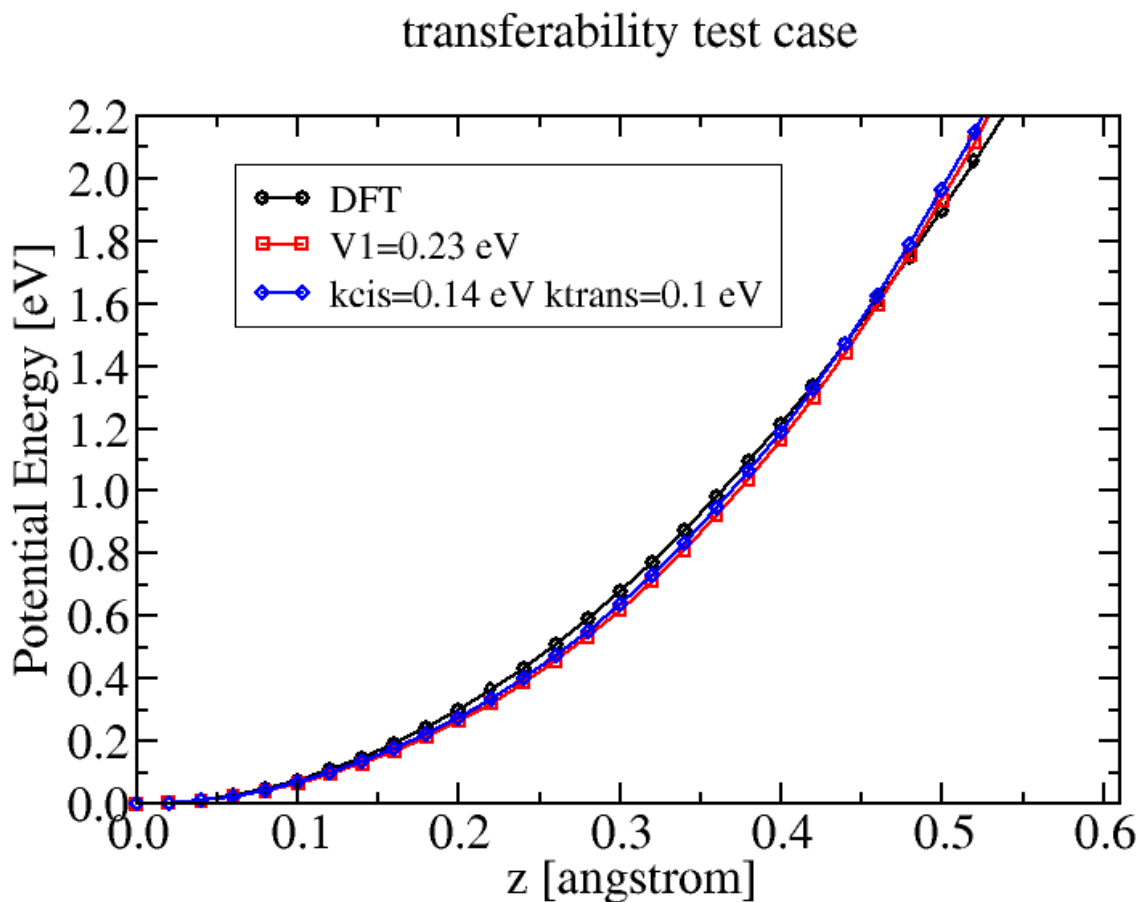
Με τιμές παραμέτρων $k_{cis} = 0.14$ eV, $k_{trans} = 0.1$ eV, στις οποίες καταλήξαμε

transferability test case



Σχήμα 61: Ενέργεια παραμόρφωσης όπως έχει προκύψει από υπολογισμούς πρώτων αρχών και από την δεύτερη μοντελοποίηση

11.5 Συμπεράσματα



Σχήμα 62: Ενέργεια παραμόρφωσης όπως έχει προκύψει από υπολογισμούς πρώτων αρχών και από τις δύο μοντελοποιήσεις

Παρατηρούμε ότι και οι δύο μοντελοποιήσεις προσεγγίζουν ικανοποιητικά την ενέργεια παραμόρφωσης που λαμβάνουμε από υπολογισμούς πρώτων αρχών, μέχρι την περιοχή των 0.5 Angstrom. Η υπολειπόμενη ενέργεια που απαιτείται για να μοντελοποιηθεί πλήρως η ενέργεια παραμόρφωσης της συγκεκριμένης δομής οφείλεται στην μικρή συνεισφορά ενεργειακών όρων μεικτής φύσης, δηλαδή που συζεύγουν το angle bending, bond stretching, και torsion, και που δεν λάβαμε υπόψη κατά την προσαρμογή των παραμέτρων. Παρατηρούμε ωστόσο ότι η δεύτερη μοντελοποίηση αποδίδει σημαντική βελτίωση στα αποτελέσματα και αυτό οφείλεται στην συμπερίληψη μιας επιπλέον παραμέτρου στο fitting. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι ένας λόγος που η παραμετροποίηση με k_{cis} , k_{trans} δίνει καλύτερα αποτελέσματα στην προκειμένη περίπτωση οφείλεται στη φύση της παραμόρφωσης, και κατά συνέπεια την συναρτησιακή μορφή όλων των εμπλεκόμενων διεδρων γωνιών, ή πιο σωστά στη διαφορά της συναρτησιακής μορφής μεταξύ cis και trans γωνιών.

Όπως είδαμε στο εδάφιο 11.3, αν εκτελεστούν αναλυτικά οι πράξεις για τις cis, trans δίδρες που αφορούν στρέψεις γύρω από δεσμούς τύπου II παρατηρούμε ότι τα συνημίτονα τους διαφέρουν μόνο κατά ένα πρόσημο.

$$\cos \theta_{cis}^{(II)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + 1}} \quad (158)$$

$$\cos \theta_{trans}^{(II)} = \frac{-1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + 1}} \quad (159)$$

Αυτό φανερώνει, πέρα από την παραπληρωματικότητα των cis, trans δίδρων, το γεγονός ότι πρακτικά ο διαχωρισμός της μιας περίπτωσης από την άλλη δεν συνίσταται σε κάτι περισσότερο από το γεγονός ότι η μία θα είναι οξεία και η άλλη αμβλεία. Από άποψη υπολογισμών όμως δεν υπάρχει κάποια διαφορά, όπως μαρτυρούν οι τύποι που χρησιμοποιήσαμε παραπάνω (τελικά όλες οι εξαρτήσεις μπορούν να γραφούν ως $\cos^2(\omega_{cis/trans}^{(I/II)}(z_d))$).

Ωστόσο όπως είδαμε στο εδάφιο 11.2, οι cis και trans δίδρες γωνίες που αφορούν στρέψεις γύρω από δεσμούς τύπου I έχουν διαφορετική συναρτησιακή εξάρτηση η μία από την άλλη, η οποία δεν οφείλεται απλώς σε ένα πρόσημο.

$$\cos \phi_{cis}^{(I)} = \frac{\frac{3}{4}}{\sqrt{\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4} \sqrt{3 \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}}}}$$

$$\cos \phi_{trans}^{(I)} = \frac{-\frac{3}{2} \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 - \frac{3}{4}}{\sqrt{\left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4} \sqrt{3 \left(\frac{z_d}{d}\right)^2 + \frac{3}{4}}}}$$

Αυτό σημαίνει, ότι από υπολογιστικής σκοπιάς οι δυο συγκεκριμένες γωνίες για την συγκεκριμένη παραμόρφωση που έχουμε επιβάλλει, συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά η μία από την άλλη. Στην προκειμένη λοιπόν περίπτωση είναι λογικό ότι η εισαγωγή μιας παραμέτρου (k_{cis}, k_{trans}) για το κάθε είδος γωνίας στην έκφραση του δυναμικού πεδίου θα περιγράψει την παραμόρφωση πολύ καλύτερα, και όπως παρατηρούμε από τα τρία τελευταία σχήματα, είναι πλήρως αιτιολογημένη.

12 Γενικά συμπεράσματα - Μελλοντικές κατευθύνσεις

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάσαμε ένα δυναμικό πεδίο για να περιγράψει τις στρέψεις εκτός επιπέδου για το μονοστρωματικό γραφένιο το οποίο προέκυψε από προσαρμογή παραμέτρων του δυναμικού πεδίου σε αποτελέσματα υπολογισμών ολικής ενέργειας από πρώτες αρχές. Προσεγγίσαμε το πρόβλημα με δύο διαφορετικούς τρόπους, χρησιμοποιώντας μια παράμετρο V_1 , ή δύο k_{cis} , k_{trans} . Διαπιστώσαμε ότι και οι δύο παραμετροποιήσεις αναπαράγουν ικανοποιητικά τα ab initio αποτελέσματα. Συγκεκριμένα δείξαμε ότι πρακτικά δύο προσεγγίσεις δεν διαφέρουν σημαντικά και το fit μπορεί να επεκταθεί μέχρι γωνίες 25° .

Δοκιμάσαμε την εφαρμοσιμότητα του δυναμικού πεδίου (transferability test) στην περίπτωση όπου ένα άτομο απομακρύνεται από το επίπεδο του μονοστρωματικού γραφενίου. Η φύση της συγκεκριμένης παραμόρφωσης μπορεί να ιδωθεί σαν μια οριακή παραμόρφωση στην περίπτωση που επιχειρήσει κανείς να μελετήσει τη μηχανική συμπεριφορά του γραφενίου σε περιπτώσεις όπως συμπίεση κατά μήκος του επιπέδου xy όπου έχουμε την εμφάνιση buckles και ripples στην επιφάνεια του γραφενίου, ή για μελέτη των δονητικών του ιδιοτήτων. Το συνολικό δυναμικό πεδίο (περιλαμβάνοντας τα δυναμικά πεδία επιμήκυνσης δεσμών και κάμψης γωνιών της εργασίας [51] και το δυναμικό πεδίο στρέψης που υπολογίσαμε) περιγράφει την εξάρτηση της ενέργειας συναρτήσει τη μετατόπισης σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα πρώτων αρχών.

Μια σημαντική εφαρμογή του συνολικού δυναμικού πεδίου που έχουμε δημιουργήσει θα ήταν η μελέτη της εξάρτησης της ενέργειας περιέλιξης νανοσωλήνων από την ακτίνα τους. Σε αυτήν την εφαρμογή ιδιαίτερο ρόλο προφανώς αναμένεται να διαδραματίσει το δυναμικό πεδίο στρέψης. Για αυτό περιμένουμε ότι η επιτυχία της εφαρμογής αυτής θα αποτελέσει μια σημαντική απόδειξη της χρησιμότητας του.

Επίσης σκοπεύουμε να εξετάσουμε την ισχύ του συνολικού δυναμικού πεδίου στην μελέτη των σχέσεων διασποράς των φωνονίων στο γραφένιο. Το ερώτημα που τίθεται είναι κατά πόσον οι κλασσικές σχέσεις διασποράς των φωνονίων χρησιμοποιώντας το δυναμικό πεδίο είναι σε συμφωνία με αυτές που υπολογίζονται από πρώτες αρχές.

Επιπλέον βελτιώσεις του συνολικού δυναμικού πεδίου μπορούν να επιτευχθούν: (α) με την προσθήκη μεικτών όρων σύζευξης διαφορετικών παραμορφώσεων (π.χ. bending-stretching, stretching-torsion κ.τ.λ), (β) με την προσθήκη όρων που θα τροποποιούν το δυναμικό πεδίο σε περίπτωση έλλειψης (vacancy) ατόμου άνθρακα.

Τέλος, σκοπεύουμε να εισαγάγουμε το δυναμικό πεδίο που δημιουργήσαμε σε δημοφιλείς υπολογιστικούς κώδικες κλασσικής μοριακής δυναμικής (ανοιχτού κώδικα), όπως παραδείγματος χάριν το LAMMPS [60]. Η ενσωμάτωση του δυναμικού πεδίου σε τέτοιους κώδικες θα μας επιτρέψει να μελετήσουμε και να αποτιμήσουμε τη χρησιμότητα του σε μια ευρύτερη κατηγορία ιδιοτήτων.

Αναφορές

- [1] Efthimios Kaxiras, "Atomic and Electronic structure of solids", Cambridge University Press.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [3] W.Kohn and L. Sham, "Self consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [4] R.G.Parr, W.Yang (1994) Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press
- [5] Dirac, P.A.M. (1930). "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom", Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (3): 376-385
- [6] D.M.Ceperley and B.J.Alder (1980): "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". Phys.Rev.Lett. 45 (7): 566-569
- [7] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986)
- [8] J.P.Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, Koblar, A.Jackson, Mark R.Pederson, D.J.Singh, Carlos Fiolhais, Phys. Rev. B **46** (11):6671
- [9] K.Kim and K.D.Jordan, J.Phys.Chem. **98** (40):10089-10094 (1994)
- [10] C.Fiolhais, F.Nogueira, M.Marques (Eds), "A Primer in Density Functional Theory ", Springer (2003)
- [11] www.quantum-espresso.org
- [12] P.Giannozzi, S. Baroni et al., J.Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009)
- [13] A.Kekulé, Bulletin de la Societe de Paris **3** (2), (1865); Annalen der Chemie und Pharmazie **137** (2), 129(1866)
- [14] L.Pauling, The Nature of Chemical Bonds, Cornell UP (1960)
- [15] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, and R.E.Smalley, Nature **318**, 162 (1985)
- [16] αρχικό γραπτό στην ιαπωνική μεταφρασμένο στο: E.Ozawa, H.W.Kroto, P.W.Fowler, E.Waseermann, Phil. Trans. R.Soc (London) **A 343**, 1 (1993)
- [17] K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva and A.A.Firsov, Science **306**, 666, (2004)
- [18] K.S.Novoselov, D.Jiang, F.Schedin, T.J.Booth, V.V.Khotkevich, S.V.Morozov and A.K.Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A **102**, 10451 (2005)

- [19] G.W.Semenoff, Phys. Rev. Lett. **53** (26):2449 (1984)
- [20] P.Avouris, Z.Chen, V.Perebeinos, "Carbon based electronics", Nature Nanotechnology **2** (10):605-15
- [21] J.C.Slonczewski, and P.R.Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958)
- [22] K.Novoselov, Nature Mater **6**, 720 (2007)
- [23] A.C.Neto, F.Guinea, and N.M.R.Peres, Physics World **19**, 33 (2006)
- [24] A.K.Geim and K.S.Novoselov, Nature Mater. **6**, 183 (2007).
- [25] Y.Zhu, S.Murali, W.Cai, X.Li, J.W.Suk, J.R.Potts and R.S. Ruoff, Adv. Mater, **22** 3906 (2010).
- [26] Q. Zhao, M.B. Nardeli, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **65**, 144105 (2002).
- [27] A.A.Balandin, S.Ghosh, W.Bao, I.Calizo, D.Teweldebrhan, F.Miao, and C.N.Lau, Nano Lett. **8**, 902 (2008)
- [28] S.Ghosh, I.Calizo, D.Teweldebrhan, E.P.Pokatilov, D.L.Nika, A.A.Balandin, W.Bao, F.Miao, and C.N.Lau, Appl. Phys. Lett. **30**, 151911 (2008)
- [29] C.Lee, X.D.Wei, J.W.Kysar, and J.Hone, Science **321**, 385 (2008)
- [30] S.Ghosh, W.Bao, D.N.Lika, S.Subrina, E.P.Pokatilov, C.N. Lau, and A.A.Balandin, Nature Matter. **9**, 555 (2010).
- [31] Heyrovska, Raji (2008). "Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon" arXiv:0804.4086 [physics.gen-ph]
- [32] F.V.Kusmatsev, W.M.Wu, M.P.Pierpoint, K.C.Yung, (2014). "Application of Graphene within Optoelectronic Devices and Transistors". arXiv:1406.0809 [cond-mat.mtrl-sci]
- [33] C.Lee, X.Wei, J.W.Kysar, J.Hone "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene" Science **321** (5887): 385-8 (2008)
- [34] K.N.Kudin, G.E.Scuseria, and B.I.Yakobson, Phys. Rev. B **65**, 2335406 (2001).
- [35] G.M. Odegard, T.S. Gates, L.M.Nicholson, and K.E.Wise, Compos. Sci. Technol. **62** 1869 (2002).
- [36] C.D.Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, Nanotechnology **17**, 864 (2006).
- [37] Y.Huang, J.Wu, and K.C.Hwang, Phys. Rev. B **74**, 245413 (2006).

- [38] M.Meo and M.Rossi, *Compos.Sci.Technol.* **66**, 1597 (2006).
- [39] F.Liu, P.Ming, and J.Li, *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).
- [40] E.Cadelano, P.L.Palla, S.Giordano, and L.Colombo, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 235502 (2009).
- [41] K.V.Zacharchenko, M.I.Katsnelson, and A. Fasolino, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046808 (2009).
- [42] H.Zhao, K.Min, and N.R.Aluru, *Nano Lett.* **9**, 3012 (2009).
- [43] Z.Ni, H.Bu, M.Zou, H.Yi, K.Bi, and Y.Chen, *Physica B* **405**, 1301 (2010).
- [44] J.-L.Tsai and J.-F.Tu, *Mater. Des.* **31**, 194 (2010)
- [45] M.I.Baskes, *Phys.Rev. B* **46**, 2727 (1992).
- [46] J.Tersoff, *Phys.Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [47] S.J.Stuart, A.B.Tutein, and J.A.Harrison, *J.Chem.Phys* **112**, 6472 (2000).
- [48] D.W.Brenner, O.A.Shenderova, J.A.Harrison, S.J.Stuart, B.Ni, and S.B.Sinnott, *J.Phys.:Condens. Matter* **14**, 783 (2002)
- [49] J.H.Los, L.M.Ghiringhelli, E.J.Meijer, and A.Fasolino, *Phys. Rev. B* **72**, 214102 (2005).
- [50] K.Chenoweth, A.C.T. van Duin, and W.A.Goddard, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1040 (20080).
- [51] G.Kalosakas, N.N.Lathiotakis, C.Galiotis, and K.Papagelis, "In-plane force fields and elastic properties of graphene", *Journal of Applied Physics* **113** 134307 (2013)
- [52] F.Jensen, "Introduction to Computational Chemistry", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Ltd (2007)
- [53] P.M.Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929), 57
- [54] D.Wei, Y.Song and F.Wang, *J. Chem. Phys.* **134** 184704 (2011)
- [55] J.P.Perdew, K. Burke, and M. Ernzenhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [56] P.Giannozzi, S. Baroni et al., *J.Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009)
- [57] A.Dal Corso, C.pbe-rrkjus.upf, http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/upf_files/C.pbe-rrkjus.UPF

- [58] A.M.Rappe, K.M.Rabe, E.Kaxiras, and J.D. Ioannopoulos, Phys. Rev. B **41**, R1227 (1990)
- [59] N.Mounet and N.Marzari, Phys. Rev. B **71**, 205214 (2005)
- [60] <http://lammmps.sandia.gov/>