

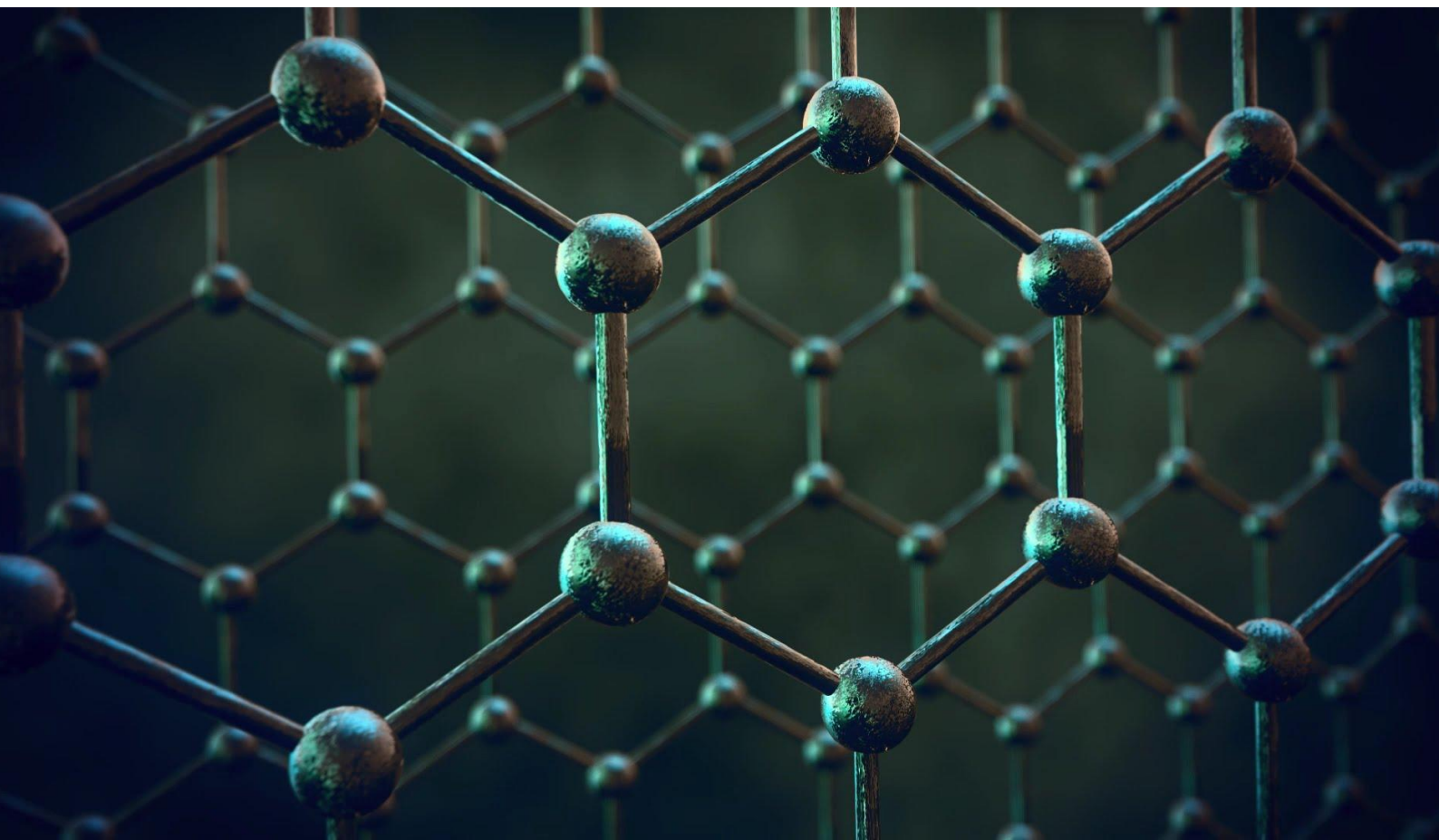
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ”



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΑΒΝΤΟΥΛΛΑ ΓΙΩΡΓΟΣ (Α.Μ. 6042)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2016

~ο χρόνος κι όχι η βιάση δίνει τη μάθηση~ ,

Ευριπίδης 2492

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εν λόγω πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Α.Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδος στη σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε.. Εκπονήθηκε μελέτη στο μονοστρωματικό υλικό γραφeno με τη χρήση Μοριακής Δυναμικής. Σκοπός της πτυχιακής είναι η διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας και των ελαττωμάτων σε φύλλο γραφενίου στις μηχανικές ιδιότητες του.

Αβντουλλά Σ. Γιώργος
Ιανουάριος 2016

Copyright © –All rights reserved Αβντουλλά Σ. Γιώργος
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή: Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν στη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής
(Ονοματεπώνυμο)

.....
(Υπογραφή)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. Δυτικής Ελλάδος, με θέμα την ατομιστική μελέτη γραφείου θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα άτομα που με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της.

Πριν απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κύριο Γιαννόπουλο Γεώργιο, Πανεπιστημονικό Υπότροφο του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω θερμά για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθεια του, την καθοδήγηση και τις χρήσιμες συμβουλές που μου παρείχε. Επίσης ευχαριστώ την επιτροπή κα. Τσώλου Γεωργία και τον κ. Καλαράκη Αλέξανδρο καθώς και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Καμπουρίδη Γεώργιο για τη συμμετοχή τους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους φίλους μου που με στήριξαν με τον δικό τους τρόπο.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου που με στήριξαν με κάθε τρόπο σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και τον αδερφό μου για τις ορθές συμβουλές του.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ως γνωστόν εξαγωνικές δομές από ομοιοπολικούς δεσμούς ατόμων άνθρακα οδηγούν στο γνωστό μονοστρωματικό υλικό το γραφένιο το οποίο έχει εκπληκτικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές κ.α. ιδιότητες. Είναι το ισχυρότερο υλικό που μετρήθηκε ποτέ, με τη δύναμη να υπερβαίνει περισσότερο από εκατό φορές από το ασάλι. Ωστόσο, η δύναμη του γραφενίου επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και τα ελαττώματα κενών θέσεων. Μια συστηματική μελέτη προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής εκπονείται σε αυτή την πτυχιακή για να κατανοήσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας και των ελαττωμάτων κενών θέσεων στις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το γραφένιο έχει μια θετική επίδραση από την θερμοκρασία με αποτέλεσμα όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, να υπάρχει θερμική διαστολή στο φύλλο του γραφενίου. Επίσης παρατηρήθηκε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες το φύλλο γραφενίου έφτανε σε αστοχία σε μικρότερη παραμόρφωση λόγω της μεγάλης κινητικής ενέργειας των ατόμων. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής που έγιναν σε ελαττωματικά φύλλα γραφενίου έδειξαν ότι και στην περίπτωση που λείπει μόνο ένα άτομο, αυτό μπορεί να επιφέρει μείωση στην μέγιστη αντοχή του φύλλου γραφενίου περίπου 20%. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται σε αυτή την πτυχιακή θα μπορούσαν να είναι χρήσιμες για την κατασκευή φύλλων γραφενίου με νανο-συσσκευές.

ABSTRACT

As known hexagonal structures of covalent bonds of carbon atoms leads to the known monolayer graphene material which has outstanding mechanical, electrical, thermal, etc. properties. It is the strongest material ever measured with strength exceeding more than hundred times of steel. However, the strength of graphene significantly affected by temperature and vacancy defects. A systematic Molecular Dynamics simulation study is implemented in this thesis to understand the effect of temperature and vacancy defects on the mechanical properties of graphene. The results show that the graphene has a positive effect on the temperature thus when the temperature is increased, there is thermal expansion of the sheet of graphene. It was also observed that at higher temperatures the graphene sheet arrived to failure in lower strain due to the high kinetic energy of the atoms. Molecular Dynamics simulations made on defective graphene sheets showed that if only one atom is missing, this may cause a reduction in the maximum strength of the graphene sheet about 20%. The results obtained in this thesis could be useful for the manufacture of graphene sheets with nano-devices.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΛΙΨΗ-ABSTRACT	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
1. Νανοτεχνολογία	
1.1. Εισαγωγή.....	6
1.2. Ιστορική αναδρομή	9
1.3. Ειδικός εξοπλισμός.....	12
1.3.1. Μικροσκόπιο ατομικής ισχύος.....	12
1.3.2. Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων.....	13
1.3.3. Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας.....	15
1.3.4. Μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων.....	16
1.3.5. Οπτικές λαβίδες.....	18
1.4. Τεχνικές παραγωγής νανοϋλικών	20
1.4.1. Τεχνική Bottom-Up.....	20
1.4.2. Τεχνική Top-Down.....	22
1.5. Κατηγορίες νανοϋλικών	24
1.5.1. Νανοσωματίδια.....	24
1.5.2. Νανοκαλώδια και νανοσωλήνες.....	27
1.5.3. Νανοστρώματα.....	28
1.5.4. Νανοπόροι.....	29
2. Γραφένιο	
2.1. Άνθρακας.....	30
2.2. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα	32
2.3. Γραφένιο	33
2.3.1. Μέθοδοι σύνθεσης.....	35
2.3.2. Ιδιότητες γραφενίου.....	37
2.3.3. Εφαρμογές γραφενίου.....	39
2.4. Οξείδιο του γραφενίου.....	40
2.4.1. Μέθοδοι σύνθεσης οξειδίου γραφενίου.....	42
2.4.2. Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου.....	44
2.4.3. Ιδιότητες-Εφαρμογές οξειδίου του γραφενίου.....	44

2.5. Νανοσωλήνες	46
2.5.1. Δομή νανοσωλήνα.....	46
2.5.2. Μονοφλοιικοί νανοσωλήνες.....	48
2.5.3. Πολυφλοιικοί νανοσωλήνες.....	49
2.5.4. Τεχνικές σύνθεσης.....	50
2.5.5. Φυσικές και Ηλεκτροχημικές ιδιότητες.....	51
3. Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής	
3.1. Εισαγωγή.....	53
3.2. Βασική θεωρία	55
3.2.1. Έλεγχος θερμοκρασίας.....	59
3.2.2. Έλεγχος της πίεσης.....	61
3.2.3. NPT στατιστικό σύνολο.....	62
3.3. Δυναμικά πεδία	65
3.3.1. Το δυναμικό πεδίο AIREBO.....	66
3.3.2. Η συνάρτηση cut-off.....	67
3.3.3. Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις.....	70
3.3.4. Περιστροφικές και Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις.....	73
3.4. Παράμετροι μοριακής δυναμικής.....	75
3.4.1. Χρονικό βήμα.....	75
3.4.2. Ρυθμός Μεταβολής Παραμόρφωσης.....	78
3.4.3. Περιοδικές συνοριακές συνθήκες.....	80
3.5. LAMMPS.....	80
3.5.1. Δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού στο LAMMPS.....	83
4. Επίδραση θερμοκρασίας/ελαττωμάτων στις μηχανικές ιδιότητες γραφενίου	
4.1. Επίδραση της θερμοκρασίας	86
4.1.1. Θερμική διαστολή.....	89
4.2. Συμπεριφορά τάσης παραμόρφωσης	91
4.3. Νανοσωλήνες άνθρακα.....	104
4.4. Θραύση ελαττωματικού γραφενίου	107
4.5. Επίδραση ελαττωματικού γραφενίου	107
5. Συμπεράσματα	125
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	126
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	136

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

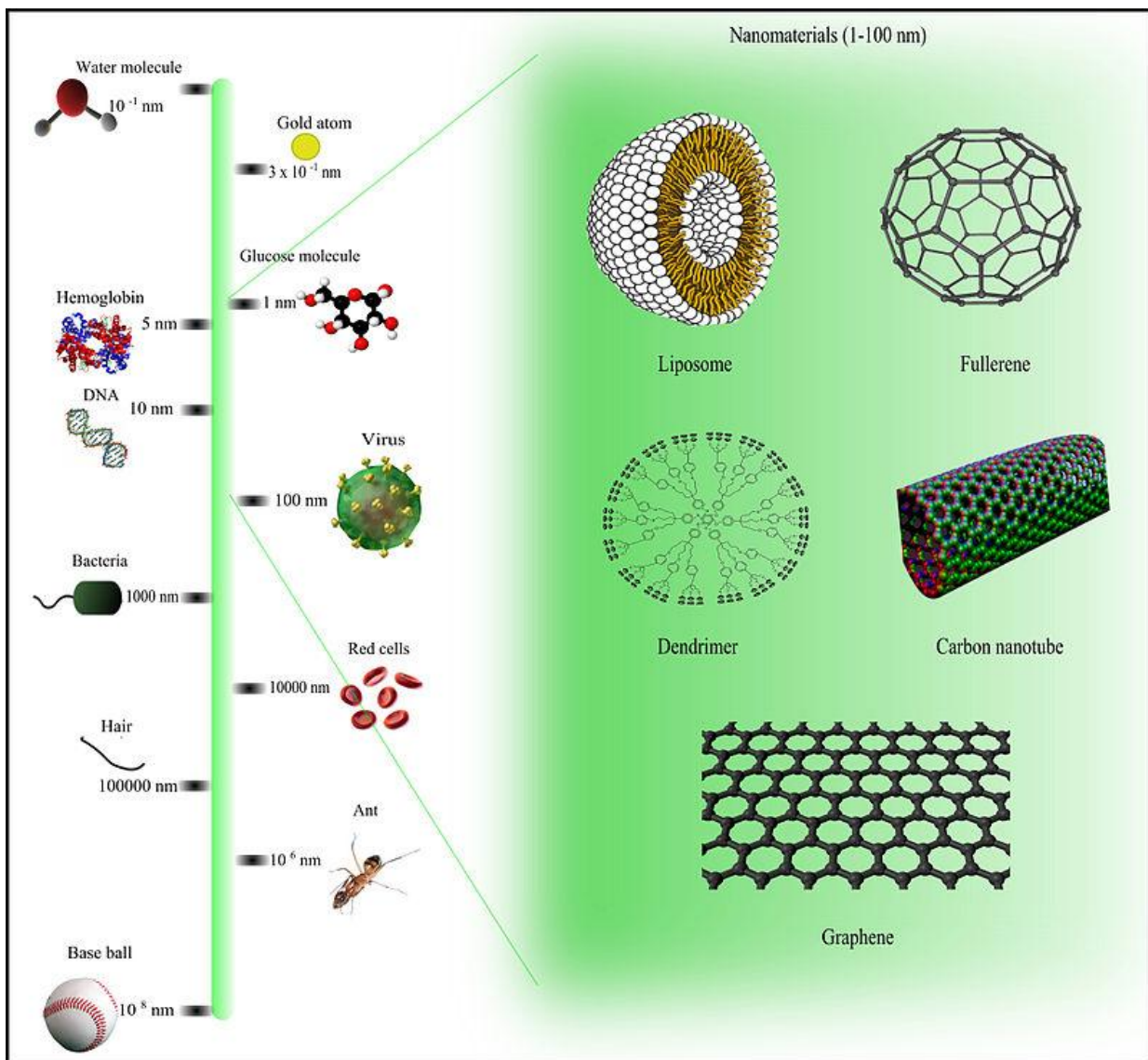
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως Νανοτεχνολογία ορίζεται η επιστήμη, η μηχανική και η τεχνολογία στην νανοκλίμακα, δηλαδή στην κλίμακα διαστάσεων από 1 έως 100nm (νανομέτρων), της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά, όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 1. Με άλλα λόγια οι λεγόμενες Νανοεπιστήμες και η Νανοτεχνολογία είναι η μελέτη και η χρήση εφαρμογών εξαιρετικά μικρών διαστάσεων σε πολλά επιστημονικά πεδία όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών και οι μηχανικές επιστήμες. Πιο συγκεκριμένα, η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει την έρευνα και την ανάπτυξη τεχνολογιών σε ατομικό, μοριακό ή μακρομοριακό επίπεδο σε κλίμακα από 1 έως 100 nm. Ακόμη, περιλαμβάνει τη δημιουργία και τη χρήση διαφόρων δομών, συσκευών και συστημάτων, οι οποίες διαθέτουν ξεχωριστές ιδιότητες και λειτουργίες εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους. Επίσης, περιλαμβάνει την ικανότητα ελέγχου και χειρισμού των διαφόρων υλικών και συσκευών σε ατομικό και μοριακό επίπεδο ^{[1][2]}.

Καθώς ο τομέας της νανοτεχνολογίας εξελίσσεται ολοένα και περισσότερο αποτέλεσμα αυτού είναι η μεγάλη ανάπτυξη νέων πειραματικών και υπολογιστικών εργαλείων. Η ανακάλυψη νέων υλικών, διαδικασιών και φαινομένων στη νανοκλίμακα, καθώς επίσης και η ανάπτυξη καινούργιων θεωρητικών και πειραματικών τεχνικών οδηγούν στην κατασκευή καινοτόμων νανοσυστημάτων και νανοϋλικών. Οι ιδιότητες των υλικών στη νανοκλίμακα μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις ιδιότητες των ίδιων υλικών στη συμβατική κλίμακα. Καθώς μικραίνει ολοένα και περισσότερο η διάσταση του υλικού, παρατηρούνται μικρές αλλαγές στις ιδιότητες του ^[3]. Μια διάσταση 100 νανομέτρων είναι σημαντική στην

νανοτεχνολογία, επειδή κάτω από αυτό το όριο μπορεί κανείς να παρατηρήσει νέες και μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητες του υλικού, πρωτίστως οφειλόμενες στους νόμους της κβαντικής φυσικής [4]. Οι ιδιότητες της ύλης στη νανοκλίμακα επειδή είναι κβαντικής φύσεως, διαφέρουν από τις ιδιότητες των μεγεθών που συναντώνται στο μακρόκοσμο. Εάν μία μόνο από τις διαστάσεις μίας δομής βρίσκεται στη νανοκλίμακα, τότε η δομή αυτή αναφέρεται ως κβαντικό πηγάδι (quantum well). Παρομοίως, εάν δύο από τις διαστάσεις μίας δομής βρίσκονται στη νανοκλίμακα, τότε η δομή αυτή αναφέρεται ως κβαντικό καλώδιο (quantum wire). Τέλος, εάν και οι τρεις διαστάσεις της δομής βρίσκονται στη νανοκλίμακα τότε η δομή αυτή αναφέρεται ως κβαντική τελεία (quantum dot) [5].



Εικόνα 1.1: Σύγκριση μεγεθών των νανοϋλικών [6].

Ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες των νανοϋλικών και των νανοδομών που κατασκευάζονται συναντώνται σε αρκετές δομές του φυσικού κόσμου. Παραδείγματα τέτοιων χαρακτηριστικών, που διαθέτουν ορισμένες πολύ απλές φυσικές δομές, είναι η δυνατότητα αντιγραφής και μεταφοράς της πληροφορίας και η δυνατότητα ανταλλαγής ενέργειας με το περιβάλλον. Γι' αυτόν το λόγο, οι επιστήμονες που ασχολούνται με τη νανοτεχνολογία ανατρέχουν συχνά στη μελέτη των δομών του φυσικού κόσμου, έτσι ώστε να κατανοήσουν τους μηχανισμούς δημιουργίας και επιβίωσης των διαφόρων οργανισμών που υπάρχουν σε αυτόν.

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα δομών που λειτουργούν αποτελεσματικά στη νανοκλίμακα και βρίσκονται στο φυσικό κόσμο. Το κύτταρο, το οποίο αποτελεί τη στοιχειώδη δομική μονάδα της ζωής, λειτουργεί με τη βοήθεια εξειδικευμένων οργανικών μορίων και κυτταρικών οργανιδίων. Τα μιτοχόνδρια, για παράδειγμα, είναι τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας των κυττάρων. Στη νανοτεχνολογία μελετώνται οι μηχανισμοί με τους οποίους τα μιτοχόνδρια μετατρέπουν την ενέργεια που λαμβάνεται διαμέσου της τροφής σε κυτταρική ενέργεια. Γι' αυτόν το λόγο αναζητούνται τρόποι παραγωγής ενέργειας με νανοκυψέλες, οι οποίες θα διαθέτουν μηχανισμούς παρόμοιους με αυτούς των μιτοχονδρίων. Ένα ακόμη φυσικό παράδειγμα μίας νανομηχανής είναι τα ριβοσώματα, τα οποία είναι υπεύθυνα για την παραγωγή των πρωτεϊνών που υπάρχουν στους έμβιους οργανισμούς. Ακόμη, τα ένζυμα, τα οποία είναι πρωτεϊνικά μόρια, επιτελούν διάφορες μηχανικές λειτουργίες στα κύτταρα των οργανισμών. Ορισμένες από αυτές τις λειτουργίες είναι η μεταφορά θρεπτικών συστατικών, η αποδόμηση διαφόρων επιβλαβών ουσιών για τον οργανισμό, ο τεμαχισμός και η συγκόλληση των μορίων σε συγκεκριμένες θέσεις. Μία από τις πλέον εξελιγμένες τεχνικές παραγωγής ενέργειας είναι η φωτοσύνθεση. Αναλύοντας τους μηχανισμούς με τους οποίους παράγεται η ενέργεια αυτή, χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια και τη χλωροφύλλη των φυτών για να διασπάσει ανόργανες ουσίες, όπως είναι το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα, οι επιστήμονες μπορούν να καταφέρουν να κατασκευάσουν ένα μηχανισμό σε νανομετρική κλίμακα για φθηνή παραγωγή ενέργειας. Μία ακόμη φυσική διεργασία, η οποία μελετάται από τους επιστήμονες για την ανάπτυξη καινούργιων τεχνικών σύνθεσης νανοϋλικών, είναι η βιοανοργανοποίηση (biomineralization). Με τη βοήθεια της διαδικασίας αυτής οι ζωντανοί οργανισμοί παράγουν ανόργανα άλατα και ορυκτά, τα οποία

χρησιμοποιούνται συνήθως στις δομικές λειτουργίες των ιστών. Η ελεγχόμενη αυτή παραγωγή υλικών σε νανομετρική κλίμακα φαίνεται να παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών τεχνικών σύνθεσης νανοϋλικών [7].

Η κατασκευή νέων υλικών και μηχανισμών στο επίπεδο της νανοκλίμακας μπορεί να επιτευχθεί με το συνδυασμό διαφόρων επιστημονικών πεδίων, όπως είναι η χημεία, η βιολογία, η πληροφορική, η κβαντική φυσική, κ.τ.λ. Οι εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλους τομείς της καθημερινότητας, όπως είναι η παραγωγή ενέργειας, η επικοινωνία, η ιατρική, η προστασία του περιβάλλοντος, κ.τ.λ. Η νανοτεχνολογία βελτιώνει τις μεθόδους συσκευασίας, τα συστήματα καθαρισμού του νερού, τα ενεργειακά συστήματα, την υπερφυσική ενίσχυση του ανθρώπινου οργανισμού, τη νανοϊατρική, τις μεθόδους παραγωγής τροφίμων κ.τ.λ. Το μικρό μέγεθος των νανοδομών επιτρέπει την αυτοματοποίηση εργασιών, που ήταν προηγουμένως αδύνατη λόγω μεγέθους και κατά συνέπεια περιορίζει το μόχθο, τη χρήση εδάφους και τις απαιτήσεις συντήρησης. Δεν πρέπει, βέβαια, σε καμία περίπτωση να αγνοηθούν οι κίνδυνοι και τα ηθικά ζητήματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στην καθημερινή ζωή.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Δια μέσου της ιστορίας του ανθρώπου, από την εποχή των Ελλήνων του Δημόκριτου (440 π.Χ.) και του Λεύκιππου, οι άνθρωποι, ιδιαίτερα οι επιστήμονες, είχαν σκεφτεί ότι η ύλη μπορούσε να διασπαστεί ως ένα ακατάλυτο σημείο, δηλαδή ως το βασικό συστατικό της ύλης, που σήμερα οι επιστήμονες ονομάζουν «άτομο». Μετά από πολλά πειράματα και δοκιμές, οι επιστήμονες ανακάλυψαν ότι υπάρχουν 108 τύποι ατόμων μαζί με πολλά ισότοπα. Αν και η ιδέα ότι όλη η ύλη φτιάχνεται τελικά από πολύ μικρά και αδιαίρετα άτομα, είχε ξεκινήσει από τον αρχαίο φιλόσοφο Δημόκριτο, εντούτοις ο John Dalton ήταν αυτός που έδειξε ότι τα άτομα πρέπει να υπάρχουν όταν στις 21 Οκτωβρίου του 1803 σε μία συνεδρίαση της Φιλοσοφικής Εταιρίας του Μάντσεστερ, ανακοίνωσε την ατομική του Θεωρία ξεκινώντας μία επανάσταση. Ο Dalton με την θεωρία του, υποστήριξε ότι η ύλη φτιάχνεται από

άτομα τα οποία είναι όμοια σε κάθε στοιχείο, έχουν ξεχωριστές μάζες και ιδιότητες, είναι αδιαίρετα και ακατάλυτα και συνδυάζονται σε ακέραιους αριθμούς ^[8].

Ουσιαστικά ο Dalton επέστρεψε όχι μόνο στην θεωρία του Δημόκριτου αλλά χρησιμοποίησε και το ίδιο όνομα με αυτόν για το μικρότερο σωματίδιο της ύλης «άτομο». Μόνο που η θεωρία του Δημόκριτου βασιζόταν σε υποθέσεις, ενώ ο Dalton βασίστηκε σε 150 χρόνια παρατηρήσεων. Η ύπαρξη του ατόμου αποδείχθηκε 100 χρόνια αργότερα το 1908 από τον Γάλλο φυσικό Jean Perrin ^[9].

Ακόμη και σήμερα, ο ορισμός που διδάσκεται στα σχολεία της μέσης εκπαίδευσης, είναι εκείνος που αναφέρεται από τον Dalton το 1808.

‘Διάλεξα τη λέξη άτομο για να αποδώσω τα ελάχιστα σωματίδια, αντί για τις αντίστοιχες λέξεις σωματίδιο, μόριο ή οτιδήποτε άλλο, επειδή πιστεύω πως αυτή είναι πιο εκφραστική, αφού εμπεριέχει την έννοια της αδιαιρετότητας την οποία οι άλλες δεν εμπεριέχουν. Μπορεί να φανεί ότι επεκτείνω αρκετά τον ορισμό όταν μιλάω για σύνθετα άτομα. Ονομάζω το στοιχειώδες σωματίδιο του ανθρακικού οξέος ως σύνθετο άτομο. Αυτό το άτομο, μπορεί φυσικά να διαιρεθεί, αλλά τότε παύει να είναι πλέον άτομο ανθρακικού οξέος, αφού έχει αναλυθεί σε άνθρακα και οξυγόνο. Με την έννοια αυτή θεωρώ ότι δεν υπάρχει ανακολουθία όταν αναφέρομαι σε σύνθετα άτομα και αυτό που εννοώ γίνεται σαφές’ ^[10].

Η νανοτεχνολογία βέβαια, είναι ένας σχετικά νέος επιστημονικός τομέας αν και η σύλληψη των βασικών ιδεών της έγινε πριν από αρκετά χρόνια. Η έννοια της νανοτεχνολογίας εισήχθη κατά τη διάρκεια μίας διάλεξης στην Αμερικανική Φυσική Εταιρεία (American Physical Society) από τον Richard Feynman. Στη διάλεξη αυτή διατυπώθηκε η ιδέα ελέγχου των υλικών σε ατομικό επίπεδο με σκοπό την κατασκευή συσκευών αρκετά μικρών σε μέγεθος, οι οποίες θα είχαν τη δυνατότητα να παράγουν και να αποθηκεύουν ενέργεια. Ακόμη, θα μπορούσε να επιτευχθεί η αποθήκευση τεράστιων ποσοτήτων πληροφορίας σε πολύ μικρό χώρο ^[11].

Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον καθηγητή Norio Taniguchi το 1974, ο οποίος αναφέρθηκε σε αυτόν για να περιγράψει τη διαδικασία κατεργασίας των υλικών σε ατομικές διαστάσεις. Το 1981 εφευρίσκεται από τους Benning και Rohrer το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscope), το οποίο είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τη μετέπειτα εξέλιξη

της νανοτεχνολογίας, καθώς επέτρεπε την απεικόνιση μεμονωμένων ατομών ενός υλικού ^[12]. Την ίδια χρονιά ο Eric Drexler διατύπωσε τις βασικές αρχές του μοριακού σχεδιασμού και της νανομηχανικής ^[13].

Λίγο αργότερα, το 1986 εφευρίσκεται ακόμη ένα σημαντικό εργαλείο, που βοήθησε στη ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, το μικροσκόπιο ατομικής ισχύος (atomic force microscope) από τους Binnig, Quate και Gerber. Το μικροσκόπιο ατομικής ισχύος διαθέτει την ικανότητα να απεικονίζει και να διαχειρίζεται υλικά που το μέγεθός τους φτάνουν το 1 nm ^[12]. Την ίδια χρονιά ο Eric Drexler χρησιμοποιεί τον όρο νανοτεχνολογία στο βιβλίο του «Οι Μηχανές της Δημιουργίας» (“Engines of Creation”) για να περιγράψει την κατασκευή συσκευών στο επίπεδο της νανοκλίμακας ^[13].

Στις αρχές της δεκαετίας του '90 αρχίζουν να λειτουργούν οι πρώτες εταιρείες νανοτεχνολογίας. Ενώ το 1991 ανακαλύπτεται από τον Lijima ο νανοσωλήνας άνθρακα, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά την αντοχή του και τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα του. Το 1993 ο Bawendi ανακάλυψε μία μέθοδο για την ελεγχόμενη σύνθεση των νανοκρυστάλλων (κβαντικές τελείες), ανοίγοντας το δρόμο για εφαρμογές, όπως είναι τα υψηλής απόδοσης φωτοβολταϊκά συστήματα και τα συστήματα φωτισμού.

Στις αρχές της δεκαετίας του '00 εμφανίστηκαν οι πρώτες εμπορικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, αν και ήταν περιορισμένες στον τομέα των νανοϋλικών κυρίως. Μερικές από τις εμπορικές εφαρμογές των νανοϋλικών είναι η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου για αντιβακτηριακούς σκοπούς, διαφανείς αντιηλιακές μεμβράνες για την προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία και καρβονικοί νανοσωλήνες για τη χρήση τους σε υφάσματα που δε λερώνονται.

Τα πρώτα νανοϋλικά, βέβαια, κάνουν την εμφανισή τους από το Μεσαίωνα. Την εποχή εκείνη, οι τεχνίτες επεξεργάζονταν το χρυσό και άλλα υλικά. Ακολουθώντας μία εμπειρική διαδικασία κατάφεραν με τη βοήθεια της φωτιάς να παράγουν υλικά, τα οποία διέθεταν ξεχωριστές για την εποχή ιδιότητες. Για παράδειγμα, τα βιτρό των Βικτοριανών και Μεσαιωνικών εκκλησιών είναι διακοσμημένα με χρυσές νανοκουκκίδες ^[12].

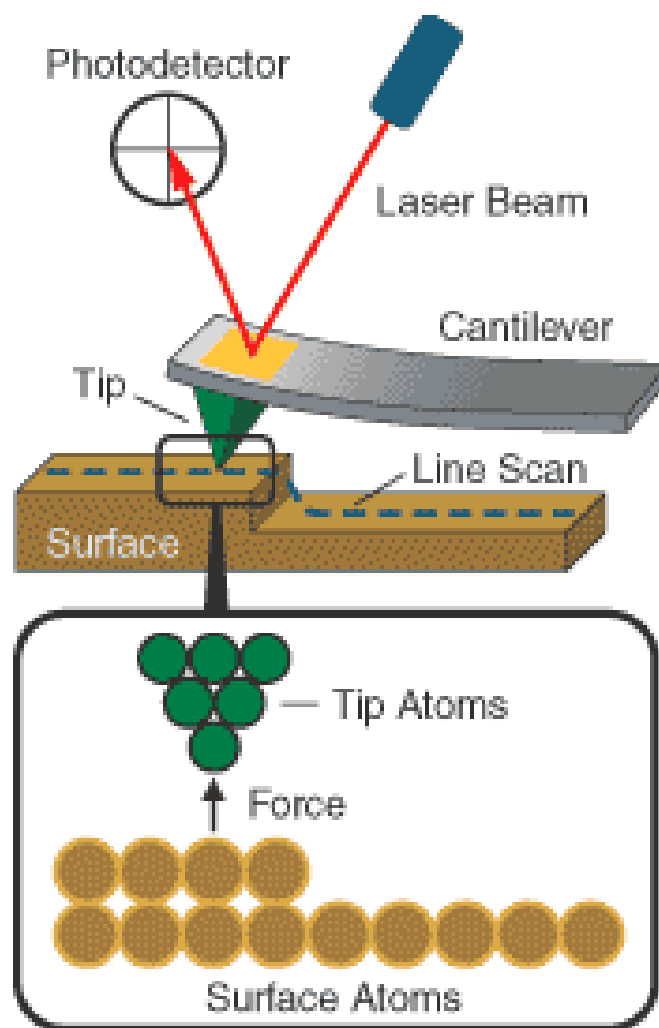
1.3 ΕΙΔΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Η ραγδαία εξέλιξη στον τομέα της νανοτεχνολογίας οφείλεται κατά κύριο λόγο στις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα υλικά όταν οι διαστάσεις τους βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Ο έλεγχος και η παρατήρηση των νανοϋλικών και των νανοσωματιδίων στις διαστάσεις αυτές δεν είναι πάντα εύκολη υπόθεση. Γι' αυτόν το λόγο εμφανίζεται η ανάγκη για την ανάπτυξη ειδικών εργαλείων, τα οποία επιτρέπουν στους επιστήμονες να παρατηρούν με ακρίβεια, να ελέγχουν και να κατασκευάζουν υλικά και δομές στο επίπεδο της νανοκλίμακας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικές αρχές λειτουργίας ορισμένων τέτοιων εργαλείων, όπως είναι το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, το μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων, κ.τ.λ.

1.3.1 Μικροσκόπιο ατομικής ισχύος

Το μικροσκόπιο ατομικής ισχύος (Atomic Force Microscopy, AFM) όπου συνήθως αποκαλείται ως 'μάτι της νανοτεχνολογίας', χρησιμοποιείται συνήθως για τη λεπτομερή απεικόνιση της επιφάνειας που σαρώνεται σε ατομικό επίπεδο, επιτρέποντας στους ερευνητές να παρατηρήσουν και να χειριστούν χαρακτηριστικά σε μοριακό και ατομικό επίπεδο. Ένα κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα του μικροσκοπίου ατομικής ισχύος είναι ότι διαθέτει υψηλής ποιότητας τρισδιάστατη χωρική ανάλυση ^[15].

Το μικροσκόπιο ατομικής ισχύος αποτελείται από μία ακίδα, η οποία είναι τοποθετημένη κοντά στο ελεύθερο άκρο ενός είδους εύκαμπτης γέφυρας. Για τη σάρωση του εξεταζόμενου δείγματος χρησιμοποιούνται πιεζοηλεκτρικοί σαρωτές. Καθώς η ακίδα εφαρμόζεται στο εξεταζόμενο δείγμα αναπτύσσονται ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους. Οι δυνάμεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα τη μερική παραμόρφωση της γέφυρας. Η παραμόρφωση αυτή ανιχνεύεται με τη βοήθεια ενός οπτικού συστήματος ανίχνευσης στο οποίο μία ακτίνα λέιζερ ανακλάται στο πίσω μέρος της γέφυρας. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, η εικόνα που παράγεται προκύπτει από το σύστημα ανάδρασης που δημιουργείται μεταξύ του οπτικού συστήματος ανίχνευσης και των πιεζοηλεκτρικών σαρωτών.



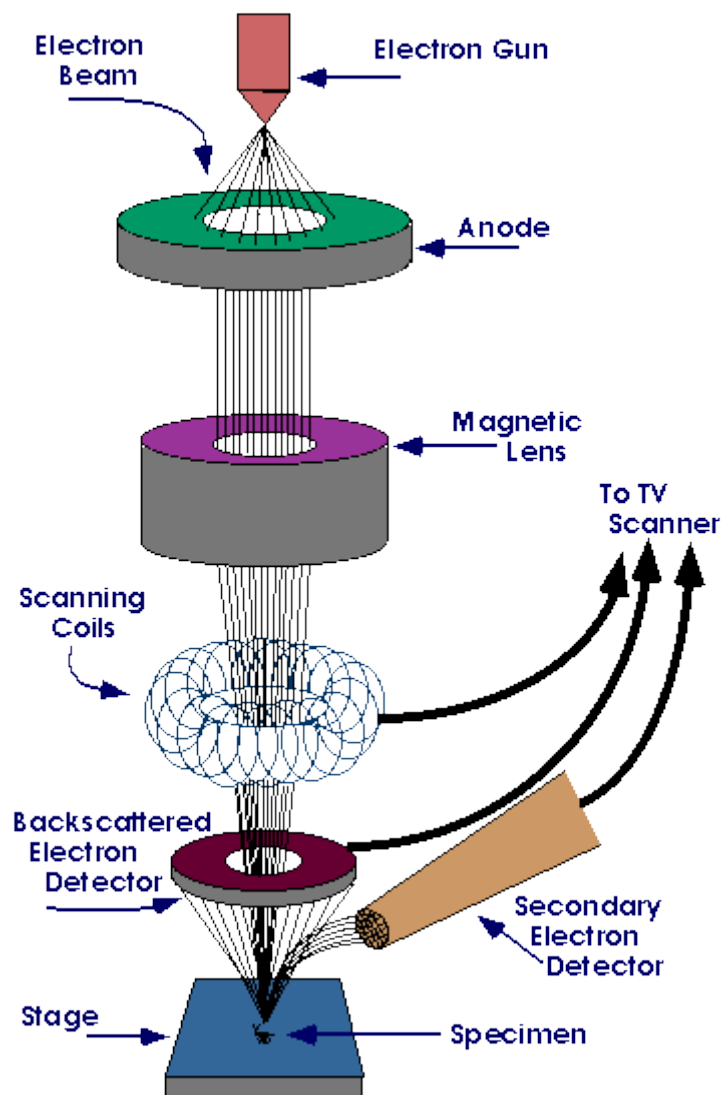
Εικόνα 1.2: Το σχηματικό διάγραμμα του μικροσκοπίου ατομικής ισχύος ^[14].

1.3.2 Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων

Το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscope, SEM) είναι ένα μικροσκόπιο ηλεκτρονίων. Η απεικόνιση ενός δείγματος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μία υψηλής ενέργειας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος ^[16].

Πιο συγκεκριμένα, η λειτουργία του βασίζεται στην αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος. Από την αλληλεπίδραση αυτή παράγονται διάφορα σήματα με τη μορφή δευτερογενής μορφής ηλεκτρονίων, σκεδασμένων ηλεκτρονίων ή χαρακτηριστικών ακτίνων Χ, τα οποία περιέχουν πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος, τη σύνθεση και το μέγεθός του. Αρχικά, η δέσμη των ηλεκτρονίων περνάει από πηνία σάρωσης ή

πλάκες εκτροπής. Οι μηχανισμοί αυτοί εκτρέπουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων οριζόντια και κάθετα, ώστε να δημιουργηθεί ένα πλέγμα ηλεκτρονίων το οποίο θα σαρώσει την επιφάνεια του δείγματος. Στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται ηλεκτρονικές συσκευές οι οποίες ανιχνεύουν και ενισχύουν τα σήματα που παράγονται. Τα σήματα αυτά απεικονίζονται σε μία οθόνη καθοδικού σωλήνα δίνοντας με ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο του εξεταζόμενου δείγματος.



Εικόνα 1.3: Το σχηματικό διάγραμμα του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων ^[16].

Για την ορθή λειτουργία του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων τα δείγματα που εξετάζονται θα πρέπει να είναι αγωγίμα, ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να

μπορέσει με επιτυχία να σαρώσει την επιφάνειά τους. Στην περίπτωση, που εξετάζεται κάποιο μη αγώγιμο υλικό τότε συνήθως η επιφάνειά του επικαλύπτεται με ένα στρώμα από ένα αγώγιμο υλικό. Ένας άλλος τρόπος για να εξεταστούν τέτοιου είδους δείγματα είναι η χρήση του περιβαλλοντικού μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων (Environmental SEM, ESEM).

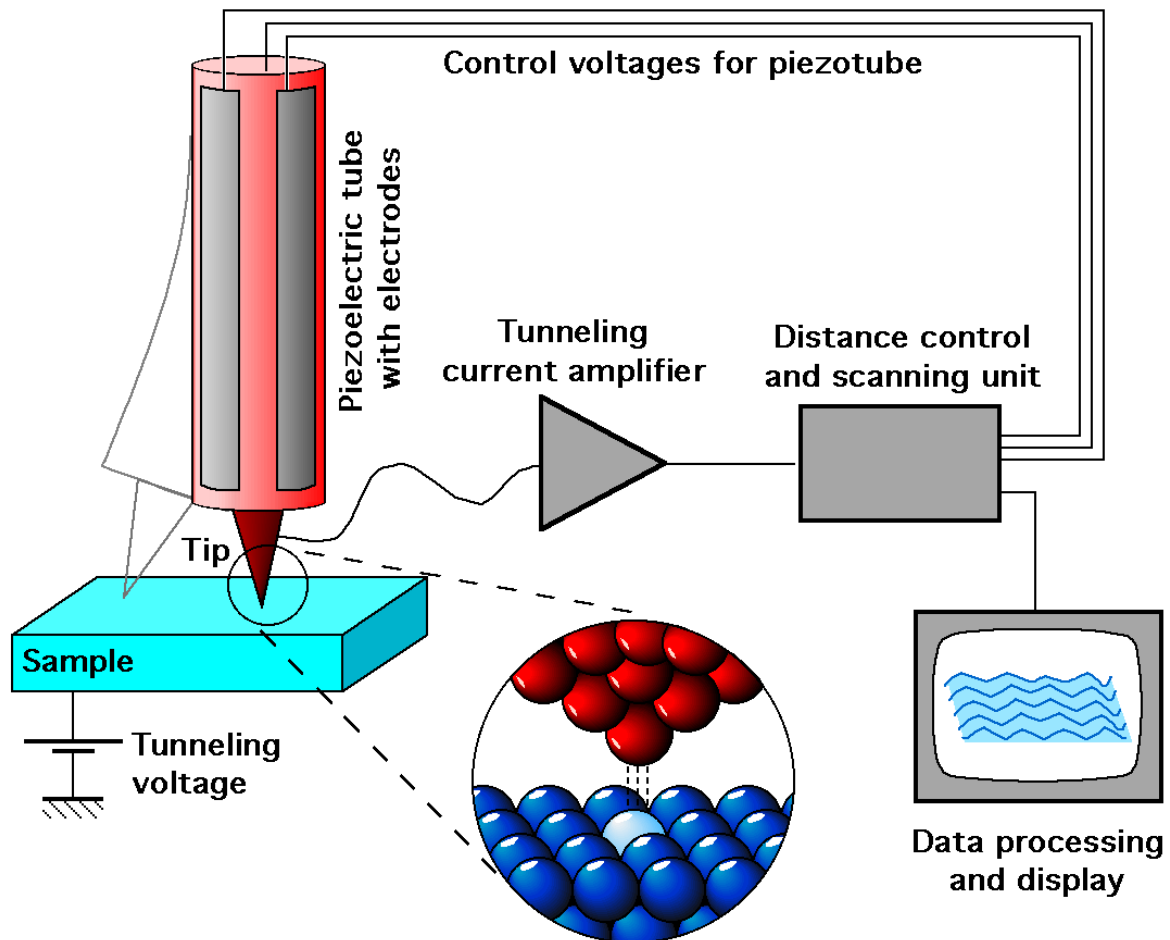
Οι εικόνες που λαμβάνονται με το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων είναι ασπρόμαυρες καθώς δε χρησιμοποιούνται κύματα φωτός. Όμως, παρουσιάζουν εξαιρετική λεπτομέρεια και ακρίβεια συγκρινόμενες με αυτές που προκύπτουν από το παραδοσιακό μικροσκόπιο φωτός. Το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων βρίσκει εφαρμογή κυρίως στη μελέτη της επιφάνειας των νανοσύνθετων πολυμερών, των νανοϊνών, διαφόρων νανοσωματιδίων, κ.τ.λ. ^[17].

1.3.3 Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας

Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) είναι ένα όργανο απεικόνισης των νανοδομών που παράγει εικόνες εγκάρσιας ανάλυσης σε ατομικό επίπεδο. Παρόμοια με το μικροσκόπιο ατομικής ισχύος στο μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας μία ακίδα χρησιμοποιείται για να σαρώσει την επιφάνεια ενός αγώγιμου δείγματος. Η σάρωση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου χωρίς το δείγμα να έρχεται σε επαφή με την ακίδα.

Η βασική αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας βασίζεται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγας. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, όταν η αγώγιμη ακίδα φτάσει σε πολύ μικρή απόσταση από μία αγώγιμη ή ημιαγώγιμη επιφάνεια τότε δημιουργείται ένα ρεύμα σήραγγας (ροή ηλεκτρονίων) στο κενό που υπάρχει μεταξύ τους. Οι μεταβολές των τιμών της έντασης του ρεύματος αυτού απεικονίζονται στην παραγόμενη εικόνα. Με αυτόν τον τρόπο σαρώνεται όλη η επιφάνεια του δείγματος. Η μορφολογία της επιφάνειας προκύπτει σαν συνάρτηση της απόστασης της ακίδας από το δείγμα και της εγκάρσιας θέσης καθ' όλη τη διάρκεια της σάρωσης. Εκτός από την απεικόνιση της επιφάνειας ενός δείγματος, το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την τοποθέτηση μορίων και ατόμων σε συγκεκριμένες θέσεις του δείγματος, ώστε να δημιουργηθεί κάποια επιθυμητή δομή. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καταστάσεις

κενού, αέρα ή κάποιου υγρού ή αερίου. Επίσης, μπορεί να λειτουργήσει σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών περιβάλλοντος. Για την ορθή λειτουργία του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας απαιτούνται πολύ καθαρές επιφάνειες δειγμάτων καθώς επίσης η ακίδα που χρησιμοποιείται θα πρέπει να είναι αρκετά αιχμηρή ^{[18][19]}.



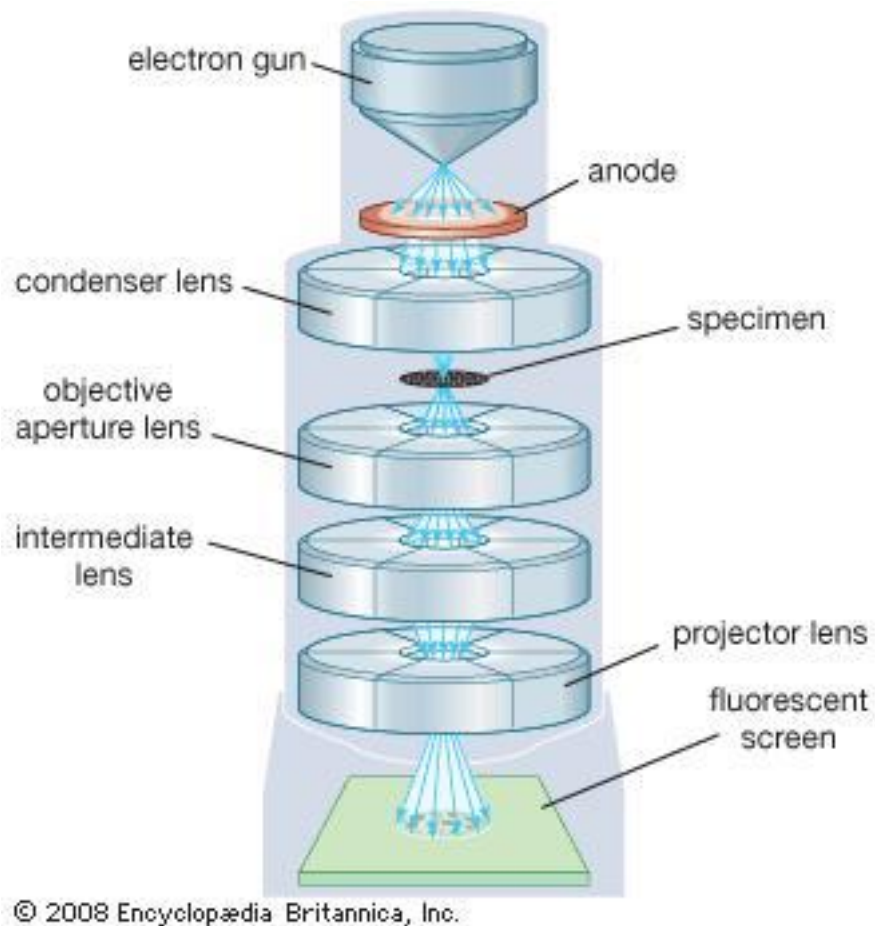
Εικόνα 1.4: Το σχηματικό διάγραμμα του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας ^[20].

1.3.4 Μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων

Στην κατηγορία των ανιχνευτών μετάδοσης ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται τεχνική απεικόνισης κατά την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων διαδίδεται μέσα από ένα υλικό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας εικόνας η οποία μεγεθύνεται και οδηγείται σε κατάλληλη απεικονιστική διάταξη (φωσφορίζουσα οθόνη, φιλμ) για να τροποποιηθεί σε μορφή ορατή για το ανθρώπινο μάτι. [31] Τα ηλεκτρόνια, εκτός από τη σωματιδιακή τους φύση, ως γνωστόν έχουν και κυματική, με μήκος κύματος

αντιστρόφως ανάλογο με την ταχύτητα τους, που μπορεί συνεπώς μέσα από κατάλληλες επιταχυντικές διατάξεις να γίνει πολύ μικρό. Επίσης, λόγω του φορτίου τους αλληλεπιδρούν με την ύλη όταν έρχονται σε επαφή με αυτήν, με αποτέλεσμα ανάλογα με τις ιδιότητες της ύλης, τη διάδοση, σκέδαση ή απορρόφηση τους^[17].

Στο TEM (Transmitting Electron Microscopy), ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια, ώστε να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις αυτές. Το TEM μπορεί να αποκαλύψει με υψηλή ακρίβεια λεπτομέρειες της εσωτερικής δομής, σε επίπεδο ατόμου. Για κάθε είδος δείγματος, η κύρια απαίτηση είναι το πολύ μικρό πάχος δείγματος (μικρότερο από 1μm), έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το πλήθος των ηλεκτρονίων που θα το διαπεράσουν ^[21]. Μια πηγή φωτός (καλώδιο βολφραμίου) εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται πολύ αργά προς το δείγμα, με τη βοήθεια μαγνητικών φακών που τα εστιάζουν προς τη σωστή κατεύθυνση και στρέφουν τη δομή της εικόνας ^[23]. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη σκέδαση, τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις βαριά άτομα (μόλυβδος, όσμιο, ουράνιο) στο δείγμα. Η ενισχυμένη εκτροπή των ηλεκτρονίων από την ευθεία πορεία της δέσμης ενισχύει την ανάλυση. Τα ηλεκτρόνια που παραμένουν στη δέσμη ανιχνεύονται με φωτογραφικό φιλμ ή οθόνη φθορισμού. Έτσι, οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται εμφανίζονται σκοτεινές στην οθόνη. Ένα ηλεκτρόνιο ή μια ομάδα ηλεκτρονίων που συναντά έναν σκεδαστή όπως τα βαριά άτομα που προαναφέρθηκαν, έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να μην περάσει. Αντιθέτως, εάν δεν συναντήσει έναν τέτοιο σκεδαστή, η ομάδα των ηλεκτρονίων έχει μεγάλη πιθανότητα να διασχίσει το δείγμα, δίνοντας στην απεικονιστική διάταξη που βρίσκεται στην άλλη πλευρά του δείγματος μεγάλη ένταση ^{[22][23]}.

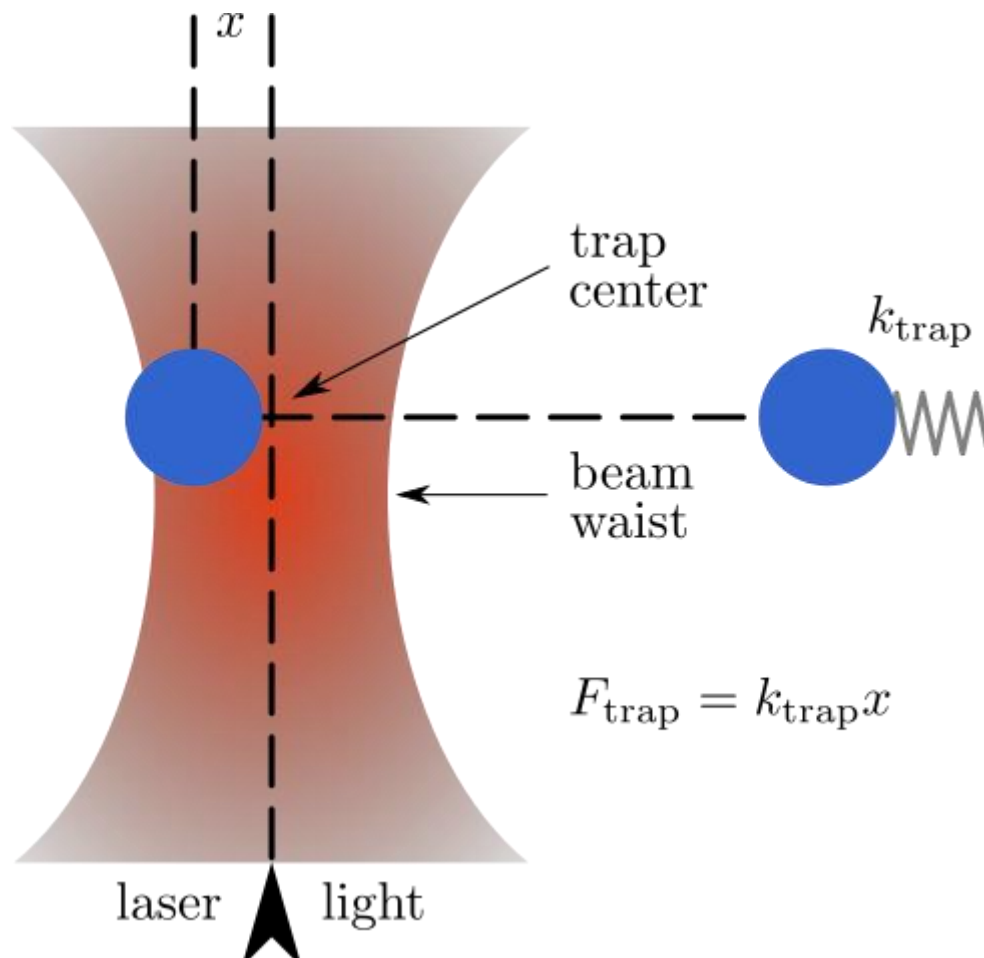


Εικόνα 1.5: Η αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου μετάδοσης ηλεκτρονίων^[24]

1.3.5 Οπτικές λαβίδες

Τα οπτικά τσιμπιδάκια (Optical tweezers) χρησιμοποιούνται για τον χειρισμό διηλεκτρικών νανοσωματιδίων, με τη βοήθεια πολύ μικρών ελκτικών ή απωθητικών δυνάμεων μέσω μιας ακτίνας λέιζερ υψηλής πυκνότητας και συνήθως το βασικό δομικό τους συστατικό είναι ένα τροποποιημένο οπτικό μικροσκόπιο ^[25]. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιολογικές εφαρμογές, με τα νανοσωματίδια ενδιαφέροντος να είναι ιοί, βακτήρια, κύτταρα, κυτταρικές μεμβράνες ή και μικρά τμήματα DNA. Κύριες εφαρμογές αποτελούν η οργάνωση και ταξινόμηση κυττάρων, η ανίχνευση κινήσεων βακτηρίων και ιών, η άσκηση και μέτρηση δυνάμεων, και η τροποποίηση δομών. Η πιο θεμελιώδης μορφή αυτής της διάταξης περιλαμβάνει μία ακτίνα λέιζερ, εστιασμένη σε ένα σημείο του στο επίπεδο δείγματος. Σε αυτό το

σημείο δημιουργείται μία οπτική παγίδα που έχει τη δυνατότητα να φυλακίσει ένα νανοσωματίδιο στο εσωτερικό της ^[26].



Εικόνα 1.6: Η αρχή λειτουργίας της οπτικής παγίδας σε αναλογία με την ταλάντωση ενός ελατηρίου ^[27]

Το πιο στενό σημείο αυτής της ακτίνας, περιέχει μία πολύ ισχυρή συνιστώσα ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα τα διηλεκτρικά σωματίδια να έλκονται κατά μήκος της διεύθυνσης της συνιστώσας αυτής, με τελικό προορισμό το κέντρο της ακτίνας. Όταν το φως της ακτίνας έλθει σε επαφή με κάποιο σωματίδιο, κάμπτεται, ανακλάται και σκεδάζεται. Λόγω αυτής της κάμψης των ακτινών, εμφανίζονται κάποιες δυνάμεις, των οποίων η συνισταμένη δίνεται από δύο συνιστώσες. Η πρώτη είναι μια συνιστώσα σκέδασης κατά μήκος της διεύθυνσης της ακτίνας και επιφέρει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστούν ελαφρά τα σωματίδια από το κέντρο της ακτίνας. Η δεύτερη συνιστώσα λειτουργεί ως δύναμη επαναφοράς που συγκρατεί το σωματίδιο στο κέντρο της ακτίνας, καθιστώντας τις οπτικές αυτές παγίδες να μπορούν να χρησιμοποιηθούν κι έτσι ώστε το εγκλωβισμένο σωματίδιο να μη μπορεί να βγει έξω

από αυτές, λειτουργώντας ανάλογα με το μηχανισμό της απλής αρμονικής ταλάντωσης που προκαλεί ένα ιδανικό ελατήριο σε ένα σώμα προσδεμένο στην άκρη του. Συνεπώς, κάθε φορά που το σωματίδιο επιχειρεί πχ ίσως λόγω κάποιας εξωτερικής δύναμης, να εγκαταλείψει την παγίδα, η δύναμη επαναφοράς το εξαναγκάζει να επιστρέψει εκεί ^{[25][26][27]}.

1.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ

Στο φυσικό κόσμο τα άτομα αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες της ύλης και ο συνδυασμός τους οδηγεί στη δημιουργία σύνθετων ενώσεων, όπως είναι τα μόρια. Στη νανοτεχνολογία υπάρχουν δύο κύριες προσεγγίσεις κατασκευής νανοϊλικών και νανοδομών. Η πρώτη από αυτές αναφέρεται ως «από πάνω προς τα κάτω» προσέγγιση (bottom-up approach). Κύριος σκοπός της τεχνικής αυτής είναι ο κατάλληλος συνδυασμός μικρότερων δομών, ώστε να δημιουργηθεί μία μεγάλη πολύπλοκη δομή. Η δεύτερη από αυτές αναφέρεται ως «από πάνω προς τα κάτω» προσέγγιση (top-down approach). Η τεχνική top-down είναι η διαδικασία κατά την οποία από ένα υλικό μεγάλων διαστάσεων χρησιμοποιείται για να κατακερματιστεί σε μικρότερες δομές με τη βοήθεια κατάλληλων διεργασιών^[28].

Και οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αέρια, υγρή, στερεή φάση, ακόμη και σε κενό αέρος. Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοϊλικών και στις δύο αυτές προσεγγίσεις έχουν ως κύριο σκοπό, τον έλεγχο του μεγέθους, της σύνθεσης και του σχήματος του υλικού ή της δομής που κατασκευάζεται.

1.4.1 Τεχνική Bottom-Up

Η τεχνική Bottom-Up, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι η διαδικασία κατά την οποία από πολύ μικρές δομικές μονάδες, όπως είναι τα άτομα ή τα μόρια, κατασκευάζουν πολύπλοκες δομές με τη βοήθεια χημικών διαδικασιών. Ορισμένες από τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοϊλικών είναι η επεξεργασία της κολλοειδούς γέλης (sol – gel processing), η

χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD), η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση. Για τον έλεγχο του σχηματισμού και της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων με την τεχνική Bottom-Up χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές μέθοδοι. Η πρώτη από αυτές τις μεθόδους αφορά είτε την εξάντληση ενός εκ των αντιδρώντων στοιχείων ή την εισαγωγή ενός χημικού στοιχείου το οποίο θα σταματήσει την περαιτέρω ανάπτυξη του σχηματιζόμενου υλικού. Η άλλη μέθοδος αφορά το φυσικό περιορισμό του όγκου ενός νανοσωματιδίου με τη χρήση διαφόρων περιγραμμάτων.

Η τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel) είναι μία βιομηχανική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή πηκτωμάτων από ένα υγρό κολλοειδές διάλυμα. Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τεχνική αυτή για την παραγωγή των υλικών είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τη διαδικασία αυτή και η ικανότητα προσαρμογής της σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Επίσης, η διαδικασία αυτή επιτρέπει στους επιστήμονες να ελέγχουν με ευκολία το σχήμα του παραγόμενου νανοσωματιδίου καθώς επίσης τους δίνει τη δυνατότητα ενσωμάτωσης και άλλων υλικών εάν αυτό κριθεί απαραίτητο^[29].

Η τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών είναι μία χημική διαδικασία που κύριο σκοπό έχει τη σύνθεση υλικών υψηλής καθαρότητας και επιδόσεων. Η χημική αυτή διαδικασία χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη σύνθεση λεπτών υμενίων για την κατασκευή ημιαγωγών. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής ένα υπόστρωμα, που είναι και το αρχικό υλικό από το οποίο θα παραχθεί η ζητούμενη δομή, τοποθετείται σε ένα θάλαμο κενού. Η χημική διαδικασία πραγματοποιείται μεταξύ του υποστρώματος και κάποιου καταλύτη σε αέρια μορφή. Η διαδικασία αυτή μπορεί να ενεργοποιηθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος ή με την εναπόθεση πλάσματος (σύνολο θετικών ιόντων και ηλεκτρονίων μέσα σε πλήθος ουδέτερων ατόμων) πάνω στο υπόστρωμα. Από αυτήν τη διαδικασία μπορεί να παραχθούν και άλλα υποπροϊόντα τα οποία και αφαιρούνται από το θάλαμο μέσω ροής αέρα. Υπάρχουν διάφορων ειδών τεχνικές εναπόθεσης ατμών^[28], όπως είναι η χημική εναπόθεση ατμών ατμοσφαιρικής πίεσης, η χημική εναπόθεση ατμών χαμηλής πίεσης, η ατομικού στρώματος χημική εναπόθεση ατμών, κ.α^[30].

Η επιταξία μοριακών δεσμών (Molecular Beam Epitaxy, MBE), είναι και αυτή μία διαδικασία για τη σύνθεσης μίας νανοδομής, κατά την οποία το κύριο σώμα από

το οποίο θα κατασκευαστεί η νανοδομή τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο κενού. Στο θάλαμο κενού υπάρχουν και κάποιοι σωλήνες οι οποίοι περιέχουν χημικά στοιχεία που θα πρέπει να περιέχει η συγκεκριμένη νανοδομή. Οι σωλήνες αυτοί, στη συνέχεια, θερμαίνονται με αποτέλεσμα τα χημικά στοιχεία να κατευθύνονται προς το κύριο σώμα της νανοδομής όπου και αλληλεπιδρούν με αυτή. Για να επιτευχθεί η ομοιόμορφη εναπόθεση των χημικών στοιχείων πάνω στο κύριο σώμα της δομής, αυτό τοποθετείται σε ένα δίσκο ο οποίος περιστρέφεται καθόλη τη διάρκεια της διαδικασίας^[31].

Μία διαδικασία σύνθεσης νανοϋλικών η οποία απαντάται και στη φύση είναι η κατασκευή νανοδομών με αυτοδιάταξη (self-assembly). Η αυτοδιάταξη είναι η διαδικασία κατά την οποία ορισμένα μόρια ενώνονται μεταξύ τους χωρίς την καθοδήγηση ή τον έλεγχο από κάποιον εξωτερικό παράγοντα. Κατά τη διαδικασία της αυτοδιάταξης ένα μεμονωμένο δομικό στοιχείο, άτομο ή μόριο, περιέχει τις απαραίτητες πληροφορίες ώστε να σχηματίσει μία δόμη η οποία θα αποτελείται από πολλά ίδια τέτοια στοιχεία. Η τελική δομή που σχηματίζεται περιλαμβάνει τόσο το σχήμα όσο και τις ιδιότητες των επιμέρους στοιχείων από τα οποία κατασκευάστηκε. Με τη διαδικασία της αυτοδιάταξης φαίνεται να σχηματίζονται δομές οι οποίες παρουσιάζουν λιγότερες κατασκευαστικές ατέλειες σε σχέση με τις υπόλοιπες κατασκευαστικές μεθόδους^[28].

1.4.2 Τεχνική Top-Down

Η τεχνική Top-Down στον αντίποδα της τεχνικής Bottom-Up επιδιώκει τη σύνθεση νανοδομών από μεγαλύτερα σε μέγεθος υλικά τα οποία με τη βοήθεια εξωτερικών μηχανισμών κατακερματίζονται ώστε να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες και μέγεθος μίας νανοδομής. Ορισμένες από τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοϋλικών είναι η ιοντική λείανση, η λιθογραφία, κ.τ.λ. Οι διαδικασίες αυτές λαμβάνουν χώρα σε ένα περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας ή στο κενό. Αμέσως μετά το τέλος των διαδικασιών αυτών οι δομές που κατασκευάζονται είναι ακόμη ενεργές με αποτέλεσμα να υπάρχει η δυνατότητα να σχηματίσουν συσσωματώματα. Για να τερματιστεί η διαδικασία αλληλεπίδρασης του κατασκευασμένου υλικού με το περιβάλλον ή με κάποιες χημικές ουσίες, οι οποίες

χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγή του, η νανοδομή επικαλύπτεται με ένα ενεργό αέριο.

Η λιθογραφία (lithography) είναι μία χημική διαδικασία η οποία ανήκει στην κατηγορία της τεχνικής Top-Down και η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή νανοδομών. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας στο υπόστρωμα τοποθετείται ένα υμένιο το οποίο περιλαμβάνει τη χημική ένωση από την οποία θα προέλθει τελικά η νανοδομή. Πάνω από το υμένιο τοποθετείται ένα φωτοευαίσθητο πολυμερές και μία μάσκα που διαθέτει διαφανή και αδιαφανή με την επιθυμητή δομή της νανοδομής. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια φωτός χαράσσεται το υμένιο, μόνο στις διαφανείς περιοχές της μάσκας ώστε να προκύψει το σχήμα της νανοδομής. Το πολυμερές χρησιμοποιείται για την προστασία του υμενίου. Για να απομακρυνθούν τα περιττά κομμάτια της διάταξης που δεν προστατεύονται από το πολυμερές χρησιμοποιείται οξύ. Η τελική νανοδομή προκύπτει αφού προστεθεί ακετόνη ώστε να διασπάσει και το φωτοευαίσθητο πολυμερές που έχει απομείνει στη δομή. Υπάρχουν διάφορα είδη λιθογραφίας, όπως η λιθογραφία με ακτίνες Χ, η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, κ.τ.λ.^[32].

Μία ακόμη Top-Down τεχνική είναι η ιοντική λείανση (Ion milling). Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας χρησιμοποιείται ένα πλάσμα το οποίο αφαιρεί την κατάλληλη ποσότητα ενός υλικού, το οποίο διαθέτει τις επιθυμητές ιδιότητες για τη ζητούμενη νανοδομή, και την τοποθετεί πάνω σε ένα υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα θάλαμο κενού με το υπόστρωμα να είναι τοποθετημένο μέσα στο θάλαμο αλλά ηλεκτρικά απομονωμένο από αυτόν. Το πλάσμα σε αυτήν την περίπτωση δημιουργείται εξαιτίας του ιονισμού τα ατόμων του αερίου που βρίσκονται μέσα στο θάλαμο. Ο ιονισμός επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου τα θετικά ιόντα του πλάσματος συγκρούονται με την επιφάνεια του υποστρώματος ώστε να επιτευχθεί η εγχάραξη της^[33].

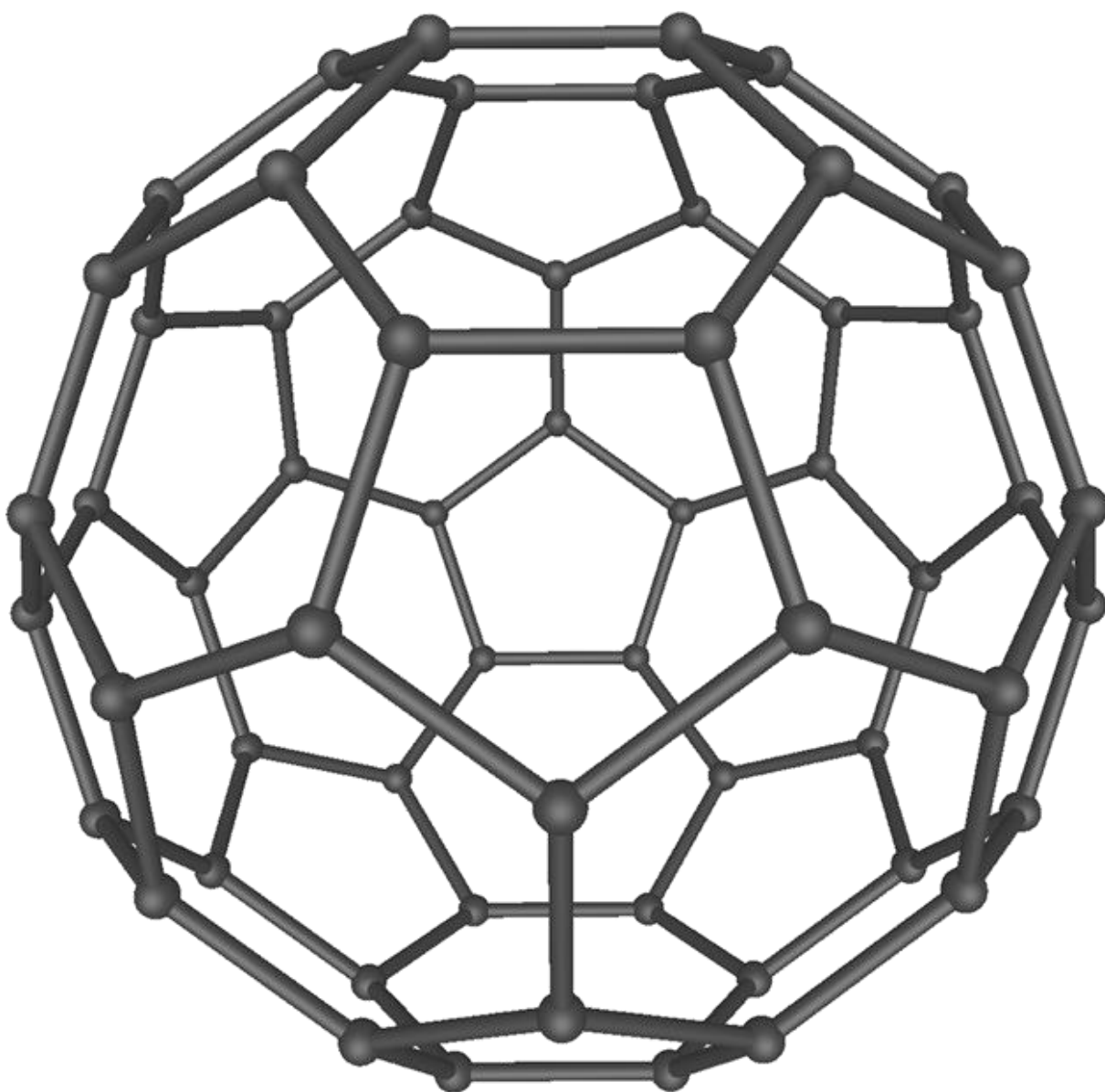
1.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ

Ο όρος νανοϋλικό αναφέρεται σε ένα φυσικό, περιστασιακό ή μεταποιημένο υλικό στο οποίο περιέχονται σωματίδια είτε σε μη δεσμευμένη μορφή είτε ως σύμπυγμα ή συσσωμάτωμα. Το 50% τουλάχιστον των σωματιδίων που περιέχονται σε ένα νανοϋλικό έχουν μία ή περισσότερες διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1 nm – 100 nm ^[34]. Όλα τα υλικά που υπάρχουν στο μακρόκοσμο, όπως είναι τα μεταλλικά, τα ημιαγώγιμα, τα κεραμικά ή τα πολυμερή, μπορούν να κατασκευαστούν και στη νανομετρική κλίμακα. Το φάσμα των νανοϋλικών εκτείνεται από οργανικά ή ανόργανα, κρυσταλλικά ή άμορφα σωματίδια μέχρι και την τάξη των φουλερενίων (σφαιρικά και ελλειψοειδή νανοϋλικά άνθρακα) και των παραγωγών τους. Ακόμη, στο πεδίο των νανοϋλικών ανήκουν και υπερομοριακές δομές, όπως είναι τα δενδριμερή, τα μικύλλια και τα λιποσώματα. Έχουν παρουσιαστεί διαφορετικές προσεγγίσεις ταξινόμησης των νανοϋλικών, οι οποίες στηρίζονται σε κάποιο χαρακτηριστικό γνώρισμα που παρουσιάζουν αυτά. Συνήθως, για την ταξινόμηση των νανοϋλικών χρησιμοποιούνται γνωρίσματα, όπως οι διαστάσεις τους, η χημική σύνθεσή τους, η διαδικασία παράγωγής τους, τα πεδία εφαρμογής τους, κ.τ.λ. Οι νανοδομές μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις γενικούς τύπους, τα νανοσωματίδια, τα νανοκαλώδια και οι νανοσωλήνες, τα νανοστρώματα και οι νανοπόροι.

1.5.1 Νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια αποτελούνται από δεκάδες ή εκατοντάδες άτομα ή μόρια και διαθέτουν μεγάλη ποικιλία όσον αφορά το σχήμα και τη μορφολογία τους. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ήδη σε εμπορικές εφαρμογές, με τη μορφή ξηρής σκόνης ή υγρών αιωρημάτων. Η χρήση νανοσωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή περιβλημάτων, συστατικών ή συσκευών οι οποίες μπορεί να διατηρούν τη δομή των νανοϋλικών από τα οποία κατασκευάστηκαν. Ένας ακόμη τύπος νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται σε εμπορικές εφαρμογές είναι οι νανοσκόνες μεταλλικών ή οξειδίων του σιδήρου, οι σύνθετοι ημιαγωγοί, τα μέταλλα και τα κράμματα αυτών.

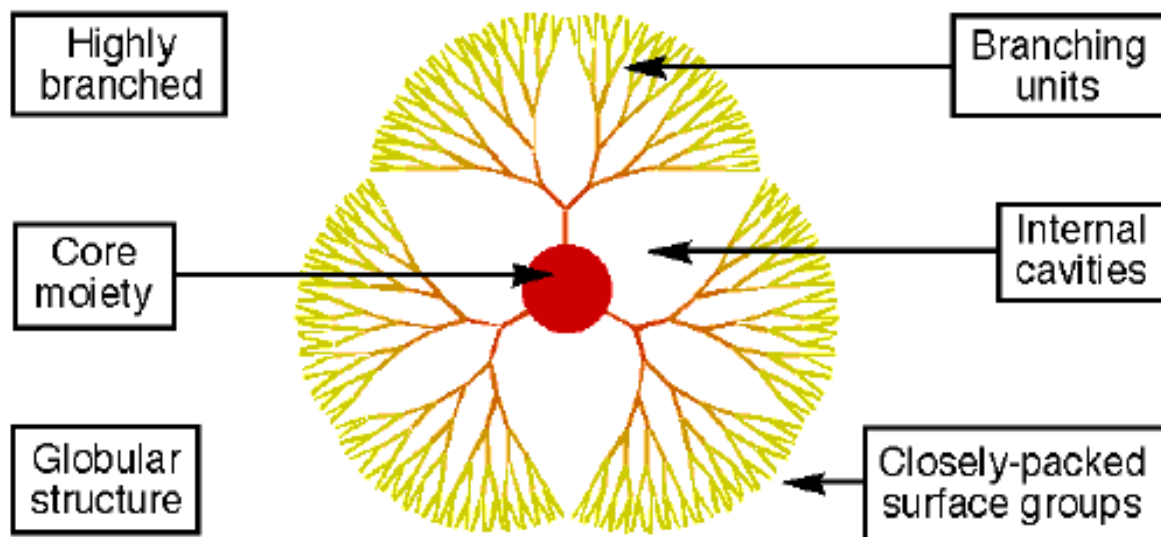
Εκτός από τα παραπάνω υλικά, τα οποία συναντώνται και στο μακροκόσμο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας παίζουν και ορισμένα μόρια όπως είναι τα φουλερένια και τα δενδριμερή. Με την ονομασία φουλερένια αναφέρονται τα σφαιρικά και ελλειψοειδή νανοϋλικά άνθρακα ^[35]. Τα φουλερένια είναι κοίλες, κλειστές, αρωματικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατομών άνθρακα. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που συναντώνται σε αυτά τα σωματίδια ποικίλλει (από 32 έως 600), ενώ η στερεοδιάταξή τους στο χώρο είναι τέτοια ώστε να σχηματίζουν πενταγωνικές ή εξαγωνικές έδρες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ενδοεδρικά φουλερένια, στο εσωτερικό των οποίων έχουν τοποθετηθεί άτομα ή μόρια (π.χ., μεταλλοφουλερένια) και τα υδατοδιαλυτά φουλερένια, τα οποία με τη βοήθεια πολικών ομάδων που είναι τοποθετημένες στην εξωτερική επιφάνεια τους μειώνουν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους.



Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση ενός φουλερένιου που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C – 60) ^[36].

Τα δενδριμέρη (dendrimers) είναι μία κατηγορία συνθετικών μακρομορίων που βρίσκουν κυρίως εφαρμογή στη νανοϊατρική. Τα δενδριμερή παρουσιάζουν υψηλή λειτουργικότητα και αποτελούνται από διακλαδισμένες δομικές μονάδες. Ακόμη, περιέχουν εσωτερικές κοιλότητες με αποτέλεσμα να υπάρχει η δυνατότητα τοποθέτησης και άλλων μορίων μέσα σε αυτά. Ένα τυπικό δενδριμερές μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα σφαιρικό μόριο νανοκλίμακας με τρεις κύριες περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι ο κεντρικός πυρήνας του δενδριμερούς, ο οποίος μπορεί να είναι είτε ένα μόνο άτομο ή και μία ομάδα ατόμων. Τη δεύτερη περιοχή του

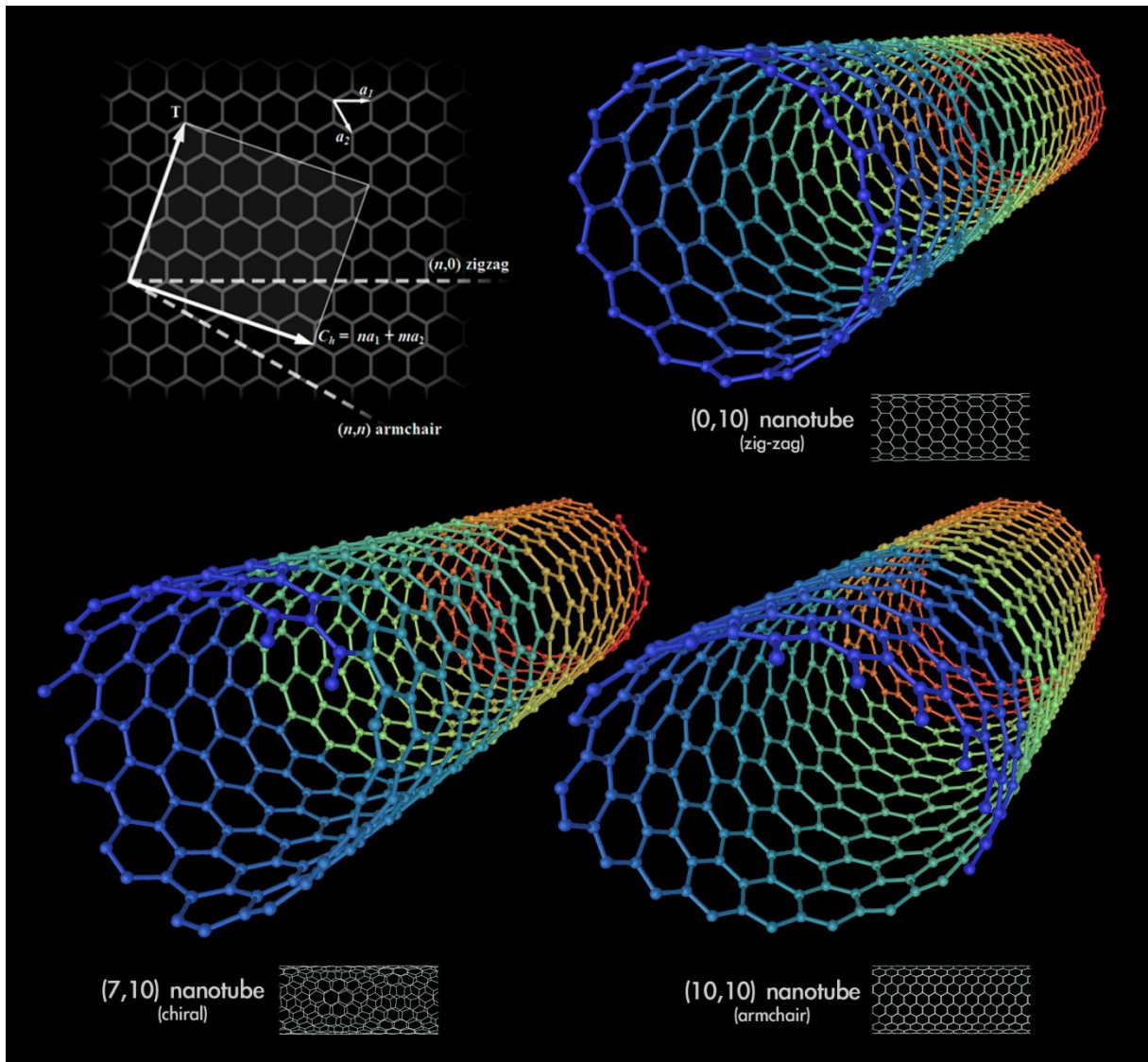
δενδριμερούς απαρτίζουν οι διακλαδώσεις του οι οποίες ξεκινούν από τον πυρήνα του μορίου και καταλήγουν στο εξωτερικό του μακρομορίου. Οι διακλαδώσεις των δενδριμέρων αναπτύσσονται ακτινωτά και αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Η τρίτη περιοχή του δενδριμερούς είναι οι τερματικές λειτουργικές μονάδες που βρίσκονται στο εξωτερικό αυτού του μακρομορίου ^[37].



Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού δενδριμερούς με τις διακριτές περιοχές του.

1.5.2 Νανοκαλώδια και νανοσωλήνες

Τα νανοκαλώδια και οι νανοσωλήνες είναι γραμμικές νανοδομές, οι οποίες μπορούν να παραχθούν από διαφορετικά είδη υλικών (π.χ., μεταλλικά, ημιαγώγιμα υλικά και υλικά από άνθρακα). Η πιο σημαντική κατηγορία αυτών των γραμμικών νανοδομών είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στο τομέα της νανοηλεκτρονικής για την αποθήκευση δεδομένων όπως επίσης και ως πηγές ψυχρών ηλεκτρονίων σε ενισχυτές μικροκυμάτων και σε επίπεδες οθόνες απεικόνισης. Μία ακόμη εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η χρήση τους ως υλικά πλήρωσης (fillers) των νανوسύνθετων υλικών για την παραγωγή υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες.



Εικόνα 1.9: Διάφοροι τύποι νανοσωλήνων άνθρακα [38].

1.5.3 Νανοστρώματα

Τα νανοστρώματα ή νανοεπίπεδα είναι ένας σημαντικός κλάδος μελέτης της νανοτεχνολογίας. Η επεξεργασία αυτών των στρωμάτων με τη βοήθεια της νανομηχανικής οδηγεί στην ανάπτυξη καινούργιων λειτουργικών χαρακτηριστικών και φυσικών ιδιοτήτων ενός υλικού. Επίσης, η σχεδίαση στρωμάτων και επιφανειών στη νανομετρική κλίμακα κρίνεται συχνά απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση των διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών και την εξασφάλιση των επιθυμητών ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη σχεδίαση αυτών των επιφανειών μπορεί να αποκτηθούν μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, βιολογικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές

και οπτικές ιδιότητες ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το συγκεκριμένο υλικό ^[39].

1.5.4 Νανοπόροι

Οι νανοπόροι χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε βιομηχανικές εφαρμογές καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, που αφορούν τη θερμική μόνωση και την ελεγχόμενη διαδικασία διαχωρισμού και απελευθέρωσης του υλικού. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως υλικά πλήρωσης για χημικές εφαρμογές των νανοϋλικών. Ένα ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών των υλικών αυτών περιλαμβάνει την κατάλυση, τη θερμική μόνωση, την παραγωγή περιβαλλοντικών φίλτρων και μεμβρανών και την κατασκευή φορέων φαρμάκου ελεγχόμενης αποδέσμευσης ^[39].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΡΑΦΕΝΙΟ

2.1 ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο άνθρακας είναι το στοιχείο το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για την ολοκλήρωση αυτής της πτυχιακής εργασίας. Ο άνθρακας είναι το στοιχείο από το οποίο με τις κατάλληλες διεργασίες παράγεται το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Ο άνθρακας είναι από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την Αρχαιότητα. Είναι το 4ο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν και το 15ο στη Γη. Βρίσκεται σε όλες τις μορφές της ζωής, ακόμα και στο ανθρώπινο σώμα είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο κατά μάζα (περίπου 18,5%) μετά το οξυγόνο. Επιπλέον, έχει μια εξαιρετική ικανότητα να σχηματίζει ποικίλες οργανικές ενώσεις, και σε συνδυασμό με το ότι υπάρχει σε αφθονία το καθιστά ένα από τα πιο διαδεδομένα στοιχεία στη φύση ^[41].



Εικόνα 2.1: Λιθάνθρακας

Περιοδικός Πίνακας Χημικών Στοιχείων

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
Ομάδα →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Περίοδος ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H																	He
	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Ff	Uup	Lv	Uus	Uuo

Λανθανίδες	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ακτινίδες	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Σειρές του περιοδικού πίνακα

Αλκαλιμέταλλα	Αλκαλικές γαιές	Λανθανίδες	Ακτινίδες	Στοιχεία μετάπτωσης
Φτωχά μέταλλα	Μεταλλοειδή	Αμέταλλα	Αλογόνα	Ευγενή Αέρια

Περιοδικός πίνακας χημικών στοιχείων.

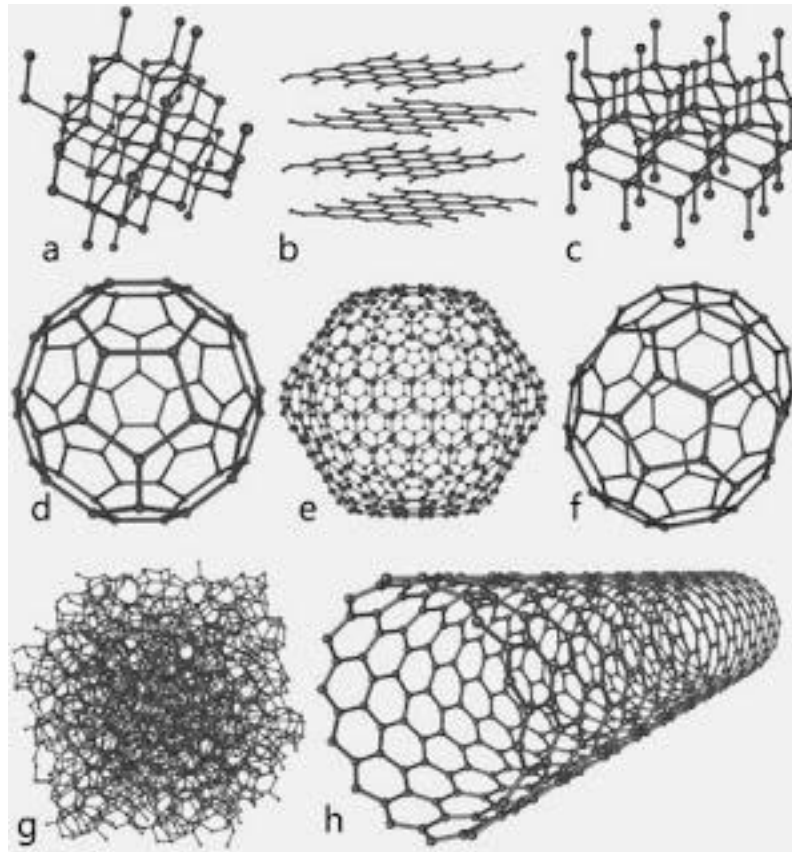
Μέχρι σήμερα οι οργανικές ενώσεις που έχουν βρεθεί στη φύση ή έχουν παρασκευαστεί είναι πάνω από 12 εκατομμύρια. Η ικανότητα του άνθρακα να σχηματίζει πολλές ενώσεις οφείλεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας έχει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια (αυτά που δεν βρίσκονται σε ζεύγος ηλεκτρονίων αντίθετου σπιν) στην εξωτερική του στοιβάδα και σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς. Για τον λόγο αυτό μπορεί να ενώνεται με άλλα άτομα άνθρακα ακόμα και με άτομα διαφορετικών στοιχείων, όπως Η (υδρογόνο), Ο (οξυγόνο), Ν (νάτριο). Επιπλέον, τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με απλό, διπλό ή τριπλό δεσμό. Έτσι οι ενώσεις κατατάσσονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες τις κορεσμένες, στις οποίες όλα τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με απλούς δεσμούς και τις ακόρεστες, όπου δυο τουλάχιστον άτομα άνθρακα συνδέονται με διπλό ή τριπλό δεσμό. Βασικό χαρακτηριστικό του άνθρακα είναι οι σταθεροί ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζει λόγω της μικρής ατομικής του ακτίνας. Ουσιαστικά, τα ζεύγη ηλεκτρονίων, επειδή είναι κοντά στον πυρήνα του ατόμου του άνθρακα, συγκρατούνται πολύ ισχυρά. Τέλος, ο άνθρακας και συγκεκριμένα η χημεία του, οι ενώσεις του, οι αντιδράσεις του καθώς και οι ιδιότητές του αφορούν το πεδίο της Οργανικής Χημείας ^[42].

2.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Πολλές ενώσεις και στοιχεία, κάτω από διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, εμφανίζουν περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται πολυμορφισμός ή αλλοτροπία. Οι αλλοτροπικές μορφές συνήθως έχουν όμοιες χημικές ιδιότητες. Διαφέρουν στις φυσικές ιδιότητες και συγκεκριμένα στο χρώμα, την σκληρότητα ακόμα και στην μοριακή δομή ή την χημική αντίδραση ^[43].

Τα υλικά που περιλαμβάνουν τον άνθρακα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις οργανικές ενώσεις και στα υλικά του άνθρακα. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση το ποσοστό του άνθρακα που περιέχετε σε κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες. Αναλυτικότερα, οι οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερο ποσοστό σε άνθρακα (μέχρι 60% κ.β.) από ότι τα υλικά του άνθρακα που πλησιάζουν το 100% κ.β.. Ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας ανήκουν στα υλικά του άνθρακα και είναι οι πιο διαδεδομένες αλλοτροπικές μορφές του.

Υπάρχουν βέβαια και άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα τα οποία έχουν ως δομική μονάδα το γραφένιο και είναι νανοδομημένα υλικά του άνθρακα. Ο όρος νανοδομημένα, αναφαίρετε σε υλικά που είναι μικρότερα από 100 nm.

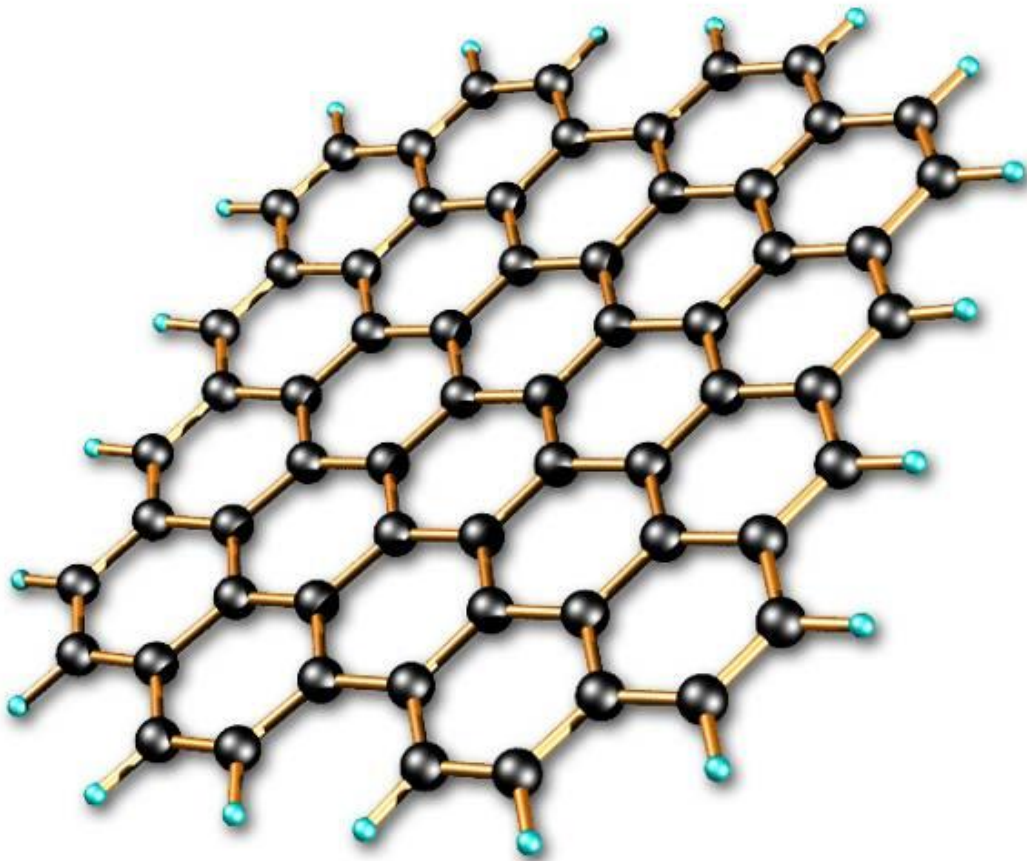


Εικόνα 2.2: Οι αλλοτροπικές μορφές του καθαρού άνθρακα. α) κρυσταλλική δομή του διαμαντιού β) κρυσταλλική δομή του γραφίτη γ) κρυσταλλική δομή του εξαγωνικού διαμαντιού δ) δομή του μορίου C60 ε) δομή του μορίου C540 στ) δομή του μορίου C70 ζ) άμορφος άνθρακας η) νανοσωλήνας άνθρακα (κυλινδρικό γραφένιο) ^[44].

2.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Ο γραφίτης και συγκεκριμένα η δομή του έχει ανακαλυφθεί και μελετηθεί εδώ και πολλά χρόνια. Ο όρος γραφένιο από την άλλη πλευρά επινοήθηκε το 1962 από τον Hans-Peter Boehm, ως ένας συνδυασμός της ονομασίας του γραφίτη (graphite) με κατάληξη -ene η οποία υποδηλώνει τα μονοστρωματικά φύλλα άνθρακα ^[45]. Πιο συγκεκριμένα είναι ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα που

τακτοποιούνται σε εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα, δημιουργώντας έτσι ένα πάρα πολύ ισχυρό δισδιάστατο υλικό με αντοχή διακόσιες φορές μεγαλύτερης του χάλυβα. Αυτό καθιστά το γραφένιο ως το ανθεκτικότερο υλικό στη φύση. Το γραφένιο είναι ένα κρυσταλλικό πλέγμα ατόμων άνθρακα σε δισδιάστατη διάταξη, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3: Δομή γραφενίου

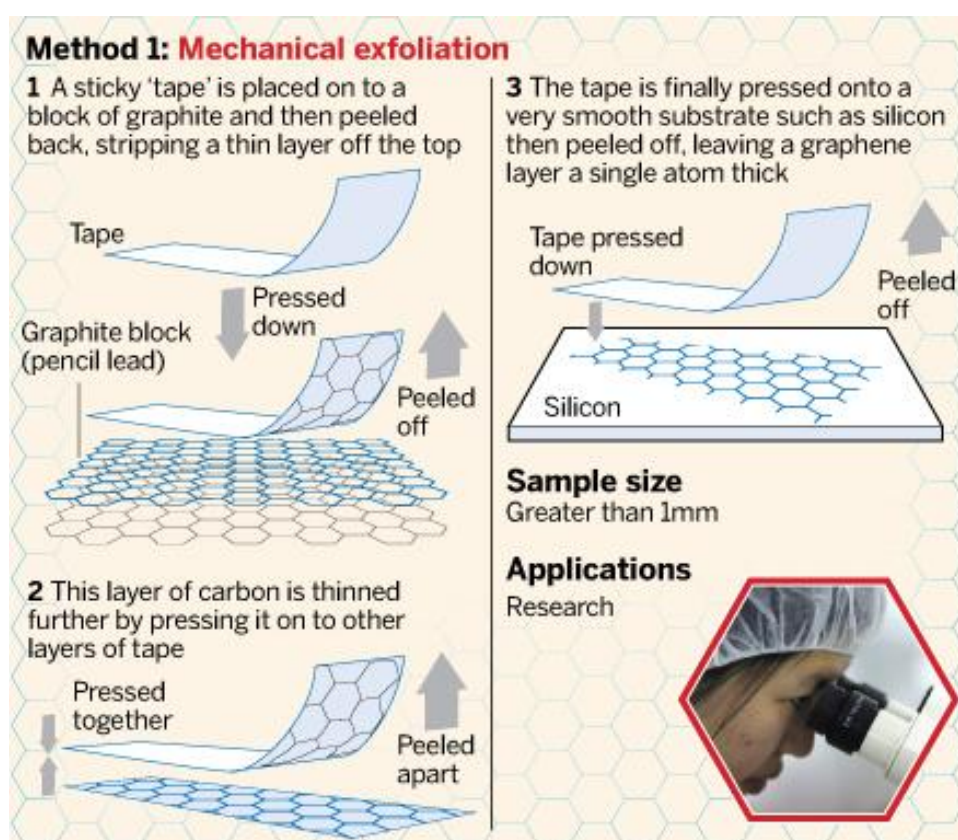
Το πάχος του φύλλου του γραφενίου είναι 0,34 nm ενώ το μήκος του δεσμού άνθρακα-άνθρακα είναι περίπου 0,142 nm. Το γραφένιο αποτελείτε από δισδιάστατο φύλλο μονοατομικού πάχους sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο του γραφίτη (3D), των νανοσωλήνων άνθρακα (1D) και των φουλερενίων (0D) ^[46].

Το γραφένιο παρόλο που ήταν γνωστό αρκετές δεκαετίες, υπήρχε τεράστια δυσκολία στην απομόνωση του και έτσι δεν μπορούσαν να μελετηθούν οι εξαιρετικές ιδιότητες και εφαρμογές του. Οι A. Geim και K. Novoselov το 2004 κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου, μελέτησαν τις ηλεκτρικές του

ιδιότητες και απέδειξαν ότι ένα τέτοιο φύλλο μπορεί να έχει σταθερή δομή [47]. Από τότε και μετά έγινε πραγματική επανάσταση για την μελέτη του υλικού αυτού. Τα πρωτοποριακά αυτά πειράματα βασιζόμενα στο γραφένιο, χάρισαν στους A. Geim και K. Novoselov το βραβείο Nobel Φυσικής για το 2010 [48]. Έτσι λοιπόν, το γραφένιο προσέλκυσε τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον σε παγκόσμιο επίπεδο, και όχι άδικα, αφού όπως αποδείχτηκε έχει μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες.

2.3.1 Μέθοδοι σύνθεσης

Η πρώτη μέθοδος και η πιο δημοφιλής για την παραγωγή ενός ατομικού φύλλου γραφενίου είναι η μηχανική αποφυλλοποίηση (mechanical exfoliation) του γραφίτη. Ο Peter Boehm, λοιπόν, απέδειξε ότι υπάρχουν μονοστρωματικές νιφάδες οξειδίου του γραφίτη. Η αποφυλλοποίηση του οποίου μπορεί να γίνει με ταχεία θέρμανση και να παράγει σε μεγάλο βαθμό σκόνη άνθρακα η οποία περιέχει σε μικρό ποσοστό νιφάδες γραφενίου. Έτσι η μείωση των μονοστρωματικών φιλμ οξειδίου του γραφίτη, αναφέρθηκε ότι παράγει γραφένιο όμως η ποιότητά του είναι αρκετά χαμηλή [49].



Εικόνα 2.4: Μέθοδος μηχανικής αποφυλλοποίησης

Το 2004 λοιπόν, έγινε η πρώτη επιτυχής προσπάθεια για την παραγωγή γραφενίου από του A. Geim και K. Novoselov, φυσικοί του Πανεπιστημίου του Μάντσεστερ και του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής Τεχνολογίας στην Ρωσία ^[50].

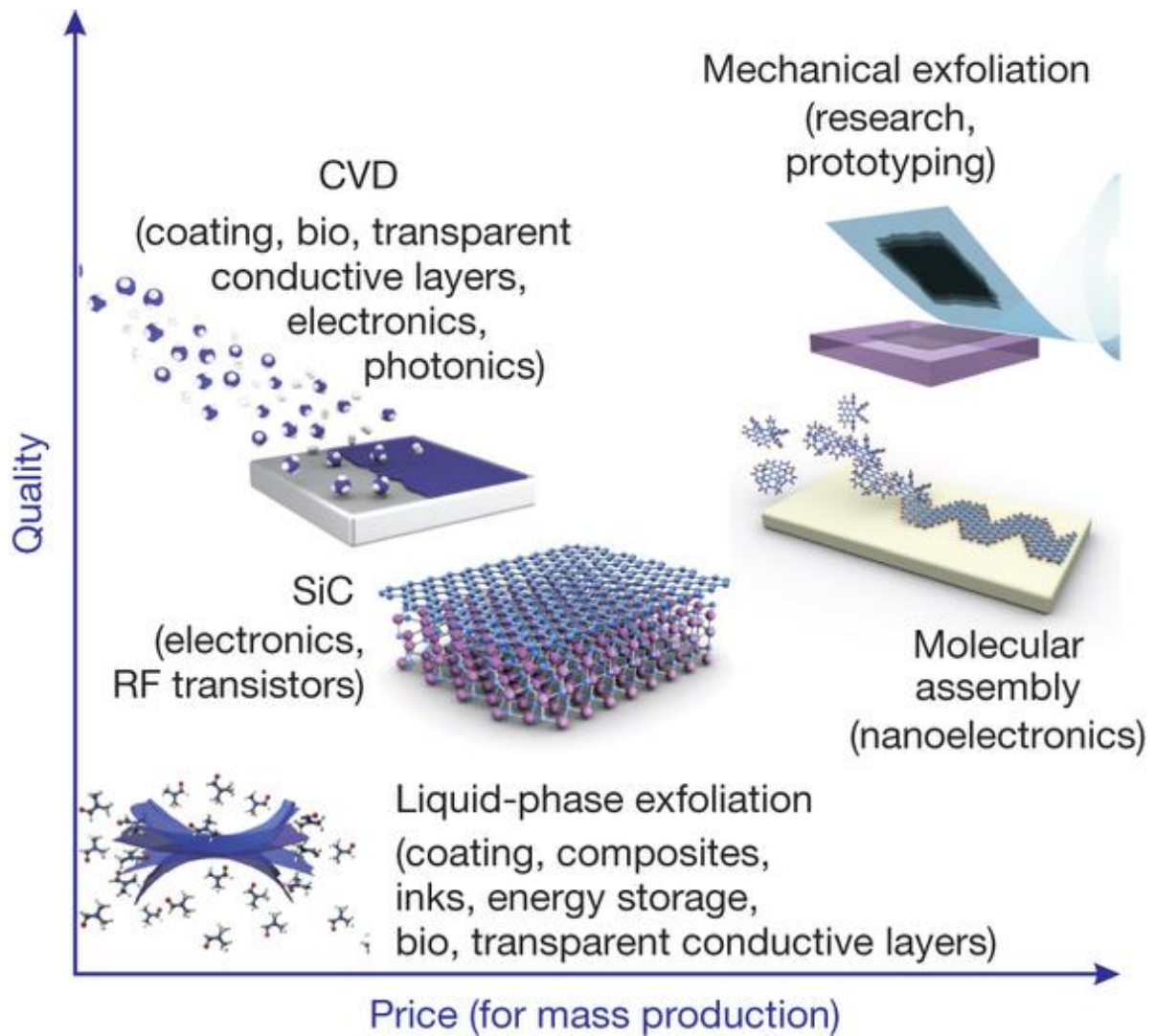
Συγκεκριμένα, με την βοήθεια κολλητικής ταινίας (Scotch tape method) προσπάθησαν να αποκολλήσουν κρυστάλλους γραφίτη σε ακόμα πιο λεπτά κομμάτια. Η κολλητική ταινία που χρησιμοποιείται διαλύεται σε ακετόνη και έπειτα από μια σειρά βημάτων, οι νιφάδες των μονοστρωμάτων καθιζάνουν σε υπόστρωμα πυριτίου για περαιτέρω επεξεργασία. Μετά από κάποιο διάστημα οι ερευνητές απλούστευσαν την μέθοδο και άρχισαν την ξηρή εναπόθεση. Το ιδανικό γραφένιο αποτελείται από ένα φύλλο γραφίτη (υπάρχει βέβαια και γραφένιο με δύο ή και περισσότερα φύλλα, υλικά όμως που είναι υπό διερεύνηση από την ερευνητική κοινότητα). Η μέθοδος της μηχανικής αποφυλλοποίησης είναι μια απλή μέθοδος αλλά δεν μπορεί να παραχθεί καλής ποιότητας και μεγάλου μεγέθους γραφένιο. Για τον παραπάνω λόγο, έχουν γίνει περαιτέρω έρευνες για μια πιο αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής γραφενίου ^[51].

Μια ακόμη μέθοδος που χρησιμοποιείτε για την παραγωγή γραφενίου είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) στην οποία μπορούν να παραχθούν ένα ή δυο φύλλα γραφενίου. Αποδείχθηκε η πιο ελπιδοφόρα μέθοδος από την άποψη της καλύτερης ποιότητας γραφενίου. Το μειονέκτημα της CVD είναι ότι τα φύλλα που παράγονται δεν μπορούν να απομονωθούν από το υπόστρωμα (μέταλλα μετάπτωσης όπως Ni, Co, R, Cu,...) ^[52].

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου είναι επίσης μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα φυλλόμορφο υλικό άνθρακα το οποίο παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη και στην επιφάνεια των φύλλων του περιέχει λειτουργικές ομάδες όπως υδρόξυ-, εποόξυ-, καρβόξυ- ομάδες. Με την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου απομακρύνονται οι λειτουργικές ομάδες, δηλαδή αυτές που περιέχουν οξυγόνο, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται γραφένιο με υβριδισμένα sp^3 άτομα άνθρακα. Όμως το γραφένιο που λαμβάνεται από αυτήν την μέθοδο έχει πολλές ατέλειες στο πλέγμα του και για να αποκατασταθούν πρέπει να γίνει ανόπτηση ^[53].

Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι παραγωγής γραφενίου όπως η επιταξιακή ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) η οποία συνθέτει καλύτερης ποιότητας

συνθετικού γραφενίου. Επιπλέον η σύνθεση γραφενίου μπορεί να γίνει με εκκένωση τόξου, με παραλλαγή της υδροθερμικής μεθόδου, με μετατροπή της σκόνης νανοδιαμαντιού με θερμική επεξεργασία, με χημική σύνθεση και τέλος με την μέθοδο της Langmuir-Blodgett από την οποία παράγονται μονοατομικά υμένα γραφενίου^[54].

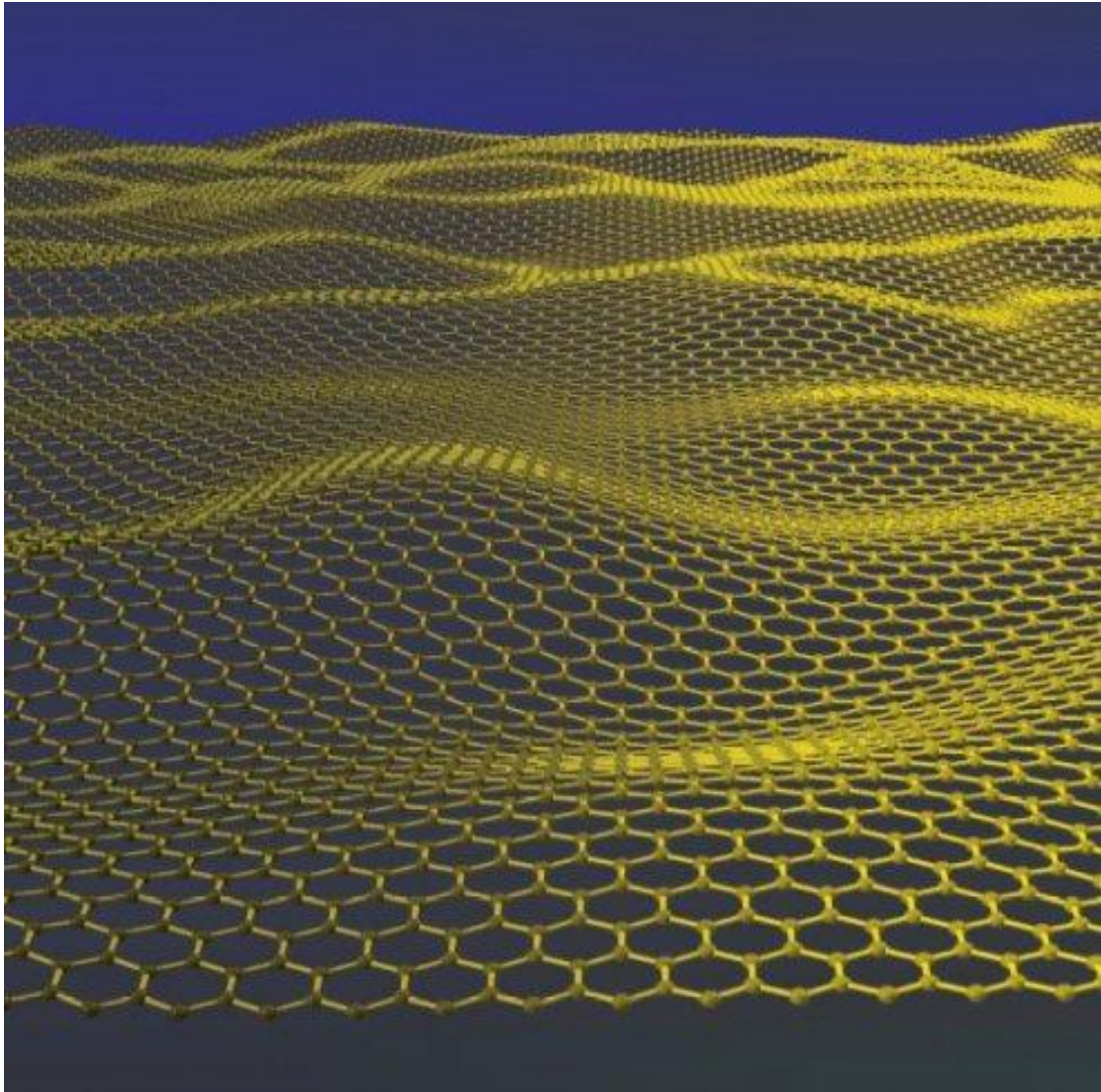


Εικόνα 2.5: Χάρτης ποιότητας μαζικής παραγωγής γραφενίου ^[55]

2.3.2 Ιδιότητες γραφενίου

Πολλοί ερευνητές τα τελευταία 10 χρόνια έχουν επικεντρώσει τις έρευνές τους γύρω από το γραφένιο λόγω του ότι εμφανίζει εξαιρετικές ιδιότητες. Έχει πολλές και σημαντικές ιδιότητες ως προς την ατομική του δομή αλλά και αξιοσημείωτες ηλεκτρονικές, οπτικές, θερμικές, μηχανικές και μαγνητικές ιδιότητες.

Συγκεκριμένα, όσο αφορά την ατομική δομή, το γραφένιο έχει εξαγωνικό δικτυωμένο πλέγμα ^[56]. Το απομονωμένο γραφένιο παρουσιάζει 'κυματισμό' του επίπεδου φύλλου, με εύρος περίπου 1 nm.



Εικόνα 2.6: Γραφική αναπαράσταση του κυματισμού του επίπεδου φύλλου του γραφενίου

Το γραφένιο είναι σχεδόν διαφανές, αφού απορροφά μόνο το 2,3% της έντασης του φωτός, ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της οπτικής περιοχής. Ο τύπος που επιβεβαιώνει την τιμή αυτή είναι:

$$\pi \times \alpha \quad (1.1)$$

όπου το α αντιστοιχεί σε μια σταθερά λεπτής δομής. Επιπλέον, το γραφένιο έχει μη-γραμμικές ιδιότητες (non-linear effect) δηλαδή κορέσιμη απορρόφηση (saturable

absorption). Παρουσιάζει κάποιες οπτικές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από την ισχύ του προσπίπτοντος φωτός και εμφανίζονται από κάποιο κατώφλι ισχύος και πάνω ^[56].

Το γραφένιο από το 2008 έχει αποδειχθεί το ισχυρότερο υλικό που υπάρχει στην φύση. Αυτό βασίστηκε στις εξαιρετικά υψηλές τιμές του, αφού έχει αντοχή στην θραύση 42 N/m, μέτρο ελαστικότητας Young 1TPa και αντοχή στον εφελκυσμό 130 GPa ^[57].

Σύμφωνα με τον νόμο των Wiedemann-Franz η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου κυριαρχεί από φωτόνια και κυμαίνεται από 4000 έως 5000 Wm⁻¹K⁻¹. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται από την σχέση:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (1.2)$$

όπου $\mu = 200.000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ η ευκινησία, $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ και η αντίσταση του δισδιάστατου φύλλου είναι 31 Ωm . Χρησιμοποιώντας το πάχος του στρώματος, η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το γραφένιο είναι αρκετά υψηλή και ίση με $0,96 \cdot 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ^[58].

Το εξαγωνικό μοναδιαίο κελί του γραφενίου περιλαμβάνει δυο άτομα άνθρακα και το εμβαδόν του είναι 0,052 nm². Έτσι η τιμή της πυκνότητας του γραφενίου που είναι αρκετά χαμηλή και ίση με 0,77 mg/m² ^[59]. Τέλος το μαγνητικό πεδίο του άνθρακα αποδίδεται σε ατομικές ατέλειες που έχουν μαγνητική ροπή. Κάθε μια από τις ατέλειες πιστεύετε ότι μπορεί να επάγει μια μαγνητική ροπή αλλά δεν έχει εξακριβωθεί ακόμη που αλληλεπιδρούν οι ροπές ^[60].

2.3.3 Εφαρμογές γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα πάρα πολύ σημαντικό και ενδιαφέρον υλικό για πολλές εφαρμογές λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Με την ενίσχυση γραφενίου σε σύνθετο πολυμερές δημιουργούνται σκληρά αλλά και ελαφριά υλικά με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα υλικά που παράγονται από την παραπάνω διαδικασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη επιτυχία σε εφαρμογές δορυφόρων και αεροπορικών συστημάτων καθώς και σε πλήθος άλλων εφαρμογών. Αντιθέτως η ηλεκτρική συμπεριφορά του γραφενίου στα σύνθετα υλικά,

σε συνδυασμό με την οπτική διαφάνεια του, δημιουργούν ένα υλικό με μεγάλη αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες από αυτές που αντέχει ένα απλό πολυμερές. Έτσι αυτά τα υλικά μπορούν να εφαρμοστούν σε δοχεία, συσκευασίες, ανεμογεννήτριες ακόμα και σε φωτοβολταϊκά.

Μια ομάδα Ελλήνων ερευνητών, σε εργασία τους που δημοσιεύτηκε στο περιοδικό <<Nano Letters>>, σχεδίασαν στον υπολογιστή ένα υλικό από φύλλα γραφενίου με στόχο την αποθήκευση υδρογόνου, πράγμα το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη οχημάτων που χρησιμοποιούν υδρογόνο ως εναλλακτική πηγή ενέργειας.

Παρόλο που οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι άριστοι για χρήση ως αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου, το γραφένιο προσφέρει σαφή πλεονεκτήματα στον συγκεκριμένο τομέα. Έχει λοιπόν εξαιρετική εφαρμογή στην ανίχνευση αερίων αφού λόγω της δισδιάστατης δομής του αποτελεί έναν πολύ καλό αισθητήρα.

Επειδή το γραφένιο έχει καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες, συγκεντρώνει το ενδιαφέρον για την δημιουργία transistor. Πράγματι, το 2010 από το πανεπιστήμιο του IBM έγινε μια κατασκευαστική απόπειρα, όπου πάνω σε φύλλα γραφενίου (2 nm = 55 nm) κατασκευάζονται επεξεργαστές γρήγορων transistor. Αυτά τα transistor μπορούν θεωρητικά να πετύχουν ταχύτητες της τάξεως των 100 GHz.

Επιπλέον, λόγω του ότι το γραφένιο είναι εύκαμπτο, καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και σκληρό υλικό θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε εύκαμπτες οθόνες υπολογιστή αλλά και στην ασύρματη επικοινωνία. Τέλος, μπορεί να είναι χρήσιμο σε φωτονικές εφαρμογές καθώς επίσης και σε διάφορες διαγνωστικές μεθόδους ^[61].

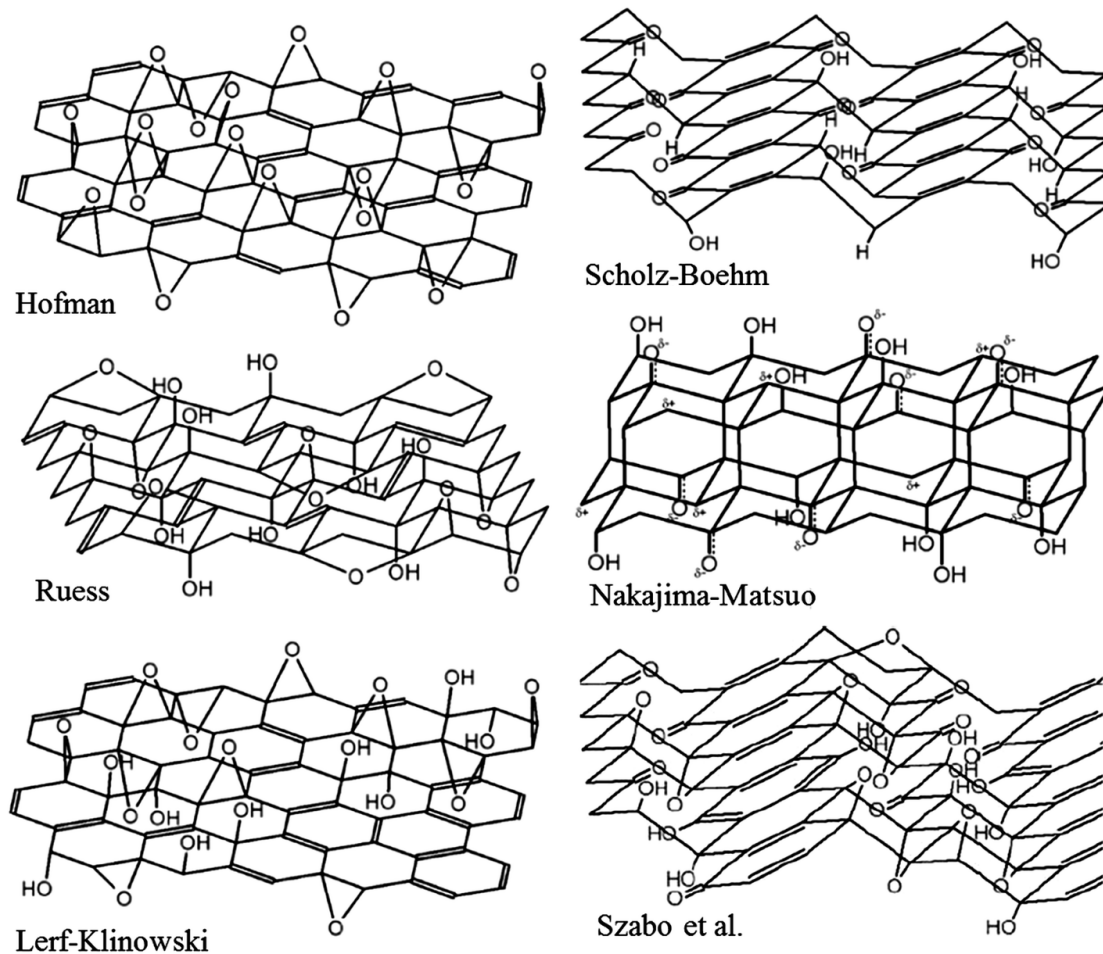
2.4 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το οξείδιο του γραφενίου (Graphite Oxide) έχει ανακαλυφθεί αρκετές δεκαετίες πριν. Το βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζει το γραφένιο είναι η χημική του αδράνεια σε ορισμένους διαλύτες. Έτσι σε κάποιες περιπτώσεις όπως είναι η σύνθεση των υβριδικών υλικών χρησιμοποιείτε το οξείδιο του γραφενίου ^[62].

Πιο αναλυτικά, το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα φυλλόμορφο υλικό που παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη και περιέχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου σε μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες: υδροξύ (OH), καρβόξυ (COOH), επόξυ (C-O-C), προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το οξείδιο του γραφενίου να διασπείρεται σε νερό καθώς και σε αρκετούς πολικούς οργανικούς διαλύτες ^[63].

Εδώ και αρκετά χρόνια το αντικείμενο συζήτησης της επιστημονικής κοινότητας είναι η ακριβής χημική δομή του οξειδίου του γραφενίου. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας του και της μη στοιχειομετρικής του σύστασης σε κάθε δείγμα, δεν έχει υπάρξει ένα αδιαμφισβήτητο δομικό μοντέλο. Επιπλέον, υπάρχει έλλειψη τεχνικών για τον ακριβή χαρακτηρισμό της δομής του γραφενίου. Ο γραφίτης έχει πολλές διαφορετικές μορφολογίες από τις οποίες η πιο διαδεδομένη είναι αυτή των 'νιφάδων γραφίτη' (flake graphite). Η μορφολογία αυτή περιέχει μεγάλο αριθμό εντοπισμένων ατελειών, οι οποίες οδηγούν σε καλύτερη διαδικασία οξείδωσης.

Πρωτοπόροι στην ιδέα του δομικού μοντέλου του γραφενίου ήταν ο Hofmann και Holst. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό έχει αναπτυχθεί κατά μήκος του κάθε φύλλου ένας μεγάλος αριθμός επόξυ (C-O-C) ομάδων. Το μοντέλο του Ruess είναι μια παραλλαγή του προηγούμενου δομικού μοντέλου ^[64]. Ο Ruess πρότεινε πως υπάρχουν υδροξυλο-ομάδες (OH) κατά μήκος των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου. Το μοντέλο αυτό είναι σαφώς καλύτερο από το προηγούμενο αφού έπειτα από στοιχειομετρική ανάλυση επιβεβαιώνεται το ποσοστό του υδρογόνου που υπάρχει στο οξείδιο του γραφενίου αλλά και την παρουσία υβριδισμένων ατόμων άνθρακα sp^3 ^[65]. Το 1969 οι Scholz και Boehm πρότειναν ένα μοντέλο με κέτονο (C=O) και υδρόξυλο (OH) ομάδες ^[66]. Ενώ το 1994 οι Nakajima και Matsuo παρουσίασαν ένα ακόμα μοντέλο το οποίο, όπως και τα προηγούμενα μοντέλα που έχουν βασιστεί στο πλέγμα έχουν απορριφθεί ^[67]. Το επικρατέστερο πλέον μοντέλο πρότειναν οι Lerf και Klinowski, στο οποίο οι επόξυ ομάδες και οι υδροξυλοομάδες βρίσκονται κατά μήκος του κάθε φύλλου ενώ οι καρβόξυ ομάδες δημιουργούνται μόνο στην άκρη των φύλλων ^[68].



Εικόνα 2.7: Δομικά μοντέλα του οξειδίου του γραφενίου ^[69]

2.4.1 Μέθοδοι σύνθεσης οξειδίου γραφενίου

Από το 1840 ήταν γνωστή η οξείδωση του γραφενίου από τον C. Schafhautl, ο οποίος μελετούσε την συμπεριφορά των μετάλλων και κυρίως του χυτοσιδήρου και του σιδήρου. Έτσι λοιπόν σε μια μελέτη του αναφέρει πως όταν ο γραφίτης αντιδράσει με ισχυρό θειικό οξύ αλλάζει χρώμα και από γκρίζομαυρος γίνεται καφέ ^[70].

Ο B.C.Brodie το 1859 μελέτησε την συμπεριφορά του γραφίτη, όταν αυτός αντιδρά με ισχυρά οξειδωτικά μέσα (χλωριούχο κάλιο, $KClO_3$) και παρουσία επίσης ισχυρού οξέος (νιτρικό οξύ, HNO_3). Η αντίδραση διήρκησε 3 με 4 ημέρες σε θερμοκρασία 60 οC. Ο Bordie έπειτα από τέσσερις διαδοχικές χημικές κατεργασίες, προσδιόρισε τις αναλογίες των $C:H:O=61.04:1.85:37.11$, πετυχαίνοντας την αύξηση της μάζας του αρχικού γραφίτη. Διαπίστωσε πως το τελικό υλικό δηλαδή ο γραφίτης

έχει την ικανότητα να διασπείρεται σε νερό με ουδέτερο ή βασικό pH, ορίζοντας το ως 'γραφιτικό οξύ' [71].

Πολύ αργότερα το 1899, ο L. Staudenmaier βελτίωσε την μέθοδο του Bordie. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησε μείγμα θειικού και νιτρικού οξέος ($H_2SO_4-HNO_3$) σε αναλογία 2:1 v/v. πέτυχε έτσι την οξείδωση του γραφίτη μόνο σε ένα στάδιο και αυτή η αλλαγή στην διαδικασία οδήγησε στην αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου στο γραφίτη. Σε αυτή τη μέθοδο παράγεται υδατοδιαλυτό οξειδίο του γραφενίου, δηλαδή διαλύεται σε πολλούς πολικούς διαλύτες και στο νερό (H_2O) [72].

Έπειτα από περίπου 60 χρόνια, το 1958 οι Hummers και Offeman ανέπτυξαν έναν νέο τρόπο οξείδωσης του γραφίτη με την χρήση υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$) και πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4). Η διαδικασία αυτή είναι ασφαλής, αποδοτική και γρήγορη αφού απαιτεί λιγότερο από 2 ώρες και διεξάγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<35 °C) [73].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η οξείδωση του γραφίτη εξαρτάται από τα οξειδωτικά μέσα που παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις, από τις συνθήκες της αντίδρασης καθώς επίσης και από το είδος του γραφίτη που θα χρησιμοποιηθεί. Επιπλέον, οι Brodie και Staudenmaier στις μεθόδους τους χρησιμοποιούν νιτρικό οξύ το οποίο είναι χρήσιμο και πολύ διαδεδομένο ως οξειδωτικό. Συνεπώς είναι εξαιρετικό για την τροποποίηση επιφανειών με αρωματικούς δακτυλίους με την δημιουργία ομάδων όπως καρβοξυλομάδες με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίων NO_2/N_2O_4 (διοξειδίο του αζώτου/ τετροξειδίο του αζώτου). Αντιθέτως, στην μέθοδο Hummers και Offeman το υπερμαγγανικό κάλιο και το θειικό οξύ αντιδρούν μεταξύ τους και δημιουργούν το επτοξειδίο του μαγγανίου, το οποίο πιστεύεται ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις [74].

Οι παραπάνω μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου από καθαρό γραφίτη. Αναλόγως με το υλικό που απαιτείται σε κάθε μελέτη ή εφαρμογή, επιλέγεται και η κατάλληλη μέθοδος για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου.

2.4.2 Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου

Στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου υπάρχουν λειτουργικές ομάδες οι οποίες περιέχουν οξυγόνο. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες, κατά την αναγωγή, απομακρύνονται σε μεγάλο ποσοστό και έτσι προκύπτει γραφένιο (GO, Graphite Oxide). Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, οι κυριότερες είναι η χημική και η θερμική αναγωγή. Άλλες δευτερεύουσες μέθοδοι αναγωγής οξειδίου γραφενίου είναι η ηλεκτροχημική και η φωτοθερμική αναγωγή.

Αναλυτικότερα, στην θερμική αναγωγή θερμαίνεται το οξείδιο του γραφενίου στους 1050 οC, έτσι απελευθερώνεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και αυξάνεται η πίεση. Η πίεση παίζει σημαντικό ρόλο στον διαχωρισμό των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως όταν η θερμοκρασία είναι στους 300 οC η πίεση αυξάνει κατά 40 MPa, ενώ στους 1000 οC αυξάνει κατά 130 MPa. Είναι γνωστό πως η αύξηση της πίεσης κατά 2.5 MPa οδηγεί στον διαχωρισμό δύο φύλλων οξειδίου του γραφενίου. Μπορούμε λοιπόν, να καταλάβουμε πως με μεγαλύτερη αύξηση της πίεσης έχουμε πλήρη αποφυλλοποίηση του υλικού. Με βάση την μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller) υπολογίστηκε πως το οξείδιο του γραφενίου που παράγεται έχει ειδική επιφάνεια 600-900 m²g⁻¹. Έτσι η θερμική μέθοδος θεωρείται μια αποδοτική και οικονομική μέθοδος, από την οποία παράγεται οξείδιο του γραφενίου με υψηλή ειδική επιφάνεια.

Στην χημική αναγωγή, αντίστοιχα, εκτίθεται το οξείδιο του γραφενίου σε διάφορες χημικές ουσίες, όπως υδραζίνη (hydrazine monohydrate, dimethylhydrazine, anhydrous hydrazine), υδρίδια (sodium borohydride, sodium hydride), υδροκινόνη και π-φαινυλενοδιαμίνη. Η έκθεση σε διαλύτες γίνεται υπό διαφορετικές συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας^[75].

2.4.3 Ιδιότητες-Εφαρμογές οξειδίου του γραφενίου

Η δομή των αργίλων είναι παρόμοια με την δομή του οξειδίου του γραφενίου και γι' αυτό έχουν κάποιες κοινές ιδιότητες, όπως αυτή της ενυδάτωσης και της ένθεσης. Με βάση το παραπάνω, το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα πάρα πολύ καλό υλικό που μπορεί να φιλοξενεί διάφορα μόρια στον ενδοστρωματικό

χώρο. Τα μόρια αυτά μπορεί να είναι ανθρακικές αλυσίδες, υδρόφυλλα μόρια, μέταλλα μετάπτωσης και πολυμερή. Έτσι παρασκευάζονται υβριδικά υλικά, με εξαιρετικές ιδιότητες για μετέπειτα χρήση σε πολλαπλές εφαρμογές.

Ο σχηματισμός παραγώγων του οξειδίου του γραφενίου είναι πολύ σημαντικός και πραγματοποιείται με την διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε ένα διάλυμα. Ο σχηματισμός των παραγώγων εξαρτάται τόσο από την επιφανειακή τροποποίηση του γραφενίου, όσο και από το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια της οξειδωσης.

Το οξείδιο του γραφενίου είναι μονωτής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ($1 \cdot 10^{-9}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm). Επιπλέον, καθώς γίνεται η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο, απομακρύνονται οι υδρόφιλες ομάδες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται από 3 έως 9 τάξεις μεγέθους.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχουν αρκετές ατέλειες στο πλέγμα του γραφενίου που προκύπτει από την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε σχέση με αυτό που προκύπτει από την μηχανική αποφυλλοποίηση, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του.

Παράλληλα, υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής διάφανων αγωγίμων υμενίων, με εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου (σε μορφή λεπτού υμενίου) σε οποιοδήποτε υπόστρωμα και την μετέπειτα μετατροπή του σε γραφένιο. Πολλές εφαρμογές επίσης βρίσκουν τα νανοσύνθετα υλικά που αποτελούνται από το οξείδιο του γραφενίου ως ενισχυτικό με πολυμερική μήτρα. Τα νανοσύνθετα λοιπόν, από πολυμερή μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους παρασκευής και διαπιστώθηκε πως βελτιώνεται σε αρκετά καλό βαθμό το μέτρο ελαστικότητας (E) και η αντοχή τους στον εφελκυσμό (σ). τέλος, το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιείται σε βιοαισθητήρες καθώς επίσης και στην σύνθεση αντικαρκινικών φαρμάκων ^[76].

2.5 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μοριακοί σωλήνες από γραφίτη και μορφολογικά μπορούν να θεωρηθούν ως φύλλα ατόμων άνθρακα που διπλώνουν σε μια δομή σαν κλωβός. Εμφανίζονται ως μονοφλοιικοί και ως πολυφλοιικοί.

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα ανάγεται στο 1952, όταν οι Radushkevich και Lukyanovich δημοσίευσαν καθαρές εικόνες από 50 νανομετρικούς διαμετρικούς σωλήνες άνθρακα, σε ρωσικό επιστημονικό περιοδικό ^[77]. Ωστόσο η ανακάλυψη αυτή πέρασε απαρατήρητη στην δυτική επιστημονική κοινότητα διότι κατά τη διάρκεια του Ψυχρού πολέμου η πρόσβαση στο Ρωσικό επιστημονικό τύπο ήταν περιορισμένη.

Αν και νανοσωλήνες είχαν αρχίσει να παρασκευάζονται με διάφορες τεχνικές και συνθήκες ήδη από την δεκαετία του '70 το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας άρχισε να στρέφεται προς την αλλοτροπική αυτή μορφή του άνθρακα μετά τη σύνθεση των φουλερενίων το 1985^[78]. Η διαπίστωση ότι ο άνθρακας μπορούσε να έχει σταθερές καθορισμένες δομές εκτός από τον γραφίτη και το διαμάντι λειτούργησε ως ερέθισμα για περαιτέρω έρευνα. Σταθμό στην κατεύθυνση αυτή αποτελούσε η εργασία του Γιαπωνέζου Sumio Iijima ο οποίος στην προσπάθεια του να παρασκευάσει φουλερένια παρατήρησε σχηματισμό νανοσωλήνων που περιείχαν τουλάχιστον δυο στρώματα με εξωτερική διάμετρο 3-30 nm ^[79]. Δυο χρόνια αργότερα (1993) ο ίδιος ερευνητής παράλληλα με τον Bethume ανακάλυψε μονοφλοιικούς νανοσωλήνες, ενώ το 1996 η ομάδα του Smalley συνέθεσε για πρώτη φορά δέματα από ευθυγραμμισμένους μονοφλοιικούς νανοσωλήνες άνθρακα ^[80].

2.5.1 Δομή νανοσωλήνα

Η δομή των νανοσωλήνων εκτός από εξαγωνικούς δακτυλίους είναι δυνατόν να περιέχει τόσο πενταμελείς όσο και επταμελείς δακτυλίους, οι οποίοι δίνουν θετική ή αρνητική καμπυλότητα στο νανοσωλήνα αντίστοιχα. Αν πενταμελείς δακτύλιοι βρίσκονται απέναντι από επταμελείς τότε ο νανοσωλήνας αποκτά μια κυρτότητα. Επιπλέον ο σωστός συνδυασμός πενταμελών και επταμελών δακτυλίων μπορεί να κάνει εφικτή την ένωση ενός νανοσωλήνα με έναν άλλο διαφορετικής δομής. Επίσης

μπορούν να δημιουργηθούν ετεροεπαφές, όπως μετάλλου-ημιαγωγού εξολοκλήρου από νανοσωλήνες. Ο υβριδισμός στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι sp^2 , με κάθε άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με τρεις «γείτονες», όπως στο γραφίτη και στα φουλερένια ^{[81][82][83]}.

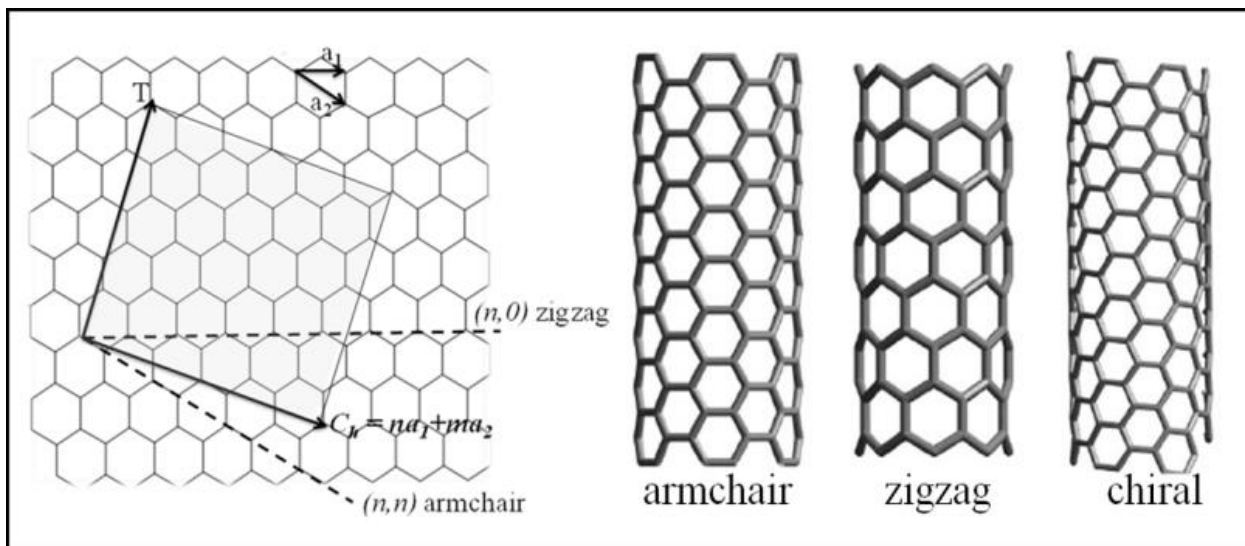
Τρεις τύποι νανοσωλήνων είναι πιθανοί, οι πολυθρονικοί (armchair), οι σπειροειδείς (zigzag) και οι χειρόμορφοι (chiral). Η μορφή που θα αποκτήσει ο νανοσωλήνας εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο περιελίσσεται το φύλλο δυο διαστάσεων γραφίτη ^[84-89].

Οι διαφορετικοί τύποι είναι ευκολότερα κατανοητοί σε επίπεδο κυτάρου νανοσωλήνων άνθρακα.

Ο χειρόμορφος φορέας C_h του νανοσωλήνα άνθρακα καθορίζει τη διάμετρο και την ποσότητα του φύλλου που τυλίγεται. Ο φορέας C_h προσδιορίζεται από την σχέση:

$$C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$$

όπου \hat{a}_1 και \hat{a}_2 είναι μοναδιαία ανύσματα με εξαγωνικά πλέγματα δύο διαστάσεων και τα n και m είναι ακέραιοι αριθμοί. Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η χειρόμορφη γωνία, η οποία είναι η γωνία ανάμεσα στα C_h και \hat{a}_1 . Όταν το φύλλο του γραφίτη τυλίγεται ώστε να μορφοποιήσει το κυλινδρικό τμήμα του νανοσωλήνα τα άκρα του χειρόμορφου φορέα συναντώνται. Ο χειρόμορφος φορέας κατ' αυτόν τον τρόπο μορφοποιεί την περιφέρεια του κυκλικού σταυρωτού τμήματος του νανοσωλήνα. Διαφορετικές τιμές των n και m οδηγούν σε διαφορετικές δομές νανοσωλήνων. Οι armchair νανοσωλήνες μορφοποιούνται όταν $n=m$ και η χειρόμορφη γωνία (chiral) είναι 30° . Οι zigzag νανοσωλήνες μορφοποιούνται όταν, είτε η τιμή n είτε η τιμή m είναι μηδέν και η γωνία chiral είναι 0° . Όλοι οι άλλοι νανοσωλήνες στους οποίους η γωνία chiral είναι μεταξύ 0° και 30° είναι γνωστοί ως chiral νανοσωλήνες. Στην Εικόνα 2.8 φαίνεται ο τρόπος μορφοποίησης των νανοσωλήνων και οι διάφοροι τύποι νανοσωλήνων άνθρακα.

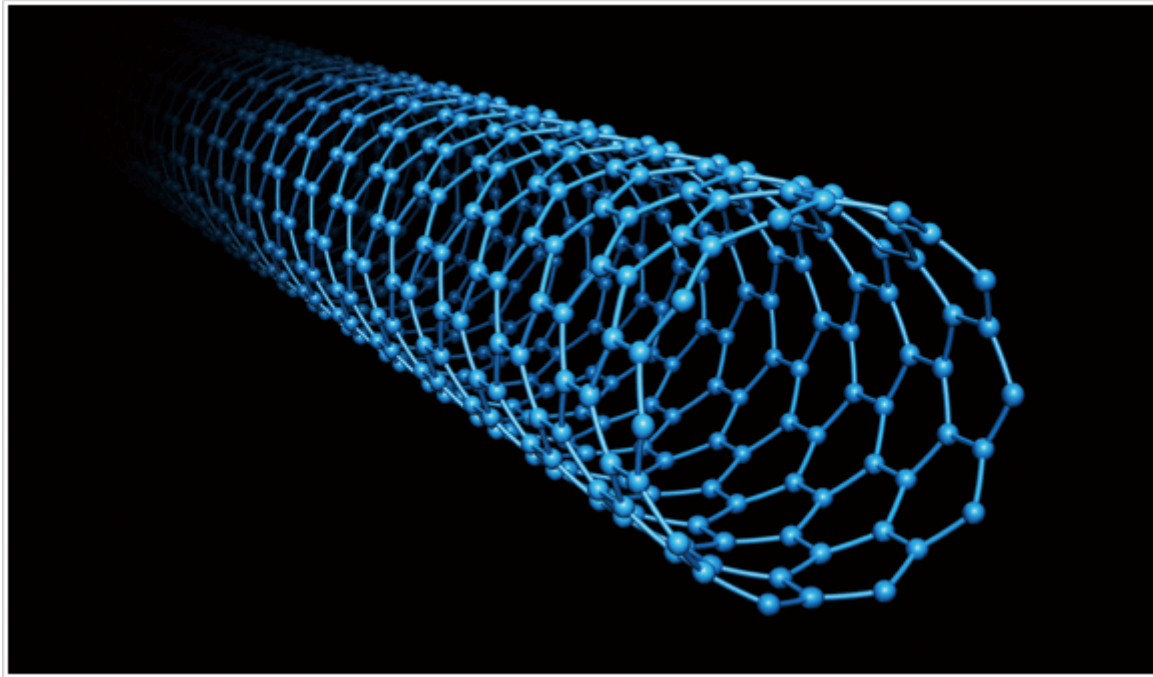


Εικόνα 2.8: Στα αριστερά τρόπος μορφοποίησης νανοσωλήνων και δεξιά της εικόνας διάφοροι τύποι νανοσωλήνων άνθρακα ^[90].

2.5.2 Μονοφλοιικοί νανοσωλήνες

Κατά κανόνα οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες (Single Wall Nanotubes, SWNT) έχουν διάμετρο της τάξεως του 1 nm, με μήκος σωλήνα που μπορεί να είναι πολλές χιλιάδες φορές μεγαλύτερο. Η δομή ενός μονοφλοιικού νανοσωλήνα μπορεί να γίνει αντιληπτή περιελίσσοντας μια μονατομική φλοίδα γραφίτη σε λεπτό κύλινδρο Εικόνα 2.9.

Οι SWNT αποτελούν σημαντική ποικιλία νανοσωλήνων άνθρακα, επειδή εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες που δεν εμφανίζουν οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες. Ωστόσο, η Παρασκευή των SWNT είναι ακόμα πολύ δαπανηρή και η ανάπτυξη περισσότερο προσιτών τεχνικών σύνθεσης είναι ζωτικής σημασίας για το μέλλον την νανοτεχνολογίας.

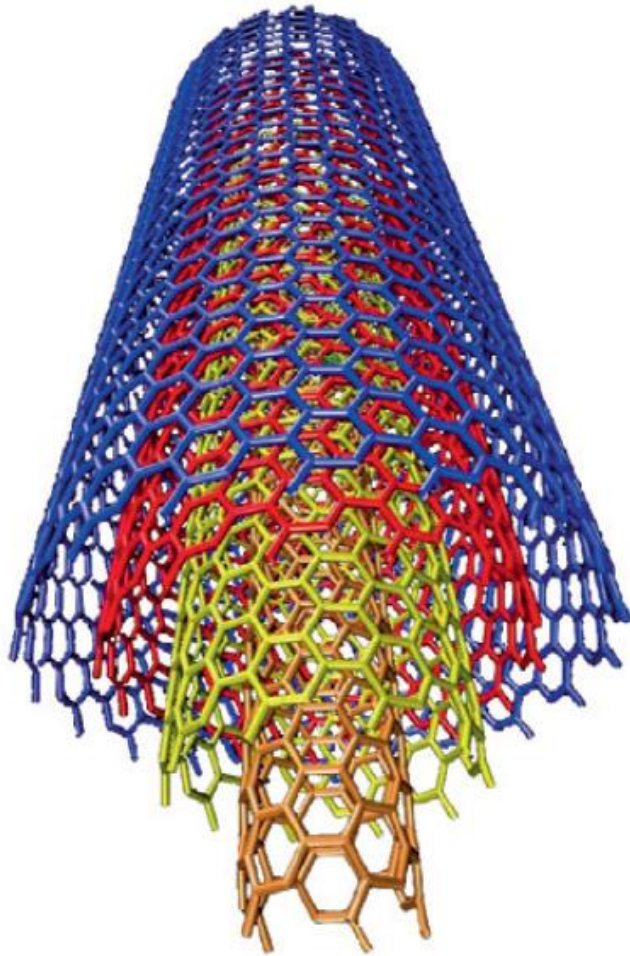


Εικόνα 2.9: Μονοφλοιικός νανοσωλήνας άνθρακα (SWCNT) ^[91].

2.5.3 Πολυφλοιικοί νανοσωλήνες

Οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες (Multiple Wall Nanotubes, MWNT) είναι σειρά απλών μονοφλοιικών ο ένας μέσα στον άλλο που συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals (Εικόνα 2.10).

Υπάρχουν δυο μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να περιγραφεί η δομή των MWNT. Στο μοντέλο «Russian Doll», φύλλα γραφίτη είναι διατεταγμένα σε ομόκεντρους κυλίνδρους. Στο μοντέλο «Parchment» ένα μόνο φύλλο γραφίτη περιελίσσεται γύρω από τον εαυτό του. Στους MWNT οι εσωτερικοί σωλήνες έχουν διάμετρο της τάξης των μερικών nm, ενώ οι εξωτερικοί μπορεί να έχουν πολλαπλάσια διάμετρο. Στα άκρα των κυλίνδρων γραφίτη δεν υπάρχουν ελεύθεροι δεσμοί, αλλά αυτά καλύπτονται από κατάλληλες ημισφαιρικές δομές ^{[87][88]}.



Εικόνα 2.10: Πολυφλοιικός νανοσωλήνας άνθρακα (MWCNT) ^[92].

2.5.4 Τεχνικές σύνθεσης

Η πρώτη μακροσκοπική παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε το 1992 από δυο ερευνητές στο εργαστήριο της εταιρείας NEC [58]. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι γνωστή ως εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης. Η μέθοδος αυτή, η οποία παράγει τους καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες περιλαμβάνει τη διέλευση ρεύματος περίπου 50 A σε μια ακίδα γραφίτη (δυο ηλεκτρόδια γραφίτη), σε ατμόσφαιρα ηλίου ή υδρογόνου. Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που προκαλούνται από την εκκένωση προκαλείται εξάτμιση του γραφίτη, μέρος του οποίου συμπυκνώνεται στα τοιχώματα του δοχείου αντίδρασης ή στην κάθοδο. Το ίζημα στην κάθοδο είναι αυτό το οποίο δημιουργεί τους νανοσωλήνες άνθρακα. Μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα παράγονται όταν προστεθούν στην άνοδο κοβάλτιο, νικέλιο ή άλλα μέταλλα.

Η απόδοση της μεθόδου ξεπερνάει το 30% και παράγει εξίσου μονοφλοιικούς και πολυφλοιικούς νανοσωλήνες ^[93].

Μια άλλη σημαντική μέθοδος παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί η καταλυτική χημική εναπόθεση ατόμων (CVD) ^[94], όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1. Η μέθοδος CVD περιλαμβάνει ένα υπόστρωμα μεταλλικών καταλυτών, συνηθέστερα νικέλιο, κοβάλτιο ή σίδηρο ή συνδυασμό αυτών, το οποίο θερμαίνεται στους 7000 °C ενώ διοχετεύονται στον αντιδραστήρα δυο διαφορετικά αέρια, ένα φέρον αέριο (όπως αμμωνία, άζωτο) και ένα οργανικό αέριο ή ατμοί (όπως αιθανόλη, μεθανόλη).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναπτύσσονται στα άκρα του μεταλλικού καταλύτη, οι οργανικοί ατμοί διασπώνται στην επιφάνεια των καταλυτικών μεταλλικών μορίων και ο άνθρακας μεταφέρεται στα άκρα των μορίων όπου μορφοποιούνται οι νανοσωλήνες. Τα καταλυτικά μεταλλικά μόρια μπορούν να παραμείνουν στις κορυφές των αναπτυσσόμενων νανοσωλήνων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάπτυξης ή να παραμείνουν στη βάση των νανοσωλήνων.

Η ποιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι παράγονται με τη μέθοδο CVD είναι φτωχότερη συγκριτικά με αυτούς που παράγονται μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης. Ωστόσο, είναι εφικτή η παραγωγή σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τα προϊόντα μπορεί να είναι πολυφλοιικοί ή μονοφλοιικοί νανοσωλήνες ανάλογα με τις συνθήκες της μεθόδου.

Παρ' όλα αυτά, οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν αποτελούν προϊόντα μόνο των εργαστηρίων υψηλής τεχνολογίας, αλλά είναι δυνατόν να εμφανιστούν εκτός εργαστηρίου, όπως σε φλόγες οι οποίες προέρχονται από καιόμενο μεθάνιο, αιθυλένιο και βενζίνη, είτε σε θέσεις πρόσπτωσης κεραυνών.

2.5.5 Φυσικές και Ηλεκτροχημικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες που διακρίνονται κυρίως σε μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ^{[95][96]}.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των πολλών τους τεχνολογικών εφαρμογών. Ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός νανοσωλήνα είναι το ότι τα ηλεκτρόνια του

είναι χωρικά περιορισμένα. Μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη και όχι σε διεύθυνση κάθετη προς τον άξονα στο φύλλο του γραφίτη. Επιπλέον καθώς το μήκος του είναι μεγαλύτερο από τη διάμετρό του οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή^[97].

Η πεπερασμένη περιφέρεια και μήκος του νανοσωλήνα εισάγουν οριακές συνθήκες οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα διακριτές ενεργειακές στάθμες και οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν, είτε μεταλλική συμπεριφορά ή είναι ημιαγωγοί ανάλογα με τον τρόπο που έχει τυλιχτεί το φύλλο του γραφίτη, κατά πόσο δηλαδή οι ενεργειακές δέσμες των εξαγώνων βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι στους πολυφλοιικούς νανοσωλήνες το ρεύμα άγεται από το εξωτερικό στρώμα μόνο και όχι από όλο τον όγκο του σωλήνα.

Σε ότι αφορά τις θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων αναμένεται πως όλοι οι νανοσωλήνες είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας^[98].

Η ανθεκτικότητα και η δυσκαμψία αποτελούν τις σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Η αντοχή τους απορρέει από τον sp^2 υβριδισμό που υφίσταται ανάμεσα στα άτομα άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

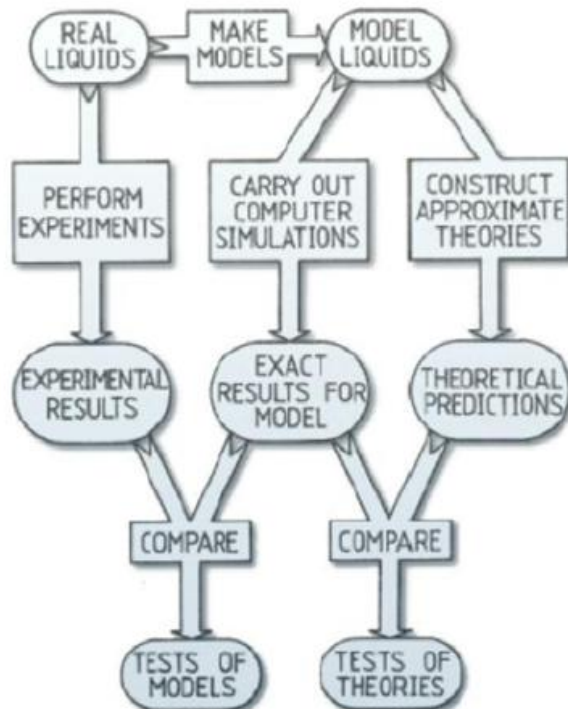
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μοριακές προσομοιώσεις είναι μια μεθοδολογία της επιστήμης και στις μέρες μας γίνεται όλο και πιο αποδεκτή σαν μια μεθοδολογία έρευνας στην επιστήμη των υλικών, στο ρόλο συνδετικού κρίκου μεταξύ θεωρητικής προσέγγισης και πειραματικής. Έχει σαν αντικείμενο τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών μέσω προσομοιώσεων με χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών με σκοπό την καλύτερη κατανόηση τους αλλά και το σχεδιασμό και πρόβλεψη νέων υλικών που δεν υπάρχουν στη φύση. Η πολυπλοκότητα της μελέτης πολλών φαινομένων με αναλυτικό τρόπο καθιστά εξάλλου συχνά τη χρήση υπολογιστικών μεθόδων ως τη μόνη οδό για την ανάδειξη των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών τους.

Χρησιμοποιώντας τις αρχές της στατιστικής μηχανικής και πληροφορίες που σχετίζονται με την γεωμετρία και το είδος των αλληλεπιδράσεων που εκδηλώνονται στο σύστημα η μοριακή προσομοίωση είναι χρήσιμη για την παρατήρηση της συμπεριφοράς των συστημάτων τόσο σε μικροσκοπικό όσο και μακροσκοπικό επίπεδο. Ορισμένα προβλήματα στατιστικής μηχανικής επιδέχονται ακριβή αναλυτική λύση. Άλλα προβλήματα αν και δεν μπορούν να επιλυθούν αναλυτικά λόγω της πολυπλοκότητας τους προσεγγίζονται κάνοντας χρήση παραδοχών που οδηγούν σε απλούστευση της επίλυσης. Οι προσομοιώσεις δίνουν ακριβείς απαντήσεις σε προβλήματα που μελετώνται κάτω από αυτές τις συνθήκες. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα μας δείχνει κατά πόσο η προσομοίωση αγγίζει το πραγματικό σύστημα. Επίσης, μεγάλο πλεονέκτημα των προσομοιώσεων είναι η μελέτη ενός συστήματος υπό ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης κτλ. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με θεωρητικές προβλέψεις απο-τελεί επιπλέον έλεγχο της ορθότητας της Εικόνα 3.

Για τη δημιουργία ενός αντιπροσωπευτικού στατιστικού συνόλου σε ισορροπία δύο μέθοδοι είναι διαθέσιμες: (α) Monte Carlo προσομοιώσεις και (β) προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD). Για την παραγωγή στατιστικών συνόλων σε μη ισορροπία και για την ανάλυση δυναμικών γεγονότων, οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι κατάλληλες. Αν και οι προσομοιώσεις Monte Carlo είναι πιο απλές από τις MD,

επειδή δεν απαιτούν υπολογισμό δυνάμεων, δεν αποδίδουν πολύ καλύτερα στατιστικά αποτελέσματα από τις MD προσομοιώσεις σε δεδομένο υπολογιστικό χρόνο.



Εικόνα 3: Η σχέση μεταξύ θεωρίας, πειραμάτων και μοριακών προσομοιώσεων.

Με τη μοριακή δυναμική μπορεί κανείς να παρακολουθήσει τη φυσική ροική εξέλιξη ενός συστήματος όπως ακριβώς γίνεται και σε μια πειραματική διαδικασία. Σε ένα πείραμα πραγματοποιούνται μετρήσεις ενός φυσικού μεγέθους σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα σφάλματα των μετρήσεων και στις δύο περιπτώσεις περιορίζονται από την ακρίβεια των μετρήσεων και το μεγάλο αριθμό μετρήσεων^[99].

Η μοριακή δυναμική (MD) είναι μια μηχανική μέθοδος που βασίζεται στην προσομοίωση με τη χρήση κομπιούτερ, όπου η χρονική εξέλιξη ενός συνόλου αλληλεπιδρώντων ατόμων ακολουθείται από την ενσωμάτωση των εξισώσεων της κίνησης τους. Η ενσωμάτωση πραγματοποιείται με την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα σε αριθμητικό επίπεδο και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ορίζονται από τα δυναμικά πεδία της μοριακής μηχανικής. Η μέθοδος είχε ήδη συλληφθεί από θεωρητικούς φυσικούς στα τέλη του 1950^[100]. Αυτό το κεφάλαιο κάνει μια ανασκόπηση της θεωρίας πίσω από την MD, και μιας από τις πιο κοινά

χρησιμοποιούμενες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής που αποκαλούνται ευρείας κλίμακας ατομικές/μοριακές μαζικά παράλληλες προσομοιώσεις (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS) και ένα λογισμικό οπτικοποίησης της μοριακής δυναμικής που ονομάζεται οπτική μοριακής δυναμικής (visual molecular dynamics, VMD).

3.2 ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής (molecular dynamics, MD) είναι μια τεχνική προσομοίωσης η οποία στηρίζεται στην επίλυση των κλασσικών εξισώσεων κίνησης για ένα σύστημα N σωματιδίων τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ενός δυναμικού V της μορφής

$$V = \sum_i v_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

Η χρονικά εξαρτώμενη (σχετικιστική) εξίσωση του Schrödinger περιγράφει τις ιδιότητες των μοριακών συστημάτων με υψηλή ακρίβεια, αλλά κάτι πιο πολύπλοκο από την κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος λίγων ατόμων δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί με αυτή την τακτική. Έτσι, οι προσεγγίσεις είναι αναπόφευκτες. Η μοριακή δυναμική αποτελεί πολύ καλή προσέγγιση για τη μελέτη μιας πληθώρας συστημάτων χωρίς την ανάγκη θεώρησης κβαντομηχανικών φαινομένων. Σε συνθήκες σταθερής ενέργειας, αποτελεί μία ντετερμινιστική μέθοδο σε αντίθεση με την στοχαστική Monte Carlo, δηλαδή για τις ίδιες αρχικές συνθήκες δίνει πάντα τα ίδια αποτελέσματα.

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής βασίζονται στην επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα N ατόμων αλληλεπίδρασης. Πιο αναλυτικά, αν \vec{f}_i είναι η ολική δύναμη η οποία εφαρμόζεται πάνω στο i -οστό σωματίδιο, το \vec{r}_i διάνυσμα θέσης του και m_i η μάζα του, τότε είναι γνωστό πως:

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

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

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}$$

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

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

Όπου \vec{p}_i η ορμή του σωματιδίου.

Η μέθοδος μοριακής δυναμικής συνοψίζεται παρακάτω. Στο πρώτο βήμα του αλγόριθμου της μοριακής δυναμικής απαιτεί την γνώση της θέσης και της ταχύτητας κάθε σωματιδίου. Αυτό στην πράξη μεταφράζεται σε ένα ψηφιακό αρχείο όπου καταγράφονται οι συντεταγμένες της θέσης καθώς και οι συνιστώσες της ταχύτητας του κάθε σωματιδίου σε ένα σύστημα αναφοράς και απεικονίζει μια πιθανή διαμόρφωση του πραγματικού συστήματος στο χώρο. Η διαμόρφωση αυτή λέγεται αρχική απεικόνιση και είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της προσομοίωσης. Η δημιουργία μιας αρχικής απεικόνισης μπορεί να είναι μια εύκολη διαδικασία αλλά και αρκετά επίπονη όταν πρόκειται για πολύπλοκα συστήματα μεγάλων μορίων. Δεκάδες εμπορικοί αλγόριθμοι που υπάρχουν σήμερα έχουν αποκλειστικές λειτουργίες και αφορούν στην τοποθέτηση των ατόμων στο χώρο ενώ ταυτόχρονα υποχρεώνουν την διαμόρφωση τους να υπακούει στις συνθήκες που ορίζει το υπολογιστικό μοριακό μοντέλο. Εάν μια αρχική απεικόνιση βρίσκεται πολύ μακριά από την ισορροπία, οι δυνάμεις μπορεί να είναι υπερβολικά μεγάλες κάτι το οποίο θα οδηγήσει σε μεγάλη συνολική ενέργεια του συστήματος και η προσομοίωση MD μπορεί να αποτύχει. Στις περιπτώσεις αυτές, απαιτείται ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας απομακρύνει τα σωματίδια που λόγω κακής κατασκευής της αρχικής απεικόνισης έχουν έρθει “επικίνδυνα” κοντά μετατοπίζοντας τα, σύμφωνα με τα κριτήρια του εφαρμοσμένου μοντέλου το οποίο θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω.

Η επιλογή της τεχνικής για την αναπαράσταση των μορίων του συστήματος εξαρτάται από την ερώτηση και τη δυνατότητα της μεθόδου να παρέχει αξιόπιστα

αποτελέσματα με τα σημερινά δεδομένα. Έτσι στην περίπτωση των πολυμερικών συστημάτων η αναπαράσταση των μακρομορίων μπορεί να γίνει είτε με ατομιστικά είτε με μεσοσκοπικά μοντέλα.

1. Είσοδος Αρχικών συνθηκών

Δυναμικό αλληλεπίδρασης V σαν συνάρτηση των θέσεων των ατόμων
Θέσεις \vec{r} όλων των ατόμων στο σύστημα.
Ταχύτητες \vec{u} όλων των ατόμων στο σύστημα

Επανάληψη του 2^{ου}, 3^{ου}, 4^{ου} βήματος για τον απαιτούμενο αριθμό βημάτων.

2. Υπολογισμός Δυνάμεων

Η \vec{f} δύναμη σε κάθε άτομο

$$f_i = -\frac{\partial V_i}{\partial r_i}$$

υπολογίζεται ως το άθροισμα των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ μη συνδεδεμένων ζευγών ατόμων:

$$f_i = \sum_j f_{ij}$$

καθώς και των δυνάμεων που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ συνδεδεμένων ατόμων (οι οποίες μπορεί να εξαρτώνται από 1,2,3 ή 4 άλλα άτομα).

3. Ενημέρωση με νέες συντεταγμένες τη διαμόρφωση των ατόμων.

Η κίνηση των ατόμων προσομοιώνεται από την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα.

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{f}_i}{m_i}$$
$$\frac{d \vec{r}_i}{dt} = \vec{u}_i \text{ οπότε } \frac{d \vec{u}_i}{dt} = \frac{\vec{f}_i}{m_i}$$

4. (Προαιρετικό) βήμα εξόδου

Καταγραφή θέσεων, ταχυτήτων, ενεργειών, θερμοκρασίας, πίεσης, κλπ.

Ένα σύστημα ατόμων επιτρέπεται να κινούνται με συγκεκριμένες επιταχύνσεις για συγκεκριμένη χρονική περίοδο που ονομάζεται χρονικό βήμα (time step). Οι νέες θέσεις και ταχύτητες των ατόμων μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας μια μέθοδο αριθμητικής ολοκλήρωσης όπως η μέθοδος ταχύτητας του Verlet. Σύμφωνα με το μοντέλο του Verlet

$$v\left(t_0 + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t_0) + a(t_0)\frac{\Delta t}{2},$$

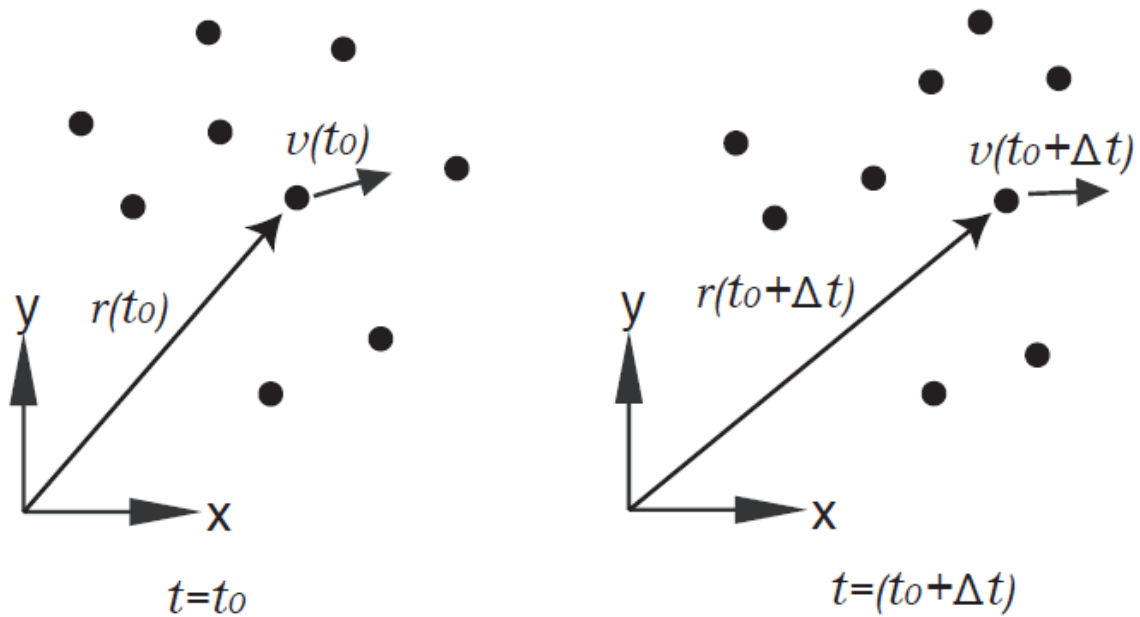
$$r(t_0 + \Delta t) = r(t_0) + v\left(t_0 + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t,$$

$$v(t_0 + \Delta t) = v\left(t_0 + \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t_0)\Delta t,$$

όπου r , v , και a είναι η θέση, η ταχύτητα και η επιτάχυνση του ατόμου αντίστοιχα t_0 είναι ο αρχικός χρόνος, Δt είναι το χρονικό βήμα (time step). Η μεταβολή του r και του v σε σχέση με το Δt αναπαρίστανται γραφικά στο Σχήμα 3.1.

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας και της πίεση είναι απαραίτητες στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) προκειμένου να προσομοιωθούν τα πραγματικά συστήματα που βρίσκονται σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να επιτευχθεί τροποποιώντας τις ταχύτητες των ατόμων, ενώ η πίεση ρυθμίζεται τροποποιώντας το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης.

Ακολουθεί μια σύνοψη των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων τεχνικών ελέγχου θερμοκρασίας και πίεσης ενός συστήματος.



Εικόνα 3.1 Μεταβολή στις θέσεις και τις ταχύτητες των ατόμων με το χρόνο. Οι μεταβολές είναι σημειωμένες μόνο για ένα άτομο.

3.2.1 Έλεγχος θερμοκρασίας

Ως θερμοκρασία ενός συστήματος ατόμων ορίζεται ο μέσος όρος των κινητικών ενεργειών όλων των σωματιδίων. Η στιγμιαία θερμοκρασία μπορεί να δοθεί ως

$$T = \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i,\alpha} m_i (v_i^\alpha)^2 \quad 3.4$$

Όπου N_f είναι οι συνολικοί βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, k_B είναι η σταθερά Boltzmann, m_i είναι η μάζα του ατόμου και v_i^α είναι η ταχύτητα του ατόμου α σε κατεύθυνση i . Η αξία του α μπορεί να είναι 2 ή 3, εξαρτώμενη από τις διαστάσεις του συστήματος.

Δεν είναι δυνατό να διατηρήσεις τη θερμοκρασία του συστήματος σε μία συγκεκριμένη τιμή κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης εξαιτίας των διακυμάνσεων στις ταχύτητες. Επομένως, μόνο η μέση τιμή της θερμοκρασίας είναι δυνατό να διατηρηθεί σε μια σταθερή τιμή κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Η θερμοκρασία ενός συστήματος εξαρτάται μόνο από τις ταχύτητες των ατόμων που δίνονται στην εξίσωση 3.4. Επομένως η θερμοκρασία ενός συστήματος μπορεί να

ελεγχθεί μέσω της κλιμάκωσης των ταχυτήτων των ατόμων, που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση θερμοστάτη. Οι θερμοστάτες που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι οι Anderson, Berendson και Nose-Hoover.

Ο θερμοστάτης Anderson ^[102] είναι ένας από τους πιο απλούς από τους περισσότερους θερμοστάτες που είναι διαθέσιμοι. Σε αυτό το θερμοστάτη η ταχύτητα ενός τυχαία επιλεγμένου τμήματος έχει αντικατασταθεί από μια σταθερά που έχει επιλεγθεί από την κατανομή Maxwell-Boltzmann δοθείσης της θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά, ο θερμοστάτης Anderson δεν έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, αφού είναι υπολογιστικά ακριβός ^[103]. Ο θερμοστάτης Berendson ^[104], είναι ένας από τους διαδεδομένους θερμοστάτες, δεδομένου ότι είναι απλός και εύκολος κατά την εφαρμογή. Ο θερμοστάτης Berendson κλιμακώνει τις ταχύτητες των ατόμων με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική κινητική ενέργεια του συστήματος να είναι σταθερή. Ο θερμοστάτης Nose-Hoover, που έχει χρησιμοποιηθεί σ' αυτή την έρευνα, θεωρείται πως είναι ένας από τους καλύτερους θερμοστάτες ^[105]. Ο θερμοστάτης Nose-Hoover ^[106-109] χρησιμοποιεί έναν συντελεστή τριβής (friction factor, μ) για να τροποποιήσει την εξίσωση της κίνησης και το μ ορίζεται ως

$$\frac{d\mu(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_0) \quad 3.5$$

όπου T_0 και $T(t)$ είναι οι επιθυμητές και οι στιγμιαίες θερμοκρασίες αντιστοίχως. Το Q είναι η αποτελεσματική μάζα (effective mass) του θερμοστάτη, που καθορίζει τη δύναμη του θερμοστάτη και δίνεται από τον τύπο

$$Q = N_f k_B T_0 \tau_T^2, \quad 3.6$$

όπου τ_T είναι η καθορισμένη χρονική σταθερά των διακυμάνσεων της θερμοκρασίας (temperature fluctuations). Η τιμή της τ_T είναι γενικά της τάξης των 100 χρονικών βημάτων για να επιτευχθεί η ομαλή μετάβαση της θερμοκρασίας.

3.2.2 Έλεγχος της πίεσης

Η πίεση ενός συστήματος ατόμων ορίζεται ως

$$P_{ij}^V = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left[\sum_{\beta=1}^N (r_i^{\beta} - r_i^{\alpha}) f_j^{\alpha\beta} + m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} \right], \quad 3.8$$

όπου (i,j) είναι δείκτες κατεύθυνσης και β είναι ένας αντίστοιχος αριθμός των γειτονικών ατόμων άτομα που πάει από το 1 μέχρι τον αριθμό των γειτονικών ατόμων N. r_i^{α} είναι η θέση του ατόμου α κατά μήκος της κατεύθυνσης i και $f_j^{\alpha\beta}$ είναι η δύναμη κατά μήκος της κατεύθυνσης j από το άτομο α προς το άτομο β . m^{α} και v^{α} είναι η μάζα και η ταχύτητα του ατόμου α αντίστοιχα. V είναι ο συνολικός όγκος του συστήματος.

Ο βαροστάτης Berendsen ^[104] και ο βαροστάτης Nose-Hoover ^[110] είναι οι πιο κοινώς χρησιμοποιούμενοι βαροστάτες για τον έλεγχο της πίεσης σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Και στις δυο αυτές μεθόδους, η πίεση του συστήματος προσαρμόζεται με την αλλαγή των διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Παρόλα αυτά έχει βρεθεί ότι η προσέγγιση του Berendsen είναι λιγότερο αξιόπιστη συγκριτικά με αυτή του Nose-Hoover ^[105].

Ο συντελεστής βαθμονόμησης όγκου (η) στο βαροστάτη Nose-Hoover ορίζεται ως

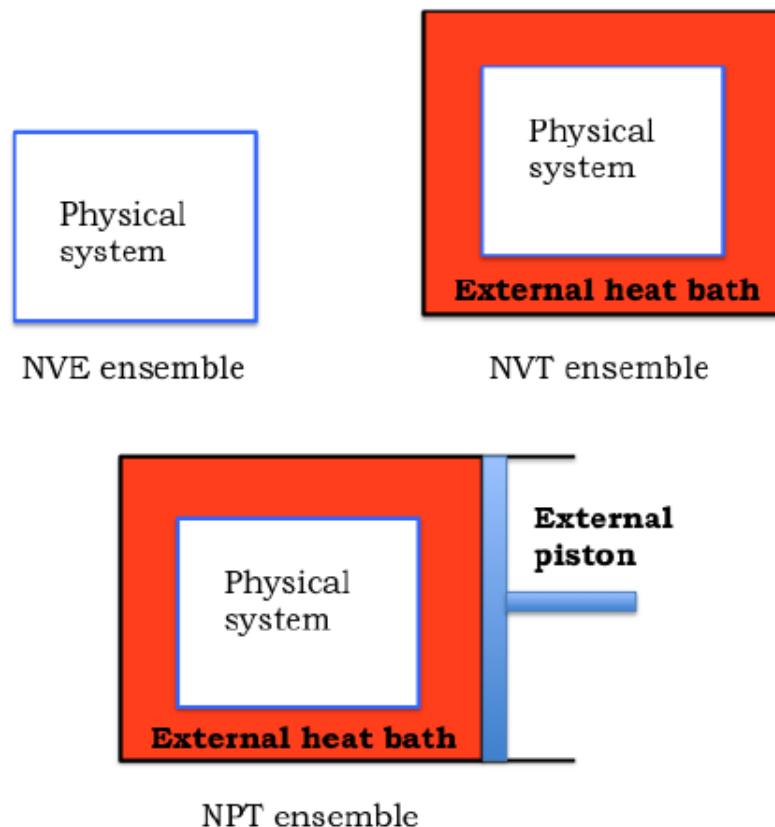
$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{1}{N_f k_B T_0 \tau_P^2} V(t) (P(t) - P_0), \quad 3.9$$

όπου P_0 και T_0 είναι οι στιγμιαίες πιέσεις και θερμοκρασίες, αντίστοιχα. $P(t)$ είναι η επιθυμητή πίεση και τ_P είναι η συγκεκριμένη χρονική στιγμή για τις διακυμάνσεις της πίεσης. Η τιμή τ_P είναι γενικά της τάξης των χιλιάδων χρονικών διαστημάτων προκειμένου να επιτευχθεί μια ήπια μεταβολή της θερμοκρασίας. Ο προσαρμοσμένος όγκος του συστήματος υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{dV(t)}{dt} = [3\eta(t)]V(t), \quad 3.10$$

3.2.3 NPT στατιστικό σύνολο

Ένα στατιστικό σύνολο είναι μια συλλογή όλων των πιθανών σταδίων ενός πραγματικού συστήματος. Το μικροκανονικό (microcanonical) ή το σταθερό (constant) N , V , και E (NVE) στατιστικό σύνολο, το κανονικό (canonical) στατιστικό σύνολο (NVT) και το ισοθερμικό-ισοβαρές (isothermal-isobaric) (NPT) στατιστικό σύνολο είναι κοινώς χρησιμοποιούμενα στη μοριακή δυναμική (MD). Οι συντομογραφίες N , V , E , T , και P αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των ατόμων, τον όγκο, την ενέργεια, τη θερμοκρασία και την πίεση του συστήματος αντιστοίχως και αυτές οι ποσότητες διατηρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Για παράδειγμα, ο αριθμός των ατόμων, η θερμοκρασία και η πίεση είναι σταθερές στο στατιστικό σύνολο NPT. Η Εικόνα 3.2 αναπαριστά γραφικά τα στατιστικά σύνολα NVE, NVT, και NPT. Τα περισσότερα από τα πειράματα πραγματοποιούνται κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (ισοθερμική-ισοβαρής) που αντιπροσωπεύονται από το στατιστικό σύνολο NPT.



Εικόνα 3.2: Γραφική αναπαράσταση των στατιστικών συνόλων NVE, NVT και NPT.

Ο συνδυασμός θερμοστάτη και βαροστάτη Nose-Hoover δημιουργεί το στατιστικό σύνολο NPT ^{[111][112]}. Οι τροποποιημένες εξισώσεις της κίνησης για το NPT ensemble μπορούν να εκφραστούν ως εξής:

$$\frac{d\mu(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right), \quad 3.11\alpha$$

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{1}{N_f k_B T_0 \tau_P^2} V(t) (P(t) - P_0), \quad 3.11\beta$$

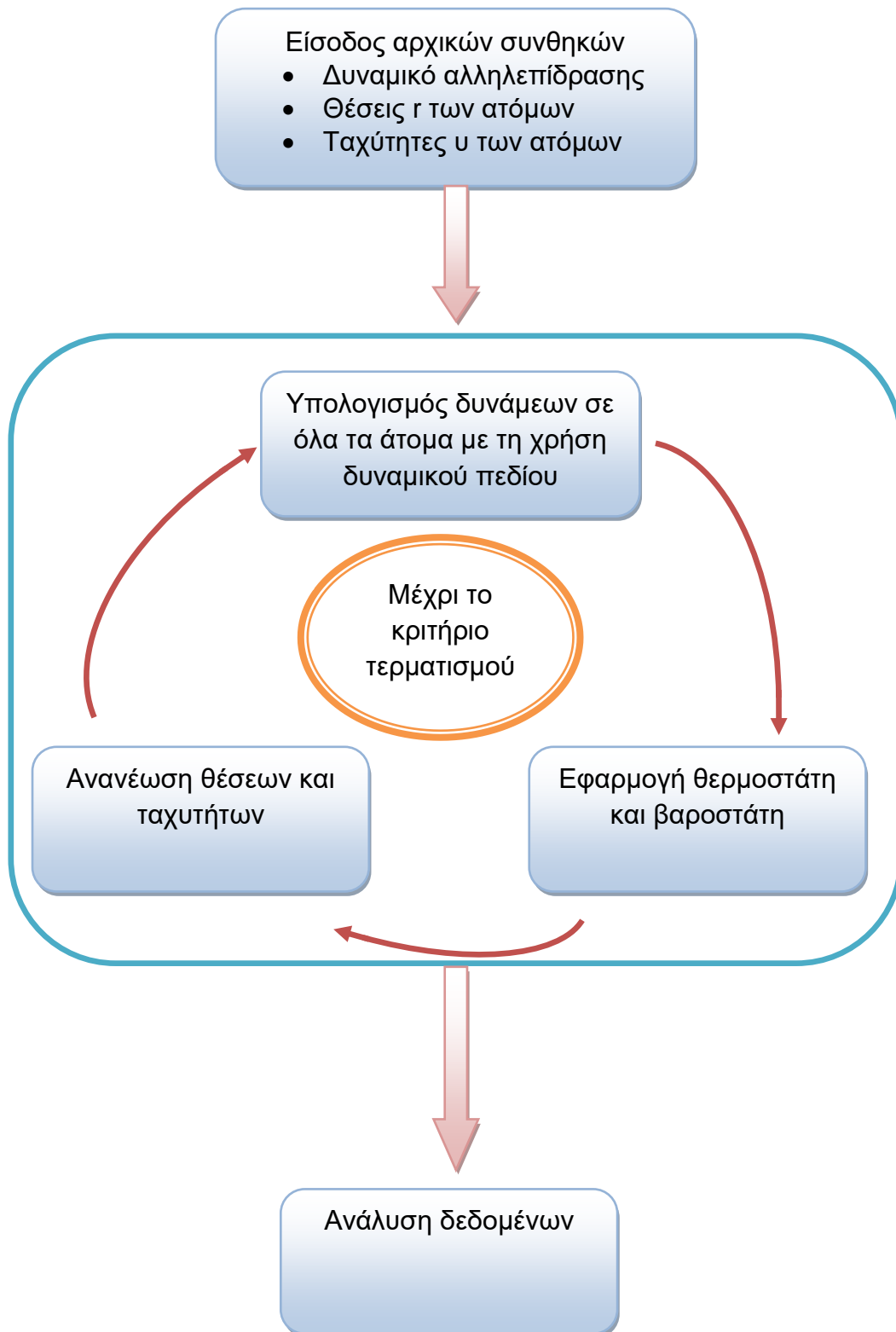
$$\frac{dV(t)}{dt} = [3\eta(t)]V(t), \quad 3.11\gamma$$

$$\frac{dr(t)}{dt} = v(t) + \eta(r(t) - R_0), \quad 3.11\delta$$

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{f(t)}{m} - [\mu(t) + \eta(t)]v(t), \quad 3.11\epsilon$$

όπου R_0 είναι το κέντρο μάζας του συστήματος. Όλες οι άλλες παράμετροι έχουν οριστεί παραπάνω.

Η διαδικασία της προσομοίωσης MD μπορεί να συνοψιστεί στο Σχήμα 3.1. Οι αρχικές θέσεις των ατόμων πρέπει να οριστούν με τέτοιο τρόπο ώστε τα άτομα να βρίσκονται ελαφρώς μακριά από τη θέση ισορροπίας τους κατά τη χρονική στιγμή ηρεμίας. Οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων επιλέγονται τυχαία. Αυτές οι ταχύτητες αναδιαμορφώνονται από το θερμοστάτη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης προκειμένου να εξασφαλιστούν οι επιθυμητές θερμοκρασίες. Το διάγραμμα ροής που αναπαρίσταται στο Σχήμα 3.1 λειτουργεί μέχρι να επιτευχθεί το κριτήριο τερματισμού. Ο αριθμός των επαναλήψεων συνήθως χρησιμοποιείται ως το κριτήριο τερματισμού.



Σχήμα 3.1: Γραφική αναπαράσταση της διαδικασίας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής

3.3 ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΔΙΑ

Το δυναμικό είναι μία μαθηματική περιγραφή της δυναμικής ενέργειας ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ατόμων. Οι παράμετροι των δυναμικών προέρχονται από πειραματική εργασία και υψηλού επιπέδου κβαντικούς μηχανικούς υπολογισμούς, άρα είναι εμπειρικής φύσης. Οι ερευνητές έχουν ορίσει ποικίλα δυναμικά πεδία για να προσομοιώσουν ποικίλα μοριακά συστήματα όπως βιομορίων, υδατανθράκων. Η γενική μορφή ενός δυναμικού πεδίου μπορεί να εκφρασθεί ως

$$E_{tot} = E_{covalent} + E_{non-covalent}, \quad 3.12$$

όπου E_{tot} , $E_{covalent}$, και $E_{non-covalent}$ είναι η συνολική ενέργεια, η ομοιοπολική ενέργεια, και η ετεροπολική ενέργεια αντίστοιχα. Οι συνιστώσες των ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών ενεργειών μπορούν να αναλυθούν περαιτέρω ως εξής

$$E_{covalent} = E_{bond} + E_{dihedral} + E_{out-of-plane}, \quad 3.13\alpha$$

$$E_{non-covalent} = E_{electrostatic} + E_{van\ der\ Waals}, \quad 3.13\beta$$

Η ακριβής λειτουργική μορφή των δυναμικών πεδίων εξαρτάται από τον τύπο της προσομοίωσης, για τον οποίο έχει φτιαχτεί. Τα δυναμικά πεδία all-atom παρέχουν παραμέτρους για κάθε τύπο ατόμου σε ένα σύστημα, ενώ τα δυναμικά πεδία united-atom παρέχουν παραμέτρους μόνο για έναν ή δύο τύπους ατόμων.

Οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τα δυναμικά πεδία Morse, REBO (αντιδραστική εμπειρική τάξη δεσμού, reactive empirical bond order) και AIREBO (προσαρμοστική διαμοριακή αντιδραστική εμπειρική τάξη δεσμού, adaptive intermolecular reactive empirical bond order), για να κάνουν προσομοιώσεις στο γραφένιο και στους νανοσωληνούς άνθρακα ^[113]. Το δυναμικό πεδίο Morse είναι ένα δυναμικό πεδίο δύο σωμάτων (two body potential field), που δεν αντιπροσωπεύει τα συστήματα με πολλές αλληλεπιδράσεις σωμάτων, όπως το γραφένιο. Οι Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις σε αυτή την έρευνα έχουν εκπονηθεί με τη χρήση των δυναμικών πεδίων AIREBO και REBO, που είναι δυναμικά πολλαπλών σωμάτων.

3.3.1 Το δυναμικό πεδίο AIREBO

Το δυναμικό πεδίο AIREBO ^[114] αποτελεί μια προέκταση του κοινά χρησιμοποιούμενου δυναμικού πεδίου REBO ^[115]. Το AIREBO αντιμετωπίζει κάποιες από τις αδυναμίες του δυναμικού πεδίου REBO. Η απουσία της μη-συνδεδεμένης αλληλεπίδρασης (non-bonded interaction) στο δυναμικό πεδίο REBO το καθιστά ανεπαρκές για συστήματα με σημαντικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις όπως ο γραφίτης (graphite). Ακόμη και το ομοιοπολικό υλικό όπως το γραφένιο είναι επίσης ωφελημένο από ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις ^[114]. Το δυναμικό πεδίο AIREBO υπολογίζει τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις (non-bonded interactions). Επίσης λαμβάνει υπόψιν τις στρεπτικές αλληλεπιδράσεις τεσσάρων σωμάτων (4-body torsional interactions), που δε συμπεριλαμβάνονται στο δυναμικό REBO. Η στρεπτική αλληλεπίδραση αποδείχθηκε σημαντική κατά την προσομοίωση καμπυλωτών δομών (curved structures) όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα. Το δυναμικό πεδίο AIREBO αποτελείται από τρία σημεία που μπορούν να εκφραστούν ως

$$E^{AIREBO} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq 0} [E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{tors}] \quad 3.14$$

όπου E^{AIREBO} είναι η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος των ατόμων και οι δείκτες $i, j, k,$ και l αναφέρονται στα μεμονωμένα άτομα. E_{ij}^{REBO} είναι το τμήμα του REBO, που εξηγεί τη συνδεδεμένη αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων. E_{ij}^{LJ} είναι το δυναμικό Lennard-Jones που αφορά τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. E_{ijkl}^{tors} περιλαμβάνει τις στρεπτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων εντός της συνολικής ενέργειας.

Το τμήμα του REBO αποτελείται από τα ελκτικά (attractive) και τα απωθητικά (repulsive) δυναμικά, που συνδυάζονται με τη χρήση του όρου τάξης δεσμού όπως δίνεται στην εξίσωση (3.15).

$$E_{ij}^{REBO} = f(r_{ij})(V_{ij}^R + b_{ij}V_{ij}^A) \quad 3.15$$

όπου E_{ij}^{REBO} είναι η ενέργεια που έχει αποθηκευθεί στους δεσμούς μεταξύ του ατόμου i και του ατόμου $atom j$. b_{ij} είναι ο όρος της τάξης δεσμού, που τροποποιεί τη δύναμη του δεσμού που εξαρτάται από τοπικό περιβάλλον των δεσμών. V_{ij}^R και V_{ij}^A είναι οι απωθητικές και ελκτικές δυνάμεις, αντίστοιχα.

Η συνάρτηση $f(r_{ij})$ στην εξίσωση (3.15) αποκαλείται συνάρτηση cut-off. Ο σκοπός της συνάρτησης cut-off είναι να περιορίσει τις ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις στο κοντινότερο άτομο (nearest neighbor) ^[115]. Παρόλα αυτά η συνάρτηση cut-off μπορεί να προκαλέσει μη φυσικές συμπεριφορές στην προσομοίωση αστοχίας των νανοϋλικών άνθρακα ^{[113][116]}.

3.3.2 Η συνάρτηση cut-off

Η αρχικά προτεινόμενη συνάρτηση cut-off στο δυναμικό πεδίο REBO δίνεται από

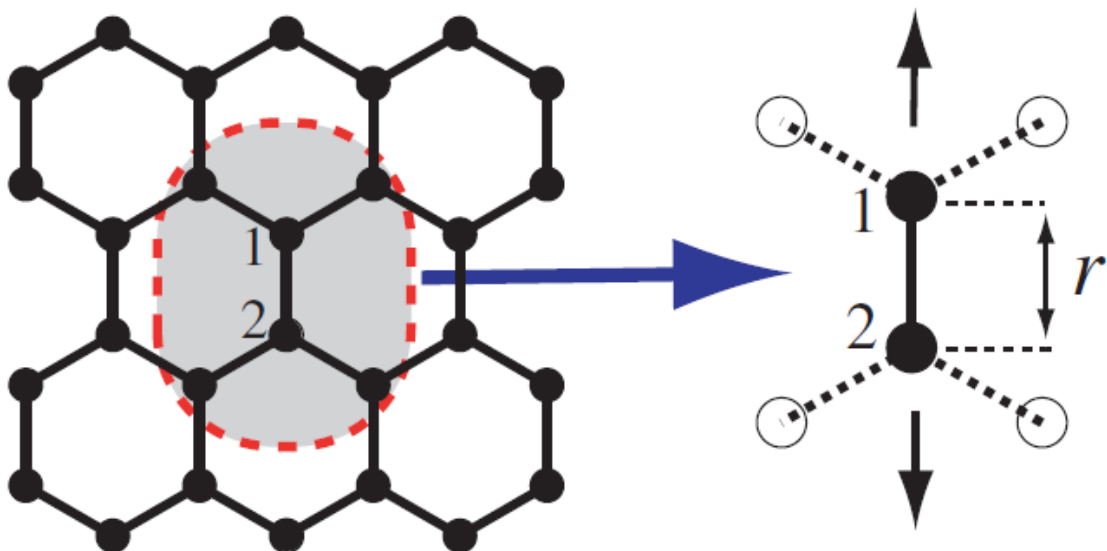
$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < R^{(1)} \\ \left[1 + \cos \left[\frac{\pi(r-R^{(1)})}{(R^{(2)}-R^{(1)})} \right] \right] / 2, & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0, & R^{(2)} < r \end{cases} \quad 3.16$$

όπου r είναι το μήκος δεσμού και $R^{(1)}$ και $R^{(2)}$ είναι οι ακτίνες cut-off, που έχουν τις τιμές 1.7 Å και 2 Å, αντίστοιχα. Οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τις τροποποιημένες ακτίνες cut-off, που κυμαίνονται από 1.9 Å έως 2.2 Å ^{[125][117]} για να ελαττώσουν τις αφύσικες συμπεριφορές στις προσομοιώσεις αστοχίας.

Οι καμπύλες τάσεις-παραμόρφωσης ενός φύλλου γραφενίου που έχουν ληφθεί με την προεπιλεγμένη cut-off συνάρτηση, δείχνουν μια 'σκλήρυνση' της παραμόρφωσης περίπου στην παραμόρφωση των 0.20 ^[126]. Ωστόσο, τα πειράματα ^[128] και οι υπολογισμοί ab initio ^[127] έχουν δώσει μια ελαφρά μη γραμμική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης, χωρίς να εντείνεται η παραμόρφωση. Προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση της συνάρτησης cut-off στις προσομοιώσεις αστοχίας του γραφενίου και επιπλέον για να βρεθεί η κατάλληλη cut-off ακτίνα για τις προσομοιώσεις αστοχίας του γραφενίου, η δυναμική ενέργεια του δεσμού C-C μεταξύ των ατόμων 1 και 2 στην Σχήμα 3.2 μπορεί να υπολογιστεί αριθμητικά με την αύξηση του μήκους δεσμού r . Οι σχετικές θέσεις των άλλων ατόμων διατηρήθηκαν απaráλλακτες. Βρέθηκε ότι η μη φυσική συμπεριφορά στην καμπύλη τάσης παραμόρφωσης εξαφανίζεται όταν και οι δυο ακτίνες ($R(1)$ και $R(2)$) ισούνται με 2 Å. Η επίδραση της συνάρτησης cut-off στην καμπύλη δυναμικής ενέργειας παραμόρφωσης του δεσμού C-C μεταξύ των ατόμων 1 και 2 στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται στην Σχήμα 3.3(α). Μπορεί να φανεί στο Σχήμα 3.3(α) ότι η προεπιλεγμένη cut-off συνάρτηση μεταβάλλει την δυναμική ενέργεια των δεσμών γύρω από μια παραμόρφωση 0.22. Αυτό υποδεικνύει ότι υπάρχει μια αφύσικη

συμπεριφορά στην καμπύλη τάσης παραμόρφωσης όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 3.3(β).

Έχει βρεθεί ότι η αντοχή θραύσης ενός ομοιοπολικού υλικού όπως το γραφένιο κυριότερα εξαρτάται από το σημείο καμψής της ενδομοριακής ενέργειας [88]. Σύμφωνα με το Σχήμα 3.3(β), το σημείο καμψής εντοπίζεται γύρω από την τιμή παραμόρφωσης 0.22 με τις τροποποιημένες ακτίνες cut-off. Το σημείο καμψής βρίσκεται γύρω στα 0.32 για τη προεπιλεγμένη ακτίνα cut-off που οφείλεται σε μια ψευδή παραμόρφωση που ξεκινάει μετά την παραμόρφωση των 0.22. Επομένως, το σπάσιμο των δεσμών λαμβάνει χώρα γύρω από μια τιμή παραμόρφωσης 0.22 με την τροποποιημένη ακτίνα cut_off, ενώ λαμβάνει χώρα σε μια παραμόρφωση 0.32 για την προεπιλεγμένη ακτίνα. Οι υπολογισμοί ab-initio έχουν δείξει ότι οι μέγιστες τιμές παραμόρφωσης του γραφενίου είναι 0.194 και 0.266 στις κατευθύνσεις armchair και zigzag, αντίστοιχα [118]. Από την άλλη πλευρά, το σχήμα της καμπύλης τάσης παραμόρφωσης με την τροποποιημένη cut-off είναι παρόμοια με αυτήν που έχει παρατηρηθεί στα πειράματα [128] και στους ab-initio υπολογισμούς [118]. Αυτό επιβεβαιώνει ότι το πιθανό πεδίο REBO με την τροποποιημένη cut-off συνάρτηση είναι ικανό να προσομοιώσει την αστοχία ενός φύλλου γραφενίου με ακρίβεια, ενώ η προεπιλεγμένη cut-off συνάρτηση δεν είναι ικανή να το κάνει αυτό.

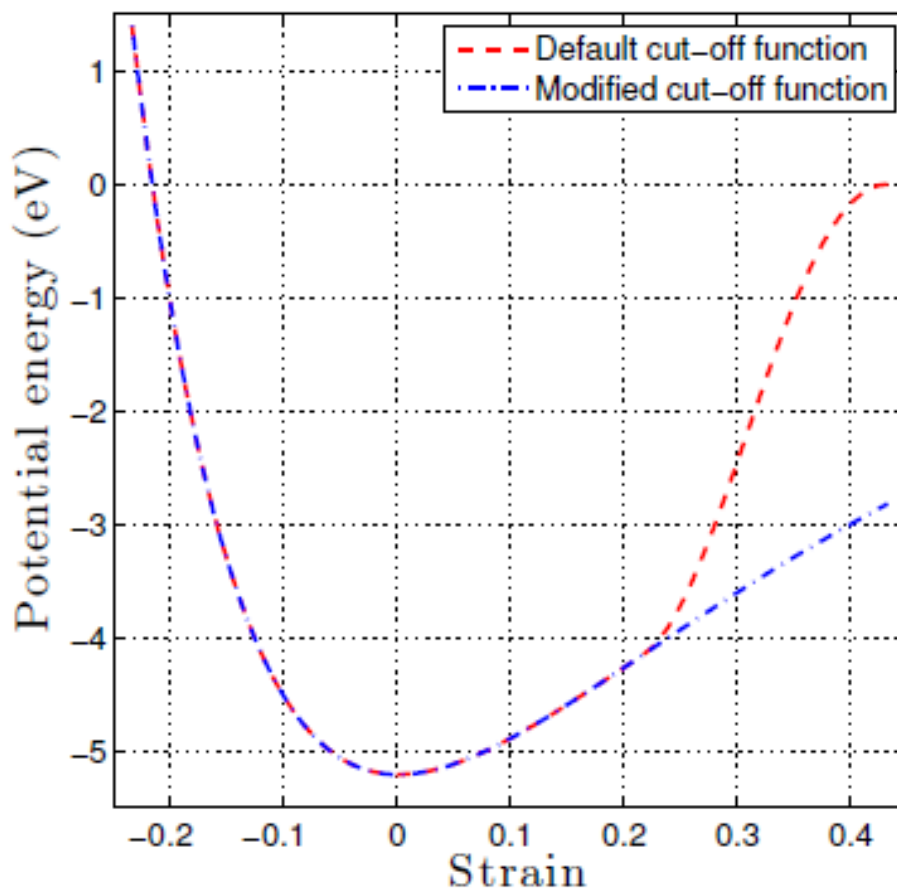


Σχήμα 3.2 Το σύστημα χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί την επίδραση cut-off. Τα βέλη υποδεικνύουν την κατεύθυνση της παραμόρφωσης και το r είναι το αρχικό μήκος δεσμού.

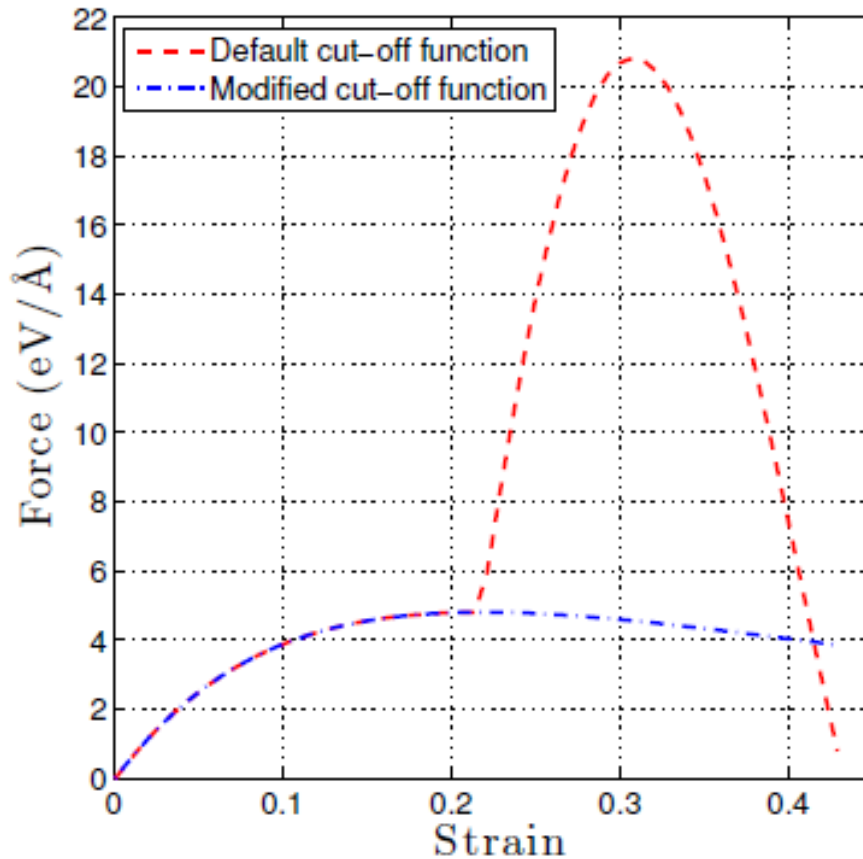
Σ' αυτή την εργασία, η συνάρτηση cut-off έχει τροποποιηθεί με μια σταθερή ακτίνα cut-off των 2 Å. Η τροποποιημένη συνάρτηση cut-off ($\tilde{f}(r)$) δίνεται από

$$\tilde{f}(r) = \begin{cases} 1, & r < R \\ 0, & r > R \end{cases}$$

όπου R είναι η νέα ακτίνα cut-off, που ισοδυναμεί με 2 Å.



(α)



(β)

Σχήμα 3.3: Η επίδραση της συνάρτησης cut-off στις προσομοιώσεις αστοχίας του δεσμού C-C από το Σχήμα 3.2 α) Ενέργεια παραμόρφωσης-παραμόρφωσης β) Καμπύλη δύναμης-παραμόρφωσης.

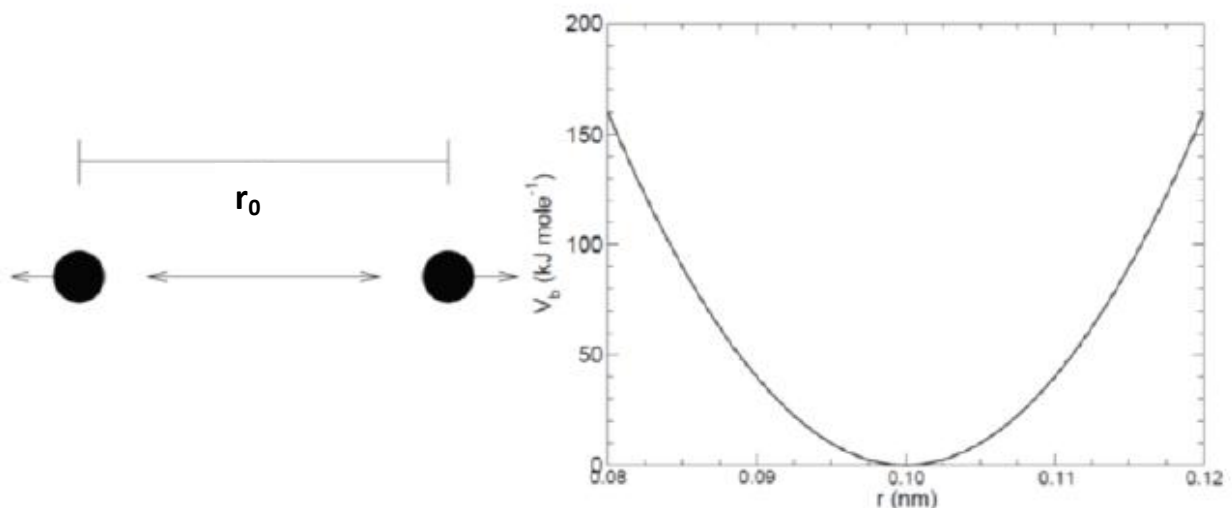
3.3.3 Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις (bonded)

Για να οριστεί πλήρως το μοριακό μοντέλο θα πρέπει να οριστούν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων της προσομοίωσης. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές ορίζονται μέσω εξισώσεων ενέργειας και αφορούν τα άτομα που είναι συνδεδεμένα με χημικό δεσμό (δεσμικές αλληλεπιδράσεις) καθώς και τα άτομα που δεν είναι συνδεδεμένα (μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις). Μια τυπική συνάρτηση δυναμικής ενέργειας για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις ενός συστήματος ατόμων στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων έχει την εξής μορφή:

$$U^{bond} = \sum_{bonds} k_r (r - r_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\substack{improper \\ dihedrals}} k_\xi (\xi - \xi_0)^2 + \sum_{\substack{proper \\ dihedrals}} k_\phi (\cos(\phi))^2$$

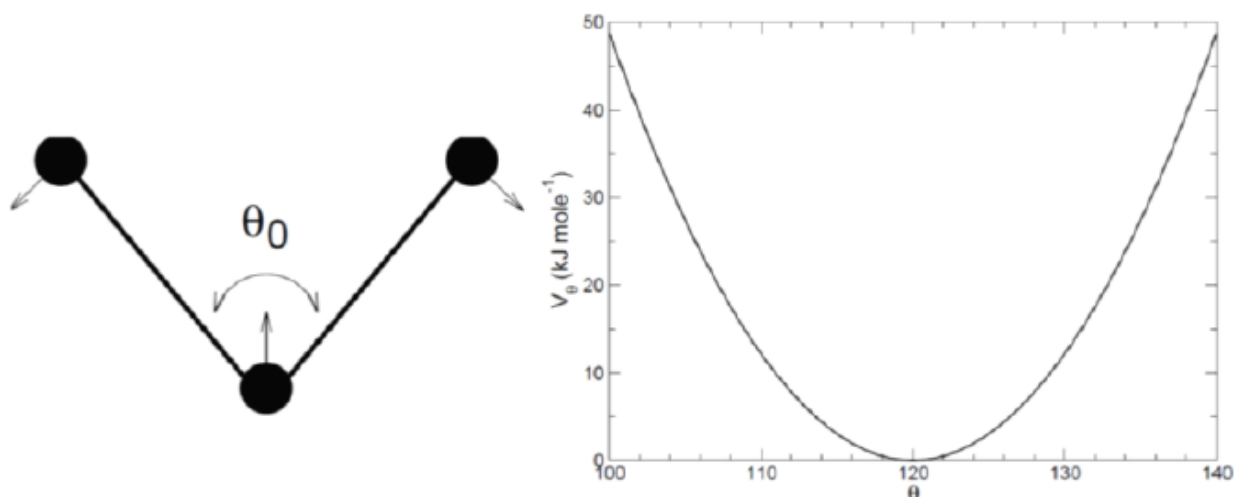
όπου οι προστιθέμενοι όροι αφορούν στη δυναμική ενέργεια που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των ατόμων που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς.

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει τη δυναμική ενέργεια λόγω έκτασης δεσμών (bond stretching) καθώς η απόσταση r μεταξύ των δύο ατόμων ταλαντώνεται γύρω από τη θέση ισορροπίας r_0 (Σχήμα 3.4). Πρόκειται για ένα αρμονικό δυναμικό στο οποίο η τιμή της σταθεράς k_r ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του δεσμού και το είδος των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτόν.



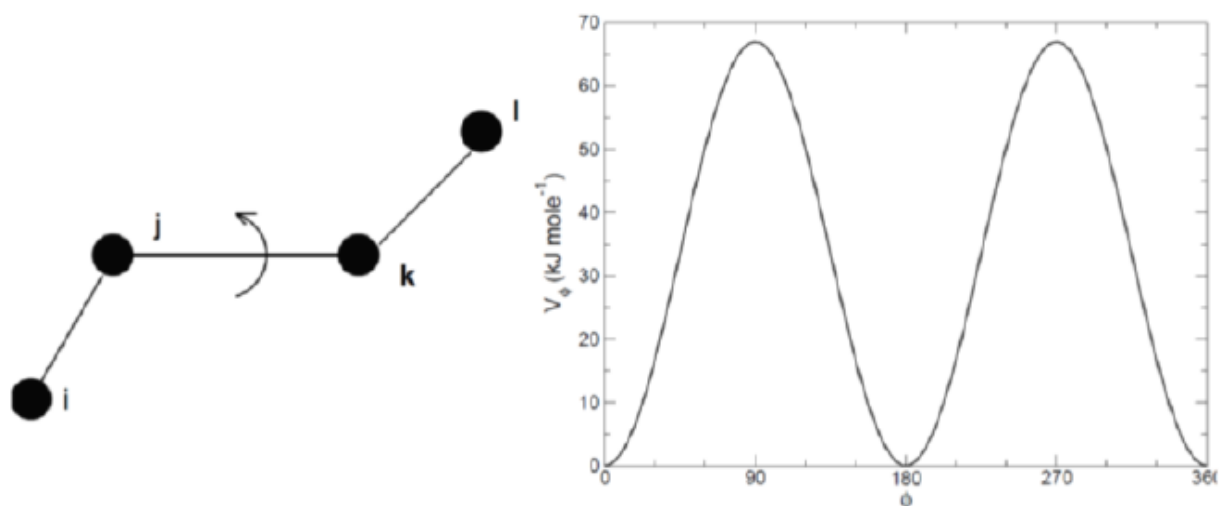
Σχήμα 3.4: Απόσταση δεσμού και γραφική παράσταση δυναμικού.

Ο δεύτερος όρος περιγράφει τη δυναμική ενέργεια λόγω κάμψης δεσμών (bond bending) σχετίζεται με την ταλάντωση της γωνίας θ μεταξύ φορέων δύο διαδοχικών δεσμών γύρω από τη θέση ισορροπίας και προσεγγίζεται επίσης με ένα αρμονικό δυναμικό Σχήμα 3.5



Σχήμα 3.5: Γωνία ατόμων και γραφική παράσταση δυναμικού κάμψης.

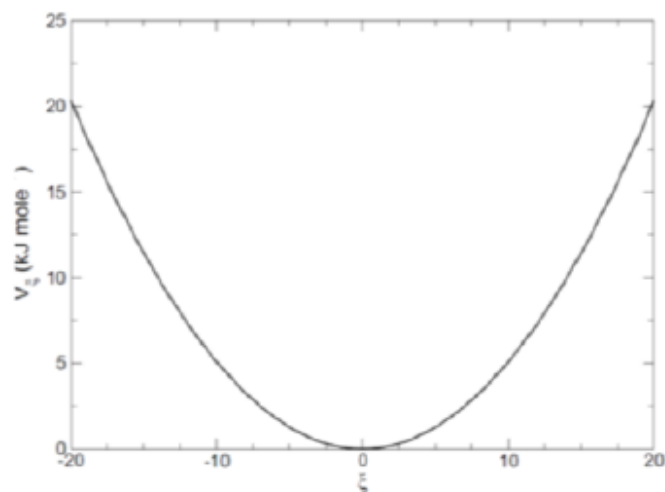
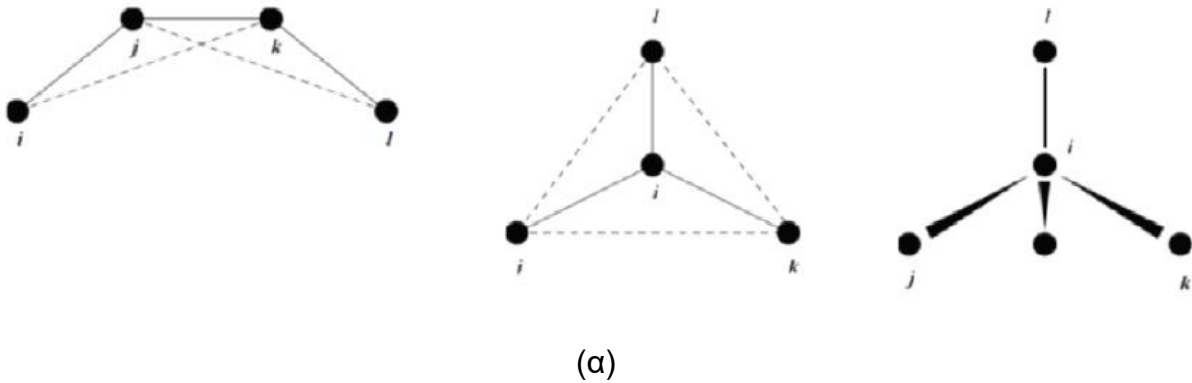
Ο τρίτος όρος αναφέρεται στη δυναμική ενέργεια λόγω στρέψης δεσμών (dihedral angles), περιγράφει τη μεταβολή της ενέργειας λόγω της περιστροφής γύρω από ένα δεσμό και προσεγγίζεται συνήθως από μία σειρά Fourier. Η γωνία ϕ είναι η γωνία μεταξύ των επιπέδων που ορίζονται από τις δύο διαδοχικές τριάδες τεσσάρων συνδεδεμένων ατόμων. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται σχηματικά η γωνία ϕ η οποία δημιουργείται από τα επίπεδα που ορίζουν τα άτομα i, j, k και j, k, l .



Σχήμα 3.6: Διεδρη γωνία και γραφική παράσταση δυναμικό διεδρης γωνίας.

Ο τέταρτος όρος αναφέρεται σε μια ιδιαίτερη κατηγορία διεδρων γωνιών που ονομάζονται μη-σωστές διεδρες γωνίες (improper dihedral angles) και χρησιμοποιείται για να σταθεροποιήσει τα άτομα σε ένα επίπεδο ή να εμποδίσει τη

μετάβαση σε μια διαμόρφωση αντίθετης κυρτότητας όπως σε μια κατοπτρική εικόνα. Οι εσφαλμένες διεδρες γωνίες προορίζονται να κρατήσουν επίπεδες ομάδες επίπεδες, ή να εμποδίσουν μόρια να πέσουν επάνω στις κατοπτρικές εικόνες τους (Σχήμα 3.7)



(β)

Σχήμα 3.7: (α) Αρχή της λανθασμένης διεδρης γωνίας. Η λανθασμένη διεδρη γωνία ορίζεται ως η γωνία των επιπέδων (l,j,k) και (j,k,i) . (β) Γραφική παράσταση δυναμικού μη ορθών διεδρων γωνιών.

3.3.4 Περιστροφικές και Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις (non bonded)

Ο όρος E_{ij}^{LJ} στο δυναμικό AIREBO υπολογίζει τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις με το δυναμικό Lennard-Jones (LJ) 12-6, όπως

$$E_{ij}^{LJ} = f(r_{ij})V_{ij}^{LJ}(r_{ij})$$

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

όπου η συνάρτηση $f(r_{ij})$ αποτελείται από ένα σύνολο συναρτήσεων cut-off, που περιορίζει τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις σε ένα συγκεκριμένο εύρος. ϵ_{ij} είναι το δυναμικό εμπόδιο (potential barrier). σ_{ij} είναι η πεπερασμένη απόσταση όπου το δυναμικό μεταξύ των πεδίων είναι μηδενικό. r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων.

Ο τελευταίος όρος του δυναμικού AIREBO που δίνεται στην εξίσωση (3.14), και ο E_{ijkl}^{tors} δίνει τη συνεισφορά της ενέργειας four-body από στρεπτικές αλληλεπιδράσεις, που ορίζονται ως

$$E_{ijkl}^{tors} = f(r_{ij}, r_{lk}, r_{kl})V^{tors}(\omega_{ijkl})$$

$$V^{tors}(\omega_{ijkl}) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{ijkl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]$$

όπου η συνάρτηση $f(r_{ij}, r_{lk}, r_{kl})$ αποτελείται από ένα σύνολο συναρτήσεων cut-off, που εξαρτώνται από τα μήκη δεσμού r_{ij}, r_{lk} , και r_{kl} . ω_{ijkl} είναι η διεδρική γωνία.

Είναι ενδιαφέρον να συγκριθεί η συνεισφορά από τα τρία μέρη (E^{REBO} , E^{tors} , και E^{LJ}) του δυναμικού πεδίου AIREBO προς την ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται στο φύλλο γραφενίου υπό την μονοαξονική δοκιμή εφελκυσμού (uniaxial tensile test). Προκειμένου να ερευνηθεί αυτό, ένα σύνολο προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής που πραγματοποιούνται σε ένα φύλλο γραφενίου μεγέθους 5 nm × 5 nm. Η θερμοκρασία της προσομοίωσης ήταν 300 K. Το χρονικό διάστημα και ο ρυθμός μεταβολής της παραμόρφωσης ήταν 0.5 fs και 0.001 ps⁻¹, αντίστοιχα. Ο προσομοιωτής μοριακής δυναμικής LAMMPS χρησιμοποιήθηκε για όλες τις προσομοιώσεις [120].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8, το στρεπτικό δυναμικό (torsional potential) (E^{tors}) έχει σημαντικό ποσό ενέργειας σε σύγκριση με τη μη συνδεδεμένη αλληλεπίδραση (E^{LJ}) στην κατάσταση μη καταπόνησης (unstrained state). Παρόλα αυτά οι ενέργειες E^{tors} και E^{LJ} δεν αλλάζουν με την παραμόρφωση. Η τάση του φύλλου γραφενίου υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την κλίση της από το διάγραμμα

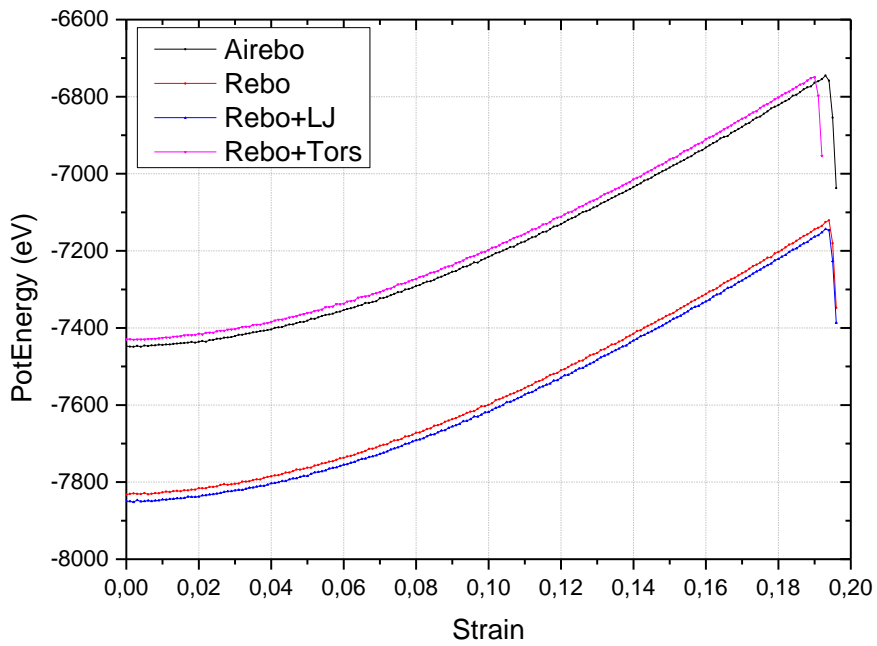
ενέργειας παραμόρφωσης-παραμόρφωσης. Το πάχος του φύλλου γραφενίου υποτίθεται ότι είναι 3.4 Å. Η σύγκριση υποδεικνύει ότι και οι δύο ενέργειες E^{tors} και E^{LJ} δεν έχουν καμία επίδραση στην καμπύλη τάσης- παραμόρφωσης. Με άλλα λόγια, τα δυναμικά AIREBO και REBO δίνουν μια παρόμοια καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης σύμφωνα με τη μονοαξονική δοκιμή εφελκυσμού. Η στρεπτική επίδραση που δίνεται από την E^{tors} του δυναμικού AIREBO είναι πιθανό να έχει σημαντική επίδραση στην καμπύλη υλικών όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα.

3.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

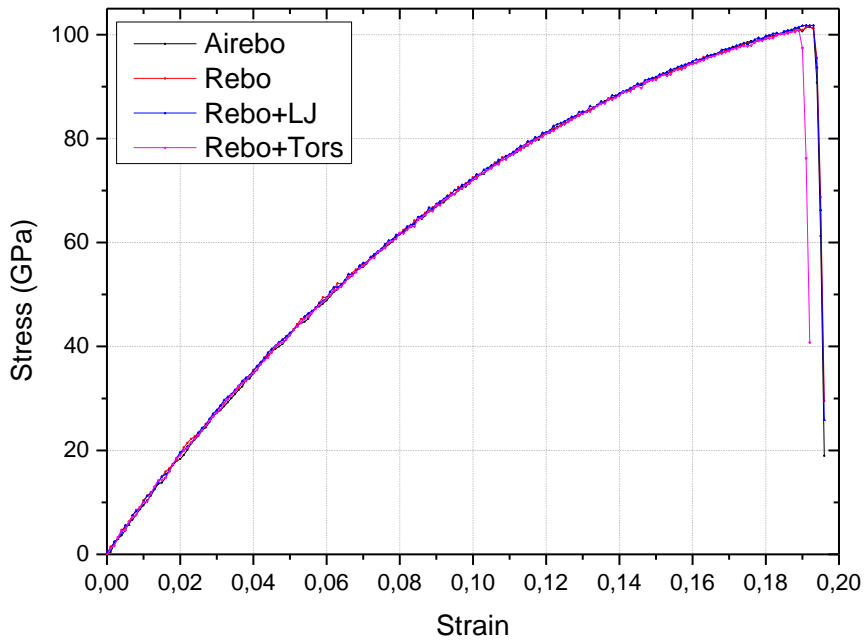
Όλες οι παράμετροι που αναφέρθηκαν στο παραπάνω κεφάλαιο εκτός των τ_T και τ_P είναι προκαθορισμένες παράμετροι στην Μοριακή Δυναμική προσομοίωση. Στην πραγματικότητα οι τ_T και τ_P εξαρτώνται επίσης από την τιμή του χρονικού βήματος, έτσι ο χειριστής έχει μόνο έναν μερικό έλεγχο. Ωστόσο μερικές παράμετροι στην Μοριακή Δυναμική όπως το χρονικό βήμα, ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης και συνοριακές συνθήκες είναι παράμετροι που τους καθορίζει ο χειριστής. Η επιλογή αυτών των παραμέτρων έχει επιρροή στα αποτελέσματα της Μοριακής Δυναμικής προσομοίωσης.

3.4.1 Χρονικό βήμα

Το χρονικό βήμα είναι ο χρόνος μεταξύ δυο διαδοχικών επαναλήψεων σε μια Μοριακή Δυναμική προσομοίωση. Το μεγάλο χρονικό βήμα αυξάνει την υπολογιστική αποδοτικότητα ενώ το μικρότερο χρονικό βήμα μπορεί να αυξήσει την ακρίβεια της προσομοίωσης. Επομένως, το χρονικό βήμα ελέγχει στην ουσία την επιλογή που κάνουμε σχετικά μεταξύ της ακρίβειας και υπολογιστικής αποδοτικότητας σε μια Μοριακή Δυναμική προσομοίωση. Αν η επιλογή του χρονικού βήματος είναι πολύ μεγάλος, τότε ίσως το σύστημα να γίνει ασταθές.



(α)

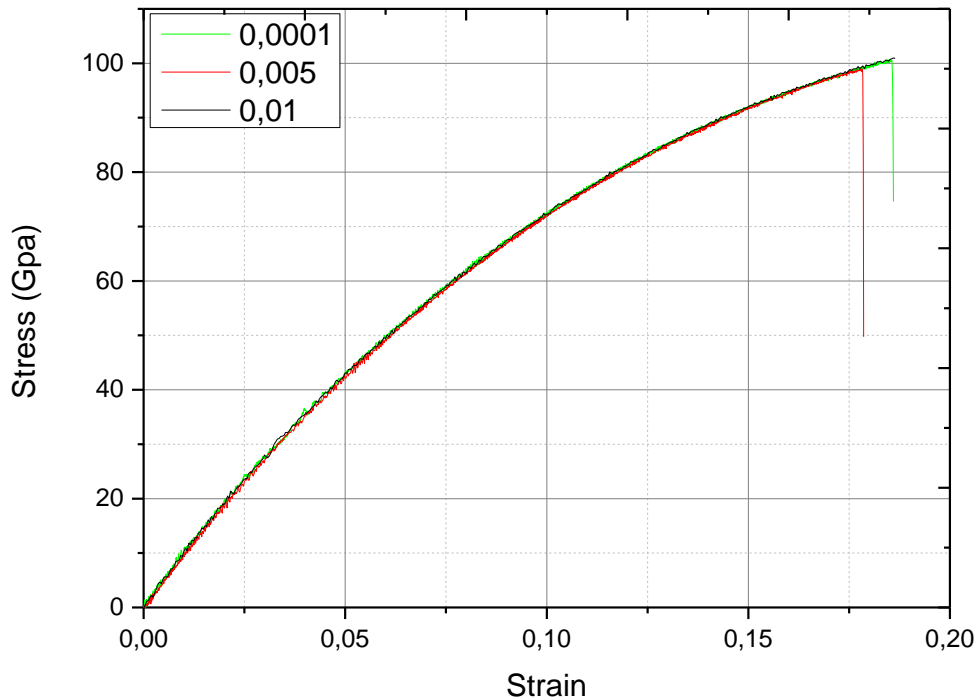


(β)

Σχήμα 3.8: Συνεισφορά των E^{REBO} , E^{LJ} , και E^{tors} στην ενέργεια παραμόρφωσης υπό μονοαξονική δοκιμή εφελκυσμού. (α) Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας. (β) Σχέση τάσης-παραμόρφωσης.

Ένα χρονικό βήμα θα πρέπει να είναι μικρότερο κατά 10% από την περίοδο δόνησης ενός ατόμου. Χρονικά βήματα μεταξύ 0.5 fs και 0.8 fs παρέχουν καλά αποτελέσματα σε προσομοιώσεις νανοσωλήνων άνθρακα και γραφενίου ^[121]. Ωστόσο, οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει χρονικά βήματα από 0.1 fs μέχρι 1 fs για να προσομοιώσουν μονοαξονικές δοκιμές εφελκυσμού του γραφενίου ^{[117][122]}. Στην πραγματικότητα, οι περισσότεροι από αυτούς έχουν χρησιμοποιήσει δυναμικά πεδία AIREBO που εφαρμόζεται στο LAMMPS για την προσομοίωση. Επομένως, έχει ενδιαφέρον να ερευνήσουμε την επίδραση του χρονικού βήματος στα αποτελέσματα της προσομοίωσης μονοαξονικής δοκιμής εφελκυσμού του γραφενίου. Προκειμένου να διερευνήσουμε αυτή την επίδραση, ένα σύνολο από Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε φύλλο γραφενίου 5 nm × 5 nm με διαφορετικό χρονικό βήμα του τάξεως 0.1 fs, 0.5 fs και 1 fs. Όλοι οι άλλοι παράμετροι της Μοριακής Δυναμικής κρατήθηκαν στις τιμές που αναφέρονται στο παραπάνω κεφάλαιο.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του γραφενίου που λήφθηκαν με διαφορετικό χρονικό βήμα είναι πανομοιότυπα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9. Όμως μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε ότι η αστοχία σε διαφορετικό χρονικό βήμα επέρχεται σε διαφορετική παραμόρφωση. Ωστόσο αυτό επιβεβαιώνει ότι ένα χρονικό βήμα μεταξύ 0.1 fs και 1 fs μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση μονοαξονικής δοκιμής εφελκυσμού του γραφενίου. Ένα χρονικό βήμα των 0.5 fs όπου είναι και η πιο συνεχέστερη τιμή στην βιβλιογραφία, θα χρησιμοποιηθεί σε όλες τις Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις εφεξής.



Σχήμα 3.9: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης ενός φύλλου γραφενίου με διαφορετικό χρονικό βήμα.

3.4.2 Ρυθμός Μεταβολής Παραμόρφωσης

Στις Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις, μια δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιείται εφαρμόζοντας καταπόνηση στο νανοϋλικό με έναν σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης. Έχει αποδειχθεί από ερευνητές ότι το σημείο αστοχίας του υλικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης^{[122][123][124]}. Αναλυτικότερα, με μικρότερο ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης το σύστημα έχει περισσότερο χρόνο να ηρεμήσει και να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας και ως εκ τούτου τα αποτελέσματα θα είναι πιο ακριβή. Πρακτικά ο ρυθμός παραμόρφωσης που έχει χρησιμοποιηθεί σε πειράματα της τάξης των 10^{-2} s^{-1} είναι αδύνατον να χρησιμοποιηθεί σε Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις λόγω του μεγάλου υπολογιστικού χρόνου. Για παράδειγμα, για να εφαρμόσουμε μια παραμόρφωση 0.1 σε φύλλο γραφενίου με ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης 10^{-2} s^{-1} και χρονικό βήμα 0.5 fs, χρειάζονται 2×10^{16} επαναλήψεις. Μια τέτοια προσομοίωση με 2×10^{16}

επαναλήψεις για ένα φύλλο γραφενίου $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$, όπου είναι το μέγεθος του φύλλου γραφενίου που έχει χρησιμοποιηθεί για όλες τις προσομοιώσεις στα επόμενα κεφάλαια, θα χρειάζονταν χιλιάδες χρόνια για την ολοκλήρωση της. Ακόμα και οι υπέρ-υπολογιστές δεν μπορούν να αυξήσουν τον υπολογιστικό χρόνο περισσότερο από 4 φορές από τον χρόνο που αναφέρθηκε παραπάνω. Γι' αυτό το λόγο, προκειμένου να καταστεί βιώσιμο υπολογιστικά το σύστημα, ο ρυθμός παραμόρφωσης που χρησιμοποιείται γενικά στις Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις είναι της τάξης των 10^9 .

Οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει διάφορους ρυθμούς μεταβολής της παραμόρφωσης από 0.0005 ps^{-1} μέχρι 0.01 ps^{-1} [122]. Προκειμένου να διερευνήσουμε την επίδραση του ρυθμού παραμόρφωσης στην αστοχία του γραφενίου, ένα σύνολο από Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε φύλλο γραφενίου $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ υπό ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης 0.01 ps^{-1} , 0.001 ps^{-1} και 0.0001 ps^{-1} . Όλοι οι άλλοι παράμετροι της Μοριακής Δυναμικής κρατήθηκαν στις τιμές που αναφέρονται στο παραπάνω κεφάλαιο. Ο Πίνακας 3.1 δείχνει ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης δεν επηρεάζει το μέτρο ελαστικότητας, ωστόσο ο μεγαλύτερος ρυθμός παραμόρφωσης δίνει μεγαλύτερη παραμόρφωση (ϵ_{ult}) και τάση (σ_{ult}). Αν και το σημείο αστοχίας εξαρτάται από το ρυθμό παραμόρφωσης, μια μόνιμη τιμή ρυθμού παραμόρφωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει σύγκριση στην συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης του φύλλου γραφενίου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Είναι σαφές πως ένας ρυθμός της τάξης των 0.0001 ps^{-1} έχει μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα όμως υπολογιστικά κοστίζει πολύ σε χρόνο. Παρακάτω στις Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε ένας ρυθμός μεταβολής παραμόρφωσης 0.001 ps^{-1} , αφού είναι βιώσιμο υπολογιστικά και οι τιμές σ_{ult} , ϵ_{ult} και E είναι πολύ κοντινές με τις άλλες. Πέραν τούτου, η τιμή 0.001 ps^{-1} ρυθμού παραμόρφωσης είναι η πιο κοινή χρησιμοποιούμενη στην βιβλιογραφία [129][122].

Πίνακας 3.1: Εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων του φύλλου γραφενίου από τον ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης.

Strain rate (ps^{-1})	ϵ^{ult}	σ^{ult} (GPa)	E (TPa)
0.01	0.193	101.2	0.997
0.001	0.1815	99.17	0.976
0.0001	0.1785	98.78	1.015

3.4.3 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες

Οι επιδράσεις των ακμών σε συστήματα δυο διαστάσεων όπως το γραφένιο και επιφάνειες σε τρισδιάστατα συστήματα όπως ο γραφίτης θα πρέπει να εξαλειφθούν στις Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις για την λήψη των ιδιοτήτων όγκου αυτών των συστημάτων. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι να γίνει προσομοίωση ενός τεράστιου συστήματος για να εξασφαλιστεί ότι οι επιφάνειες και οι ακμές έχουν μόνο μια μικρή επίδραση στις ιδιότητες. Η τακτική αυτή είναι σαφές πως θα οδηγούσε σε πολύ μεγάλο υπολογιστικό κόστος. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την προσομοίωση ενός απείρως μεγάλου συστήματος είναι η χρήση των περιοδικών οριακών συνθηκών. Στις περιοδικές συνοριακές συνθήκες, το κυβικό κουτί προσομοίωσης αναπαράγεται σε όλο το χώρο για να σχηματίσουν ένα άπειρο πλέγμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.3. Κατά την διάρκεια της προσομοίωσης, όταν ένα μόριο κινείται στο κέντρο του κουτιού, περιοδικές εικόνες του κινούνται σε κάθε άλλο κουτί στην ίδια ακριβώς πορεία επίσης. Έτσι, καθώς ένα μόριο εγκαταλείπει το κεντρικό κουτί, μια από τις εικόνες του θα εισέλθει από την αντίθετη πλευρά. Επομένως, με αυτόν τον τρόπο το σύστημα δεν έχει ακμές.

3.5 LAMMPS

Όλες οι Μοριακές Δυναμικές προσομοιώσεις που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία έχουν εκτελεστεί χρησιμοποιώντας το λογισμικό LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) ^[120]. Το LAMMPS είναι ένα δωρεάν και ανοικτού κώδικα λογισμικό που αναπτύχθηκε από την Sandia National Laboratories. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσομοίωση παράλληλων σωματιδίων σε ατομική κλίμακα, μέσο-κλίμακα και συνεχή κλίμακα ^[130].

Η γραφή εισόδου στο LAMMPS μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τέσσερα μέρη, την αρχικοποίηση, καθορισμό ατόμων, ρυθμίσεις, και την εκτέλεση. Οι μονάδες και οι συνοριακές συνθήκες της προσομοίωσης καθορίζονται στο κομμάτι της αρχικοποίησης. Στο LAMMPS πολλά συστήματα μονάδων είναι διαθέσιμα όπως το σύστημα SI, cgs, metal κ.α. Για το δυναμικό πεδίο AIREBO που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις είναι υποχρεωτικό να χρησιμοποιούνται μονάδες μετάλλου. Στις

μονάδες μετάλλου οι μονάδες απόστασης, χρόνου και ενέργειας είναι Angstroms (Å), picoseconds (ps) και electron-volts (eV) αντίστοιχα. Αναλυτικότερα οι μονάδες μετάλλου φαίνονται στον Πίνακα 3.2. Οι συνοριακές συνθήκες μπορούν να επιλεγθούν ως περιοδικές ή μη-περιοδικές. Το αρχείο εισόδου πρέπει να έχει το όνομα *in.filename*.

Πίνακας 3.2: Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται στο δυναμικό AIREBO (metal units)

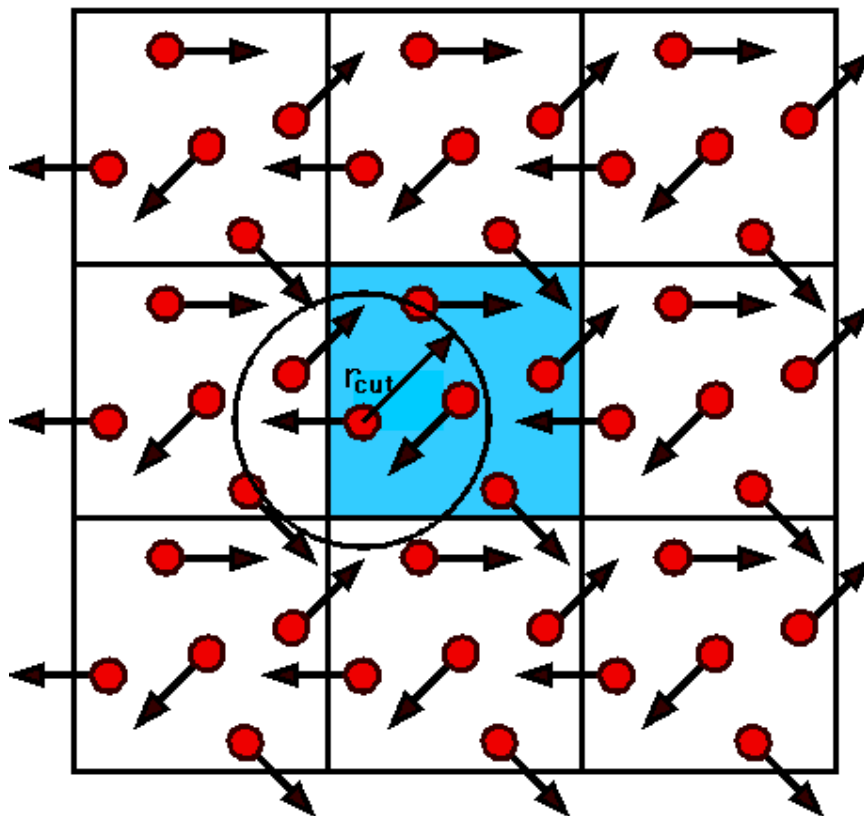
	Μονάδες
Μάζα	Grams/mole
Απόσταση	Angstroms
Χρόνος	Picoseconds
Ενέργεια	eV
Ταχύτητα	Angstroms/Picoseconds
Δύναμη	eV/Angstrom
Ροπή	eV
Θερμοκρασία	Kelvin
Δυναμικό ιξώδες	Poise
Φόρτιση	Πολλαπλάσιο του φορτίου του ηλεκτρονίου (1,0 είναι ένα πρωτόνιο)
Διπολικό	Φόρτιση*Angstroms
Ηλεκτρικό πεδίο	Volts/Angstrom
Πυκνότητα	Gram/cm ^{dim}
Πίεση	Bars

Οι συντεταγμένες (x,y και z) των ατόμων και το είδος ατόμου ορίζονται στο δεύτερο κομμάτι του καθορισμού των ατόμων. Επίσης, οι συντεταγμένες των ατόμων μπορούν να δοθούν και σε διαφορετικό αρχείο που έχει το όνομα *data.filename*. Αυτό το αρχείο καλείται αυτόματα καθώς εκτελείται το αρχείο εισόδου (*in.filename*).

Οι συντελεστές δυναμικού πεδίου, παράμετροι προσομοίωσης και επιλογές εξόδου καθορίζονται στο τρίτο κομμάτι. Πάνω από 70 δυναμικά πεδία και παραλλαγές αυτών συμπεριλαμβάνονται στο LAMMPS. Οι βασικοί παράμετροι προσομοίωσης όπως το χρονικό βήμα, θερμοκρασία, πίεση κ.α. καθορίζονται εδώ. Οι περισσότεροι μέθοδοι που ελέγχουν την πίεση και θερμοκρασία, όπως οι μέθοδοι Berendsen και Nose-Hoover εφαρμόζονται στο LAMMPS. Εφαρμογή επίσης έχουν και στατιστικά σύνολα όπως τα NVE, NPT και NVT. Το στατιστικό σύνολο NPT

χρησιμοποιεί Nose-Hoover θερμοστάτη και βαροστάτη για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και πίεσης αντίστοιχα. Το LAMMPS επιτρέπει τον υπολογισμό χρόνου και χωροταξικών μέσων όρων των φυσικών μεγεθών όπως θερμοκρασία, ενέργεια, πίεση κ.α.. Ο χειριστής έχει την δυνατότητα να πάρει αυτές τις ποσότητες γραμμένες σε ξεχωριστό αρχείο κειμένου σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα.

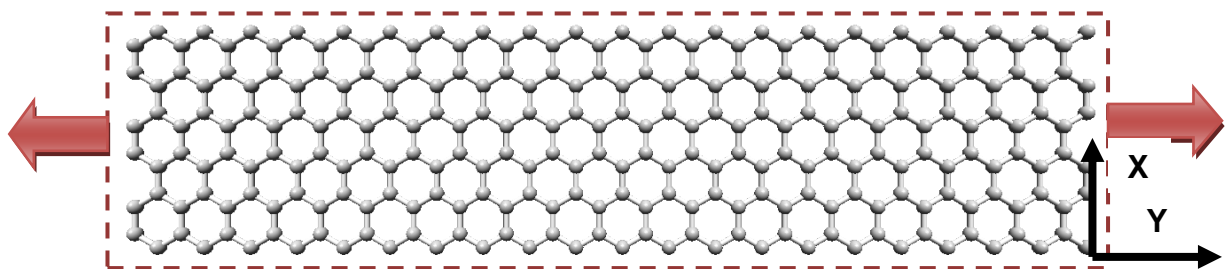
Το τελευταίο μέρος είναι η εκτέλεση της προσομοίωσης. Το LAMMPS επιτρέπει την παραμόρφωση του κουτιού προσομοίωσης κατά την διάρκεια της εκτέλεσης. Μια νανοδομή, καθώς προσομοιώνεται είναι συνδεδεμένο με το κουτί προσομοίωσης. Γι' αυτόν τον λόγο, η νανοδομή παραμορφώνεται μαζί με το κουτί προσομοίωσης. Αυτό δίνει στον χρήστη την δυνατότητα να εφαρμόσει μια καταπόνηση με σταθερό ρυθμό μεταβολής παραμόρφωσης στο νανοϋλικό. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης γράφονται σε ένα αρχείο με το όνομα *log.lammps* μετά από προκαθορισμένο αριθμό επαναλήψεων.



Εικόνα 3.3: Γραφική αναπαράσταση των περιοδικών συνοριακών συνθηκών του μεσαίου κουτιού. Τα βέλη δηλώνουν τις ταχύτητες των ατόμων. Τα άτομα στο μεσαίο κουτί μπορούν να αλληλεπιδρούν με άτομα των γειτονικών κουτιών χωρίς να έχουν καμία συνοριακή επίδραση ^[131].

3.5.1 Δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού στο LAMMPS

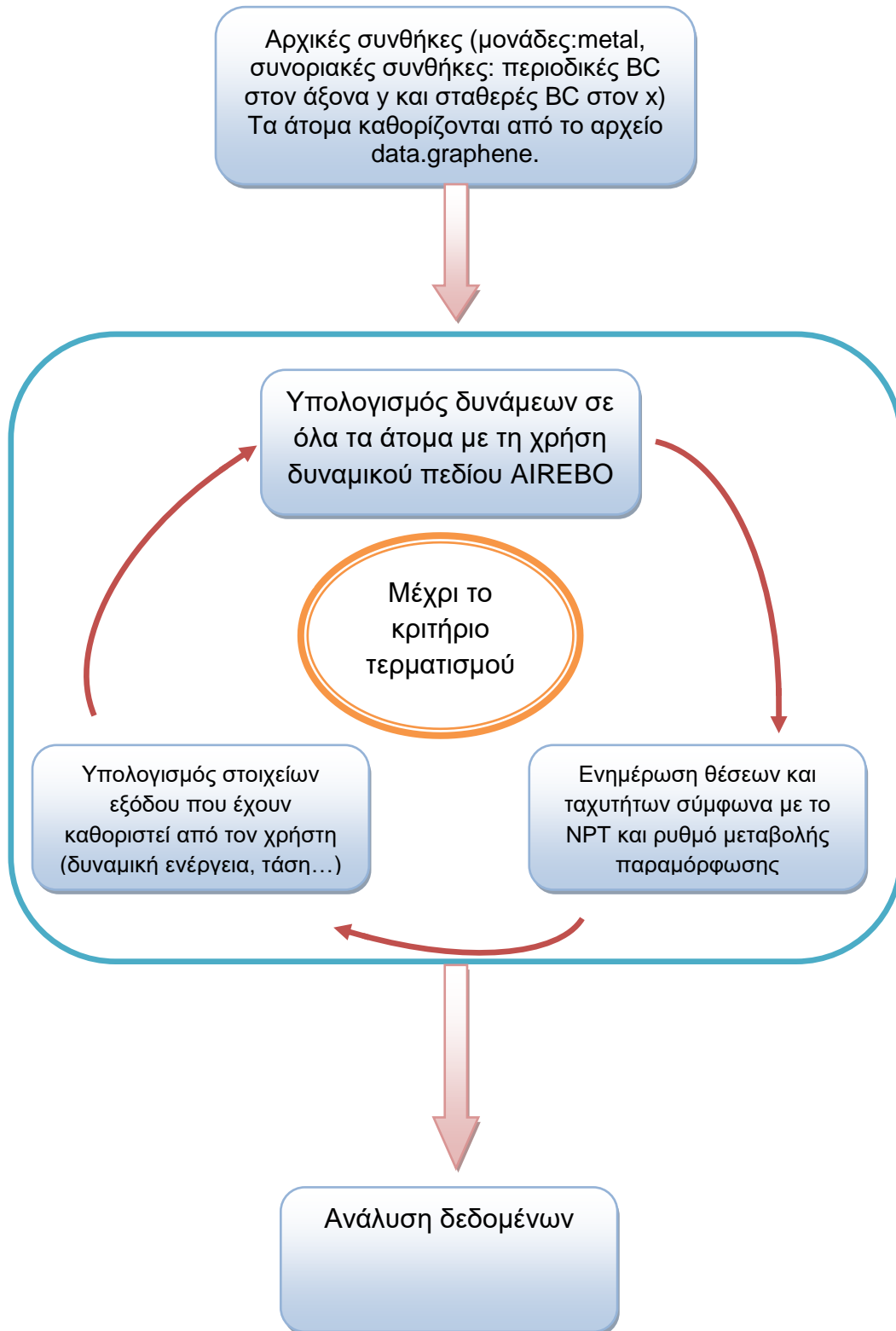
Για να δειχθεί η διαδικασία προσομοίωσης στο LAMMPS, πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού στο φύλλο γραφενίου που φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Το μέγεθος του φύλλου γραφενίου είναι $49.6 \text{ \AA} \times 11.2 \text{ \AA}$ και αποτελείται από 252 άτομα άνθρακα. Η θερμοκρασία προσομοίωσης είναι 300 K. Για 30 ps το φύλλο γραφενίου ήταν σε κατάσταση χαλάρωσης και μετά του εφαρμόστηκε μια εφελκυστική δύναμη για να παραμορφωθεί. Ο ρυθμός μεταβολής της παραμόρφωσης και ο χρονικό βήμα ήταν 0.001 ps^{-1} και 0.5 fs, αντίστοιχα.



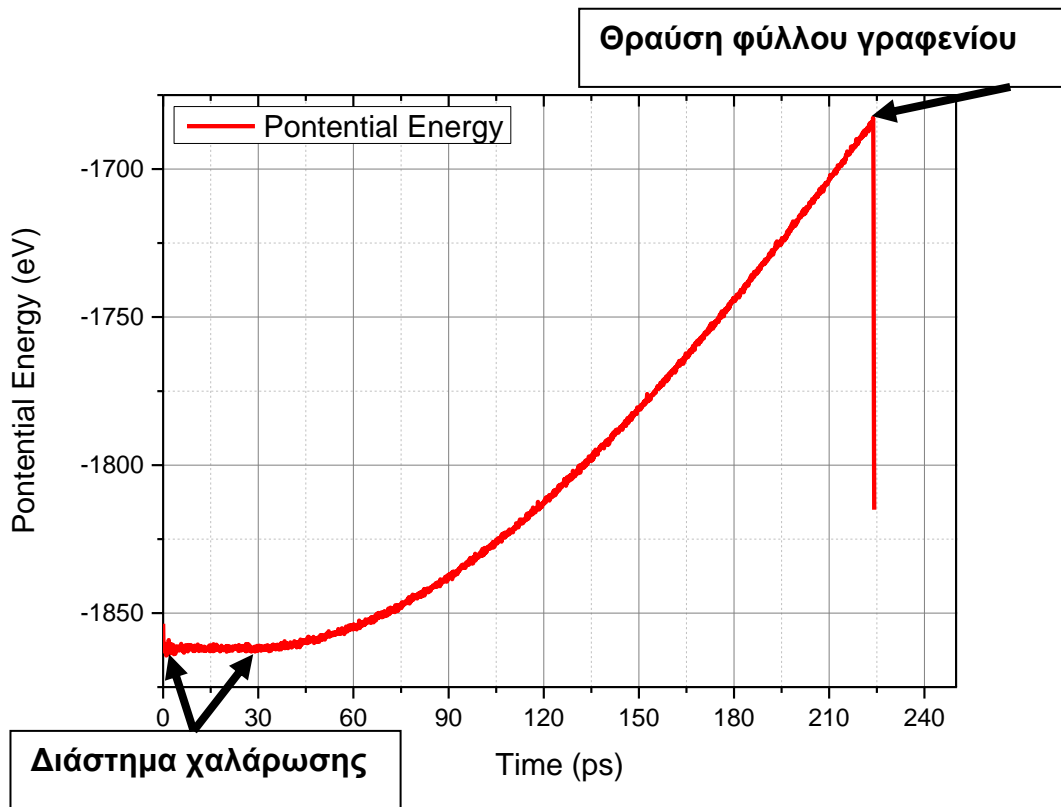
Εικόνα 3.4: Το φύλλο γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε για την αναπαράσταση της διαδικασίας προσομοίωσης στο LAMMPS. Το περίγραμμα υποδηλώνει την περιοδικότητα του κουτιού προσομοίωσης, ενώ τα βέλη την κατεύθυνση εφελκυσμού.

Στην Εικόνα 3.5 φαίνεται γραφικά η διαδικασία προσομοίωσης. Τα αρχεία εισόδου *in.graphene* και *data.graphene* και το αρχείο αποτελεσμάτων *log.lammps* που χρησιμοποιήθηκαν στο λογισμικό LAMMPS, δίνονται στο παράρτημα.

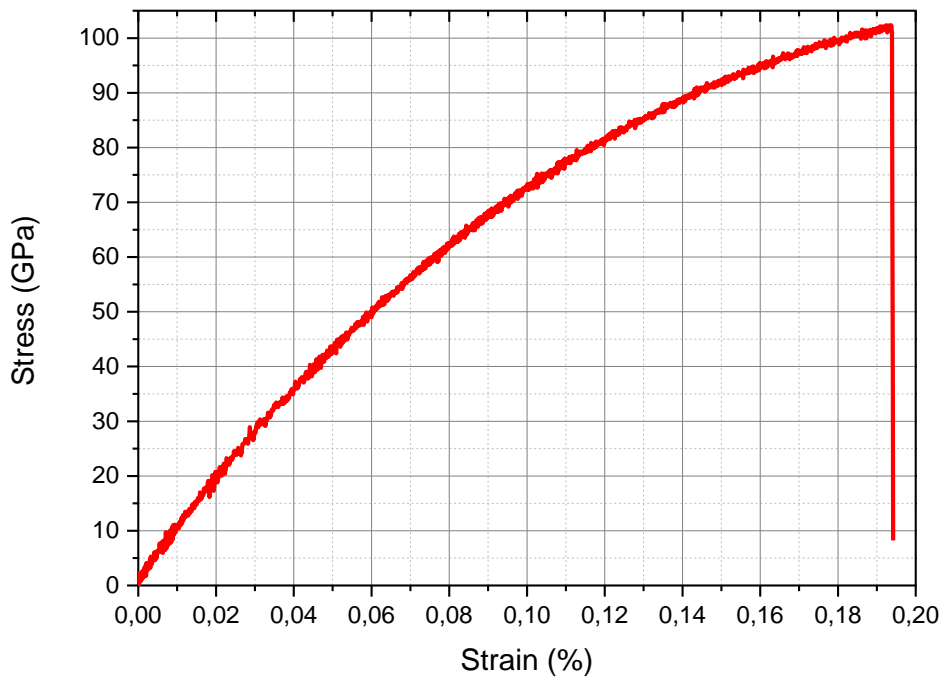
Ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία εξόδου από την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής στο LAMMPS, είναι η δυναμική ενέργεια του φύλλου γραφενίου. Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά την διάρκεια της διαδικασίας προσομοίωσης φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Παρατηρούμε πως κατά την διάρκεια της χαλάρωσης του φύλλου γραφενίου, η δυναμική ενέργεια είναι σχεδόν σταθερή, ενώ μετά τα 30 ps αρχίζει να αυξάνεται λόγω της καταπόνησης που ασκείται στο φύλλο με ρυθμό μεταβολής 0.001 ps^{-1} . Στο Σχήμα 3.11 αναπαριστάται η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης για το φύλλο γραφενίου. Τέλος το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε βάση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης στο Σχήμα 3.11 και είναι ίση με $E=0.998 \text{ TPa}$.



Εικόνα 3.5: Διαδικασία προσομοίωσης στο LAMMPS.



Σχήμα 3.10: Μεταβολή δυναμικής ενέργειας με το χρόνο



Σχήμα 3.11: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης στους 300 K

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

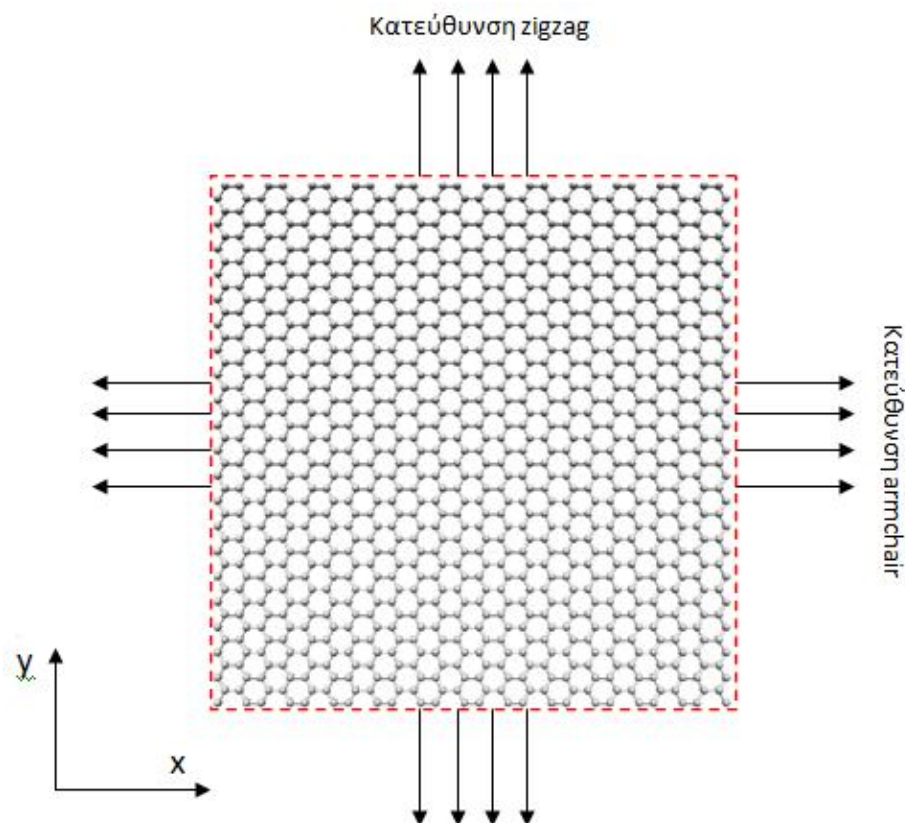
Το γραφένιο μπορεί να υποβληθεί σε υψηλές θερμοκρασίες στο στάδιο της παραγωγής, καθώς και όταν συσκευές με βάση το γραφένιο λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χημική εναπόθεση ατόμων (chemical vapour deposition, CVD), η οποία είναι μια από τις πιο συνηθέστερες μεθόδους παραγωγής γραφενίου, παράγει γραφένιο σε μια θερμοκρασία περίπου των 800 K. Επομένως, η κατανόηση της συμπεριφοράς θερμοκρασίας του γραφενίου βοηθά στην κατασκευή υψηλής ποιότητας συσκευών με βάση το γραφένιο. Από την άλλη πλευρά, η κατανόηση της επίδρασης της θερμοκρασίας σε ένα απείρως μεγάλο τέλειο φύλλο γραφενίου θέτει τις βάσεις για την μελέτη των γεωμετρικών επιδράσεων όπως ακμές και ελαττώματα. Η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό (σ_{ult}) και η μέγιστη παραμόρφωση (ϵ_{ult}) ενός απείρως μεγάλου φύλλου γραφενίου armchair εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία, ωστόσο το μέτρο ελαστικότητας δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία μέχρι τους 1000 K ^[122].

Η έρευνα από την επίδραση της θερμοκρασίας σε σ_{ult} , ϵ_{ult} , μέτρο ελαστικότητας (E) ενός απείρως μεγάλου armchair και zigzag φύλλο γραφενίου παρουσιάζεται στην Ενότητα 4.1.

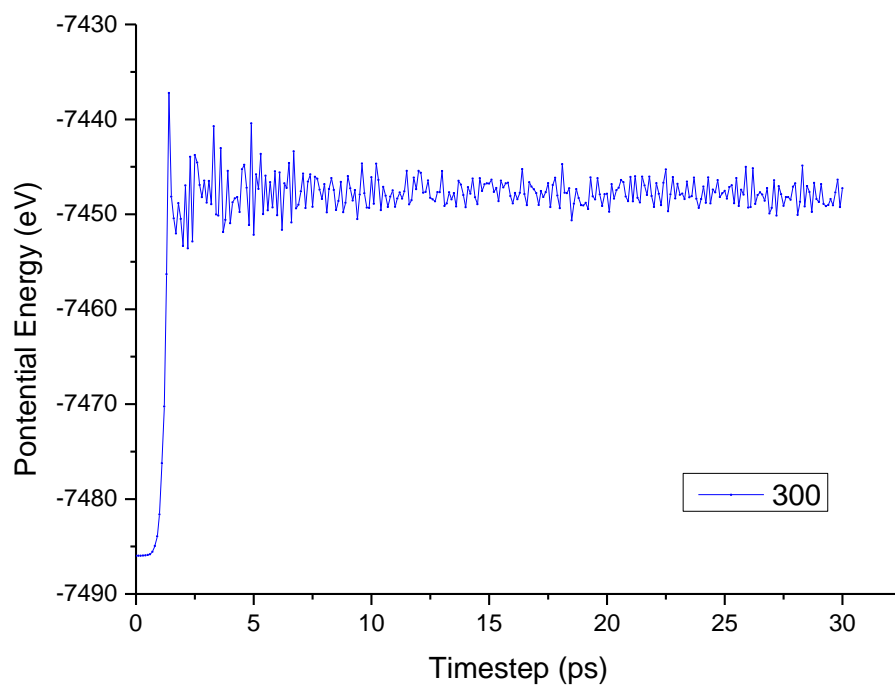
4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται μια μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στις μηχανικές ιδιότητες ενός απείρως μεγάλου armchair και zigzag φύλλο γραφενίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα φύλλα γραφενίου armchair και zigzag υποδηλώνουν την κατά μήκος κατεύθυνση του γραφενίου armchair και zigzag. Η μελέτη έχει πραγματοποιηθεί εκτελώντας μοριακή δυναμική προσομοίωση σε διάφορες θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 1 K έως 800 K. Το Σχήμα 4.1 δείχνει την γεωμετρία του φύλλου γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την μελέτη. Το μέγεθος του φύλλου είναι $50.26 \text{ \AA} \times 50.78 \text{ \AA}$ με 1008 άτομα άνθρακα. Το

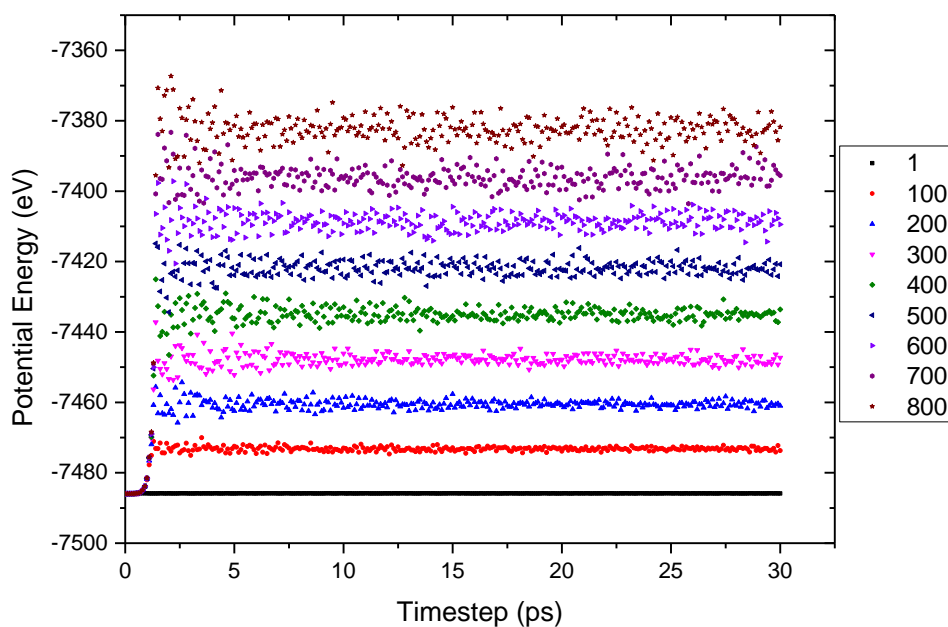
μήκος δεσμού C-C του γραφενίου είναι 1.396 \AA , το οποίο είναι το μήκος ισορροπίας του δεσμού C-C του γραφενίου, σύμφωνα με το δυναμικό πεδίο AIREBO. Περιοδικές συνοριακές συνθήκες (PBCs) χρησιμοποιήθηκαν στο επίπεδο και στις δυο κατευθύνσεις (x και y) για την εξάλειψη της επίδρασης των ακμών. Αρχικά, το φύλλο γραφενίου αφέθηκε σε χαλάρωση για μια χρονική περίοδο των 30 ps. Οι συνιστώσες πίεσεως στις κατευθύνσεις x και y είναι ίσα με το μηδέν κατά τη διάρκεια αυτής της χρονικής περιόδου. Το μέγεθος χρονικού βήματος είναι 0.5 fs. Η δυναμική ενέργεια του φύλλου εξάγεται στο τέλος του κάθε χρονικού βήματος. Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας με τον χρόνο χαλάρωσης δείχνεται στο Σχήμα 4.2 για ένα φύλλο γραφενίου στους 300 K. Η ξαφνική αύξηση της δυναμικής ενέργειας σε έναν χρόνο περίπου των 3 ps στο Σχήμα 4.2 δείχνει ότι θα μπορούσε να υπήρξε μια θερμική διαστολή του φύλλου γραφενίου. Ωστόσο, το δυναμικό πεδίο AIREBO είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας και εμπειρικοί παράμετροι έχουν αξιολογηθεί στους 300 K ^[114]. Ως εκ τούτου, η επέκταση του φύλλου γραφενίου μπορεί να προέρχεται από την κινητική ενέργεια των ατόμων.



Σχήμα 4.1: Το φύλλο γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη. Το περίγραμμα δηλώνει τα όρια του κουτιού και τα βέλη την κατεύθυνση *armchair* ή *zigzag* του γραφενίου.



α)



β)

Σχήμα 4.2: α) Μεταβολή δυναμικής ενέργειας συναρτήσει τον χρόνο χαλάρωσης ενός φύλλου γραφενίου στους 300 K β) σε διάφορες θερμοκρασίες.

4.1.1 Θερμική διαστολή

Η ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται σε ένα φύλλο γραφενίου σε μια συγκεκριμένη παραμόρφωση λαμβάνεται από την σχέση

$$U_\varepsilon = E_\varepsilon - E_0$$

όπου U_ε και E_ε είναι η ενέργεια παραμόρφωσης και η δυναμική ενέργεια σε παραμόρφωση ε αντίστοιχα και E_0 είναι η δυναμική ενέργεια σε ένα φύλλο γραφενίου πριν δεχθεί κάποια παραμόρφωση.

Ο Πίνακας 4.1 δείχνει την E_0 , κινητική ενέργεια (ΚΕ), την πραγματική θερμοκρασία και τις διαστάσεις L_x και L_y του φύλλου γραφενίου σε κατάσταση ισορροπίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυτές οι τιμές έχουν παρθεί ως η μέση τιμή των τελευταίων 10 ps από την περίοδο χαλάρωσης. Η επιφάνεια του φύλλου γραφενίου αυξήθηκε κατά 1.30% όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τον 1 K στους 800 K. Η ΚΕ και E_0 του φύλλου αυξήθηκαν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας 4.1: Μέσος όρος τιμών του γραφενίου σε ισορροπία σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Temperature K	Temperature true K	E_0 (eV)	ΚΕ (eV)	L_x (Å)	L_y (Å)
1	1.003974245	-7485.866	0.131	50.285	50.806
100	100.2246995	-7473.204	13.046	50.319	50.850
200	200.3659151	-7460.578	26.081	50.355	50.879
300	299.5110277	-7447.815	38.986	50.402	50.924
400	398.292315	-7434.941	51.844	50.441	50.964
500	500.0544258	-7421.827	65.090	50.474	51.013
600	598.8418078	-7408.477	77.948	50.520	51.049
700	702.2642372	-7396.007	91.410	50.568	51.088
800	799.0586109	-7382.373	104.009	50.609	51.142

Η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας (T) και της επιφάνειας ενός φύλλου γραφενίου σε μια θερμοκρασία T (A_T) μπορεί να γραφεί ως

$$A_T = A_0(1 + \alpha T),$$

όπου A_0 είναι η επιφάνεια του φύλλου γραφενίου στους 0 K και α είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής του φύλλου γραφενίου που ορίζεται ως

$$\alpha = \frac{1}{A_0} \frac{dA}{dT}.$$

Η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής α και A_0 μπορούν εύκολα να υπολογιστούν προσαρμόζοντας τη κλίση μεταξύ θερμοκρασίας και αντίστοιχης επιφάνειας του φύλλου γραφενίου.

$$y = 0.0417x + 2554.2$$

Οι τιμές αυτές των A_0 και α είναι 2554.2 \AA^2 και $1.63 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ αντίστοιχα.

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει πως ο συντελεστής θερμικής διαστολής του γραφενίου έχει βρεθεί να είναι $-6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [34] και $-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [104] σε θερμοκρασία των 300 K και η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής αυξάνεται από $-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ σε $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ όσο η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 300 K στους 400 K [133]. Αυτές οι ανωμαλίες στον συντελεστή θερμικής διαστολής μπορεί να οφείλονται παράγοντες όπως την αλληλεπίδραση υποστρώματος όπου επηρεάζει έντονα τον συντελεστή θερμικής διαστολής του γραφενίου.

4.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Το Σχήμα 4.4 αναπαριστά την μεταβολή της αδιαστατοποιημένης ενέργειας παραμόρφωσης ανά μονάδα όγκου του φύλλου γραφενίου (U) με την παραμόρφωση (ϵ) σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η ενέργεια παραμόρφωσης έχει αδιαστατοποιηθεί βάση της μέγιστης ενέργειας παραμόρφωσης ανά μονάδα όγκου στους 1 K, όπου είναι $1.14 \times 10^{10} \text{ Jm}^{-3}$ και $2.18 \times 10^{10} \text{ Jm}^{-3}$ για φύλλα armchair και zigzag αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.4 μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι το φύλλο γραφενίου σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποθηκεύει ένα σημαντικά μεγαλύτερο ποσό ενέργειας παραμόρφωσης σε μια δεδομένη παραμόρφωση.

Ο Πίνακας 4.2 συγκρίνει την ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται στο φύλλο γραφενίου σε παραμόρφωση 0.08 σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Το φύλλο γραφενίου armchair έχει περίπου 18% μεγαλύτερη ενέργεια παραμόρφωσης στους 800 K σε σύγκριση με αυτή στον 1 K και η αντίστοιχη τιμή για το φύλλο γραφενίου zigzag είναι 20%. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αρχική δυναμική ενέργεια του φύλλου γραφενίου είναι σχετικά μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, λόγω της θερμικής διαστολής του γραφενίου. Στο Σχήμα 4.4 μπορεί να φανεί ότι η καμπύλη U - ϵ σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνει την γραμμική περιοχή της καμπύλης σχετικά σε χαμηλότερες παραμορφώσεις. Από την άλλη πλευρά, μια συγκεκριμένη παραμόρφωση σε υψηλότερη θερμοκρασία μοιάζει με εκείνη ελαφρώς μεγαλύτερης παραμόρφωσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία και αυτό οδηγεί το φύλλο γραφενίου σε υψηλότερες θερμοκρασίες να αποθηκεύει περισσότερη ενέργεια παραμόρφωσης σε μια συγκεκριμένη παραμόρφωση. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί περαιτέρω με την εξέταση της καμπύλης της δυναμικής ενέργειας με το μήκος του δεσμού ενός δεσμού C-C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Το μήκος δεσμού σε ισορροπία στους 0 K είναι 1.396 \AA . Σύμφωνα με το δυναμικό πεδίο AIREBO, η δυναμική ενέργεια του δεσμού C-C είναι -4.95 eV . Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το μήκος δεσμού C-C είναι μεγαλύτερο από ότι είναι στους 0 K, λόγω των θερμικών διακυμάνσεων που προκύπτουν από την κινητική ενέργεια. Αυτό οδηγεί τους δεσμούς C-C να αποθηκεύουν περισσότερη δυναμική ενέργεια. Το μήκος δεσμού σε ισορροπία στους 800 K είναι 1.408 \AA και η δυναμική ενέργεια είναι -4.88 eV . Ως εκ τούτου, το μήκος δεσμού σε ισορροπία στους 800 K βρίσκεται κάτω από μια παραμόρφωση 0.009 σε σύγκριση με το μήκος δεσμού σε ισορροπία στους 0 K. Λόγω αυτής της απόκλισης

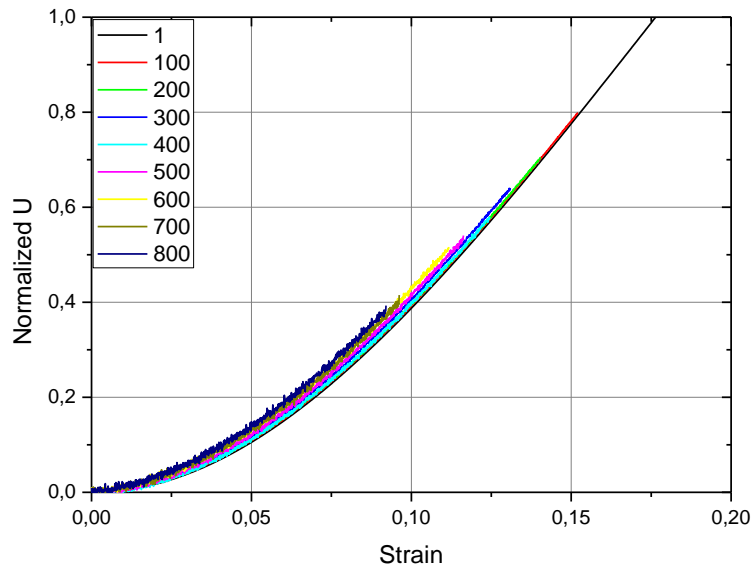
στην αρχική διαμόρφωση, το φύλλο γραφενίου αποθηκεύει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας παραμόρφωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε μια συγκεκριμένη παραμόρφωση συγκριτικά με εκείνη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.2 Ενέργεια παραμόρφωσης και τάσης του φύλλου γραφενίου σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες κάτω από μια παραμόρφωση 0.08.

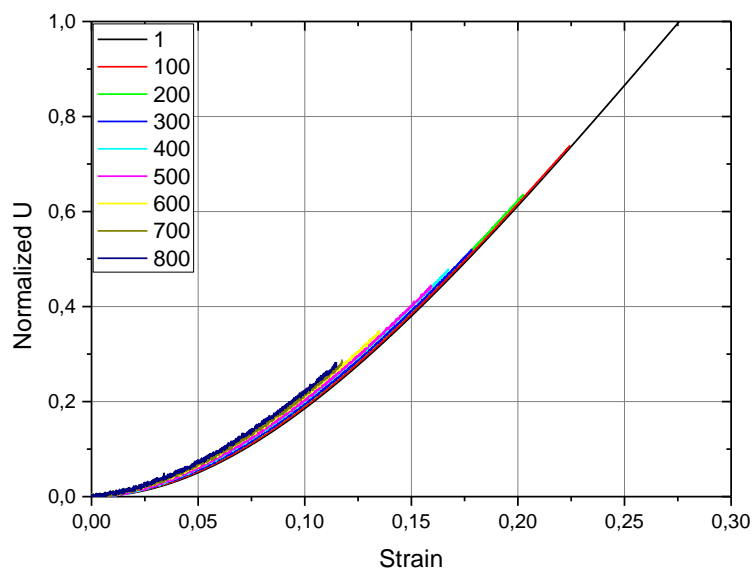
Temperature (K)	Armchair		Zigzag	
	Strain energy (eV)	Stress (Gpa)	Strain energy (eV)	Stress (Gpa)
1	159.0533387	68.017698	145.1662387	62.34083
100	162.6635617	67.450103	149.8627617	62.146765
200	164.9492158	66.460515	153.3034158	61.949677
300	169.1999587	66.516647	156.2045587	61.494463
400	166.3792688	64.610526	161.8320688	61.97354
500	175.5652769	64.870888	165.1056769	61.343084
600	183.5818542	65.232737	173.4102542	61.074817
700	177.8684232	64.072548	174.1222232	61.371219
800	195.7024839	63.716398	183.1052839	60.450793

Επίσης στον Πίνακα 4.2 παρατηρείται ότι το φύλλο γραφενίου armchair αποθηκεύει μεγαλύτερο ποσό ενέργειας παραμόρφωσης σε σύγκριση με αυτή του zigzag. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη διάταξη των δεσμών C-C στην κατεύθυνση καταπόνησης του φύλλου γραφενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Στο φύλλο γραφενίου armchair, υπάρχει μια σειρά δεσμών C-C που ευθυγραμμίζονται με την κατεύθυνση καταπόνησης και αυτοί οι δεσμοί φέρουν μεγαλύτερη παραμόρφωση σε σύγκριση με αυτά που είναι κεκλιμένα. Εκτός από την αλλαγή του μήκους δεσμού, οι κεκλιμένοι δεσμοί συμβάλλουν στο να μεταφερθεί ένα σημαντικό ποσό της παραμόρφωσης με την αλλαγή των γωνιών των δεσμών. Η ενέργεια παραμόρφωσης από την επέκταση δεσμού είναι μεγαλύτερη από εκείνη της μεταβολής της γωνίας δεσμού ^[114]. Όλοι οι δεσμοί C-C zigzag γραφενίου είναι κεκλιμένοι και μεταφέρουν ένα σημαντικό ποσό παραμόρφωσης αλλάζοντας τις γωνίες δεσμού. Η επέκταση μεγάλου αριθμού δεσμών στο φύλλο γραφενίου armchair σε σύγκριση με το φύλλο γραφενίου zigzag οδηγεί το φύλλο armchair να

αποθηκεύει περισσότερη ενέργεια παραμόρφωσης σε μια συγκεκριμένη παραμόρφωση από ότι το φύλλο γραφενίου zigzag.

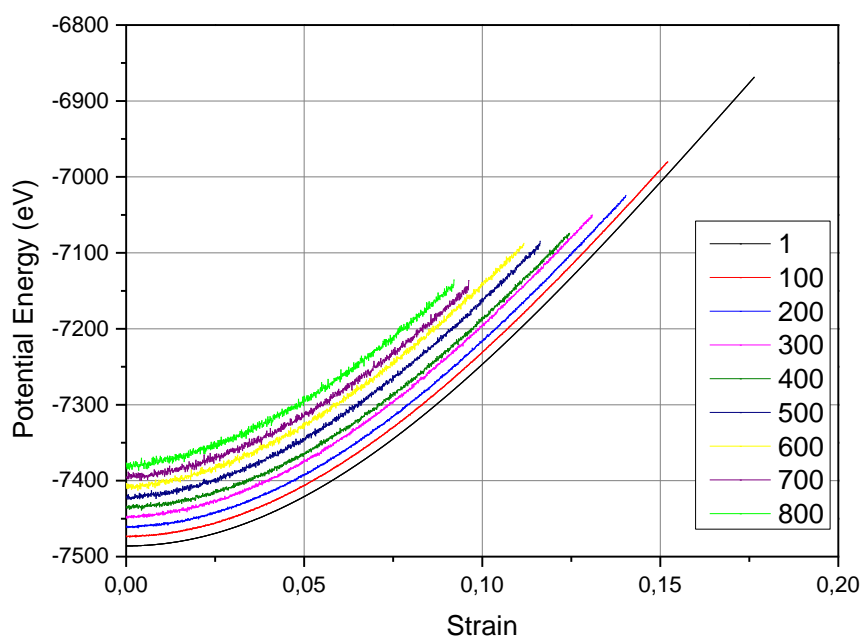


(α)

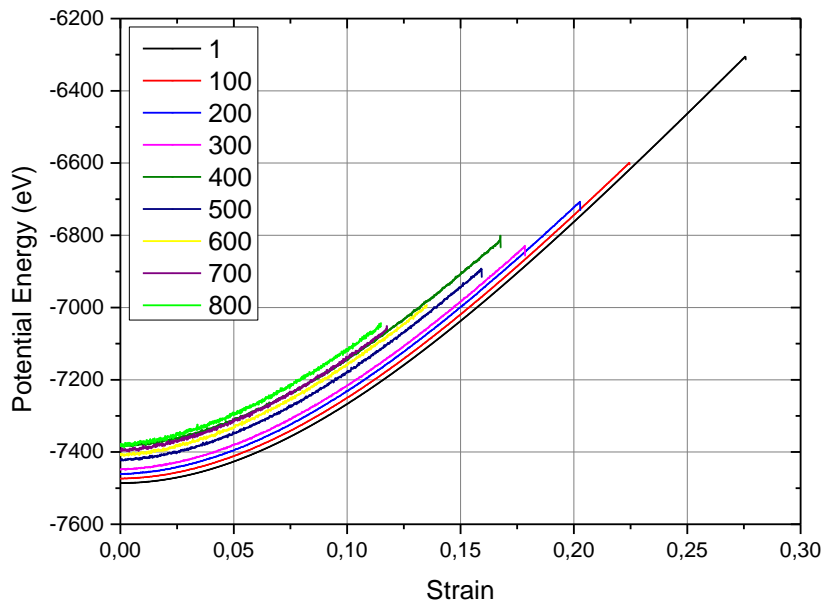


(β)

Σχήμα 4.4: Μεταβολή της αδιαστατοποιημένης ενέργειας παραμόρφωσης (U) με την αύξηση της παραμόρφωσης μέχρι την αστοχία του φύλλου γραφενίου σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στο κουτάκι (α) armchair και (β) zigzag.

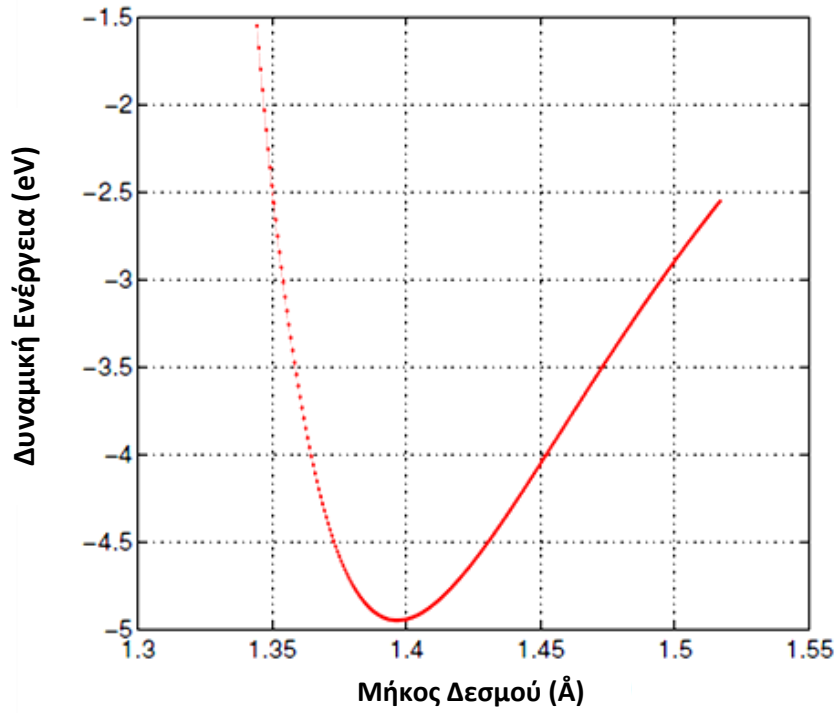


α)

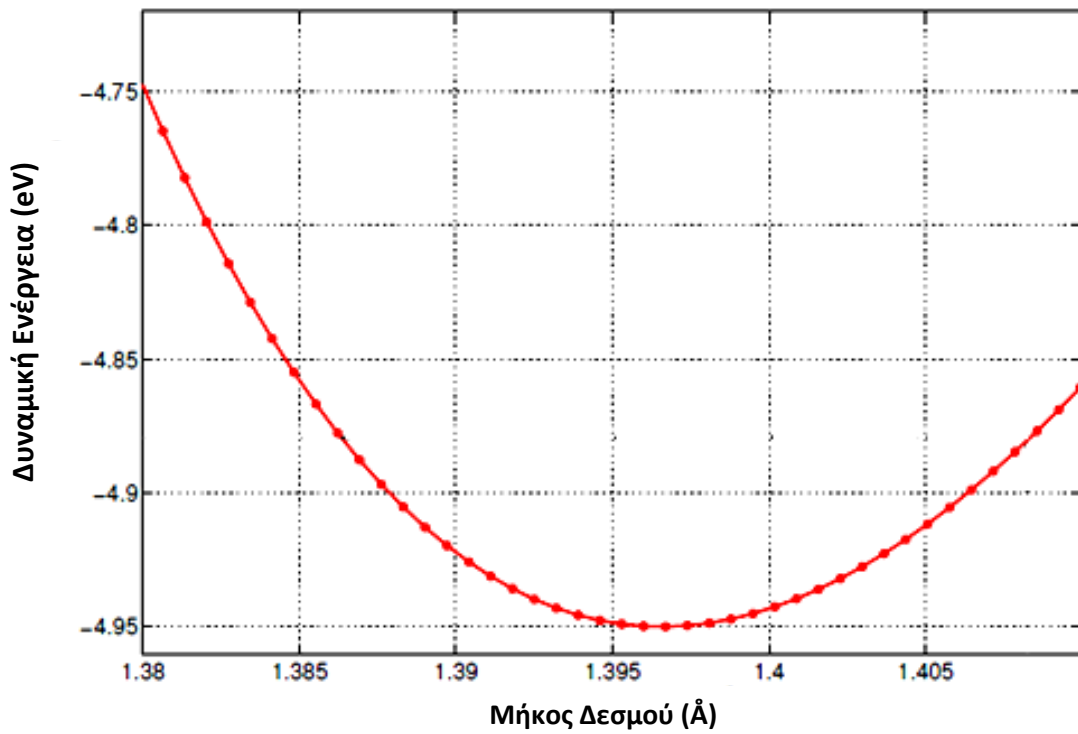


β)

Σχήμα 4.5: Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας με την αύξηση της παραμόρφωσης μέχρι την αστοχία του φύλλου γραφενίου σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στο κουτάκι (α) *armchair* και (β) *zigzag*.



α)



β)

Σχήμα 4.6: α) Μεταβολή δυναμικής ενέργειας ενός δεσμού με το μήκος δεσμού στους 0 K. β) Δείχνει την αλλαγή της δυναμικής ενέργειας γύρω από το μήκος δεσμού ισορροπίας.

Στον Πίνακα 4.3 γίνεται σύγκριση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, της ενέργειας παραμόρφωσης που αποθηκεύεται στο φύλλο γραφενίου μέχρι την αστοχία του. Σε όλες τις θερμοκρασίες το φύλλο γραφενίου armchair αποθηκεύει σχεδόν μόλις το 50% της ενέργειας παραμόρφωσης απ' ό τι αυτή που αποθηκεύει το φύλλο γραφενίου zigzag. Η αστοχία στο φύλλο armchair προκύπτει σε μικρότερες παραμορφώσεις σε σύγκριση με το φύλλο zigzag, χάρη στη μεγάλη επέκταση των δεσμών C-C του φύλλου γραφενίου armchair, όπως περιγράψαμε παραπάνω. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική διαμόρφωση του φύλλου γραφενίου είναι διαφορετική σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως δείχνει και ο Πίνακας 4.3. Ωστόσο, η διαφορετική αρχική διαμόρφωση δεν εξηγεί από μόνη της την αστοχία του φύλλου γραφενίου σε χαμηλές παραμορφώσεις όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή. Για παράδειγμα, η διαφορά στην ενέργεια ισορροπίας στους 1 K και 800 K είναι 103.5 eV χάρη της θερμικής διαστολής. Παρ' όλα αυτά, η διαφορά της ενέργειας παραμόρφωσης του φύλλου zigzag σε αστοχία είναι 853 eV για 1 K και 800 K. Το ποσοστό μείωσης της ενέργειας παραμόρφωσης στους 800 K σε σύγκριση με αυτή στον 1 K είναι 72% και 60% για τα φύλλα γραφενίου zigzag και armchair, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.3: Ενέργεια παραμόρφωσης στο φύλλο γραφενίου μέχρι την αστοχία του σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Temperature (K)	Strain energy (eV)	
	Armchair	Zigzag
1	617.2244387	1181.399439
100	493.3975617	874.6646617
200	436.7408158	752.9341158
300	397.2144587	615.6048587
400	359.3478688	564.5319688
500	336.1842769	525.3404769
600	322.0066542	416.6412542
700	259.2750232	336.9693232
800	246.1745839	328.1627839

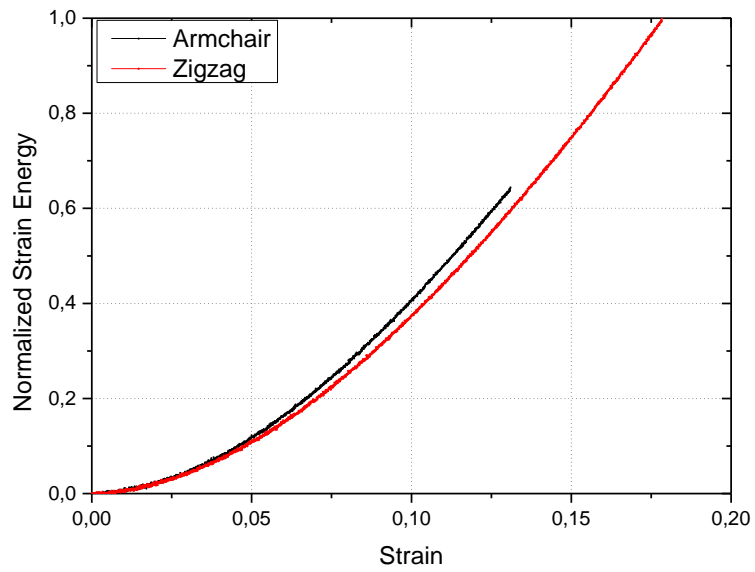
Έχει βρεθεί ότι η αντοχή θραύσης σε ομοιοπολικά υλικά, όπως το γραφένιο, εξαρτάται κυρίως από το σημείο καμπής της ενδοατομικής ενέργειας και είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν οι δεσμοί (ενέργεια διάσπασης δεσμών)^[113]. Ο Πίνακας 4.3 δείχνει ότι η θραύση του γραφενίου είναι ανεξάρτητη από την ενέργεια διάσπασης δεσμών όπου επιβεβαιώνει τη

διαπίστωση στο ^[113]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η τοπική παραμόρφωση, λόγω θερμικής κίνησης των ατόμων, μπορεί να υπερβεί την ένταση διάσπασης δεσμού η οποία αντιστοιχεί στο σημείο καμπής του δυναμικού. Θραύση σε έναν δεσμό, οδηγεί προοδευτικά σε αστοχία όλου του φύλλου γραφενίου.

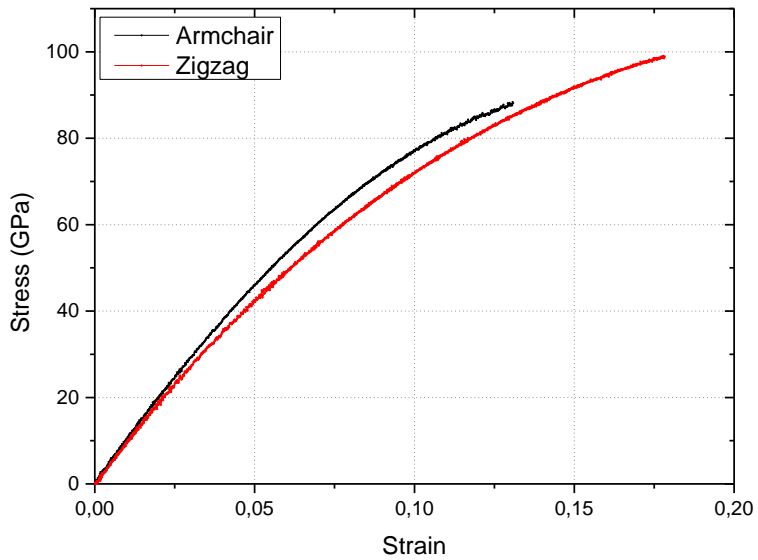
Θα πρέπει να σημειωθεί πως το μέτρο ελαστικότητας E σε αυτή την πτυχιακή εργασία είναι λίγο διαφορετικό από το συμβατικό μέτρο του Young το οποίο έχει καθοριστεί από την κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης. Ωστόσο, η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του γραφενίου δεν είναι γραμμική. Γι' αυτό το λόγο, το μέτρο ελαστικότητας E έχει καθοριστεί από την αρχική κλίση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης που είναι γραμμική.

Η σύγκριση της σχέσης σ - ϵ ανάμεσα στα φύλλα γραφενίου armchair και zigzag στο Σχήμα 4.7 δείχνει ότι το φύλλο zigzag είναι πολύ δυνατότερο απ' ότι το φύλλο armchair. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη τον προσανατολισμό των δεσμών στα φύλλα zigzag και armchair όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το φύλλο zigzag μπορεί να παραμορφωθεί έως 26% περισσότερο από το φύλλο armchair, όμως η μέγιστη τάση είναι μόνο 10% μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στην μείωση της δυσκαμψίας του zigzag φύλλου με την αύξηση της παραμόρφωσης.

Η σχέση τάσης-παραμόρφωσης των φύλλων γραφενίου armchair και zigzag σε διαφορετικές θερμοκρασίες φαίνονται στο Σχήμα 4.8. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες το φύλλο γραφενίου βρίσκεται υπό τάση εφελκυσμού ακόμα και στην κατάσταση που δεν ασκείται κάποια καταπόνηση πάνω του. Αυτό οφείλεται, όπως εξηγήσαμε και παραπάνω, στην θερμική διαστολή των δεσμών C-C του γραφενίου, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια τάση εφελκυσμού σε υψηλές θερμοκρασίες ακόμα και στην κατάσταση ισορροπίας.

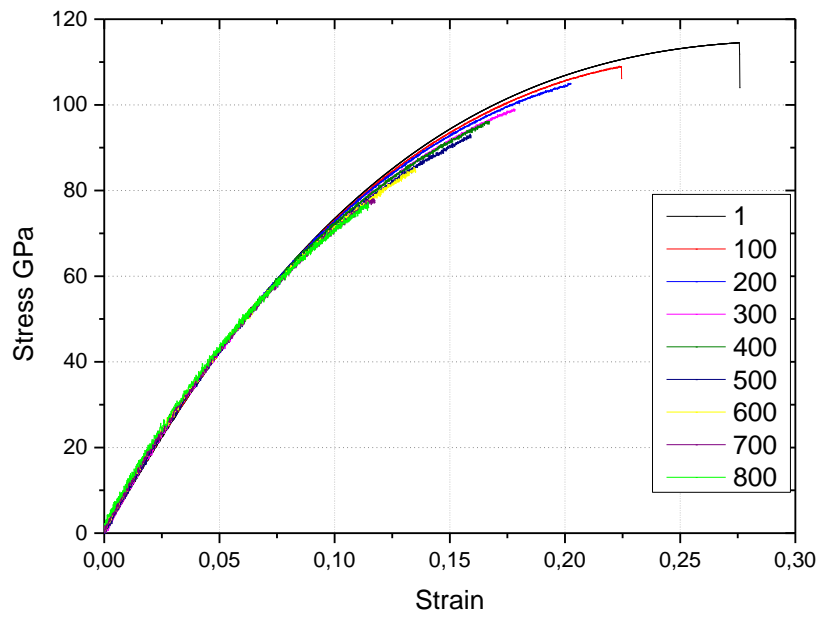


(α)

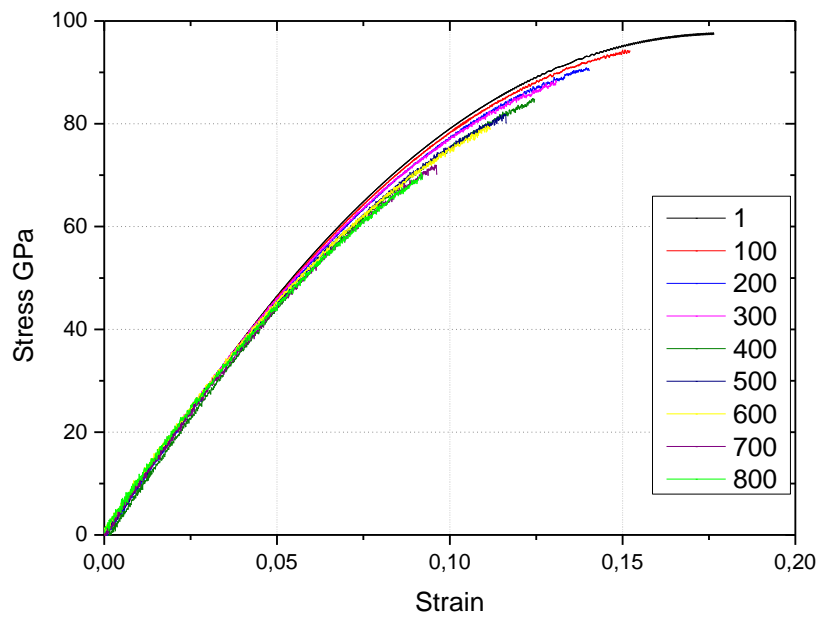


(β)

Σχήμα 4.7: Σύγκριση των φύλλων γραφενίου *armchair* και *zigzag* σε θερμοκρασία 300 K. (α) Αδιαστατοποιημένη ενέργεια παραμόρφωσης βάση της μέγιστης ενέργεια παραμόρφωσης του φύλλου γραφενίου. (β) Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης.



(α)



(β)

Σχήμα 4.8: Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης των φύλλων γραφενίου zigzag (α) και armchair (β) σε διάφορες θερμοκρασίες.

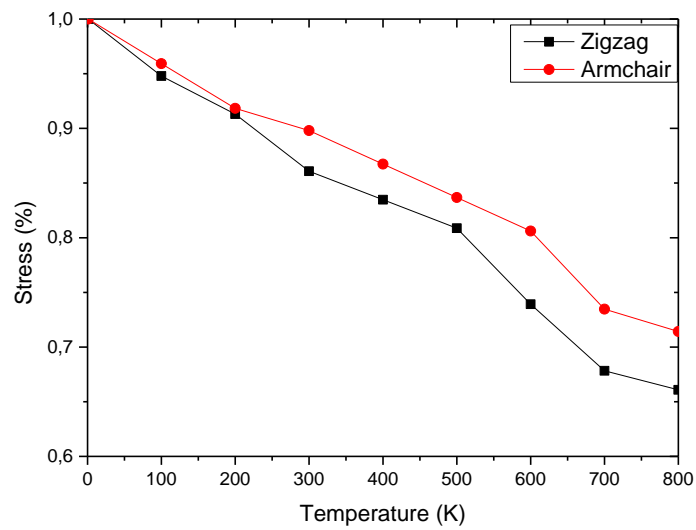
Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται η μεταβολή της μέγιστης τάσης σ_{ult} και μέγιστης παραμόρφωσης ϵ_{ult} με την θερμοκρασία. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σχεδόν ίδια και στα δυο ήδη φύλλων γραφενίου αν και στο φύλλο γραφενίου zigzag υπάρχει μια μεγαλύτερη μείωση. Η μείωση της μέγιστης τάσης είναι 28% και 33% και η μείωση της μέγιστης παραμόρφωσης είναι 48% και 58% για armchair και zigzag αντίστοιχα. Το μέτρο ελαστικότητας βέβαια δεν επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την θερμοκρασία και αυτό μπορούμε να το παρατηρήσουμε στο Σχήμα 4.10. Υπάρχει μόνο μια ελαφρά μείωση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας και για τα δυο φύλλα γραφενίου. Η θραύση σε φύλλο γραφενίου armchair συμβαίνει πάντα κάθετα προς την κατεύθυνση καταπόνησης, ενώ σε φύλλο γραφενίου zigzag η θραύση γίνεται διαγώνια όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.12. Και στα δύο φύλλα του γραφενίου η θραύση εμφανίζεται στους δεσμούς οι οποίοι μεταφέρουν το υψηλότερο φορτίο. Στο Σχήμα 4.13 φαίνονται οι δυνάμεις που μεταφέρονται από τρεις δεσμούς C-C ενός τυπικού ατόμου. Λαμβάνοντας υπόψη την ισορροπία κατά μήκος της κατεύθυνσης T_1 , η σχέση μεταξύ των τριών δυνάμεων μπορεί να γραφεί ως:

$$T_1 = (T_2 + T_3) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

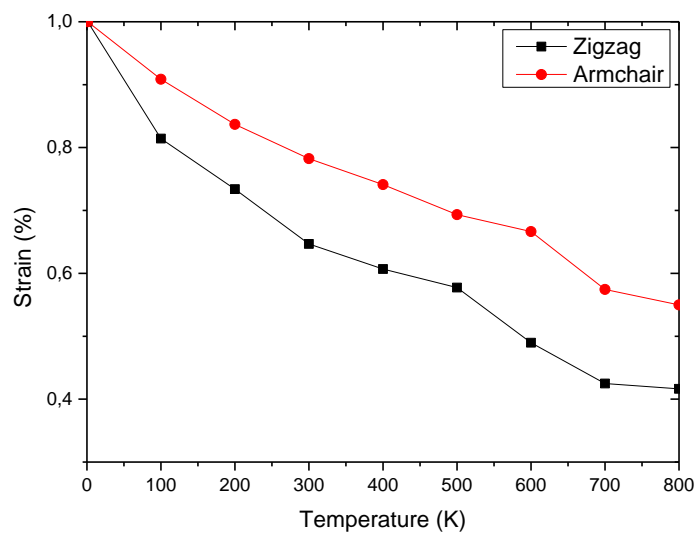
Ωστόσο οι δυνάμεις T_2 και T_3 είναι ίσες λόγω συμμετρίας, επομένως η εξίσωση μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$T_1 = 2T_2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Όταν στο φύλλο δεν ασκείται καμία καταπόνηση, τότε $\theta=120^\circ$, άρα $T_1=T_2$. Βέβαια, όταν στο φύλλο αρχίζει να ασκείται μια δύναμη εφελκυσμού και υποβάλλεται σε μια παραμόρφωση, τότε για το φύλλο γραφενίου armchair το θ γίνεται μικρότερο των 120° , το οποίο έχει ως αποτέλεσμα $T_1>T_2$ και έτσι η θραύση λαμβάνει χώρα σε δεσμούς ευθυγραμμισμένους με την κατεύθυνση καταπόνησεως και διαδίδεται κάθετα προς την κατεύθυνση καταπόνησεως. Στην περίπτωση του φύλλου γραφενίου zigzag, το θ γίνεται μεγαλύτερο των 120° , και έτσι $T_1<T_2$. Επομένως, η θραύση εδώ λαμβάνει χώρα στους δεσμούς που είναι κεκλιμένοι $\pm 30^\circ$ στην κατεύθυνση της καταπόνησεως και διαδίδεται με μια γωνία των $\pm 60^\circ$ προς την κατεύθυνση καταπόνησεως.

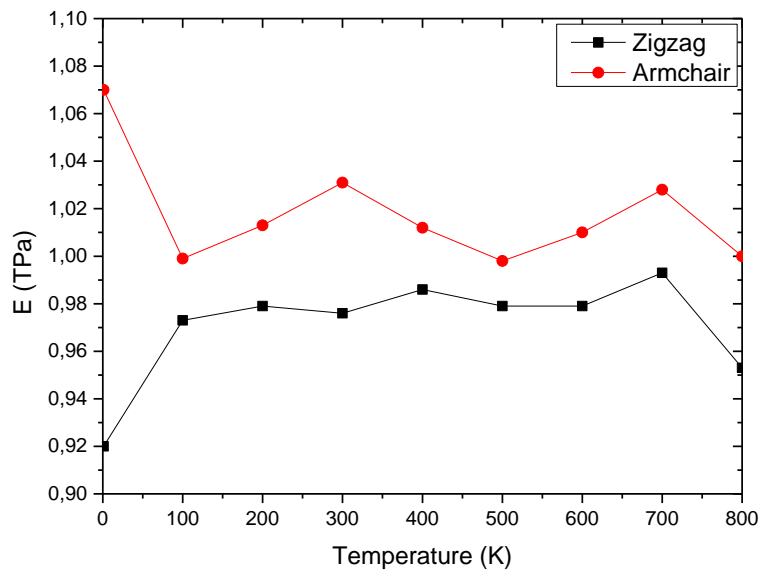


(α)

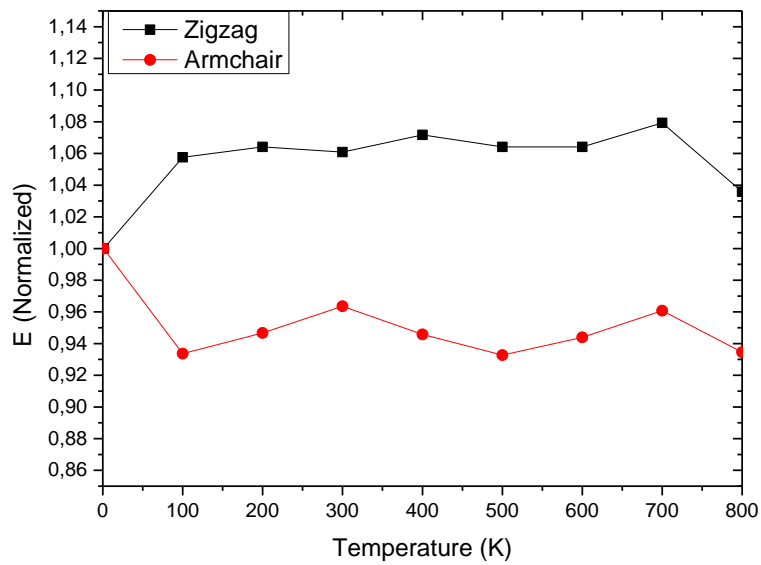


(β)

Σχήμα 4.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στην μέγιστη τάση και μέγιστη παραμόρφωση του φύλλου γραφενίου. (α) Η μέγιστη τάση έχει αδιαστατοποιηθεί από την τιμή στους 1 K όπου είναι 98 GPa και 115 GPa για φύλλα γραφενίου *armchair* και *zigzag* αντίστοιχα. (β) Η μέγιστη παραμόρφωση έχει αδιαστατοποιηθεί από την τιμή στους 1 K όπου είναι 0.1673 και 0.2757 για φύλλα γραφενίου *armchair* και *zigzag* αντίστοιχα.

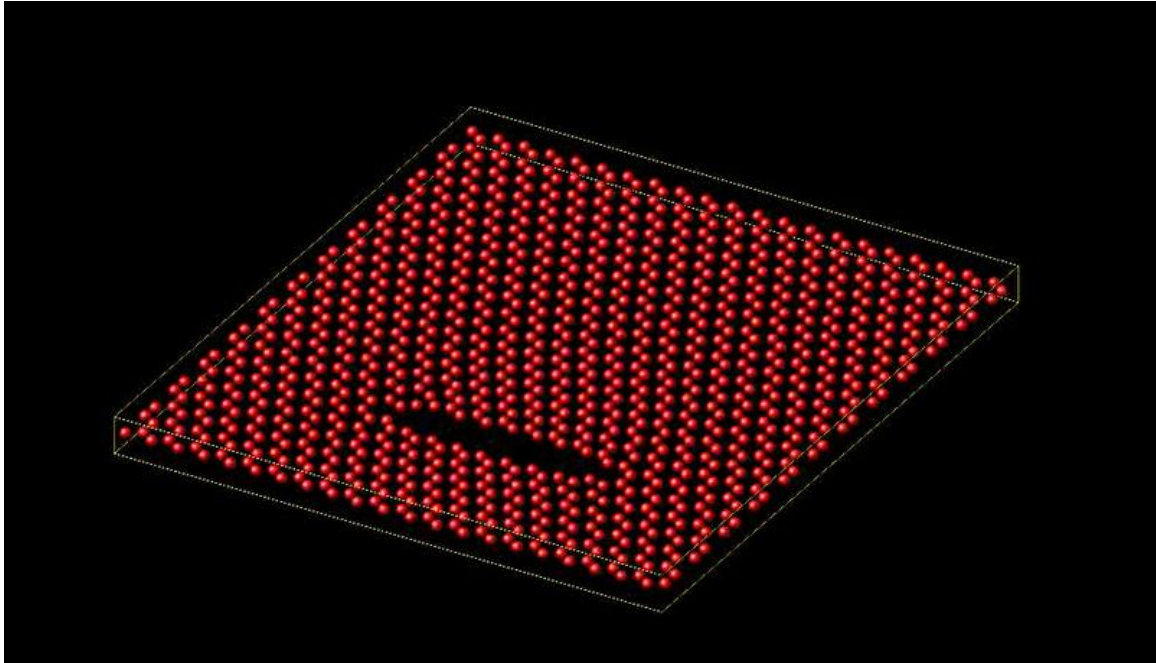


(α)

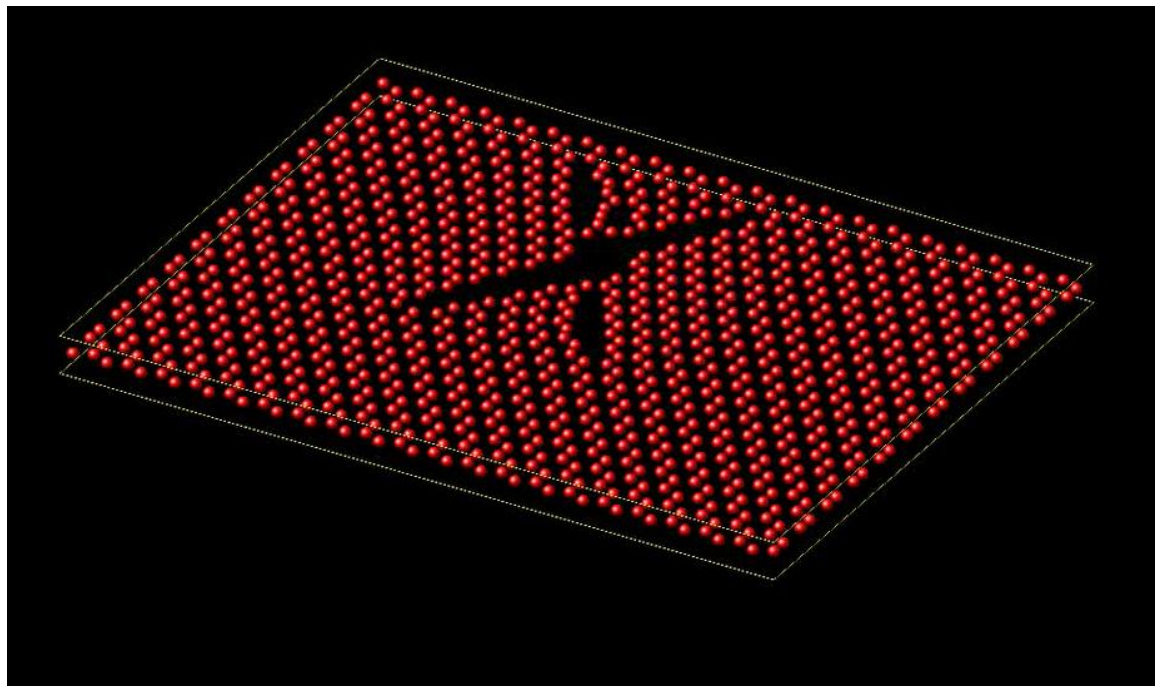


(β)

Σχήμα 4.11: (α) Σύγκριση της αλλαγής του μέτρου ελαστικότητας E του φύλλου γραφενίου με την αλλαγή της θερμοκρασίας. (β) Το μέτρο ελαστικότητας έχει αδιαστατοποιηθεί βάση των τιμών του μέτρου ελαστικότητας στους 1 K όπου είναι 1.07 TPa και 0.92 TPa για *armchair* και *zigzag* αντίστοιχα.



(α)



(β)

Σχήμα 4.12: Απεικόνιση θραύσης των φύλλων γραφενίου (α) *armchair* και (β) *zigzag*



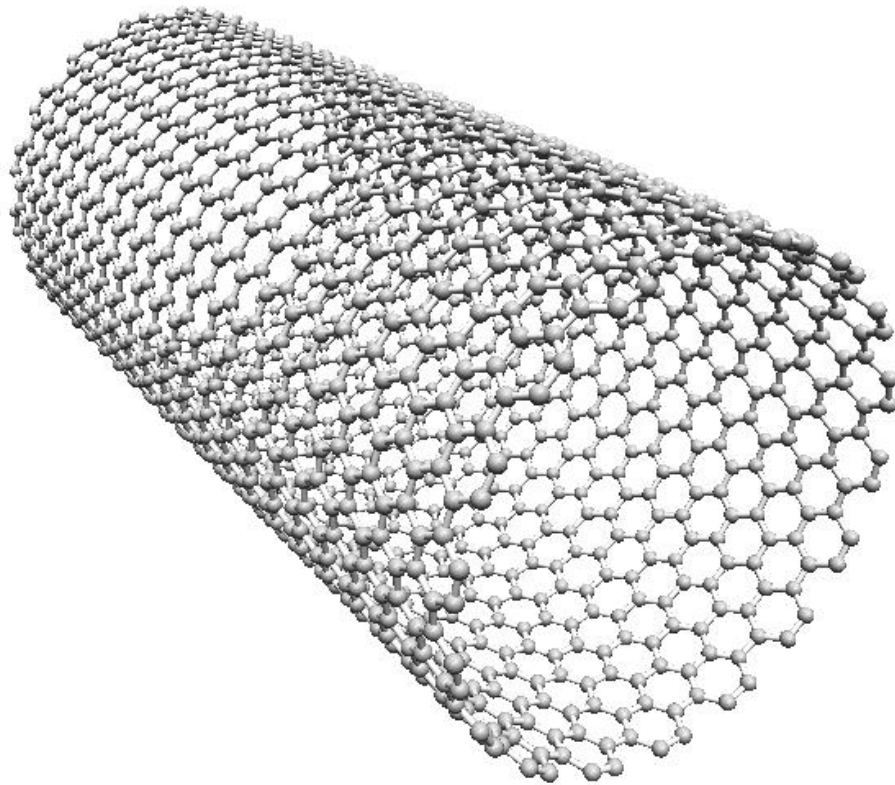
Σχήμα 4.13: Απεικόνιση δυνάμεων που μεταφέρονται από τους δεσμούς. (αριστερά) για φύλλα γραφενίου *armchair* και (δεξιά) για φύλλα γραφενίου *zigzag*.

4.3 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

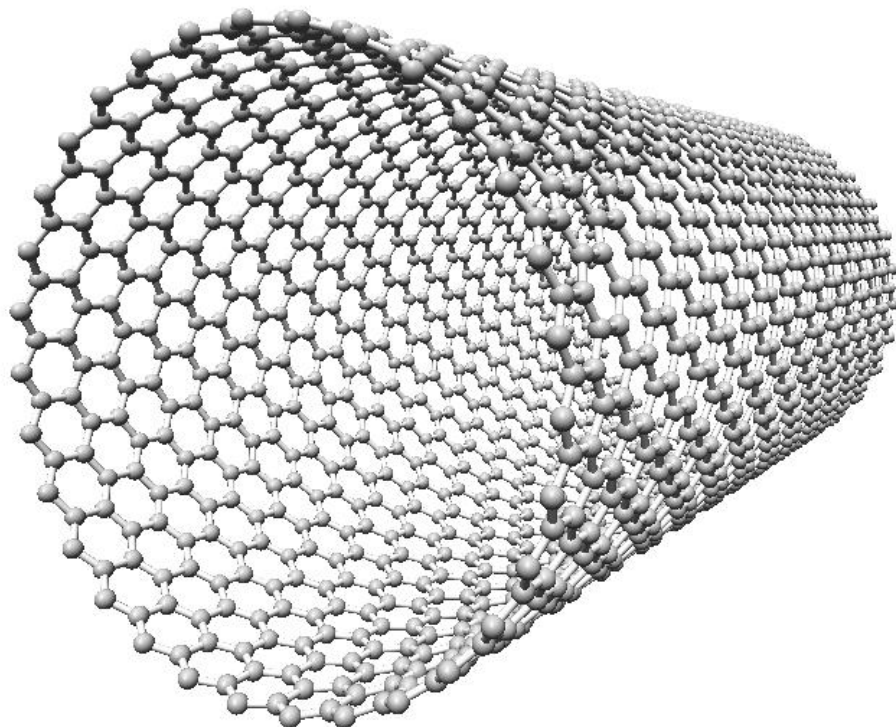
Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως το τύλιγμα του γραφενίου. Στο Σχήμα 4.14-4.15 βλέπουμε τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) *armchair* και *zigzag*. Με την χρήση των μεθόδων *ab initio*, Gulseren^[134] και Portal^[135] έχει δειχθεί ότι τα μήκη δεσμών και οι γωνίες των νανοσωλήνων άνθρακα *armchair* και *zigzag* συγκλίνουν σε μια διάμετρο των 7 Å και 6 Å, αντίστοιχα. Αυτό δείχνει πως δεν θα πρέπει να υπάρχει κάποια επίδραση από την διάμετρο πάνω των 7 Å για *armchair* και *zigzag* CNTs. Από την άλλη πλευρά έχει δειχθεί πως μικρότερη διάμετρος έχει μεγαλύτερη επιρροή στο μέτρο ελαστικότητας E του *zigzag* CNT σε σύγκριση με τον *armchair* CNT, Hernandez^[136].

Λόγω περιορισμού χρόνου, δεν έγιναν πολλές μελέτες σχετικά με το αντικείμενο των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοί παρουσιάζουν ενδιαφέρον στις ιδιότητες τους. Στο Σχήμα 4.16 αναπαριστάται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του νανοσωλήνα άνθρακα *armchair* σε σχέση με την παραμόρφωση που δέχεται. Ο νανοσωλήνας αποτελείται από 1512 άτομα άνθρακα, έχει διάμετρο περίπου 24 Å και μήκος περίπου 50 Å. Στο Σχήμα 4.17 απεικονίζεται η θραύση του νανοσωλήνα στους 0 K.

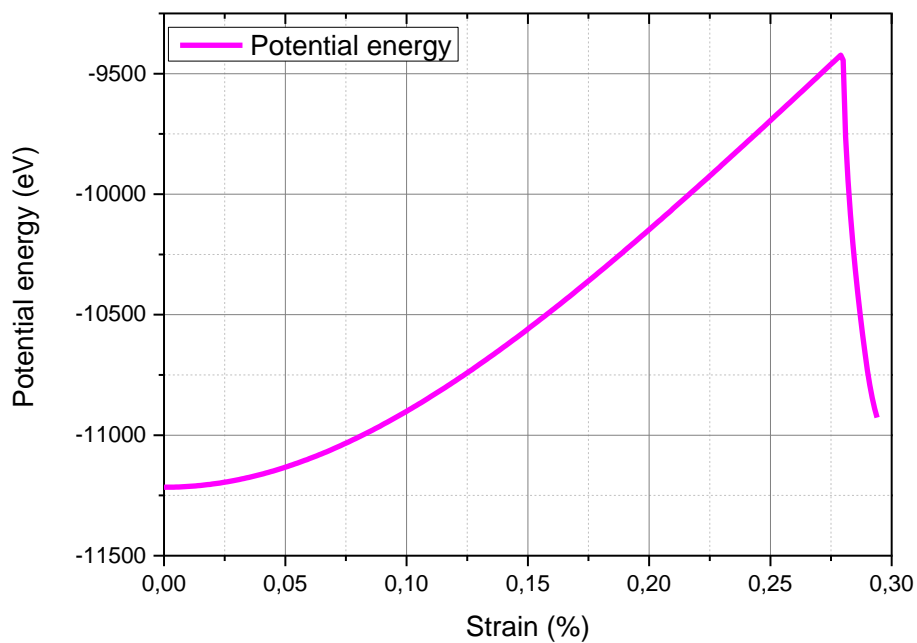
Θα ήταν πολύ ενδιαφέρον εργασία μια μελέτη σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας και της διαμέτρου για τους νανοσωλήνες άνθρακα.



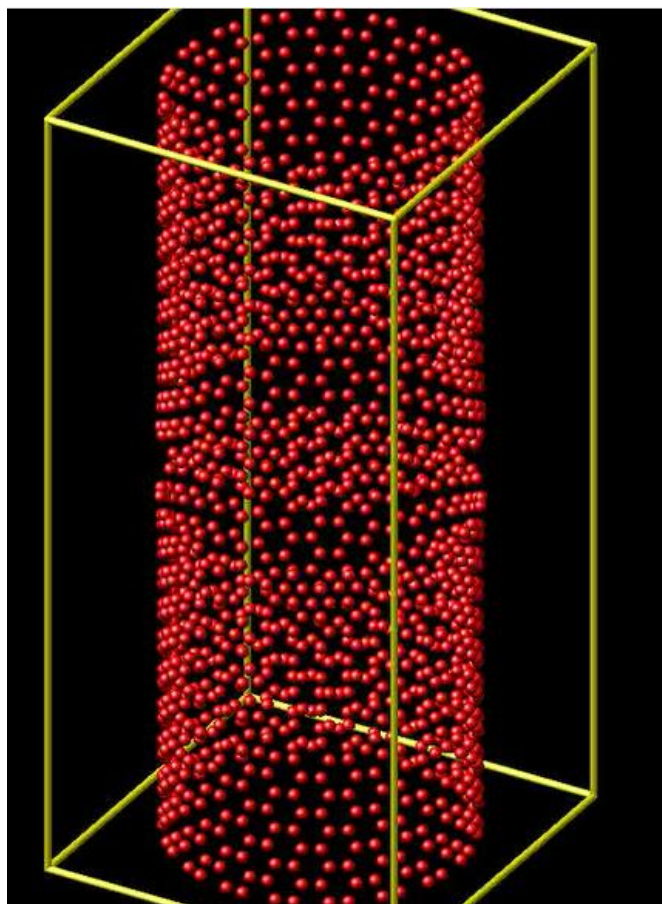
Σχήμα 4.14: Απεικόνιση νανοσωλήνα άνθρακα *armchair*



Σχήμα 4.15: Απεικόνιση νανοσωλήνα άνθρακα *zigzag*



Σχήμα 4.16: Καμπύλη δυναμικής ενέργειας-παραμόρφωσης νανοσωλήνα άνθρακα



Σχήμα 4.17: Απεικόνιση θραύσης νανοσωλήνα άνθρακα armchair

4.4 ΘΡΑΥΣΗ ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΙΚΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Όπως και σε πολλά κρυσταλλικά υλικά έτσι και στο γραφένιο τα ελαττώματα είναι αναπόφευκτα κατά την διάρκεια παραγωγής του. Ερευνητές έχουν διαπιστώσει μέσω πειραματικών αποδείξεων, την ύπαρξη των γεωμετρικών ελαττωμάτων όπως την κενή θέση σε φύλλα γραφενίου^{[137][138]}. Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα ελαττώματα μεταβάλλουν σημαντικά τις μηχανικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου^[139,140,141]. Από την άλλη πλευρά, η κατανόηση της θραύσης ενός φύλλου γραφενίου, το οποίο είναι επίπεδο φύλλο με πάχος ενός ατόμου, θα μπορούσε να δώσει μια εικόνα για θραύση κρυσταλλικών υλικών σε μικροκλίμακα. Επομένως, είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί η θραύση σε ελαττωματικά φύλλα γραφενίου. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μια μελέτη της επίδρασης των ελαττωμάτων κενών θέσεων στη αντοχή του φύλλου γραφενίου.

4.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΩΝ

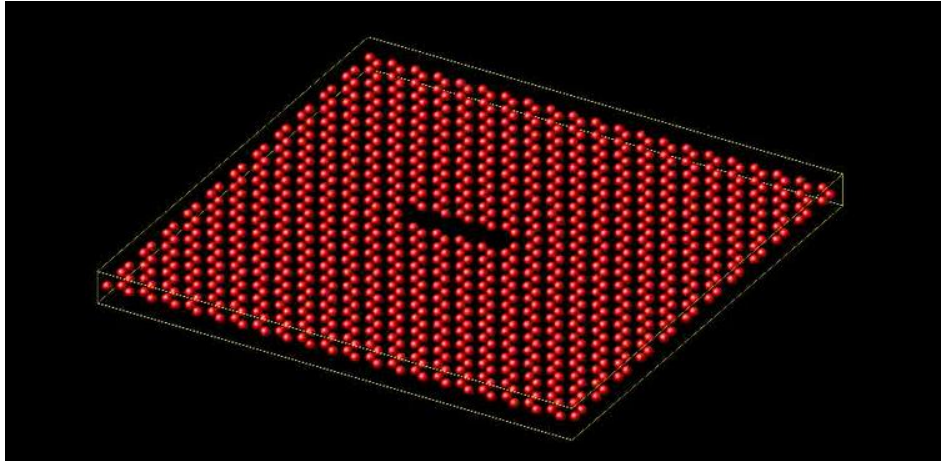
Πειραματικές έρευνες με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) έχουν δείξει ότι η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο Young του γραφενίου είναι περίπου 130 GPa και 1 TPa, αντίστοιχα^[128]. Ωστόσο, ελαττώματα στο φύλλο γραφενίου, όπως κενές θέσεις θα μπορούσε να προκαλέσουν μείωση στην αντοχή του περίπου κατά 50%^[139,140,141]. Τα ελαττώματα ρωγμής έχουν μεγαλύτερη επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου σε σύγκριση με άλλα γεωμετρικά ελαττώματα, όπως τα ελαττώματα StoneWales^[142]. Αυτή η ενότητα παρουσιάζει μια λεπτομερή μελέτη της επίδρασης των ελαττωμάτων κενών θέσεων στις μηχανικές ιδιότητες του armchair και zigzag φύλλα γραφενίου χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.

Σε επιστημονικό περιοδικό^[143] προτάθηκε ότι το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 10 φορές του μήκους ρωγμής, προκειμένου να αποφευχθεί η επίδραση πεπερασμένου μεγέθους. Ο κανόνας αυτός τέθηκε σε εφαρμογή στις προσομοιώσεις^[144,145]. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο έχουν διεξαχθεί με περιοδικές συνοριακές συνθήκες (PBC) όπου τα ελαττώματα του φύλλου γραφενίου δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Ωστόσο, το πεπερασμένο φύλλο

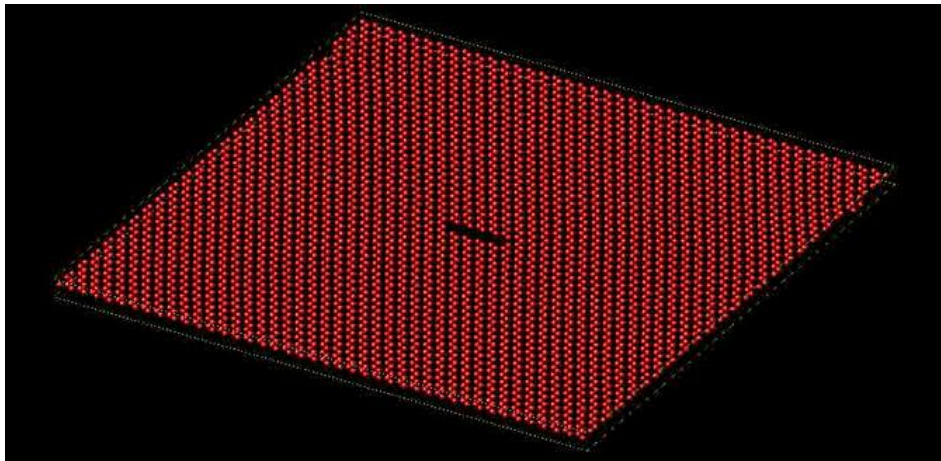
με ρωγμές μπορεί να έχει επίδραση στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση αυτή, ένα σετ από φύλλα γραφενίου armchair διαφόρων μεγεθών υποβλήθηκαν σε δοκιμή μονοαξονικής αντοχής σε θερμοκρασία 300 K. Στο κέντρο των φύλλων έχει εισαχθεί μια ρωγμή μήκους 14 Å, αφαιρώντας 9 άτομα άνθρακα. Στο Σχήμα 4.18 φαίνονται φύλλα γραφενίου που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο Σχήμα 4.19 φαίνεται η σχέση τάσης παραμόρφωσης ενός φύλλου γραφενίου από την επίδραση διαφορετικού μεγέθους του φύλλου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.19 το φύλλο γραφενίου 5 nm × 5 nm είναι λιγότερο άκαμπτο σε σχέση με τα μεγαλύτερα φύλλα γραφενίου, δεδομένου ότι η μείωση της διατομής λόγω της ρωγμής, είναι αρκετά σημαντική σε αυτό το μέγεθος. Ωστόσο, το φύλλο γραφενίου 5 nm × 5 nm αντέχει περισσότερη παραμόρφωση σε σχέση με τα μεγαλύτερα φύλλα γραφενίου, και αποθηκεύει μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας παραμόρφωσης μέχρι το σημείο θραύσης. Καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση, το άνοιγμα της ρωγμής αυξάνεται, και αυτό βοηθά το φύλλο γραφενίου να αντέχει σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις. Μπορεί να φανεί στο Σχήμα ότι οι καμπύλες σ-ε συγκλίνουν καθώς το μέγεθος των φύλλων γραφενίου φθάνουν 10 φορές το πλάτος της ρωγμής. Επομένως, για τις προσομοιώσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια το μέγεθος του φύλλου γραφενίου επιλέχθηκε να είναι περισσότερο από 10 φορές σε σχέση με το πλάτος της ρωγμής.

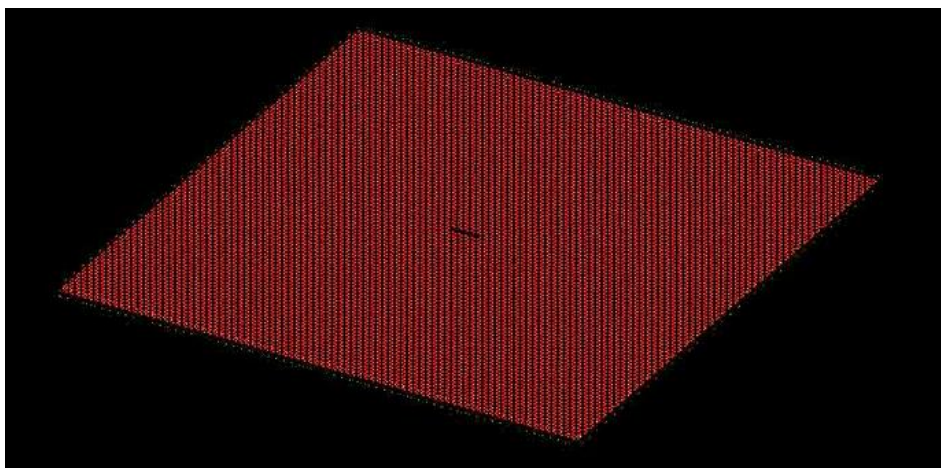
Προκειμένου να διερευνήσουμε την επίδραση του μήκους ρωγμής πάνω στη μέγιστη τάση και στο μέτρο ελαστικότητας του φύλλου γραφενίου, μια σειρά από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν σε φύλλα armchair και zigzag με διάφορα μήκη ρωγμών. Το μήκος ρωγμής και η ακτίνα ρωγμής των φύλλων ορίζονται όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.20. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν για κάθε μήκος ρωγμής σε θερμοκρασίες 1 K, 300 K και 500 K για την διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στις μηχανικές ιδιότητες των ελαττωματικών φύλλων.



α)

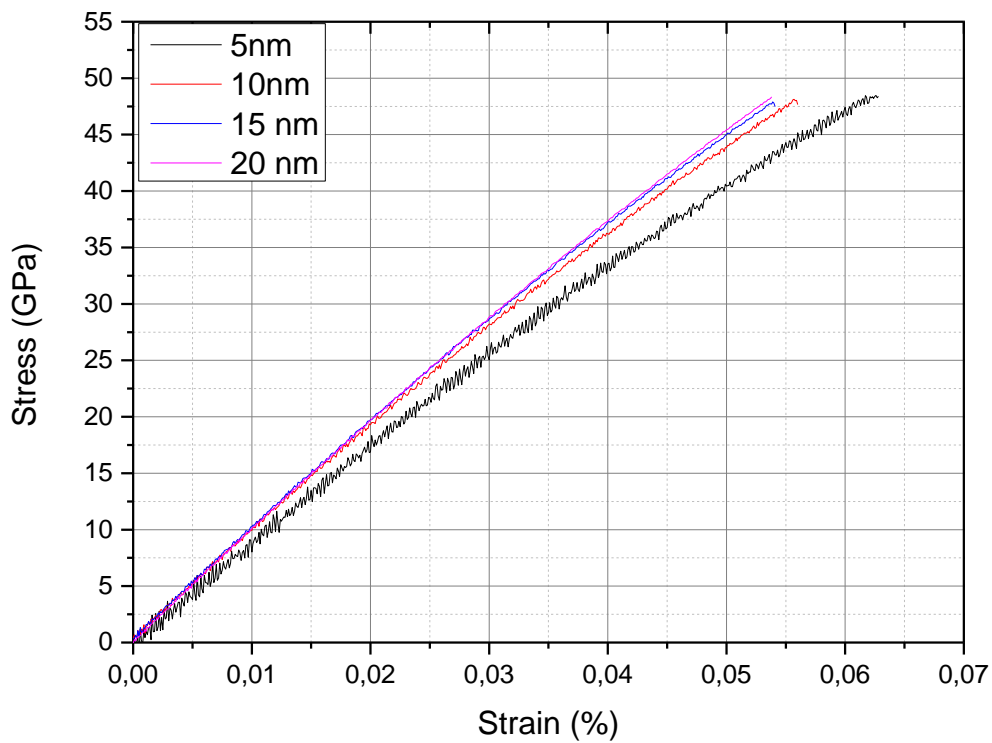


β)

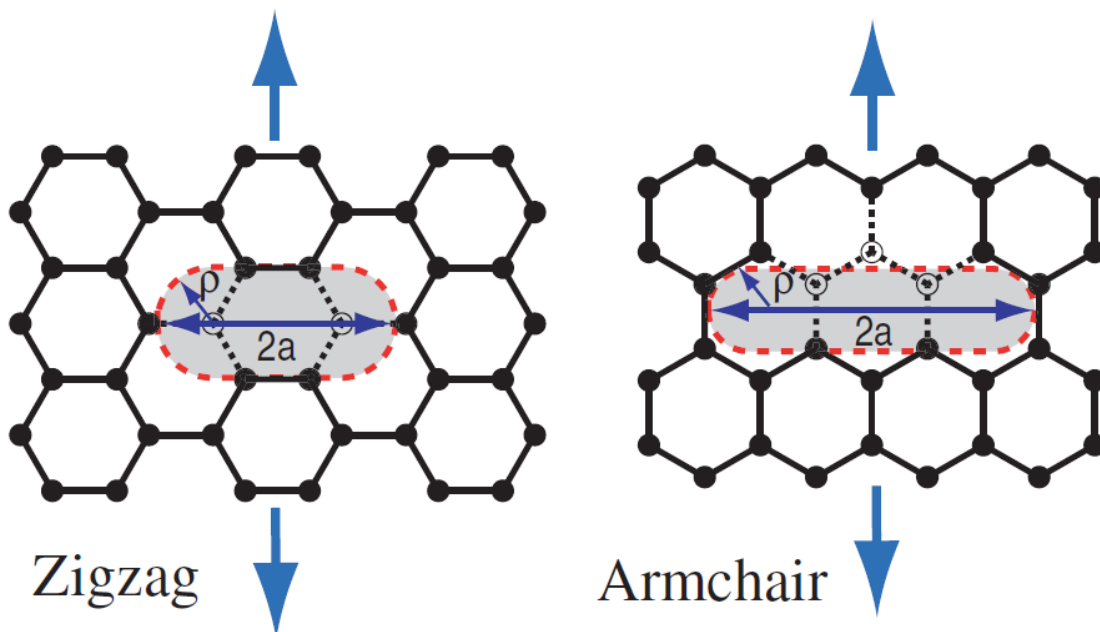


γ)

Σχήμα 4.18: Διαφορετικά μεγέθη φύλλων γραφενίου για την διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους α) 5 nm β) 10 nm γ) 20 nm



Σχήμα 4.19: Σχέση τάσης παραμόρφωσης φύλλων γραφενίου με διαφορετικό μέγεθος έχοντας ρωγή πλάτους 1.4 nm στο κέντρο.

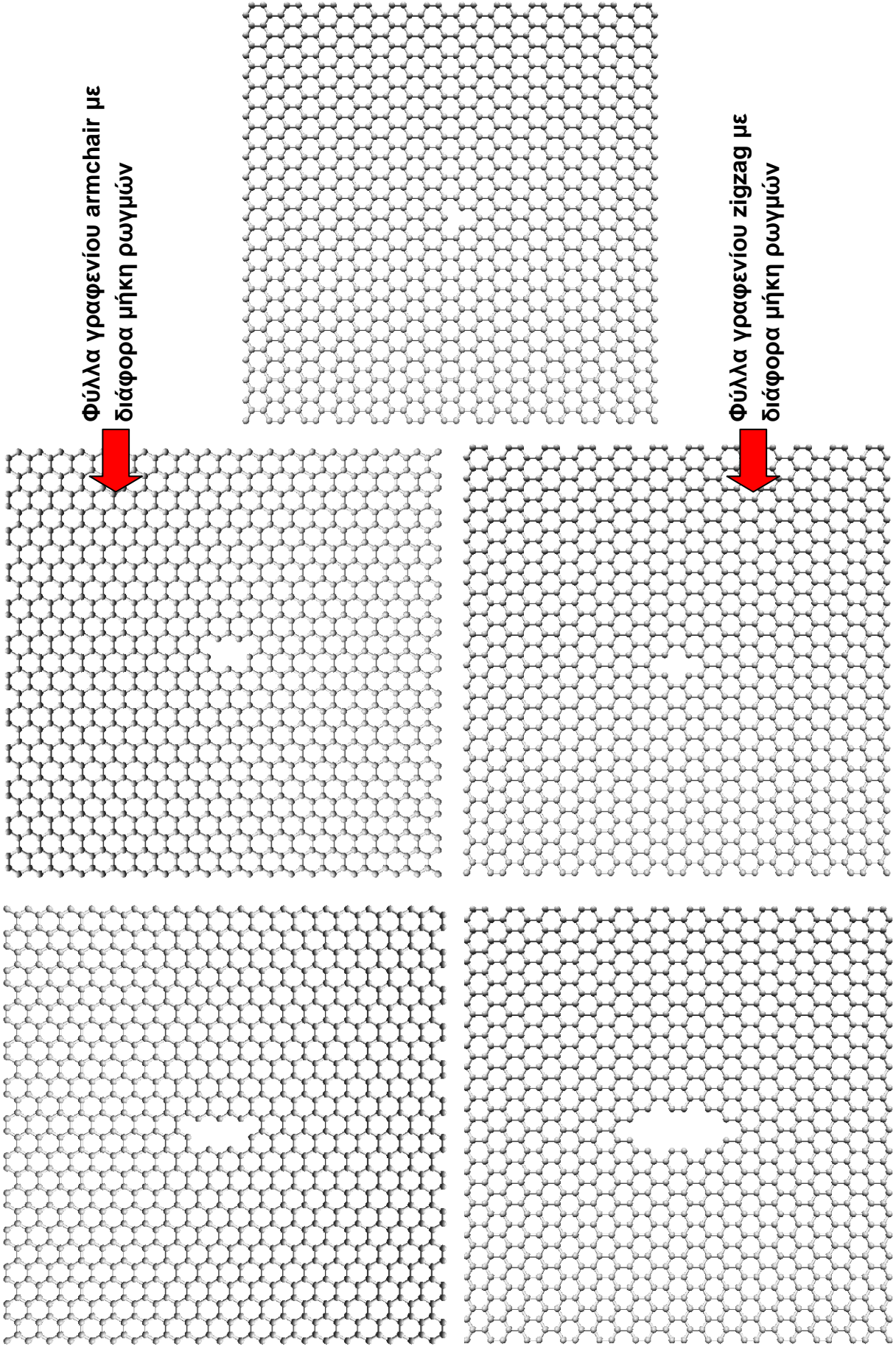


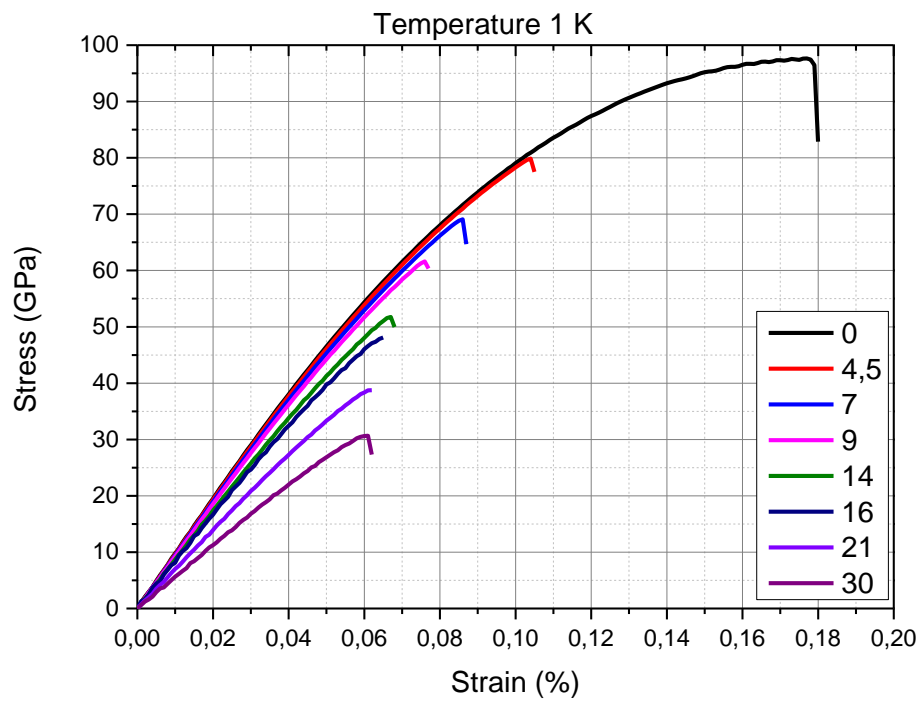
Σχήμα 4.20: Το $2a$ δηλώνει το μήκος ρωγμής ενώ το ρ την ακτίνα της σε ένα φύλλο γραφενίου. Τα βέλη δηλώνουν την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης δύναμης.

Οι καμπύλες τάσης παραμόρφωσης του φύλλου γραφενίου armchair και zigzag με διάφορα μήκη ρωγμών και διαφορετικές θερμοκρασίες δίνονται στο Σχήμα 4.21 και 4.22, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε θερμοκρασία 1 K μια κενή θέση (έλλειψη μόνο ενός ατόμου) προκαλεί μια μείωση της τάξεως 17% για φύλλα armchair και 16% για φύλλα zigzag, γεγονός που δείχνει ότι το γραφένιο είναι πολύ ευαίσθητο σε ατέλειες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μέτρο ελαστικότητας των φύλλων γραφενίου επηρεάστηκε από το μήκος της ρωγμής όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 4.25.

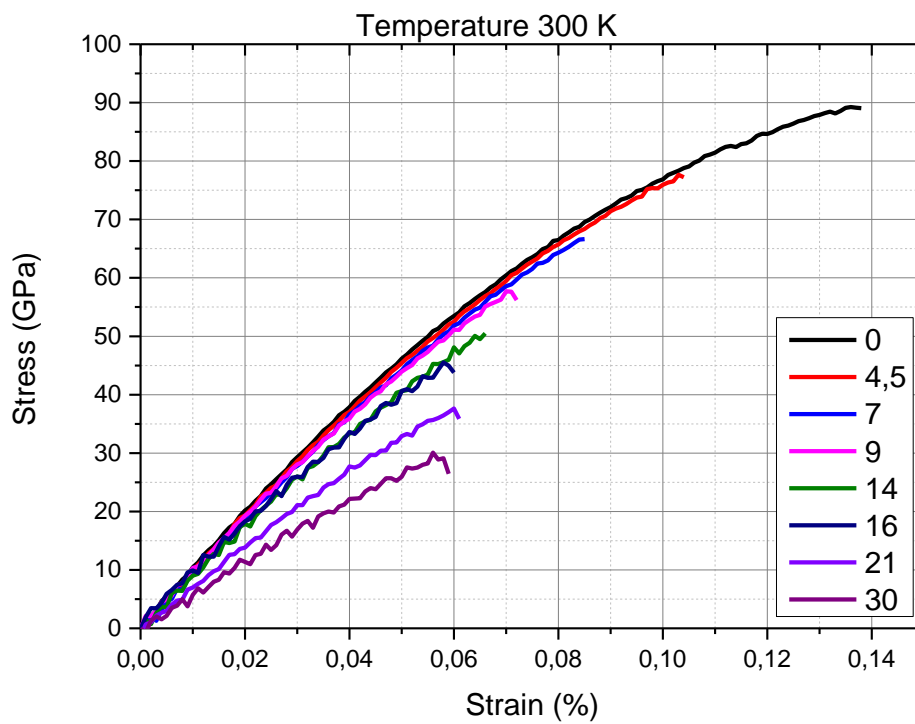
Καθώς το μήκος ρωγμής αυξάνεται, το ποσοστό μείωσης της μέγιστης τάσης μειώνεται, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο Σχήμα 4.21, 4.22. Μια παρόμοια διακύμανση έχει παρατηρηθεί και από άλλους επιστήμονες^[145] οι οποίοι χρησιμοποίησαν έναν συνδυασμό κβαντομηχανικής και την μέθοδο της μοριακής μηχανικής, όπου είναι υπολογιστικά πιο δαπανηρή σε σύγκριση με την μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής. Από την άλλη πλευρά, έχουν διερευνήσει μόνο της επίδραση της ρωγμής για την zigzag κατεύθυνση. Στο Σχήμα 4.23 φαίνεται ότι η μέγιστη τάση του φύλλου γραφενίου μειώνεται στους 300 K και ακόμα περισσότερο στους 500 K και στους 800 K όπου η επίδραση της θερμοκρασίας στη κατεύθυνση zigzag είναι ελαφρώς μεγαλύτερη σε σύγκριση με την κατεύθυνση armchair. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 4.9 και δείχνει ότι το ελάττωμα των κενών θέσεων αυξάνει την επίδραση της θερμοκρασίας στο φύλλο γραφενίου zigzag. Επίσης, μπορεί να γίνει αντιληπτό από το Σχήμα 4.21 και Σχήμα 4.22 ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το σύστημα γίνεται πιο ασταθές λόγω των κενών θέσεων που έχει και αυτό το καταλαβαίνουμε από τις διακυμάνσεις που υπάρχουν στις καμπύλες.

Τέλος, στο Σχήμα 4.26 α) αναπαριστάται η δυναμική ενέργεια του φύλλου γραφενίου με την παραμόρφωση. Διακρίνουμε ότι όσο η παραμόρφωση μεγαλώνει, αυξάνεται και η δυναμική ενέργεια. Τη στιγμή που το γραφένιο έχει φτάσει στα όρια της αντοχής του και αστοχεί και λόγω της άμεσης θραύσης του, παρατηρούμε στην δυναμική ενέργεια μια πτώση και ύστερα να διατηρείται σταθερή. Αιτία αυτής της κατάστασης είναι ότι πλέον, στο φύλλο γραφενίου δεν ασκείται πια κάποια δύναμη. Η διαφορά δυναμικής ενέργειας, από την εκκίνηση καταπονήσεως μέχρι το σημείο θραύσης (όπου παραμένει σταθερή) είναι η δυναμική ενέργεια που παραμένει στην επιφάνεια του φύλλου. Στο β) βλέπουμε το φύλλο γραφενίου πριν την επίδραση κάποιας εφελκυστικής δύναμης και μετά την αστοχία του.

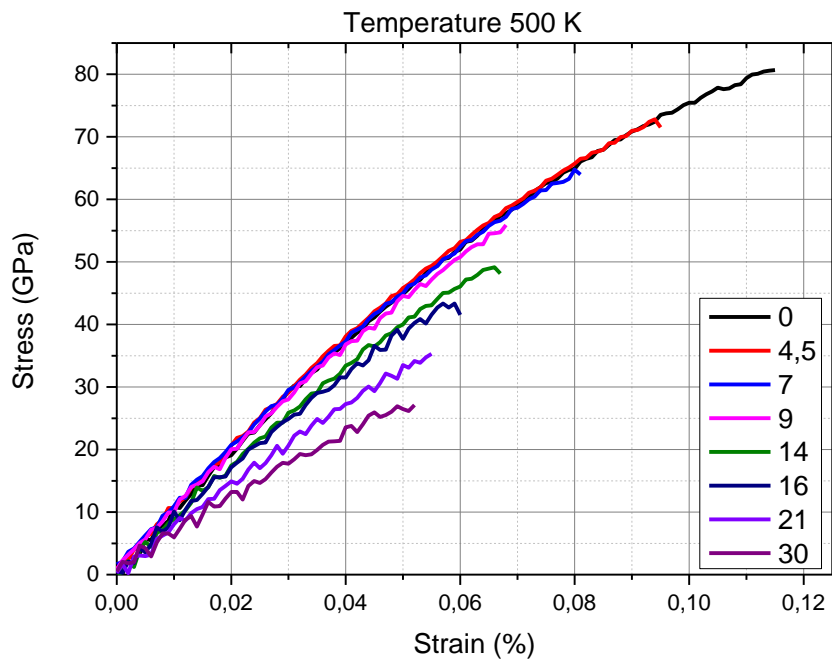




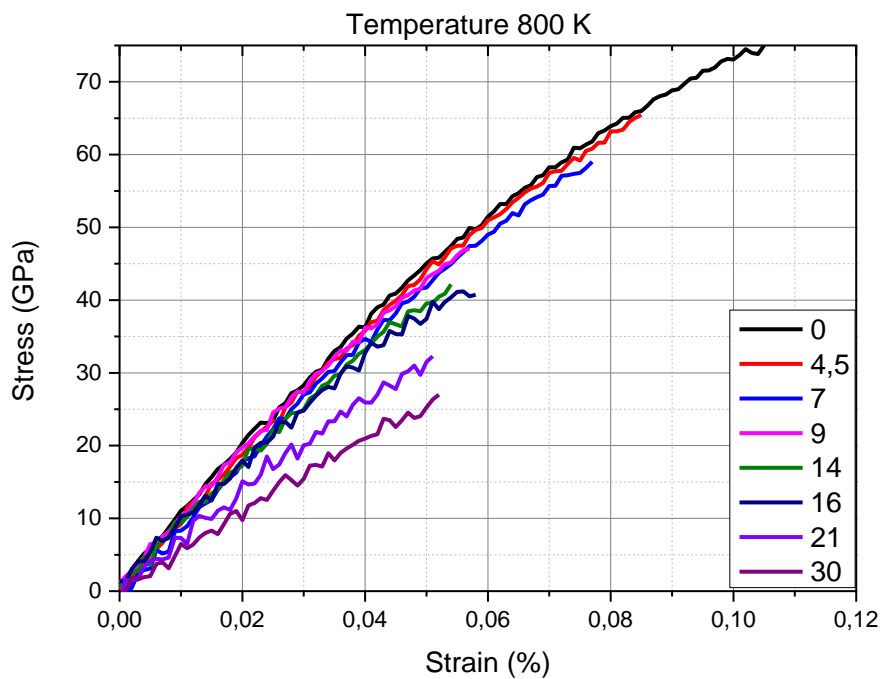
α)



β)

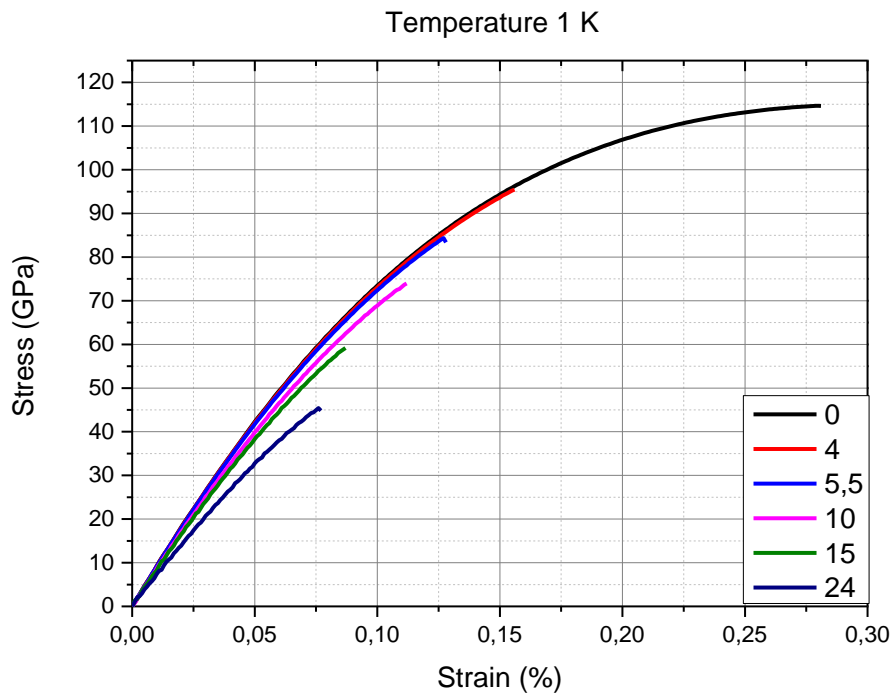


γ)

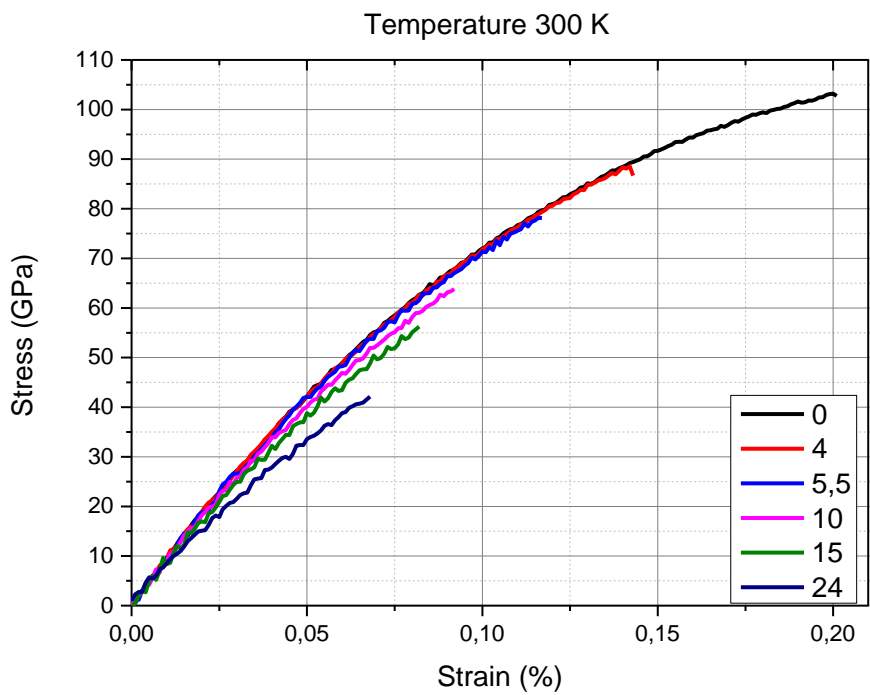


δ)

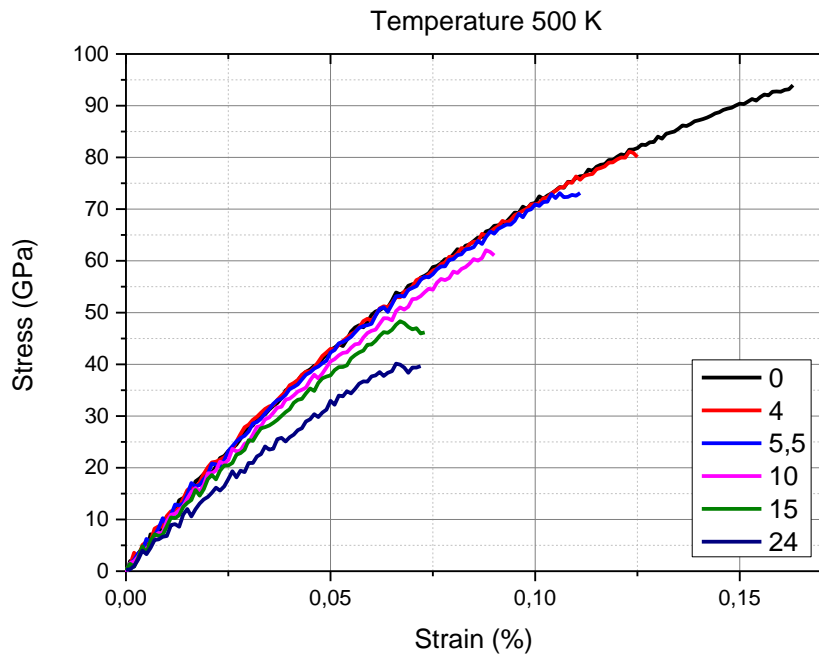
Σχήμα 4.21: Γραφική αναπαράσταση τάσης παραμόρφωσης φύλλου γραφενίου *armchair* με διάφορα μήκη ρωγμών (Å) και θερμοκρασίας α) 1K β) 300K γ) 500K δ) 800K



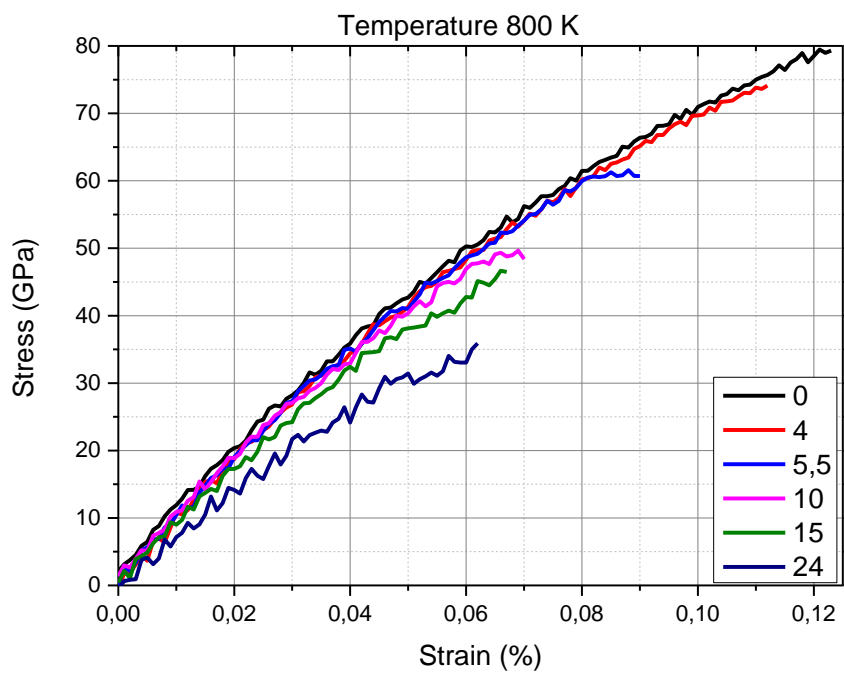
α)



β)

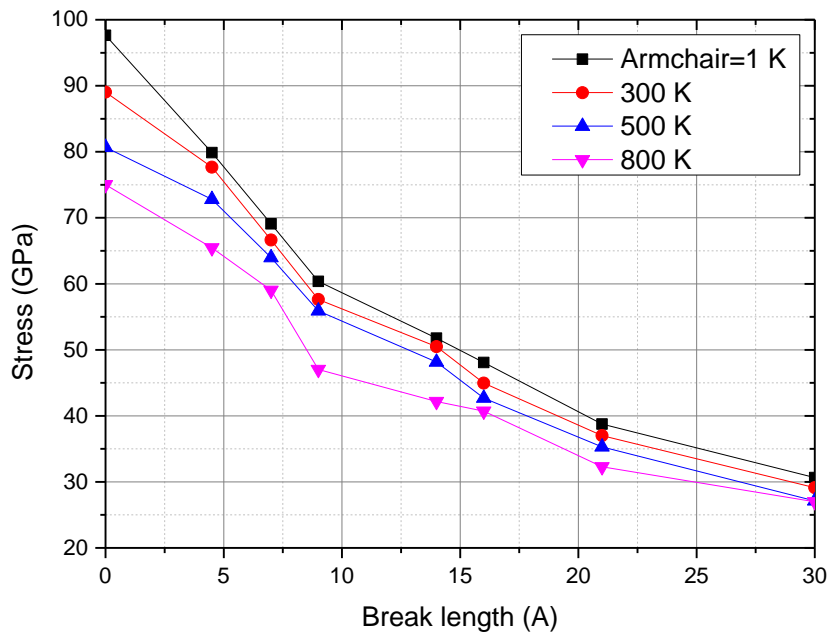


γ)

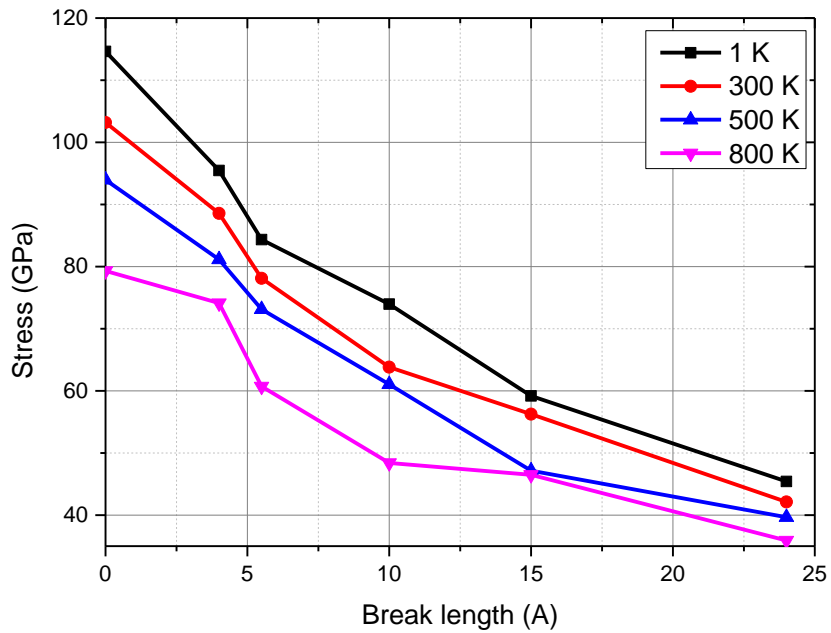


δ)

Σχήμα 4.22: Γραφική αναπαράσταση τάσης παραμόρφωσης για φύλλο γραφενίου zigzag με διάφορα μήκη ρωγμών (Å) και θερμοκρασίας α) 1K β) 300K γ) 500K δ) 800K

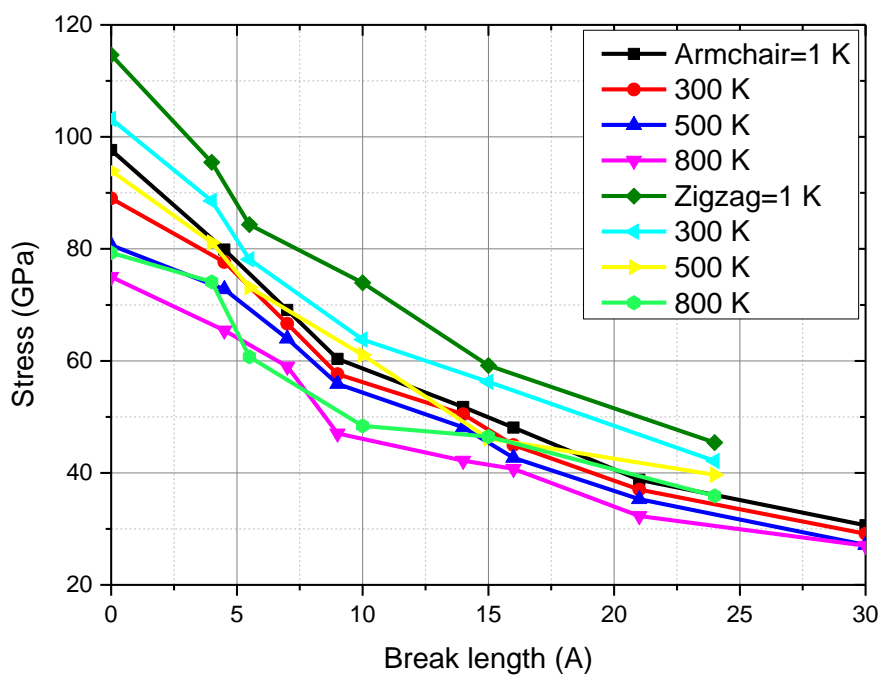


α)

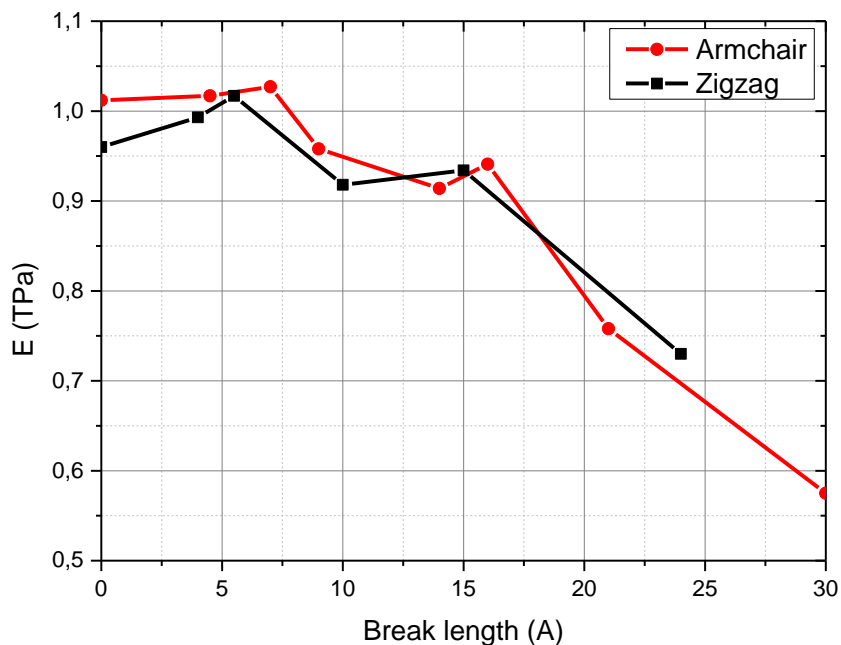


β)

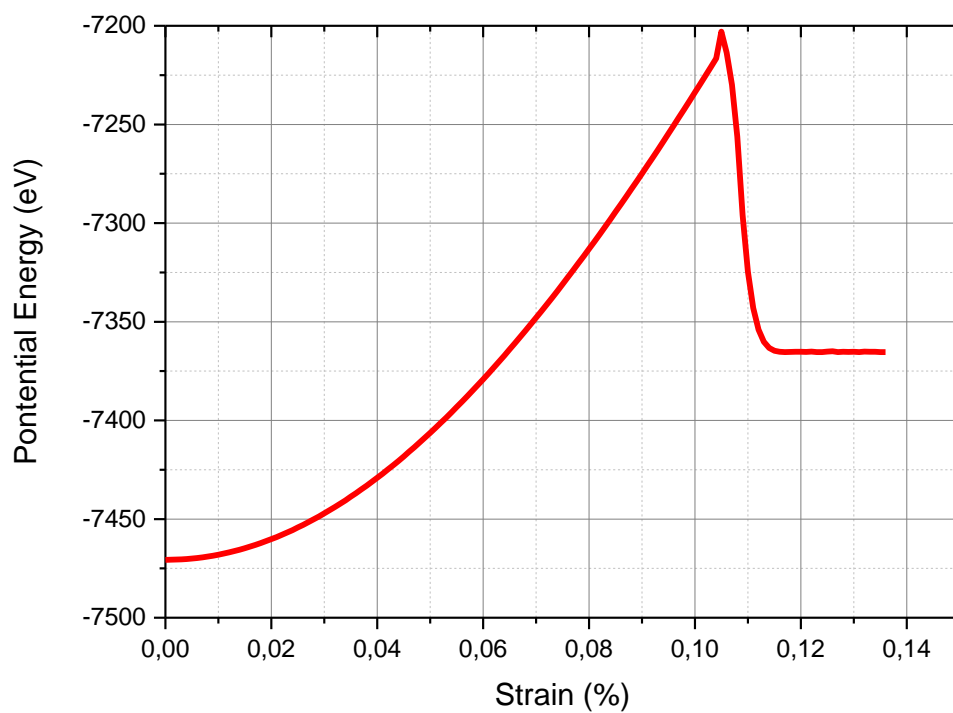
Σχήμα 4.23: Επίδραση της θερμοκρασίας στη μέγιστη αντοχή του φύλλου γραφενίου για τα διαφορετικά μήκη ρωγμής α) armchair και β) zigzag



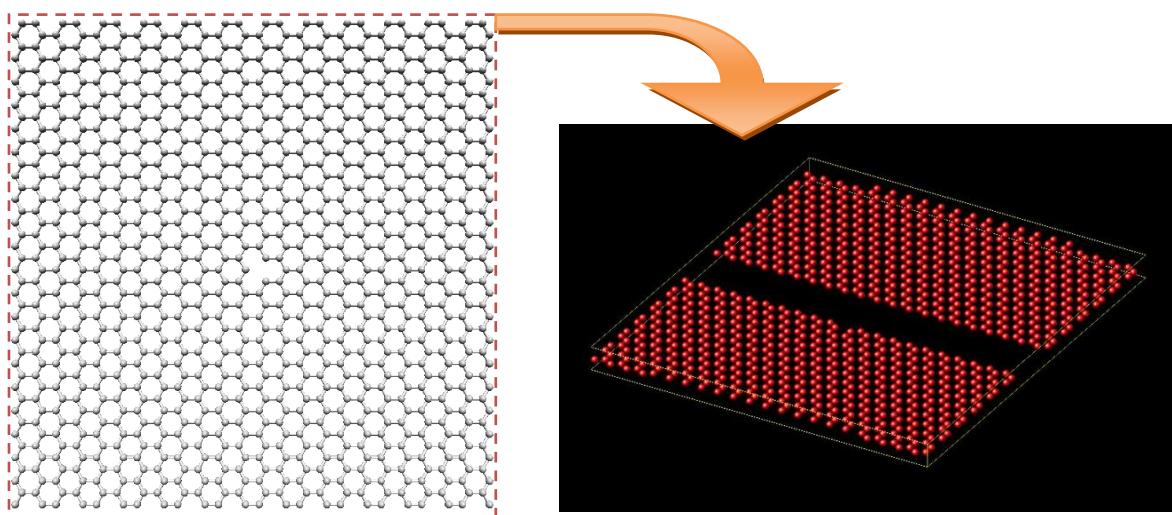
Σχήμα 4.24: Σύγκριση της μέγιστης τάσης σε διάφορα μήκη ρωγμών και θερμοκρασιών



Σχήμα 4.25: Σύγκριση μέτρου ελαστικότητας στους 300 K για φύλλα γραφενίου *armchair* και *zigzag* για διάφορα μήκη ρωγμών.



α)



β)

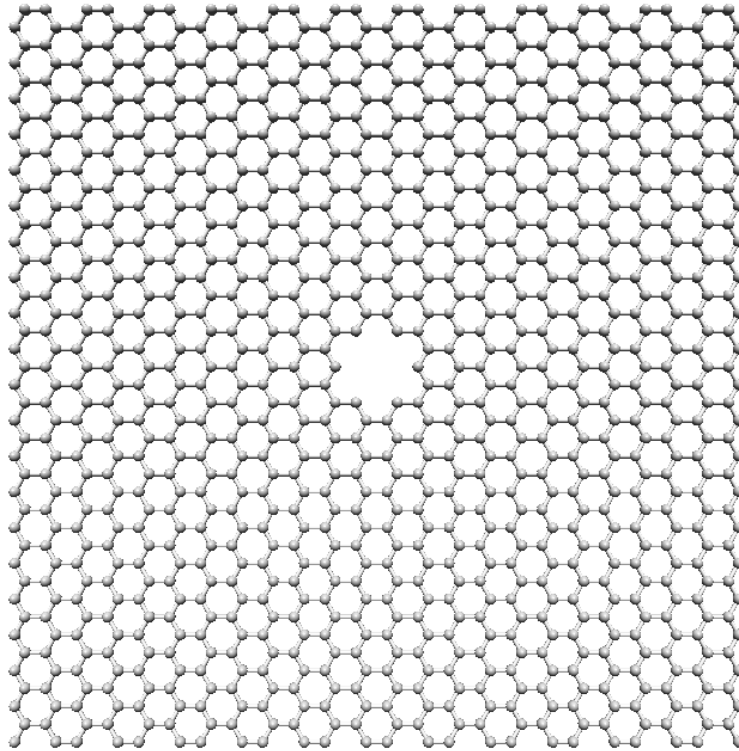
Σχήμα 4.26: α) Δυναμική ενέργεια σε σχέση με την παραμόρφωση του φύλλου β) απεικόνιση του φύλλου γραφενίου πριν και μετά τη θραύση

Αφού ολοκληρώθηκε η μελέτη σχετικά με την επίδραση του μήκους ρωγμής και την θερμοκρασίας πάνω στο φύλλο γραφενίου, στη συνέχεια ακολουθείται ίδια διαδικασία και γίνεται ανάλυση σε φύλλο γραφενίου όπου υπάρχει ομοιόμορφο κενό στο κέντρο του. Στο Σχήμα 4.27 βλέπουμε δυο φύλλα γραφενίου που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη. Συνολικά εκτελέστηκαν 20 σετ προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής, αφού για κάθε φύλλο γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικές θερμοκρασίες, 1 K, 300 K, 500 K και 800 K. Οι διαστάσεις του φύλλου γραφενίου ήταν $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$, ενώ τα μήκη του κενού ήταν 0, 4.188, 5.584, 11.168 και 13.96 \AA .

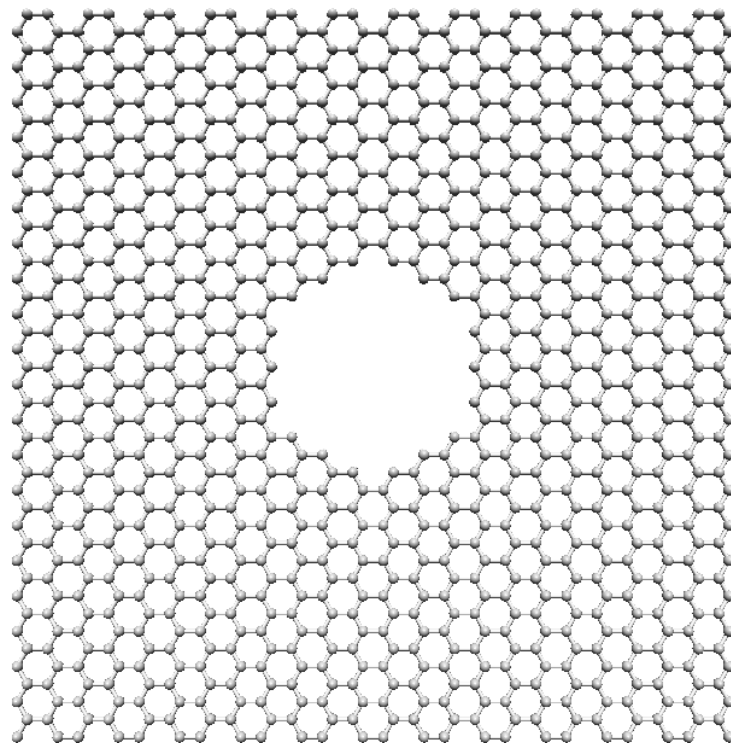
Τα φύλλα γραφενίου υποβλήθηκαν υπό τάση εφελκυσμού και στις δύο κατευθύνσεις x και y . Όπως μπορούμε να διακρίνουμε και στο Σχήμα 4.28 η μέγιστη τάση μειώνεται πολύ περισσότερο στο φύλλο γραφενίου *armchair* για τις θερμοκρασίες 500 K και 800 K όταν το μήκος της τρύπας ξεπερνάει περίπου τα 4 \AA . Παρατηρούμε σχεδόν μια κατακόρυφη πτώση, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μετά από αυτή την πτώση, με την αύξηση του μήκους, παρατηρείται μια ελαφρώς αύξηση της μέγιστης αντοχής. Από την άλλη πλευρά στο φύλλο γραφενίου *zigzag*, παρατηρούμε μια πιο ομαλή μείωση της μέγιστης αντοχής καθ' όλη τη διάρκεια αύξηση της θερμοκρασίας και μήκους της τρύπας στο κέντρο του φύλλου.

Στο Σχήμα 4.29 αναπαριστάται η μέγιστη τάση του φύλλου γραφενίου για τα διαφορετικά μήκη της τρύπας με την μέγιστη παραμόρφωση του. Η θερμοκρασία αυτών των αποτελεσμάτων ήταν στους 1 K. Αν και το φύλλο γραφενίου *zigzag* έχει μεγαλύτερη αντοχή και μπορεί να παραμορφώνεται πολύ περισσότερο από το φύλλο γραφενίου *armchair*, με την έλλειψη ενός μόλις ατόμου, η πτώση της μέγιστης παραμόρφωσης είναι πολύ μεγαλύτερη από του φύλλου γραφενίου *armchair* ενώ η μείωση της μέγιστης τάσης είναι σχεδόν η ίδια.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έτσι και εδώ καθώς το μήκος της τρύπας αυξάνεται, το ποσοστό μείωσης της μέγιστης τάσης μειώνεται. Στο Σχήμα 4.30 γίνεται η σύγκριση ανάμεσα σε φύλλα γραφενίου *armchair* και *zigzag*. Τέλος, στο Σχήμα 4.31 γίνεται σύγκριση του μέτρου ελαστικότητας ανάμεσα στα δύο φύλλα γραφενίου *armchair* και *zigzag*. Όπως σε όλα τα προηγούμενα στοιχεία του μέτρου ελαστικότητας, έτσι και εδώ, το μέτρο ελαστικότητας, αποδόθηκε από την γραμμική περιοχή της καμπύλης τάσης παραμόρφωσης με τη μόνη διαφορά ότι η θερμοκρασία ήταν στους 1 K. Σε αντίθεση με τα παραπάνω αποτελέσματα του μήκους ρωγμής στο φύλλο γραφένιο, το μέτρο ελαστικότητας εδώ δείχνει να έχει μια συνεχή μείωση καθώς ο αριθμός των ατόμων άνθρακα τα οποία λείπουν από το κέντρο, ολοένα και αυξάνει.

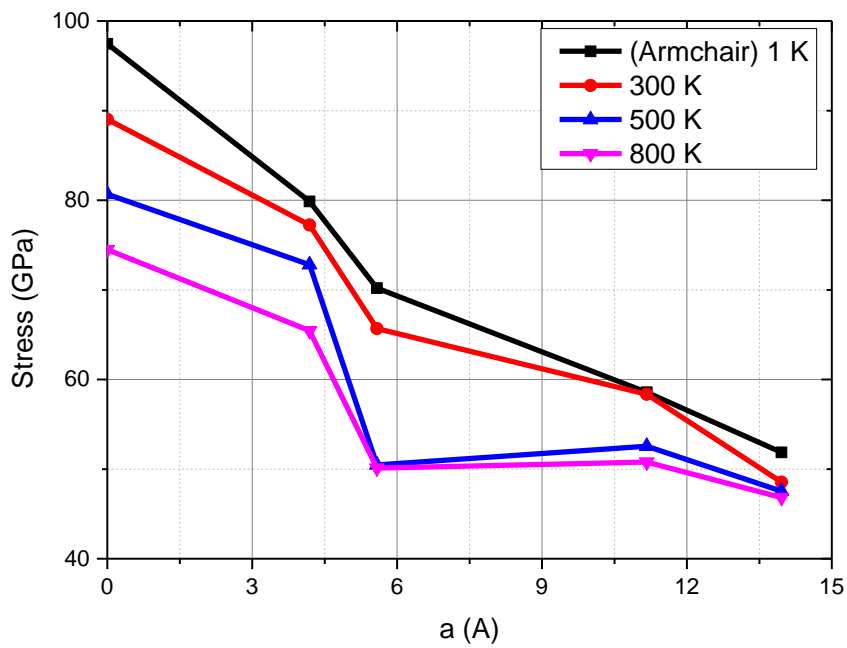


α)

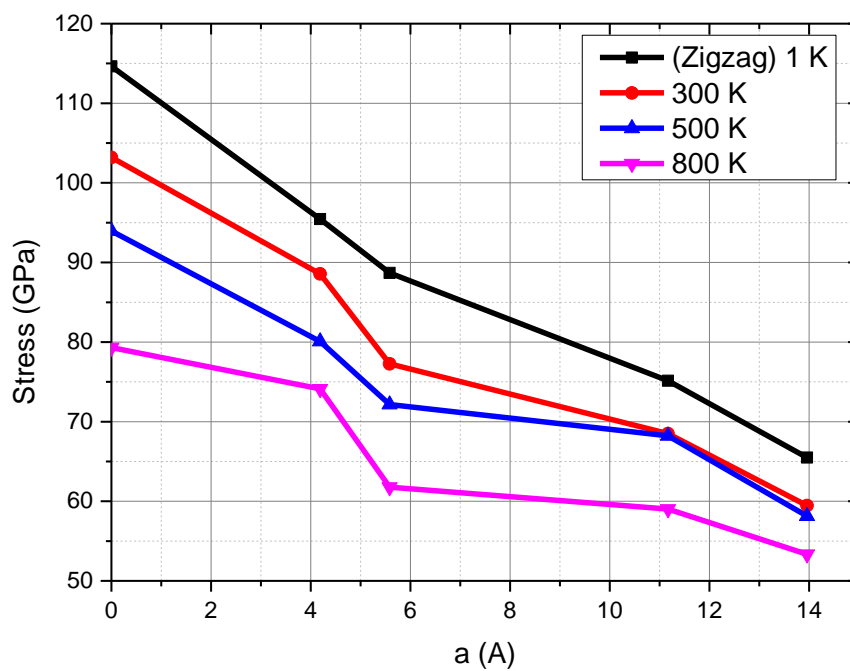


β)

Σχήμα 4.27: Φύλλα γραφενίου με ελάττωμα στο κέντρο διαμέτρου α) 5.584 Å και β) 13.96 Å

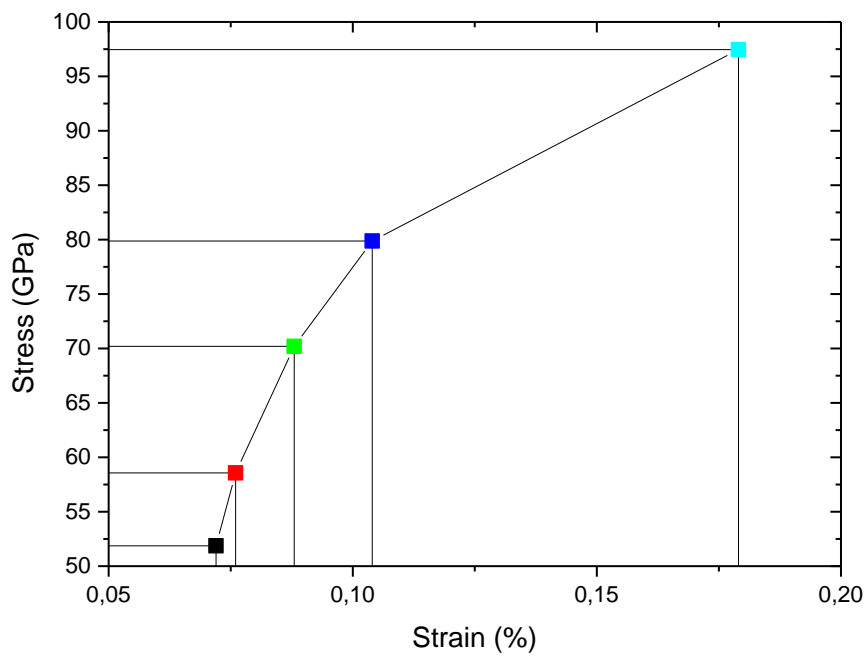


α)

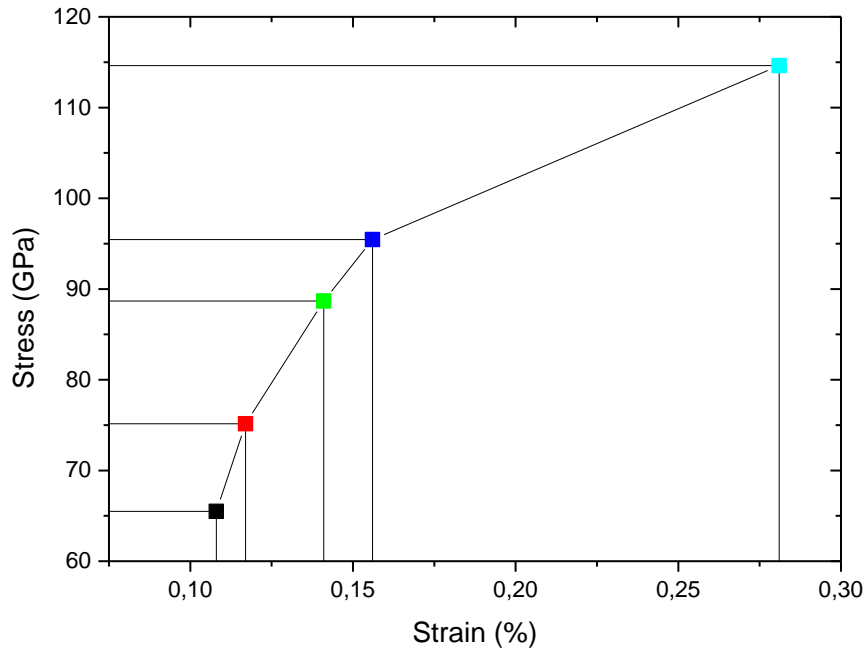


β)

Σχήμα 4.28: Μεταβολή της μέγιστης αντοχής σε σχέση με το μήκος της τρύπας στο κέντρο του φύλλου γραφενίου σε διάφορες θερμοκρασίες α) armchair β) zigzag

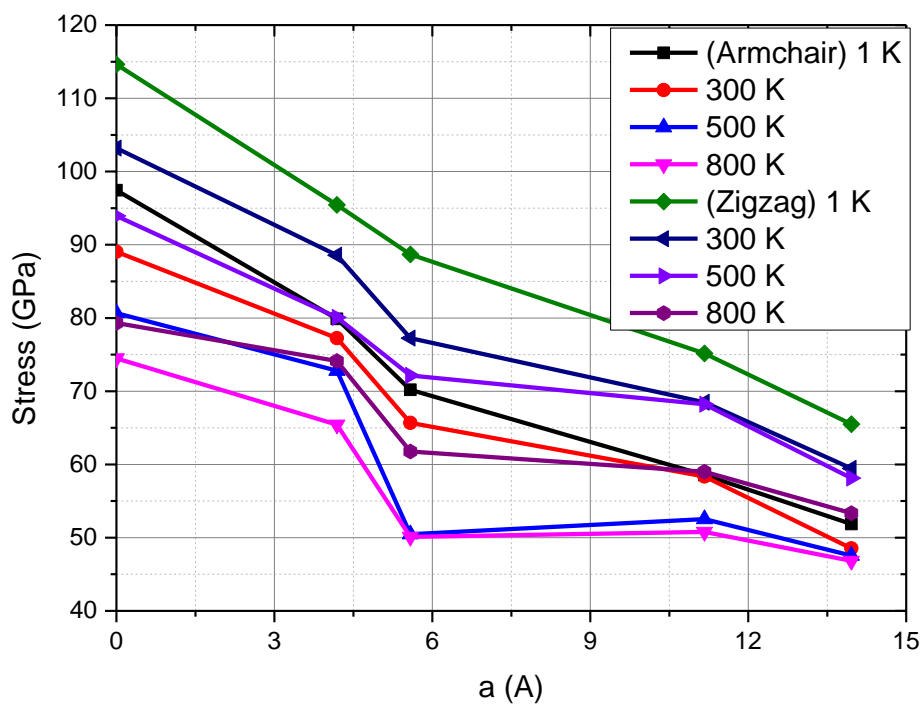


α)

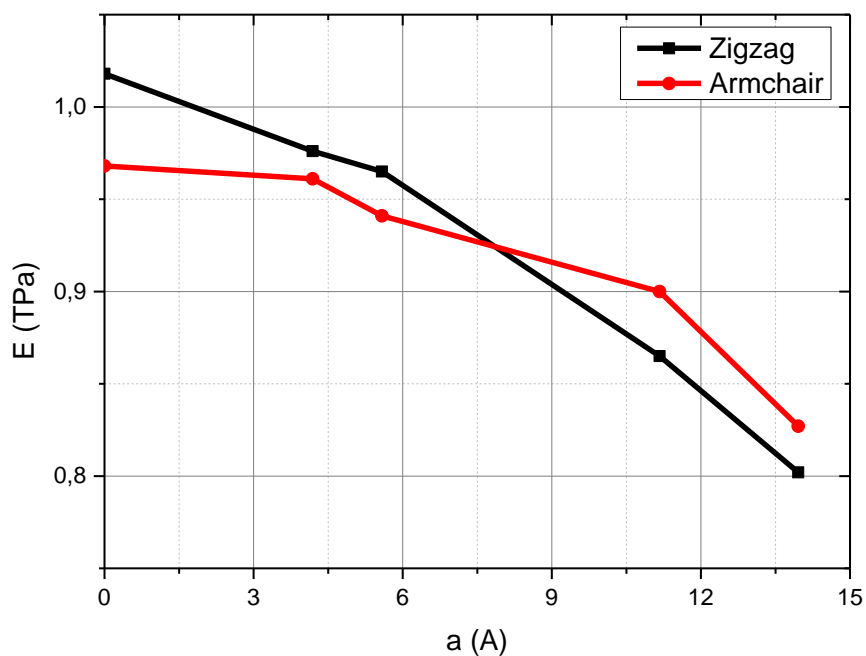


β)

Σχήμα 4.29: Μεταβολή μέγιστης τάσης και παραμόρφωσης στους 1 K για τα αντίστοιχα μήκη τρύπας στο κέντρο του φύλλου γραφενίου α) armchair β) zigzag



Σχήμα 4.30: Σύγκριση της μέγιστης τάσης σε διάφορα μήκη τρύπας και θερμοκρασιών



Σχήμα 4.31: Σύγκριση μέτρου ελαστικότητας σε θερμοκρασία 1 K για διάφορα μήκη τρύπας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έγινε μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πάνω στο φύλλο γραφενίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, το φύλλο γραφενίου διαστέλλεται. Τα φύλλα γραφενίου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες φτάνουν σε αστοχία σε μικρότερη παραμόρφωση τους χάρης την μεγάλη κινητική ενέργεια των ατόμων. Επίσης, βρέθηκε πως το μέτρο ελαστικότητας δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την αύξηση της θερμοκρασίας.

Έπειτα μελετήθηκε η επίδραση των κενών θέσεων στην αντοχή του γραφενίου. Διαπιστώθηκε ότι η περατότητα ενός ελαττωματικού φύλλου γραφενίου έχει σημαντική επιρροή στη προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Το μήκος και το πλάτος του φύλλου γραφενίου θα πρέπει να είναι πάνω από 10 φορές από το μήκος ρωγμής για την αποφυγή της επίδρασης της περατότητας. Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής έδειξαν ότι οι κενές θέσεις μπορεί να μειώσουν την αντοχή ενός φύλλου γραφενίου περίπου 50%, ενώ η έλλειψη μόνο ενός ατόμου μπορεί να επιφέρει μείωση στο φύλλο γραφενίου περίπου 20%. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό να ελαχιστοποιούνται τα ελαττώματα στα φύλλα γραφενίου κατά την παραγωγική διαδικασία, ειδικά για τα φύλλα που θα χρησιμοποιηθούν σε κατασκευάστηκες εφαρμογές. Εδώ το μέτρο ελαστικότητας έδειξε να επηρεάζεται φανερά από το μήκος της ρωγμής όπως και από το μήκος της τρύπας στο κέντρο του φύλλου γραφενίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. http://nn.physics.auth.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=303%3A2013-11-05-14-19-06&catid=68%3A2010-09-03-21-09-19&Itemid=158&lang=el
2. R. Williams and P. Alivisatos, Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report: Vision for Nanotechnology in the Next Decade. Cambridge: Springer, 2000.
3. <http://www.certh.gr/FB1F6CF6.el.aspx>
4. <http://www.nano.gr/nanotechnology.asp>
5. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/7976/9/09_chapter%201.pdf (T Pradeep, Nano: The Essentials, Understanding Nanoscience and Nanotechnology, Tata Mc Graw- Hill Publishing Company Limited, New Delhi (2007))
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology#/media/File:Comparison_of_nanomaterials_sizes.jpg
7. http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/nano-brochure/nano_brochure_el.pdf
8. Ben Rogers, Jesse Adams, Sumita Pennathur, Nanotechnology: Understanding Small Systems, Third Edition, Taylor & Francis group, 2014
9. Mauro Dardo, Nobel Laureates and Twentieth-Century Physics,
10. Clifford Pickover, Archimedes to Hawking: Laws of Science and the Great Minds Behind Them, Oxford University, 2008
11. A. C. Schultz, Nanotechnology: Industrial Revolution or Emerging Hazard?, Environmental Claims Journal, 19(3)
12. <http://www.nano.gov/timeline>
13. http://www.mio-ecsde.org/_uploaded_files/nanovirtualium/html/el/basics.html
14. <http://www.keysight.com/main/editorial.jsp?ckey=1774141&id=1774141&nid=-33986.0&lc=spa&cc=VE>
15. Wilson R, Bullen H, Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM), Basic Theory, Atomic Force Microscopy (AFM) , Department of Chemistry, Northern Kentucky University
16. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>

17. Yao N, Wang Z, Handbook of Microscopy for Nanotechnology, 2005
18. C. Julian Chen (1993). Introduction to Scanning Tunneling Microscopy (PDF). Oxford University Press. ISBN 0-19-507150-6.
19. D. A. Bonnell and B. D. Huey (2001). "Basic principles of scanning probe microscopy". In D. A. Bonnell. Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications (2 ed.). New York: Wiley-VCH. ISBN 0-471-24824-X.
20. https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope#/media/File:ScanningTunnelingMicroscope_schematic.png
21. Wilson R, Bullen H, Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM), Basic Theory, Atomic Force Microscopy (AFM) , Department of Chemistry, Northern Kentucky University
22. Méndez-Vilas A, Diaz J, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities, Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Formatex 2007
23. Cockayne, We can see atoms, IOPscience issue March 2005
24. <http://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>
25. Block S. M. , Making light work with optical tweezers, 1994 Nature 360(6403):493-5.
26. Visscher K., Gross S. P., Block S. M. , Construction of multiple-beam optical traps with nanometer-resolution position sensing., 1994 IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 2(4):1066-1076.
27. <http://www.stanford.edu>
28. Ν. Κονοφάος, Νανοτεχνολογία & Βιοηλεκτρονική Ι, 2011.
29. Larry L. Hench, Jon K. West, The sol-gel process, Chem. Rev., 1990, 90 (1), pp 33–72
30. JA Crawley, VJ Saywell - US Patent 5,871,586, 1999
31. AY Cho, JR Arthur - Progress in solid state chemistry, Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974 USA, Volume 10, Part 3, 1975, Pages 157-191
32. [https://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/\(2013\)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology__An_overviwe_in%20_the_contect_of_PEN%20Lithography.pdf](https://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/(2013)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology__An_overviwe_in%20_the_contect_of_PEN%20Lithography.pdf)

33. http://www.ionbeammilling.com/about_the_ion_milling_process
34. <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>
35. Μπαμπαβέα Ε, Μπιμπλή Α, Κακουλίδου Α, Νανούλικά: Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα. Δομή, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες-Βιολογικές και Θεραπευτικές Εφαρμογές, Φαρμακευτική 21, Ι, 10-21,2008.
36. <https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene#/media/File:C60a.png>
37. Bendy, A., website : www.bitspace.com/bendy/dendrimer, 1997
38. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Types_of_Carbon_Nanotubes.png#/media/File:Types_of_Carbon_Nanotubes.png
39. http://ec.europa.eu/health/nanotechnology/docs/swd_2012_288_en.pdf
40. Arthrakas
41. "Biological Abundance of Elements". The Internet Encyclopedia of Science. Retrieved 2008-10-09.
42. Chemistry Operations (December 15, 2003). "Carbon". Los Alamos National Laboratory. Archived from the original on 2008-09-13. Retrieved 2008-10-09.
43. Clifford, Frondel; Marvin, Ursula B. (1967). "Lonsdaleite, a new hexagonal polymorph of diamond". *Nature* 214 (5088): 587–589. Bibcode:1967Natur.214..587F. doi:10.1038/214587a0.
44. https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon#/media/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png
45. Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U. (1962). "Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoffolien". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (in German)* 316 (3–4): 119–127. doi:10.1002/zaac.19623160303.
46. Cooper, Daniel R.; D'Anjou, Benjamin; Ghattamaneni, Nageswara; Harack, Benjamin; Hilke, Michael; Horth, Alexandre; Majlis, Norberto; Massicotte, Mathieu; Vandsburger, Leron; Whiteway, Eric; Yu, Victor (3 November 2011). "Experimental Review of Graphene" (PDF). *ISRN Condensed Matter Physics (International Scholarly Research Network)* 2012: 1–56. doi:10.5402/2012/501686. Retrieved February 2015.
47. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" (PDF). *Science* 306(5696): 666–669. arXiv:cond-mat/0410550. Bibcode:2004Sci...306..666N. doi:10.1126/science.1102896. PMID 15499015.

48. "Graphene pioneers bag Nobel prize". Institute of Physics, UK. 5 October 2010.
49. Geim, A. K.; Kim, P. (April 2008). "Carbon Wonderland". *Scientific American*.
50. "The Nobel Prize in Physics 2010". Nobelprize.org. 31 Oct 2011
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
51. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004, 306 (5696), 666- 669.
52. <http://www.graphenea.com/pages/cvd-graphene#.VkcHYvnhDIU>
53. http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.VkcIU_nhDIU
54. http://seminars.physics.auth.gr/old_htm_files/Seminar1-2010-Arvanitidis.pdf
55. http://www.nature.com/nature/journal/v490/n7419/fig_tab/nature11458_F1.html
56. Kuzmenko, A. B.; Van Heumen, E.; Carbone, F.; Van Der Marel, D. (2008). "Universal infrared conductance of graphite". *Physical Review Letters* 100 (11): 117401. arXiv:0712.0835. Bibcode:2008PhRvL.100k7401K. doi:10.1103/PhysRevLett.100.117401. PMID 18517825.
57. Lee, Changgu (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science* 321 (385): 385–388. Bibcode:2008Sci...321..385L. doi:10.1126/science.1157996. PMID 18635798.
58. Balandin, A. A.; Ghosh, Suchismita; Bao, Wenzhong; Calizo, Irene; Teweldebrhan, Desalegne; Miao, Feng; Lau, Chun Ning (20 February 2008). "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene". *Nano Letters ASAP* 8 (3): 902–907. Bibcode:2008NanoL...8..902B. doi:10.1021/nl0731872. PMID 18284217.
59. "2010 Nobel Physics Laureates" (PDF). nobelprize.org.
60. <http://www.physics4u.gr/news/2004/scnews1680.html>
61. <http://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#.VkcRTvnhDIU>
62. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. (2010). "The chemistry of graphene oxide". *Chemical Society Reviews* 39 (1): 228–240. doi:10.1039/b917103g. PMID 20023850.
63. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hof, F.; Bauer, W.; Hirsch, A. (2013). "Sulfur Species in Graphene Oxide". *Chemistry - A European Journal* 19 (29): 9490. doi:10.1002/chem.201300387.
64. Hofmann, U.; Holst, R. U. "ber die Saüurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1939, 72, 754–771.

65. Ruess, G. Ueber das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatsh. Chem.* 1946, 76, 381–417.
66. Scholz, W.; Boehm, H. P. Untersuchungen am Graphitoxyd. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 369, 327–340.
67. Nakajima, T.; Matsuo, Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* 1988, 32 (3), 469–475.
68. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102 (23), 4477–4482.
69. <http://www.chemikinternational.com/year-2013/year-2013-issue-4/survey-of-graphite-oxidation-methods-using-oxidizing-mixtures-in-inorganic-acids/>
70. Schafhüttl, C. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen, and anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. *J. Prakt. Chem.* 21, 129–157 (1840)
71. Brodie, B. C. Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phys.* 1860, 59, 466–472.
72. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898, 31, 1481–1499
73. Hummers, W. S., Jr.; Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339.
74. Sekhar Ray, Applications of Graphene and Graphene-Oxide based Nanomaterials, William Andrew, 2015
75. Wei Gao, Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications, Springer, 2015
76. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201001068/full>
77. <http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf>
radushkevich-lukyanovich, 1952. (original article in russian)
78. J. McMurry, Οργανική Χημεία Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης – 2005.
79. K.S. Triantafyllidis, S.A. Karakoulia, D. Gournis, A. Delimitis, L. Nalbandian, E. Maccallini, P. Rudolf, *Micropor. Mesopor. Mat.* 110 (2008) 128-140
80. K.B. Kouravelou, S.V. Sotirchos, X.E. Verykios, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 9226 – 9231
81. A. Hirsch: *Angew Chem. Int. Ed* 41, p11 (2002)
82. W.J. Kim, H.L. Usrey, M.S. Strano: *Chem. Mater* 19, pp1571-1576 (2002)
83. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* 2002, 297, 787.

84. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* 8, 3233 (1993).
85. B. Kelly, "Physics of graphite", London, Applied Science, 1981
86. Kelly, N. Macmillan, "Strong solids". Oxford University Press, 1986
87. R. Bacon, "Growth, structure, and properties of graphite whiskers", *J. Appl. Phys.* 31, 283–290 (1960)
88. P. Serp, M. Corrias and P. Kalck, *Appl. Catal. A: Gen.* 253, 337 (2003).
89. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robet, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A. Rinzler, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R. Smalley, *Science* 273, 483 (1996).
90. <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
91. <http://www.tasc-nt.or.jp/en/project/characteristic.html>
92. http://www.marmoxthermoblock.be/about_nanotechnology.php#.Vk7hofnhDIV
93. G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, "Structural rigidity and lowfrequency vibrational-modes of long carbon tubules", *Z. Phys. D-At. Mol. Clusters* 27, 93–96 (1993)
94. J. Lu, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes", *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1649–1652 (1997)
95. M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature* 381, 678-680 (1996)
96. P. Poncharal, Z. Wang, D. Ugarte, W. de Heer, "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes", *Science* 283, 1513–1516 (1999)
97. Lu, X.; Chen, Z. (2005). "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Reviews* 105 (10): 3643–3696. doi:10.1021/cr030093d. PMID 16218563.
98. Pop, Eric; Mann, David; Wang, Qian; Goodson, Kenneth; Dai, Hongjie (2005-12-22). "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature". *Nano Letters* 6 (1): 96–100. arXiv:cond-mat/0512624. Bibcode:2006NanoL...6...96P. doi:10.1021/nl052145f. PMID 16402794
99. Alder, B. J.; Wainwright, T. E. (1959). "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method". *J. Chem. Phys.* 31 (2): 459. Bibcode:1959JChPh..31..459A. doi:10.1063/1.1730376.

100. B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 5, pp. 1208-1209, 1957.
101. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
102. H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 4, pp. 2384-2393, 1980.
103. G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, "Canonical sampling through velocity rescaling," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 1, pp. 014101-7, 2007.
104. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3684-3690, 1984.
105. P. H. Hünenberger, "Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations," *Advanced Computer Simulation*, vol. 173, no. 173, pp. 105-149, 2005.
106. D. J. Evans and B. L. Holian, "The nose-hoover thermostat," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 8, pp. 4069-4074, 1985.
107. W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys. Rev. A*, vol. 31, pp. 1695-1697, Mar 1985.
108. S. Nose, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 511-519, 1984.
109. S. Nose, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molecular Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255-268, 1984.
110. G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, "Constant pressure molecular dynamics algorithms," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 5, pp. 4177-4189, 1994.
111. M. Griebel and J. Hamaekers, "Molecular dynamics simulations of the mechanical properties of polyethylene-carbon nanotube composites," in *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology* (M. Rieth and W. Schommers, eds.), vol. 9, ch. 8, pp. 409-454, American Scientific Publishers, 2006.

112. M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. Lopez-Rendn, A. L. Jochim, and G. J. Martyna, "A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermaliobaric ensemble," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 39, no. 19, p. 5629, 2006.
113. T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff, "Atomistic simulations of nanotube fracture," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 235430, Jun 2002.
114. S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 14, pp. 6472-6486, 2000.
115. D. W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films," *Physical Review B*, vol. 42, p. 9458, 11/15/ 1990.
116. O. A. Shenderova, D. W. Brenner, A. Omeltchenko, X. Su, and L. H. Yang, "Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 3877-3888, Feb 2000.
117. R. Grantab, V. B. Shenoy, and R. S. Ruoff, "Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene," *Science*, vol. 330, no. 6006, pp. 946-948, 2010.
118. F. Liu, P. Ming, and J. Li, "Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 064120, Aug 2007.
119. J. E. Jones, "On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 106, no. 738, pp. 463-477, 1924.
120. S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, pp. 1{19, March 1995.
121. K. Mylvaganam and L. Zhang, "Important issues in a molecular dynamics simulation for characterising the mechanical properties of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 42, no. 10, pp. 2025-2032, 2004.
122. H. Zhao and N. R. Aluru, "Temperature and strain-rate dependent fracture strength of graphene," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 6, p. 064321, 2010.

123. T. Dumitrica and B. I. Yakobson, "Strain-rate and temperature dependent plastic yield in carbon nanotubes from ab initio calculations," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 15, pp. 2775-2777, 2004.
124. T. Dumitrica, M. Hua, and B. I. Yakobson, "Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 16, pp. 6105-6109, 2006.
125. Q. Lu, W. Gao, and R. Huang, "Atomistic simulation and continuum modeling of graphene nanoribbons under uniaxial tension," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 19, no. 5, p. 054006, 2011.
126. Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, and Y. Chen, "Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 5, pp. 1301-1306, 2010.
127. M. A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, "Fracture and fatigue in graphene nanocomposites," *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 179-183, 2010.
128. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
129. H. Zhao, K. Min, and N. R. Aluru, "Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension," *Nano Letters*, vol. 9, no. 8, pp. 3012-3015, 2009.
130. S. Plimpton, A. Thompson, and P. Crozier, "Lammps molecular dynamics simulator," February 2012 <http://lammps.sandia.gov/>.
131. http://www.ccp5.ac.uk/DL_POLY/Democritus/Theory/psc-mi.html
132. V. Singh, S. Sengupta, H. S. Solanki, R. Dhall, A. Allain, S. Dhara, P. Pant, and M. M. Deshmukh, "Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 16, p. 165204, 2010.
133. W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, and C. N. Lau, "Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes.," *Nat Nanotechnol*, vol. 4, pp. 562-566, Sep 2009.
134. O. Gulseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, "Systematic ab initio study of curvature effects in carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 153405, Mar 2002.

135. D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejon, "Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 12678-12688, May 1999.
136. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, "Elastic properties of c and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 4502-4505, May 1998.
137. K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita, and S. Iijima, "Imaging active topological defects in carbon nanotubes.," *Nat Nanotechnol*, vol. 2, pp. 358-360, Jun 2007.
138. A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima, "Direct evidence for atomic defects in graphene layers.," *Nature*, vol. 430, pp. 870-873, Aug 2004.
139. A. Omeltchenko, J. Yu, R. K. Kalia, and P. Vashishta, "Crack front propagation and fracture in a graphite sheet: A molecular-dynamics study on parallel computers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 2148-2151, Mar 1997.
140. M. Xu, A. Tabarraei, J. Paci, J. Oswald, and T. Belytschko, "A coupled quantum/continuum mechanics study of graphene fracture," *International Journal of Fracture*, pp. 1-11, 2012.
141. K. Kim, V. I. Artyukhov, W. Regan, Y. Liu, M. F. Crommie, B. I. Yakobson, and A. Zettl, "Ripping graphene: Preferred directions," *Nano Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 293-297, 2012.
142. R. Ansari, S. Ajori, and B. Motevalli, "Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulation," *Superlattices and Microstructures*, vol. 51, no. 2, pp. 274-289, 2012.
143. F. Cleri, S. R. Phillpot, D. Wolf, and S. Yip, "Atomistic simulations of materials fracture and the link between atomic and continuum length scales," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 3, pp. 501-516, 1998.
144. A. Mattoni, L. Colombo, and F. Cleri, "Atomic scale origin of crack resistance in brittle fracture," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 115501, Sep 2005.
145. R. Khare, S. L. Mielke, J. T. Paci, S. Zhang, R. Ballarini, G. C. Schatz, and T. Belytschko, "Coupled quantum mechanical/molecular mechanical modeling of the fracture of defective carbon nanotubes and graphene sheets," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 075412, Feb 2007.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αρχεία εισόδου στο LAMMPS

Το αρχείο εισόδου (in.graphene) στο LAMMPS για μονοαξονικό εφελκυσμό

```
#INITIALIZATION
units metal
dimension 3
boundary p p f
atom_style atomic
newton on

#ATOM DEFINITION
read_data data.graphene

#SETTINGS
pair_style airebo 3
pair_coeff * * CH.airebo C

timestep 0.0005
fix 1 all npt temp 300 300 0.05 x 0 0 0.5 y 0 0 0.5
thermo 200

compute 1 all stress/atom NULL
compute 2 all pe/atom pair bond
compute 3 all reduce sum c_1[1] c_1[2] c_1[3]

thermo_style custom step temp pe ke etotal lx ly pxx pyy vol

#RUNING-RELAXATION
run 60000

# Store final cell length for strain calculations
variable tmp equal "ly"
variable Ly0 equal ${tmp}
variable tmp1 equal "lx"
variable Lx0 equal ${tmp1}
variable tmp2 equal "vol"
variable vol0 equal ${tmp2}
variable tmp3 equal "pe"
variable pot0 equal ${tmp3}
print "Initial Length, Ly0: ${Ly0}"
print "Initial Length, Lx0: ${Lx0}"
print "Initial volume, vol0: ${vol0}"
print "Initial potential energy, pot0: ${pot0}"

#RUNNING-DEFORMATION
unfix 1
```

```

fix 1 all nvt temp 300 300 0.05
fix 2 all ave/atom 1 1000 1000 c_1[1] c_1[2] c_1[3] c_2 fx fy
fz
dump 1 all custom 1000 dump.new.* id type x y z vx vy vz c
1[1] c 1[2] c 1[3] c 2 f 2[1] f 2[2] f 2[3] f 2[4] f 2[5] f
2[6] f 2[7]
dump 2 all movie 20 movie.mpg type type zoom 1.5 size 1240 720

variable srate equal 1.0e09
variable sratel equal "v_srate/1.0e12"
fix 2 all deform 1 x erate ${sratel} units box remap x

# Output strain and stress info to file
# for units metal, pressure is in [bars] = 100 [kPa] = 1/10000
[GPa]
# p2, p3, p4 are in GPa
variable strainy equal "(ly - v_Ly0)/v_Ly0"
variable py1 equal "v_strainy"
variable strainx equal "(lx - v_Lx0)/v_Lx0"
variable px1 equal "v_strainx"
variable pe equal "pe"
variable strainenergy equal "v_pot0-v_pe"
variable ste equal "v_strainenergy"
variable tash equal "(v_ste/(v_vol0*v_px1))"
variable stress equal "v_tash"
variable p2 equal "-pxx/10000"
variable p3 equal "-pyy/10000"
variable p4 equal "-pzz/10000"
variable poison equal "-v_px1/v_py1"

fix def1 all print 1000 "${py1} ${px1} ${p2} ${p3} ${p4}
${poison} ${stress} ${pe}" file result300.def1.txt screen no

run 600000

```

Το αρχείο εισόδου (*data.graphene*) στο LAMMPS για τον καθορισμό των θέσεων ατόμων

1008 atoms
1 atom types

-0.7 49.56 xlo xhi
-0.6061 50.1739 ylo yhi
-1.7 1.7 zlo zhi

Masses

1 12.01

Atoms

1	1	48.86	48.3589	0
2	1	48.86	43.523	0
3	1	48.86	45.9409	0
4	1	48.86	38.6871	0
5	1	48.86	41.105	0
6	1	48.86	33.8512	0
7	1	48.86	36.2691	0
8	1	48.86	29.0153	0
9	1	48.86	31.4333	0
.				
.				
.				
998	1	0	21.7615	0
999	1	0	24.1794	0
1000	1	0	16.9256	0
1001	1	0	19.3435	0
1002	1	0	12.0897	0
1003	1	0	14.5077	0
1004	1	0	7.2538	0
1005	1	0	9.6718	0
1006	1	0	2.4179	0
1007	1	0	4.8359	0
1008	1	0	0	0

Το λογισμικό LAMMPS σε λειτουργία

```

Windows PowerShell (x86)
Windows PowerShell
Copyright (C) 2015 Microsoft Corporation. All rights reserved.

PS C:\Users\avis_doris> cd '.\Desktop\ptyxiakh\5 x 5 nm\edge'
PS C:\Users\avis_doris\Desktop\ptyxiakh\5 x 5 nm\edge> .\mpitexec.exe -localonly 4 .\lmp_mpi.exe -in .\in.graphene
Unable to open the HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\MPICH\SMPD\process\9784 registry key, error 5, -lT iNwI±|NiIaw ú N±n±eá±ú.

Unable to open the HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\MPICH\SMPD\process\10568 registry key, error 5, -lT iNwI±|NiIaw ú N±n±eá±ú.

Unable to open the HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\MPICH\SMPD\process\10604 registry key, error 5, -lT iNwI±|NiIaw ú N±n±eá±ú.

Unable to open the HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\MPICH\SMPD\process\6980 registry key, error 5, -lT iNwI±|NiIaw ú N±n±eá±ú.

LAMMPS (22 Jul 2015-ICMS)
WARNING: OMP_NUM_THREADS environment is not set. (./comm.cpp:89)
using 1 OpenMP thread(s) per MPI task
Reading data file ...
  orthogonal box = (-0.7 -0.6061 -1.7) to (50.56 51.1739 1.7)
  2 by 2 by 1 MPI processor grid
  reading atoms ...
  985 atoms
Reading potential file CH.airebo with DATE: 2011-10-25
Neighbor list info ...
  1 neighbor list requests
  update every 1 steps, delay 10 steps, check yes
  master list distance cutoff = 12.2
  ghost atom cutoff = 12.2
Setting up Verlet run ...
Unit style : metal
Current step: 0
Time step : 0.0005
Memory usage per processor = 2.70039 Mbytes
Step Temp PotEng KinEng TotEng Lx Ly Pxx Pyy Volume
0 0 -7220.1121 0 -7220.1121 51.26 51.78 -210917.6 -194822.52 9024.4255
200 73.912875 -7240.4705 9.4011251 -7231.0694 50.514886 51.280077 -64690.621 -67449.148 8807.3846
400 136.61652 -7238.2533 17.376526 -7220.8767 50.518491 51.083413 -27764.323 -34375.079 8774.2336
600 168.64139 -7222.283 21.449832 -7200.8332 50.113735 51.07548 38178.795 14840.398 8702.5824
800 280.07672 -7203.6002 35.623513 -7167.9767 50.131994 51.139058 67374.864 -8382.314 8716.5901
1000 585.02958 -7189.274 74.411073 -7114.8629 50.458307 51.102871 -15872.36 16730.46 8767.1188
1200 765.90096 -7154.1967 97.416462 -7056.7803 51.190435 51.406356 -68291.998 -56313.753 8947.1467
1400 888.17004 -7137.3589 112.96811 -7024.3908 50.637913 51.45215 -10833.272 -42941.723 8858.4603
1600 759.65593 -7152.0757 96.622143 -7055.4536 50.448622 51.22059 -18495.165 16862.952 8785.6278
1800 836.32844 -7161.7515 106.37427 -7055.3772 50.577959 51.186319 -12742.993 6169.117 8802.2583
2000 855.33593 -7142.3064 108.79187 -7033.5145 50.540158 51.202395 19527.388 8101.0448 8798.4422
2200 763.63758 -7148.1396 97.128578 -7051.011 50.587185 51.239846 25706.652 7368.0206 8813.0706
2400 802.50296 -7159.1759 102.07194 -7057.104 50.487022 51.251858 5677.3768 9004.2594 8797.6825
2600 828.4769 -7145.4418 105.37562 -7040.0662 50.626821 51.173056 -33363.728 4020.2842 8808.4791
2800 823.06825 -7149.5902 104.68768 -7044.9025 50.463994 51.196708 1221.6476 8810.1311 8784.2073
3000 761.48107 -7152.6229 96.854287 -7055.7686 50.648506 51.137118 12813.168 13689.181 8806.0633
3200 777.16167 -7143.4387 98.848734 -7044.5899 50.385385 51.275103 35619.723 6950.8642 8783.9538
3400 831.35575 -7148.4753 105.74179 -7042.7335 50.597927 51.227043 1313.283 5519.3097 8812.7395
3600 752.18 -7151.2136 95.671266 -7055.5424 50.310735 51.233368 36431.99 -2649.3314 8763.8005
3800 882.46688 -7156.2918 112.24271 -7044.0491 50.649616 51.242855 -32727.056 -11386.663 8824.4651
4000 818.33314 -7146.437 104.08541 -7042.3516 51.013835 51.295221 -40554.485 -19468.046 8897.0043
4200 788.02317 -7152.2107 100.23023 -7051.9804 50.412624 51.304168 12727.283 -16980.213 8793.6844
4400 826.86525 -7153.5201 105.17063 -7048.3495 50.538577 51.244219 -5468.8138 -983.58304 8805.3536
4600 839.03306 -7147.8782 106.71828 -7041.1599 50.445559 51.185375 14791.79 11357.864 8779.0544
4800 720.68567 -7142.3332 91.66544 -7050.5628 50.448204 51.220433 33622.848 23400.875 8785.5381

```

Αναπαράσταση θραύσης ενός φύλλου γραφενίου

