

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

Ζαχαρίας Γ. Φθενάκης

**ΜΕΛΕΤΗ
ΔΟΜΙΚΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ,
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ,
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ
ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ**

Διδακτορική Διατριβή

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2010

**Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τμήμα Φυσικής**

Διδακτορική Διατριβή

**Μελέτη δομικών, ηλεκτρονικών, θερμοδυναμικών και
μαγνητικών ιδιοτήτων συσσωματωμάτων με τη μέθοδο
της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής
δέσμωσης**

Ζαχαρίας Φθενάκης

Επιβλέπων καθηγητής: Αντώνιος Ανδριώτης

Μέλη τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής:

Αντώνιος Ανδριώτης,	Ερευνητής Α' ΙΗΔΛ, ΙΤΕ
Ελευθέριος Οικονόμου,	Καθηγητής τμ. Φυσικής, Παν/μίου Κρήτης
Σταύρος Φαράντος,	Καθηγητής τμ. Χημείας, Παν/μίου Κρήτης

Μέλη επταμελούς εξεταστικής επιτροπής:

Αντώνιος Ν. Ανδριώτης,	Ερευνητής Α' ΙΗΔΛ, ΙΤΕ
Ελευθέριος Οικονόμου,	Καθηγητής τμ. Φυσικής, Παν/μίου Κρήτης
Σταύρος Φαράντος,	Καθηγητής τμ. Χημείας, Παν/μίου Κρήτης
Παναγιώτης Τζανετάκης,	Καθηγητής τμ. Φυσικής, Παν/μίου Κρήτης
Δημήτριος Βλασσόπουλος,	Καθηγητής τμ. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Παν/μίου Κρήτης
Γεώργιος Φρουδάκης,	Αναπλ. Καθηγητής τμ. Χημείας, Παν/μίου Κρήτης
Γεώργιος Κοπιδάκης,	Επικ. Καθηγητής τμ. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Παν/μίου Κρήτης

*Αφιερώνεται
στο Γιώργο,
στη Μελίνα
και
στη μνήμη των γονέων μου
Γεωργίου και Έλλης Φθενάκη*

Το πρώτο σκαλί

Εις τον Θεόκριτο παραπονιούνται
 μια μέρα ο νέος ποιητής Ευμένης·
 “Τώρα δυο χρόνια πέρασαν που γράφω
 κ’ ένα ειδύλλιο έκαμα μονάχα.
 Το μόνον άρτιόν μου έργον είναι.
 Αλλοίμονον, είν’ υψηλή το βλέπω,
 πολύ υψηλή της Ποίσεως η σκάλα·
 κι απ’ το σκαλί το πρώτο εδώ που είμαι
 ποτέ δε θ’ ανεβώ ο δυστυχισμένος.”
 Είπ’ ο Θεόκριτος· “Αυτά τα λόγια
 ανάρμοστα και βλασφημίες είναι.
 Κι αν είσαι στο σκαλί το πρώτο, πρέπει
 νάσαι υπερήφανος κ’ ευτυχισμένος.
 Εδώ που έφθασες, λίγο δεν είναι·
 τόσο που έκαμες, μεγάλη δόξα.
 Κι αυτό ακόμα το σκαλί το πρώτο
 πολύ από τον κοινό του κόσμο απέχει.
 Εις το σκαλί για να πατήσεις τούτο
 πρέπει με το δικαίωμά σου νάσαι
 πολίτης εις των ιδεών την πόλι.
 Και δύσκολο στην πόλι εκείνη είναι
 και σπάνιο να σε πολιτογραφήσουν.
 Στην αγορά της βρίσκεις Νομοθέτας
 που δε γελά κανένας τυχοδιώκτης.
 Εδώ που έφθασες, λίγο δεν είναι·
 τόσο που έκαμες, μεγάλη δόξα.”

1899

Κ. Π. Καβάφης

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διδακτορική διατριβή αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο δάσκαλό μου (από τα προπτυχιακά χρόνια) Δρ. Αντώνη Ανδριώτη, Ερευνητή Α΄ στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονική Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.), ο οποίος επέβλεψε αυτή τη διδακτορική διατριβή και φρόντισε να με καθοδηγήσει σωστά στη μέχρι σήμερα επιστημονική μου πορεία.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ, για την πολύ σημαντική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, στο Δρ. Madhu Menon, ερευνητή στο Πανεπιστήμιο του Kentucky των Ηνωμένων Πολιτειών, στον καθηγητή Patrick W. Fowler, καθηγητή στο πανεπιστήμιο Sheffield (και πρώην καθηγητή στο τμήμα Χημείας του πανεπιστημίου Exeter της Αγγλίας, κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας), στο φίλο Δρ. Νεκτάριο Ν. Λαθιωτάκη, ερευνητή στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών (και πρώην συνάδελφο στο μεταπτυχιακό τμήμα Φυσικής του Παν/μίου Κρήτης), στο φίλο Δρ. Remco W. A. Havenith ερευνητή στο τμήμα Χημείας του πανεπιστημίου Utrecht της Ολλανδίας (και πρώην μεταδιδακτορικό ερευνητή στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Exeter της Αγγλίας, κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας) και στο Δρ. Αλέξανδρο Λάππα, ερευνητή στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ι.Τ.Ε.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής καθηγητές Ελευθέριο Οικονόμου και Σταύρο Φαράντο για όλη την βοήθειά τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής καθηγητές κυρίους Παναγιώτη Τζανετάκη, Δημήτρη Βλασσόπουλο, Γιώργο Φρουδάκη και Γιώργο Κοπιδάκη, για τη συμμετοχή τους σ΄ αυτή.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τους συναδέλφους και φίλους Δρ. Μανώλη Μπενή, Δρ. Λάμπρο Νικολόπουλο, Δρ. Σταύρο Πισαδάκη και Δρ. Αντώνη Φουντουλάκη για τις ατέρμονες επιστημονικές συζητήσεις μας, καθώς επίσης το συνάδελφο και φίλο Δρ. Σταμάτη Σταματιάδη για την πολύτιμη βοήθειά του σε θέματα χρήσης των υπολογιστικών συστημάτων και προγραμμάτων.

Δράττομαι επίσης της ευκαιρίας να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους καθηγητές μου στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, οι οποίοι με μύησαν στον καταπληκτικό κόσμο της Φυσικής, και ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στον καθηγητή μου Νίκο Κυλάφη, ο οποίος μπόρεσε να με εμπνεύσει και να με καθοδήγησε σωστά τα πρώτα μου επιστημονικά βήματα: θεωρώ ιδιαίτερη τύχη και τιμή, ότι ήταν καθηγητής μου στο πρώτο έτος των προπτυχιακών μου σπουδών.

Θέλω ακόμα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κρήτης, το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας και το πρόγραμμα USEFUL, για την οικονομική υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη σύζυγό μου Μελίνα, για την στήριξη της, αλλά και στους γονείς μου, οι οποίοι, όσο ζούσαν, φρόντιζαν να μου παρέχουν όλα τα απαραίτητα εφόδια για μια ανεμπόδιστη επιστημονική πορεία. Αν κάτι έχω καταφέρει στη ζωή μου μέχρι σήμερα, οφείλεται εν πολλοίς σ΄ αυτούς.

Ζαχαρίας Φθενάκης

Περίληψη

Η μέθοδος ισχυρής δέσμευσης βρίσκεται ανάμεσα στις πολύ ακριβείς και πολύ χρονοβόρες υπολογιστικά μεθόδους πρώτων αρχών και στις λιγότερο ακριβείς αλλά πολύ γρήγορες υπολογιστικά μεθόδους των κλασικών δυναμικών. Συγκρίνοντας τους χρόνους υπολογισμού μεταξύ αυτών των μεθόδων, η μέθοδος της ισχυρής δέσμευσης είναι δύο με τρεις τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη υπολογιστικά μέθοδος απ' ό,τι οι μέθοδοι πρώτων αρχών και δύο με τρεις τάξεις μεγέθους πιο αργή από τις μεθόδους κλασικών δυναμικών. Η περιγραφή ενός συστήματος στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης υπερέχει έναντι των κλασικών δυναμικών, επειδή η περιγραφή αυτή γίνεται με καθαρά κβαντομηχανικούς όρους. Αυτό, κατά κανόνα, της δίνει το πλεονέκτημα να μπορεί να περιγράψει σωστά τη γωνιακή εξάρτηση του δεσμού για οποιαδήποτε διάταξη των ατόμων του συστήματος, κάτι που δεν περιγράφεται με ακρίβεια από τα κλασικά δυναμικά. Υστερεί όμως στην ακρίβεια αυτής της περιγραφής έναντι των μεθόδων πρώτων αρχών.

Η προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης μπορεί να προέλθει από την προσέγγιση του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, κάτι το οποίο ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα, από τότε που χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση για πρώτη φορά. Η ιδέα της προσέγγισης της ισχυρής δέσμευσης είναι ότι τα άτομα ενός συστήματος αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο ώστε η κάθε μονοηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση του συστήματος να διατηρεί τα βασικά χαρακτηριστικά των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων των ελευθέρων ατόμων, αλλά με κάποια αλλοίωση, που θα επιβάλει η αλληλεπικάλυψή τους κατά τη δημιουργία του χημικού δεσμού. Έτσι οι μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις ενός συστήματος ατόμων θα μπορούν να γράφονται ως ένας γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών των ατόμων που απαρτίζουν το σύστημα, ο οποίος θα προκύπτει από τη διαγωνοποίηση μιας χαμιλτονιανής μήτρας. Σε πρακτικό επίπεδο, η προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης είναι χρήσιμη σε συστήματα όπου επιβάλλεται η περιγραφή του συστήματος με κβαντομηχανικούς όρους, στα οποία οι υπολογισμοί με μεθόδους πρώτων αρχών είναι πρακτικά αδύνατο να γίνουν, λόγω του υπολογιστικού χρόνου που απαιτείται. Από την άλλη είναι πάντα χρήσιμο να γνωρίζεις κανείς τα όρια κάθε μεθόδου, πράγμα που μπορεί να γίνει με σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των μεθόδων, σε συστήματα που οι υπολογισμοί αυτοί είναι εφικτό υπολογιστικά να γίνουν από τις μεθόδους αυτές.

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής μας επιτρέπει να προσομοιώσουμε την κίνηση των ατόμων ενός συστήματος, θεωρώντας τα άτομα ως κλασικά σωματίδια, τα οποία κινούνται υπό την επίδραση ενός δυναμικού αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων, που καθορίζεται από την προσέγγιση Born - Oppenheimer. Μπορούμε επίσης να επιβάλουμε στις εξισώσεις κίνησης ένα επιπλέον εξωτερικό δυναμικό, το οποίο θα περιγράφει κάποιες εξωτερικές συνθήκες. Έχουμε έτσι τη δυνατότητα να μελετήσουμε ένα σύστημα ατόμων κάτω από τις συγκεκριμένες εκείνες συνθήκες, οι οποίες καθορίζονται απ' αυτό το εξωτερικό δυναμικό. Αναλόγως τις συνθήκες αυτές, μπορούμε να μελετήσουμε διάφορες ιδιότητες, όπως π.χ. τη βέλτιστη γεωμετρική δομή ισορροπίας που ελαχιστοποιεί την ενέργεια του συστήματος, διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως π.χ. τη θερμοκρασία τήξης κ.τ.λ. Στα πλαίσια μιας μελέτης με κλασικά δυναμικά, μπορούμε μόνο να μελετήσουμε όσες ιδιότητες απορ-

ρέουν καθαρά από τη γεωμετρική δομή του συστήματος και από την ενέργειά του. Με χρήση όμως της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης μπορούμε επιπλέον να μελετήσουμε και τις ηλεκτρονιακές ή και τις μαγνητικές ιδιότητές του, αφού θα γνωρίζουμε, εκτός από την ενέργεια, και τις μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του συστήματος.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης για τη μελέτη:

- (α) των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των φουλλερινών του C,
- (β) των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των φουλλερινών του Si και
- (γ) των θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων του Ni.

Φουλλερίνες είναι οι κλειστές κοιλότητες που κατασκευάζονται από άτομα που βρίσκονται στις κορυφές πενταγώνων και εξαγώνων. Μεγάλο ενδιαφέρον υπήρξε γι' αυτές τις δομές μετά την ανακάλυψη των Kroto et al [1], ότι οι δομές αυτές (και ειδικά η εικοσαεδρική φουλλερίνη C_{60}) αποτελούν μια άλλη αλλοτροπική μορφή του C, η οποία υπάρχει από μόνη της στη φύση. Με μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων των δομών αυτών προκύπτουν πολλά ισομερή, τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Έχει βρεθεί ότι για τις φουλλερίνες C_n με $n \leq 70$, η ενέργεια δέσμησης έχει μια γραμμική σχέση με τον αριθμό κοινών δεσμών γειτνιαζόντων πενταγώνων. Επίσης για τις μεγάλες φουλλερίνες που έχουν απομονωμένα μεταξύ τους πεντάγωνα, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα για την πρόβλεψη της ενέργειας δέσμησης ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων τους. Οι δομές ισορροπίας αυτών των ισομερών των φουλλερινών του C έχουν ήδη βρεθεί με διάφορες μεθόδους.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή υπολογίζουμε για πρώτη φορά με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης τις δομές ισορροπίας όλων των ισομερών των φουλλερινών C_n με $20 \leq n \leq 42$ και των ισομερών που έχουν απομονωμένα μεταξύ τους πεντάγωνα με $60 \leq n \leq 80$. Συνολικά όλες αυτές οι δομές είναι 155. Επαληθεύουμε τη γραμμική σχέση ανάμεσα στην ενέργεια δέσμησης και στις κοινές πλευρές πενταγώνων για όλες τις φουλλερίνες με τον ίδιο αριθμό ατόμων και βρίσκουμε τη σχέση αυτή για την περίπτωση των ισομερών της φουλλερίνης C_{40} , για την οποία υπάρχουν θεωρητικά αποτελέσματα από 12 άλλες μεθόδους. Δείχνουμε στη συνέχεια ότι αν θεωρήσουμε ότι η κλίση των ευθειών της ενέργειας συνοχής (ενέργεια δέσμησης ανά άτομο) είναι η ίδια ανεξάρτητα από τον αριθμό ατόμων της κάθε φουλλερίνης, η τετμημένη με τον άξονα y εμφανίζει μια αύξουσα συναρτησιακή σχέση με τον αριθμό των ατόμων, την οποία προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε δοκιμάζοντας την προσαρμογή των ενεργειών συνοχής των ισομερών στα διάφορα μοντέλα, που έχουν αναπτυχθεί για τις μεγάλες φουλλερίνες. Μετά από όλες αυτές τις δοκιμές καταλήγουμε για πρώτη φορά σε μια σχέση που μπορεί να προβλέψει την ενέργεια συνοχής των μικρών φουλλερινών, ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων της και του αριθμού των κοινών δεσμών γειτνιαζόντων πενταγώνων. Ακόμα μελετούμε την κατανομή των γωνιών των δεσμών και την τοπική επιπεδότητα των φουλλερινών γύρω από κάθε άτομο βρίσκοντας την κατανομή των ατομικών γωνιών (άθροισμα των τριών γωνιών των δεσμών γύρω από κάθε άτομο). Μέσω των ατομικών γωνιών βρίσκουμε

τις γωνίες παραμόρφωσης της επίπεδης γραφικής γεωμετρίας και δείχνουμε ότι η ενέργεια συνοχής έχει μια γραμμική εξάρτηση από τη μέση τιμή της γωνίας παραμόρφωσης ανά άτομο. Δείχνουμε επίσης ότι η μέση γωνία παραμόρφωσης έχει μια γραμμική σχέση με τον αριθμό των κοινών πλευρών των γειτνιαζόντων πενταγώνων, κάτι που απορρέει από τις δύο σχέσεις που δείξαμε. Τέλος παρουσιάζουμε την κατανομή των επανυβριδισμένων τροχιακών με βάση τη θεωρία POAV2 και δείχνουμε τις αποκλίσεις των επανυβριδισμένων τροχιακών από την ιδανική τιμή που θα είχαν, αν οι φουλλερίνες κατασκευάζονταν από κανονικά πεντάγωνα και εξαγωνα.

Σε ότι αφορά τις φουλλερίνες του Si μελετούμε για πρώτη φορά με ένα συστηματικό τρόπο τη γεωμετρική και ηλεκτρονιακή δομή των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si₃₈ και του μοναδικού ισομερούς της φουλλερίνης Si₂₀. Επειδή οι δομές αυτές δεν αποτελούν τις δομές ολικού ελαχίστου της ενέργειας, οι κλειστές φουλλερινικές κοιλότητες του Si εύκολα μπορούν να καταρρεύσουν σε πιο συμπαγείς δομές που θα έχουν μικρότερη ενέργεια. Για το σκοπό αυτό επινοήσαμε μια εναλλακτική μέθοδο μοριακής δυναμικής, η οποία διατηρεί το φουλλερινικό δίκτυο καθ' όλη τη διάρκεια έρευνας για την εύρεση της δομής του ελαχίστου της ενέργειας, που αντιστοιχεί σε φουλλερινική δομή. Βρήκαμε έτσι τις βέλτιστες ενεργειακά φουλλερινικές δομές στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης με ορθογώνια τροχιακά και στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες αυτές δομές που βρήκαμε, βελτιστοποιήσαμε ξανά τις δομές αυτές, στα πλαίσια δύο πιο ακριβών, αλλά πιο χρονοβόρων προσεγγίσεων. Οι προσεγγίσεις αυτές είναι η γενικευμένη προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης και η προσέγγιση DFT στο επίπεδο GGA με το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης B3LYP. Από τις δομές που προέκυψαν, βρήκαμε ότι το ισομερές της φουλλερίνης Si₃₈ που ελαχιστοποιεί την ενέργεια, είναι διαφορετικό από το αντίστοιχο ισομερές της φουλλερίνης C₃₈, ενώ όλα τα ισομερή καταλήγουν στην τετριμμένη συμμετρία C₁. Τα ισομερή που προέκυψαν είναι σχεδόν ισοενεργειακά μεταξύ τους και ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων δεν ισχύει. Βρήκαμε ότι η κατανομή των γωνιών των δεσμών εμφανίζει δύο κορυφές και εξηγήσαμε γιατί συμβαίνει αυτό. Βρήκαμε επίσης την κατανομή των ατομικών γωνιών από την οποία συναγάγαμε το συμπέρασμα ότι η προς τα έξω και έσω κίνηση των ατόμων των φουλλερινών αυτών, που είχε ήδη παρατηρηθεί σε παλιότερες δημοσιεύσεις, δεν οφείλεται στην τάση των δομών αυτών να προσεγγίσουν την τετραεδρική γεωμετρία, όπως πίστευαν μέχρι σήμερα. Τα άτομα αντιθέτως διατάσσονται έτσι ώστε τα μισά απ' αυτά να σχηματίζουν οξείς ακμές με γωνίες δεσμών περίπου 90°, ενώ τα άλλα μισά είναι σχεδόν συνεπίπεδα με τα διπλανά τους. Με βάση αυτό το συμπέρασμα, αλλά και από την κατανομή των επανυβριδισμένων τροχιακών που βρήκαμε στη συνέχεια, δείξαμε για πρώτη φορά ότι τα μισά άτομα των φουλλερινών του Si μένουν ανυβριδιστά, ενώ τα άλλα μισά κάνουν υβριδισμό πολύ κοντά στον υβριδισμό sp^2 .

Στο τρίτο κομμάτι αυτής της διατριβής μελετούμε τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων Ni_n, $n = 3 - 8$ και 13 στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, υπό σταθερή θερμοκρασία. Η μελέτη αυτή έγινε με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, στη χαμιλιτονιανή της οποίας έχουμε εισάγει ένα διορθωτικό όρο Hubbard. Η εισαγωγή αυτού του όρου διαχωρίζει τις καταστάσεις με σπιν πάνω από τις καταστάσεις με σπιν κάτω, από τη διαφορά των οποίων υπολογίζεται η μέση μαγνητική ροπή σε κάθε χρονικό βήμα της προσομοίωσης. Η προσομοίωση των

συνθηκών σταθερής θερμοκρασίας έγινε μέσω του θερμοστάτη Nosé - Hoover. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης βρήκαμε την εξάρτηση της μέσης ενέργειας και της ειδικής θερμότητας των παραπάνω συσσωματωμάτων από τη θερμοκρασία, μέσω των χρονικών μέσων όρων και μέσω της μεθόδου πολλαπλών ιστογραμμάτων, η οποία αναμένετε να δίνει πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα, μέσω της εξομάλυνσης που κάνει στις καμπύλες των χρονικών μέσων όρων. Επίσης με χρήση του κριτηρίου Lindemann βρήκαμε τη θερμοκρασία τήξης, ενώ για τον υπολογισμό της εξάρτησης της μαγνητικής ροπής από τη θερμοκρασία, χρησιμοποιήσαμε τους χρονικούς μέσους όρους της μαγνητικής ροπής κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Στη συνέχεια βρήκαμε την εξάρτηση της μέσης ενέργειας και της ειδικής θερμότητας των παραπάνω συσσωματωμάτων από τη θερμοκρασία με χρήση κλασικών δυναμικών, προκειμένου να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με αυτά της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης και να ερμηνεύσουμε τις μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των προβλέψεων των κλασικών δυναμικών και της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Τέτοια μελέτη έγινε για πρώτη φορά από μας με χρήση της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, ενώ για πρώτη φορά υπολογίστηκε η εξάρτηση της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε συσσωματώματα μεταβατικών μετάλλων.

Τέλος για τη μελέτη της εξάρτησης της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας των μεγαλύτερων συσσωματωμάτων - επειδή μια τέτοια μελέτη θα ήταν αρκετά χρονοβόρα με χρήση μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης - επινοήσαμε μια νέα μέθοδο. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει την προσομοίωση μοριακής δυναμικής υπό σταθερή θερμοκρασία στην προσέγγιση ενός κλασικού δυναμικού, με υπολογισμούς της μαγνητικής ροπής (μέσω της προσέγγισης της ισχυρής δέσμησης) για τις δομές που προκύπτουν κάθε φορά, μετά από ένα συγκεκριμένο αριθμό χρονικών βημάτων της παραπάνω προσομοίωσης. Με τη μέθοδο αυτή υπολογίσαμε στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού την εξάρτηση της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα συσσωματώματα Ni_n , $n = 3 - 8$ και 13 για τα 12 γνωστά κλασικά δυναμικά, που είχαμε στη διάθεσή μας και είδαμε ότι δεν υπάρχει κάποιο απ' αυτά, που να κάνει τις ίδιες προβλέψεις για τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με τις προβλέψεις της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε τη νέα αυτή μέθοδο που επινοήσαμε, για να βρούμε την εξάρτηση της μαγνητικής ροπής από τη θερμοκρασία στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού. Για να κάνουμε αυτό τον υπολογισμό, εισαγάγαμε επιπλέον στη χαμιλτονιανή (εκτός από τον όρο Hubbard) και ένα όρο που περιγράφει τη σύζευξη σπιν-τροχιάς και δράσαμε στη χαμιλτονιανή με τους κατάλληλους πίνακες στροφής του σπιν $1/2$. Με τον τρόπο αυτό μπορέσαμε να περιγράψουμε το σύστημα στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού. Το κλασικό δυναμικό που χρησιμοποιήσαμε για τις προσομοίωση της μοριακής δυναμικής ήταν το δυναμικό Sutton - Chen και ένας τέτοιος υπολογισμός έγινε επίσης για πρώτη φορά από μας. Τα συσσωματώματα στα οποία έγιναν αυτοί οι υπολογισμοί ήταν τα συσσωματώματα Ni_n με $n = 43, 80, 147, 177$ και 201. Εκτός από τους υπολογισμούς της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, βρήκαμε και την αντίστοιχη εξάρτηση της μέσης ενέργειας και της ειδικής θερμότητας από τη θερμοκρασία. Επίσης μέσω του κριτηρίου Lindemann, βρήκαμε τις θερμοκρασίες τήξης αυτών των συσσωματωμάτων, ενώ παράλληλα υπολογίσαμε και τη θερμοκρασία Curie. Τέλος συνδυάζοντας την εξάρτηση της

θερμοκρασίας Curie και της θερμοκρασίας τήξης από τη διάσταση του συσσωματώματος, δείξαμε ότι πρέπει να υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση ανάμεσα στη θερμοκρασία Curie και στη θερμοκρασία τήξης των συσσωματωμάτων.

Ηράκλειο, Ιανουάριος 2010

Ζαχαρίας Φθενάκης

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	xv
I Προσέγγιση της Ισχυρής Δέσμησης	1
1 Από την εξίσωση Schrödinger στη ισχυρή δέσμηση	3
1.1 Η εξίσωση Schrödinger ενός συστήματος N -ατόμων	5
1.2 Προσέγγιση Born - Oppenheimer	6
1.3 Ανάπτυξη σε μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις	10
1.3.1 Η προσέγγιση Hartree	11
1.3.2 Η προσέγγιση (- μέθοδος) Hartree - Fock	12
1.3.3 Η προσέγγιση (- μέθοδος) του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (- DFT)	14
1.3.4 Μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου	16
1.4 Ανάπτυξη των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων σε μια βάση	17
1.5 Μη αυτοσυνεπής επίλυση των εξισώσεων Kohn - Sham	18
1.5.1 Υπολογισμός της ενέργειας δέσμησης	23
1.5.2 Ανάπτυγμα της λύσης στη βάση των $ \Phi_{ij}^{(0)}\rangle$	29
1.5.3 Εύρεση των $h_{ll}^{k'k}$ και $S_{ll}^{k'k}$	31
1.6 Αγνόηση ολοκληρωμάτων τριών κέντρων	34
1.7 Σύνοψη	39
2 Η προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης	43
2.1 Εισαγωγή	45
2.2 Η βάση των ατομοειδών (atomic-like) τροχιακών	45
2.3 Παράμετροι Slater - Koster	47
2.4 Στοιχεία μήτρας και παράμετροι Slater - Koster	54
2.5 Σχήμα του Harrison	63
2.6 Διορθωτικοί όροι της χαμιλτονιανής	65
2.6.1 Η διόρθωση Hubbard	65
2.6.2 Σύζευξη στροφορμής - σπιν	65
2.6.3 Μη συγγραμμικός μαγνητισμός	73
2.7 Η μέθοδος της ισχυρής δέσμησης που χρησιμοποιήσαμε	79

2.8	Γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης	83
2.9	Σύνοψη	84
II	Μοριακή Δυναμική	87
3	Υπολογιστικές Προσομοιώσεις - Μοριακή Δυναμική	89
3.1	Μέθοδοι υπολογιστικών προσομοιώσεων	91
3.2	Στοχαστικές Μέθοδοι - Monte - Carlo	91
3.3	Αιτιοκρατικές Μέθοδοι - Μοριακή Δυναμική	93
3.4	Εξισώσεις Nosé-Hoover	95
3.5	Εξισώσεις Berendsen et al	100
3.6	Εύρεση της δομής ισορροπίας	101
3.7	Νέα μέθοδος εύρεσης του ολικού ελαχίστου	102
3.8	Επίλυση των εξισώσεων κίνησης	104
3.8.1	Η μέθοδος Runge - Kutta	104
3.8.2	Ο αλγόριθμος Verlet	105
3.8.3	Αλγόριθμοι πρόβλεψης - διόρθωσης	106
3.9	Αρχικές συνθήκες	109
3.9.1	Απαλοιφή περιστροφικής και μεταφορικής κίνησης	112
3.10	Υπολογισμός της δύναμης στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης	114
3.10.1	Δύναμη στη γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης	125
3.10.2	Υπολογισμός της δύναμης υπό την παρουσία του όρου Hubbard	125
3.10.3	Υπολογισμός της δύναμης υπό την παρουσία του όρου V_{SO}	125
3.11	Σύνοψη	126
4	Κλασικά Δυναμικά	127
4.1	Εισαγωγή	129
4.2	Κλασικά δυναμικά για το Νικέλιο	129
4.3	Η δύναμη από κλασικά δυναμικά	132
5	Θερμοδυναμικές Ποσότητες	135
5.1	Εισαγωγή	137
5.2	Εύρεση του $\Delta\Gamma(E)$	138
5.3	Μέθοδος Πολλαπλών Ιστογραμμάτων	141
5.3.1	Αδυναμίες της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων	144
5.4	Θερμοδυναμικές ποσότητες	147
III	Συστήματα s - p	151
6	Φουλλερίνες του Άνθρακα	153
6.1	Ιστορική αναδρομή	155
6.2	Η τοπολογία των φουλλερινών	156

6.3	Σταθερότητα των φουλλερινικών δομών του C	160
6.3.1	Κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων	160
6.3.2	Κανόνας του αντιτίμου των γεινιαζόντων πενταγώνων	161
6.3.3	Η ενέργεια μεγάλων φουλλερινών ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων της	161
6.3.4	Επανυβριδισμός και γωνία πυραμιδαλοποίησης ως παράγοντες σταθερότητας	164
6.4	Η δική μας συνεισφορά στη μελέτη των φουλλερίνων του άνθρακα	167
6.5	Αποτελέσματα	168
6.5.1	Γεωμετρική Δομή	168
6.5.2	Ενέργεια συνοχής	169
6.5.3	Η ενέργειας συνοχής ως συνάρτηση των N_p και N	184
6.5.4	Κατανομή των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων	202
6.5.5	Κατανομή των ατομικών γωνιών	206
6.5.6	Η ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση της μέσης γωνίας παραμόρφωσης	209
6.5.7	Επανυβριδισμός	212
6.6	Συμπεράσματα	214
7	Φουλλερίνες του Πυριτίου	217
7.1	Εισαγωγή	219
7.2	Η μέθοδος εύρεσης του ολικού ελάχιστου	223
7.3	Αποτελέσματα και συζήτηση	225
7.3.1	Γεωμετρική δομή	225
7.3.2	Συμμετρία	226
7.3.3	Μήκη δεσμών	226
7.3.4	Ενέργεια συνοχής και βέλτιστη δομή της φουλλερίνης Si_{38}	231
7.3.5	Σχετικά με τη σταθερότητα των φουλλερίνων του Si	235
7.3.6	Κατανομή των γωνιών των εξαγώνων και των πενταγώνων	237
7.3.7	Τοπική επιπεδότητα και η προς τα έξω και έσω κίνηση των ατόμων	238
7.3.8	Πού οφείλονται οι δύο κορυφές στις κατανομές γωνιών των δεσμών	242
7.3.9	Επανυβριδισμός	245
7.4	Συμπεράσματα	246
IV	Συστήματα s - p - d	247
8	Θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των Ni_n, $n = 3 - 8, 13$	249
8.1	Εισαγωγή	251
8.1.1	Θεωρητικές μελέτες σε $T = 0$	252
8.1.2	Θεωρητικές μελέτες σε $T \neq 0$	258
8.1.3	Πειραματικά αποτελέσματα	261
8.2	Η μέθοδος	263
8.3	Θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες του Ni_{13}	264

8.3.1	Ενέργεια ανά άτομο και εντροπία	264
8.3.2	Ειδική θερμότητα ανά άτομο	266
8.3.3	Σύγκριση χρονικών μέσων όρων και αποτελεσμάτων μεθόδου πολλοπλών ιστογραμμάτων	267
8.3.4	Αλλαγή φάσης	267
8.3.5	Μελέτη της αλλαγής φάσης με κλασικά δυναμικά	269
8.3.6	Μαγνητική ροπή	277
8.4	Θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των Ni_n , $n = 3 - 8$	279
8.4.1	Ιδιότητες στην κατάσταση ισορροπίας ($T = 0$)	280
8.4.2	Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_3	288
8.4.3	Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_4	291
8.4.4	Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_5	295
8.4.5	Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_6	298
8.4.6	Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_7	302
8.4.7	Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_8	305
8.4.8	Θερμοκρασία τήξης T_m	305
8.4.9	Μαγνητική ροπή	310
8.5	Συμπεράσματα	310
9	Μαγνητική ροπή στο μη συγγραμμικό μαγνητισμό	313
9.1	Εισαγωγή	315
9.2	Μελέτη με μη συγγραμμικό μαγνητισμό	315
9.2.1	Η αναγκαιότητα εύρεσης νέας μεθόδου υπολογισμού	315
9.2.2	Η νέα μέθοδος υπολογισμού της μαγνητικής ροπής	316
9.2.3	Επιπλέον προβλήματα στον υπολογισμό	318
9.2.4	Επιλογή του κατάλληλου κλασικού δυναμικού	319
9.2.5	Μαγνητική ροπή των μικρών συσσωματωμάτων στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού	320
9.2.6	Συμπεράσματα	326
9.3	Θερμοδυναμικές ιδιότητες μεγαλύτερων συσσωματωμάτων	327
9.3.1	Ni_{43}	327
9.3.2	Ni_{80} , Ni_{147} , Ni_{177} και Ni_{201}	330
9.4	Θερμοκρασία Τήξης	330
9.5	Μαγνητική Ροπή	334
9.6	Συσχέτιση της θερμοκρασίας Curie T_C με τη θερμοκρασία τήξης T_m	335
9.7	Συμπεράσματα	337
V	Σύνοψη συμπερασμάτων - Μελλοντικές προοπτικές	339
10	Σύνοψη συμπερασμάτων - Μελλοντικές προοπτικές	341
10.1	Σύνοψη συμπερασμάτων	341
10.2	Μελλοντικές προοπτικές	345

VI Παραρτήματα	347
A' Στροφή σφαιρικών αρμονικών	349
A.1 Κατασκευή σφαιρικών αρμονικών	349
A.2 Στροφή των \tilde{Y}_l^m	352
A.3 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0) = e^{-i\theta_0 l_y}$ πάνω στις συναρτήσεις $ \tilde{Y}_l^m\rangle$	353
A.3.1 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $ \tilde{Y}_0^0\rangle$	354
A.3.2 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στις συναρτήσεις $ \tilde{Y}_1^m\rangle$	354
A.3.3 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στις συναρτήσεις $ \tilde{Y}_2^m\rangle$	355
A.4 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_z(\phi_0) = e^{-i\phi_0 l_z}$ πάνω στις $ \tilde{Y}_l^m\rangle$	357
B' Προσδιορισμός των παραμέτρων	359
B.1 Εισαγωγή	359
B.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων α και Φ_0	361
B.2.1 $s - p$ διμερή. (Περιπτώσεις C_2 και Si_2)	362
B.2.2 $s - d$ διμερή. (Περίπτωση Ni_2)	367
B.3 Υπολογισμός των παραμέτρων a , b και c του όρου U_{bond}	375
B.3.1 Αναπαράσταση της χαμιλτονιανής στη βάση των τροχιακών Bloch	376
B.3.2 Ενέργεια συνοχής	379
B.3.3 Υπολογισμός των a , b και c για το Si.	381
B.3.4 Υπολογισμός των a , b και c για το Ni.	396
B.3.5 Προβλέψεις του μοντέλου ισχυρής δέσμωσης στη δομή FCC του Ni	403
Γ' Επανυβριδισμός	407
Γ.1 Υβριδισμός - Υβριδισμένα τροχιακά	407
Γ.2 Αποκλίσεις από την επίπεδη δομή στον υβριδισμό sp^2	409
Γ.3 Ανάλυση διανύσματος άξονα τροχιακού p (POAV-1)	410
Γ.4 POAV-2	410
Γ.4.1 Όλες οι γωνίες των δεσμών είναι διαφορετικές από $\pi/2$	413
Γ.4.2 Αν κάποια γωνία μεταξύ των δεσμών είναι ίση με $\pi/2$	416
Γ.4.3 Οι γωνίες των δεσμών είναι όλες ίσες με $\pi/2$	418
Γ.5 Σύνοψη	419
Bibliography	421

Μέρος Ι

Προσέγγιση της Ισχυρής Δέσμευσης

Κεφάλαιο 1

Από την εξίσωση Schrödinger στη προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφουμε με λεπτομέρεια όλες τις προσεγγίσεις, που χρειάζεται να γίνουν, προκειμένου, ξεκινώντας από την εξίσωση Schrödinger ενός συστήματος N ατόμων, να καταλήξουμε στη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης και σε μια έκφραση για την ενέργεια του συστήματος. Η ενέργεια αυτή δίνεται ως ένα άθροισμα δύο όρων. Ο ένας όρος είναι ο λεγόμενος ελκτικός όρος, που δεν είναι τίποτα άλλο παρά το άθροισμα των ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης πάνω στις κατειλημμένες από ηλεκτρόνια καταστάσεις και ο άλλος όρος είναι ο λεγόμενος απωστικός όρος, που είναι ένα άθροισμα δυναμικών ζεύγους (pair potential). Μέχρι πρότινος, η έκφραση αυτή για την ενέργεια αποτελούσε μια ημιεμπειρική έκφραση, χωρίς την ύπαρξη κάποιου αυστηρού μαθηματικού υποβάθρου, που θα οδηγούσε σ' αυτή την έκφραση μέσω κάποιων προσεγγίσεων, ξεκινώντας από πρώτες αρχές. Η απόδειξη ότι η έκφραση αυτή της ενέργειας μπορεί να προκύψει μέσα από κάποιες συγκεκριμένες προσεγγίσεις ολοκληρώθηκε το 1988 από τους Sutton et al και αυτές οι προσεγγίσεις περιγράφονται (μεταξύ των άλλων) σ' αυτό το κεφάλαιο. Διασαφηνίζεται έτσι με μαθηματική αυστηρότητα η πορεία που οδηγεί στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης και τίθενται οι βάσεις για τη βελτίωσή της.

1.1 Η εξίσωση Schrödinger ενός συστήματος N -ατόμων

Όπως είναι γνωστό, η πληροφορία για τη συμπεριφορά ενός οποιουδήποτε συστήματος ατόμων βρίσκεται στην κυματοσυνάρτησή του, η οποία είναι λύση της εξίσωσης ιδιοτιμών της Χαμιλτονιανής \mathcal{H} του συστήματος. Στο χώρο των θέσεων, η Χαμιλτονιανή εξίσωση ιδιοτιμών ανάγεται στην εξίσωση Schrödinger. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σύστημα αποτελούμενο από N άτομα με ατομικούς αριθμούς Z_1, Z_2, \dots, Z_N που βρίσκονται στις θέσεις $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ αντίστοιχα, και n ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στις θέσεις $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$. Στο εξής, για οικονομία, θα συμβολίζουμε όλες τις θέσεις των ατόμων με το σύμβολο \mathfrak{R} και όλες τις θέσεις των ηλεκτρονίων με το σύμβολο \mathbf{r} . Δηλαδή: $\mathfrak{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$ και $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$. Η εξίσωση Schrödinger για το παραπάνω περιγραφόμενο σύστημα γράφεται ως εξής:

$$\mathcal{H}\Psi_i = (T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e})\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1.1)$$

όπου

$$T_n = T_n(\mathfrak{R}) = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 \quad \text{και} \quad T_e = T_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad (1.2)$$

είναι οι κινητικές ενέργειες των πυρήνων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα,

$$V_{n-n} = V_{n-n}(\mathfrak{R}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1.3)$$

$$V_{n-e} = V_{n-e}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad \text{και} \quad (1.4)$$

$$V_{e-e} = V_{e-e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

είναι οι δυναμικές ενέργειες αλληλεπίδρασης πυρήνων - πυρήνων, πυρήνων - ηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων - ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Στις παραπάνω σχέσεις m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, M_i είναι η μάζα του πυρήνα υπ' αριθ. i , $\hbar = h/2\pi$ (όπου h η σταθερά του Planck) και e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου. Τέλος Ψ_i και E_i είναι αντίστοιχα η υπ' αριθ. i κυματοσυνάρτηση και η υπ' αριθ. i ενέργεια του συστήματος.

Η λύση Ψ_i αυτής της εξίσωσης εξαρτάται απ' όλες τις θέσεις \mathfrak{R} των πυρήνων και όλες τις θέσεις \mathbf{r} των ηλεκτρονίων. Θα είναι δηλαδή $\Psi_i = \Psi_i(\mathbf{r}, \mathfrak{R})$. Όπως άμεσα μπορεί να διαπιστώσει κανείς, η εξίσωση αυτή είναι αδύνατο να λυθεί αναλυτικά, αλλά και η αριθμητική της επίλυση είναι μια επίπονη διαδικασία, η οποία επίσης καθίσταται αδύνατη μετά από ένα μικρό μονοψήφιο αριθμό ατόμων. Θα πρέπει επομένως να χειριστούμε την επίλυσή της στη βάση κάποιων προσεγγίσεων, που θα την απλοποιήσουν, χωρίς να βλάψουν την ακρίβεια της λύσης περισσότερο από το βαθμό ακρίβειας που επιθυμούμε να έχουμε.

Οι προσεγγίσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται στην επίλυση αυτής της εξίσωσης είναι πολλές και ποικίλες. Ανάλογα με τις προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται η εξίσωση απλοποιείται περισσότερο ή λιγότερο και κατά συνέπεια, η επίλυσή της καθίσταται μια περισσότερο ή λιγότερο επίπονη διαδικασία. Η επιλογή των προσεγγίσεων που πρέπει κανείς να χρησιμοποιήσει, εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος και τις ιδιότητές του, τις οποίες θέλουμε να μελετήσουμε. Ένα μικρού μεγέθους σύστημα επιτρέπει την επίλυση της εξίσωσης με λίγες και μικρές προσεγγίσεις, με αποτέλεσμα να προκύπτει μια λύση υψηλής ακρίβειας. Σε μεγαλύτερα όμως συστήματα, οι λίγες αυτές προσεγγίσεις, μπορεί να καταστήσουν αδύνατη τη λύση, αφού η εξίσωση θα συνεχίσει να είναι αρκετά περίπλοκη και ο υπολογιστικός χρόνος, που θα απαιτείται για την επίλυση της, μπορεί να είναι πρακτικά άπειρος. Κατά συνέπεια πρέπει η εξίσωση να απλοποιηθεί ακόμα περισσότερο εις βάρος της ακρίβειας της λύσης. Ευτυχώς αυτό δεν καθιστά τις λύσεις αναξιόπιστες, τουλάχιστον για όσες ιδιότητες του συστήματος δεν επηρεάζονται αρκετά απ' αυτές τις προσεγγίσεις. Σε αντίθετη περίπτωση (όταν δηλαδή οι προσεγγίσεις επηρεάζουν ουσιαστικά μια υπό μελέτη ιδιότητα ενός συστήματος) τότε είτε θα πρέπει να επιλέγονται διαφορετικές προσεγγίσεις, που να επηρεάζουν λιγότερο τη λύση, ή όταν γίνονται θα πρέπει να υπάρχουν διορθωτικοί όροι που τελικά θα τη βελτιώνουν.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, μελετώνται ιδιότητες συσσωματωμάτων (cluster) στο επίπεδο προσέγγισης της Ισχυρής Δέσμησης. Το σύνολο των προσεγγίσεων που περιλαμβάνει αυτή η μέθοδος περιγράφονται παρακάτω.

1.2 Προσέγγιση Born - Oppenheimer

Επειδή η μάζα m_e του ηλεκτρονίου είναι 1836 φορές μικρότερη από τη μάζα m_p του πρωτονίου ($m_p = 1836m_e$) και επειδή οι δυνάμεις που δρουν πάνω στον πυρήνα ενός ατόμου κάποιου συστήματος είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις δυνάμεις που δρουν πάνω σ' ένα ηλεκτρόνιο του ίδιου συστήματος¹, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα η κίνηση των πυρήνων να είναι πολύ πιο αργή από την κίνηση των ηλεκτρονίων². Έτσι σε κλίμακες χρόνου που οι πυρήνες να μπορούν να θεωρηθούν ακίνητοι, τα ηλεκτρόνια θα έχουν μετακινηθεί αρκετά, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια της κίνησής τους (σ' αυτό το χρόνο) θα αντιλαμβάνονται τους πυρήνες ως ακίνητους. Κατά συνέπεια, για τέτοιους χρόνους, οι κινήσεις των ηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν εξαρτώνται από την κίνηση των πυρήνων, αλλά μόνο παραμετρικά από τη στιγμιαία (αρχική) θέση τους³. Από την άλλη, οι πυρήνες, επειδή έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα απ' αυτή των ηλεκτρονίων, η κίνησή τους δε θα επηρεάζεται ιδιαίτερα από την παρουσία των ηλεκτρονίων, ενώ αντίθετα θα επηρεάζεται από τη θέση και την ταχύτητα των υπόλοιπων πυρήνων του συστήματος.

Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι οι κινήσεις των ηλεκτρονίων είναι περίπου ανεξάρ-

¹αυτό συμβαίνει επειδή οι δυνάμεις αυτές έχουν σχέση δράσης - αντίδρασης

²επειδή οι ρυθμοί μεταβολής των ορμών τους θα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, αν υποθέσουμε ότι το κέντρο μάζας του συστήματος είναι ακίνητο τότε ο λόγος των ταχυτήτων τους θα είναι αντιστρόφως ανάλογος των μαζών τους

³τη θέση δηλαδή που έχουν κάποια συγκεκριμένη στιγμή, στην οποία θα θεωρήσουμε ότι είναι ακίνητοι

τητες από τις κινήσεις των πυρήνων, όπως επίσης και οι κινήσεις των πυρήνων από τις κινήσεις των ηλεκτρονίων. Η μόνη εξάρτηση είναι η παραμετρική εξάρτηση των κινήσεων των ηλεκτρονίων από τις θέσεις των θεωρούμενων ως ακίνητων πυρήνων. Στη βάση αυτής της προσέγγισης, η ανεξαρτησία μεταξύ των κινήσεων ηλεκτρονίων και πυρήνων, οδηγεί στην ανεξαρτησία των κβαντομηχανικών πιθανοτήτων $P^e(\mathbf{r})$ και $P^n(\mathfrak{R})$ να βρεθούν τα ηλεκτρόνια στις θέσεις \mathbf{r} ανεξάρτητα από τις θέσεις των πυρήνων και οι πυρήνες στις θέσεις \mathfrak{R} ανεξάρτητα από τις θέσεις των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Αν συμβαίνει αυτό, τότε η πιθανότητα $P(\mathbf{r}, \mathfrak{R})$, να βρεθούν τα ηλεκτρόνια στις θέσεις \mathbf{r} και οι πυρήνες στις θέσεις \mathfrak{R} , είναι το γινόμενο των δύο αυτών ανεξάρτητων πιθανοτήτων,

$$P(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = P^e(\mathbf{r})P^n(\mathfrak{R}). \quad (1.6)$$

Δεδομένου ότι το τετράγωνο $|\Psi|^2$ της κυματοσυνάρτησης στο χώρο των θέσεων εκφράζει την πιθανότητα, να βρεθούν τα σωματίδια, που περιγράφει (η κυματοσυνάρτηση), σε κάποιες συγκεκριμένες θέσεις, η παραπάνω σχέση για τις πιθανότητες οδηγεί στην ανάλογη σχέση για τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις. Έτσι η κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{R})$ του συνολικού συστήματος θα είναι το γινόμενο των κυματοσυναρτήσεων $\Psi^e(\mathbf{r})$ και $\Psi^n(\mathfrak{R})$ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = \Psi^e(\mathbf{r})\Psi^n(\mathfrak{R}). \quad (1.7)$$

Το γεγονός ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εξαρτάται παραμετρικά από τη στιγμιαία αρχική θέση των πυρήνων, θα έχει σα συνέπεια, και η κυματοσυνάρτηση $\Psi^e(\mathbf{r})$ των ηλεκτρονίων να εξαρτάται παραμετρικά από τις θέσεις των θεωρούμενων ως ακίνητων πυρήνων, όπως άλλωστε θα φανεί αμέσως πιο κάτω. Θα είναι δηλαδή $\Psi^e = \Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})$.

Αυτή η θεώρηση επιτρέπει το διαχωρισμό της εξίσωσης 1.1 σε δύο εξισώσεις, εκ των οποίων η μία θα αναφέρεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων, (λύση της οποίας θα είναι η $\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})$) και η άλλη θα αναφέρεται αποκλειστικά στην κίνηση των σχεδόν ακίνητων πυρήνων, (λύση της οποίας θα είναι η $\Psi^n(\mathfrak{R})$). Επίσης επειδή έχουμε θεωρήσει ότι η κίνηση των πυρήνων είναι πολύ αργή σχετικά με την κίνηση των ηλεκτρονίων, ο τελεστής $T_n(\mathfrak{R})$ της κινητικής ενέργειας των πυρήνων θα έχει ελάχιστη δράση πάνω στην κυματοσυνάρτηση $\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})$ των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια με καλή προσέγγιση θα ισχύει:

$$T_n(\mathfrak{R})\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \approx \Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})T_n(\mathfrak{R}). \quad (1.8)$$

Θεωρώντας λοιπόν ότι $\Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = \Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R})$ και ότι $T_n(\mathfrak{R})\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \approx \Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})T_n(\mathfrak{R})$ η εξίσωση 1.1 γίνεται:

$$(T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e})\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R}) = E\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R}) \quad (1.9)$$

Ο τελεστής T_e δρα μόνο πάνω στην $\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})$, ενώ σύμφωνα με την παραδοχή που κάναμε παραπάνω, ο τελεστής T_n δρα μόνο πάνω στην $\Psi^n(\mathfrak{R})$. Έτσι θα έχουμε:

$$\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})T_n\Psi^n(\mathfrak{R}) + \Psi^n(\mathfrak{R})H_e\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) = E\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R}), \quad (1.10)$$

όπου $H_e = H_e(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = T_e(\mathbf{r}) + V_{n-e}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) + V_{e-e}(\mathbf{r}) + V_{n-n}(\mathfrak{R})$. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι ο τελεστής H_e είναι η χαμιλτονιανή ενός συστήματος n ηλεκτρονίων στο ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργούν οι N ακίνητοι πυρήνες.

Διαιρώντας κατά μέλη την Εξίσωση 1.10 με την ποσότητα $\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R})$ θα πάρουμε :

$$\frac{T_n(\mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R})}{\Psi^n(\mathfrak{R})} + \frac{H_e\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})}{\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})} = E \quad (1.11)$$

Αν

$$\frac{H_e(\mathbf{r}, \mathfrak{R})\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})}{\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})} = U(\mathfrak{R}) \quad (1.12)$$

τότε προκύπτει η εξίσωση ιδιοτιμών

$$H_e(\mathbf{r}, \mathfrak{R})\Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) = U_i(\mathfrak{R})\Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \quad (1.13)$$

για τα ηλεκτρόνια. Θεωρούμε δηλαδή σ' αυτό το σημείο, ότι η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων του συστήματος είναι η κυματοσυνάρτηση που προκύπτει από την εξίσωση ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής H_e , κάτι που είναι αναμενόμενο σε μια καλή προσέγγιση. Επειδή έχουμε θεωρήσει ότι οι πυρήνες βρίσκονται πρακτικά σε σταθερές θέσεις, η ενέργεια $U_i(\mathfrak{R})$ θα εξαρτάται απ' αυτές τις θέσεις, ενώ η κυματοσυνάρτηση $\Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})$ θα εξαρτάται παραμετρικά απ' αυτές, όπως έχουμε πει. Κάνοντας την αντικατάσταση του $U_i(\mathfrak{R})$ στην εξίσωση 1.11, προκύπτει η εξίσωση ιδιοτιμών :

$$\frac{T_n(\mathfrak{R})\Psi^n(\mathfrak{R})}{\Psi^n(\mathfrak{R})} + U_i(\mathfrak{R}) = E \quad (1.14)$$

που δεν είναι τίποτα άλλο, παρά η εξίσωση ιδιοτιμών για τους πυρήνες.

$$H_{n_i}\Psi_{ij}^n(\mathfrak{R}) = E_{ij}\Psi_{ij}^n(\mathfrak{R}) \quad (1.15)$$

όπου

$$H_{n_i} = T_n(\mathfrak{R}) + U_i(\mathfrak{R}) \quad (1.16)$$

είναι η χαμιλτονιανή των πυρήνων, που βρίσκονται σε ένα δυναμικό $U_i(\mathfrak{R})$, το οποίο δημιουργούν τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια και οι σχεδόν ακίνητοι πυρήνες. Όπως εύκολα μπορεί να δει κανείς, στη χαμιλτονιανή H_{n_i} δεν εμφανίζονται πουθενά τα ηλεκτρόνια, ή μη μόνον με έμμεσο τρόπο μέσω του όρου $U_i(\mathfrak{R})$. Ας σημειωθεί επίσης ότι ο όρος $V_{n-n}(\mathfrak{R})$ περιλαμβάνεται αυτούσιος μέσα στον όρο $U_i(\mathfrak{R})$.

Ένας άλλος τρόπος, για να οδηγηθεί κανείς στην εξίσωση 1.13, είναι να λάβει υπ' όψη του ότι επειδή η κινητική ενέργεια είναι ανάλογη του τετραγώνου της ορμής και αντιστρόφως ανάλογη της μάζας ($E_k = p^2/(2m)$), η σχέση ανάμεσα στην κινητική ενέργεια των πυρήνων και των ηλεκτρονίων θα καθορίζεται ουσιαστικά από τη σχέση των μαζών τους, αφού οι ορμές τους θα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, όπως ήδη έχουμε πει. Αφού λοιπόν η μάζα του κάθε πυρήνα είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μάζα του ηλεκτρονίου, η κινητική ενέργεια των πυρήνων θα είναι πολύ μικρότερη από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, δηλαδή $T_n \ll T_e$. Κατά συνέπεια στην Εξίσωση (1.1) ο όρος T_n μπορεί να παραληφθεί. Έτσι προκύπτει και πάλι η εξίσωση 1.13 για τα ηλεκτρόνια. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως προσέγγιση **Born - Oppenheimer** ή ως **αδιαβατική προσέγγιση** [2].

Το σφάλμα που δημιουργείται χρησιμοποιώντας την αδιαβατική προσέγγιση είναι αρκετά μικρό ώστε να μπορεί να αγνοηθεί. Υπάρχουν ωστόσο περιπτώσεις όπου αυτό δεν είναι εφικτό [3]. Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει θεωρία διαταραχών για να πάρει καλύτερες προσεγγίσεις των ιδιοενεργειών και των κυματοσυναρτήσεων. Έτσι αν δεν δεχόμασταν την ισχύ της προσέγγισης 1.8, τότε θα είχαμε:

$$\begin{aligned} T_n(\Psi^e \Psi^n) &= - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 (\Psi^e \Psi^n) \\ &= - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\Psi^e \nabla_{R_k}^2 \Psi^n + \Psi^n \nabla_{R_k}^2 \Psi^e + 2 \nabla_{R_k} \Psi^e \cdot \nabla_{R_k} \Psi^n \right] \end{aligned}$$

οπότε η εξίσωση ιδιοτιμών για τους πυρήνες θα γραφόταν ως:

$$\Psi_i^e H_{n_i} \Psi_{ij}^n - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\Psi_{ij}^n \nabla_{R_k}^2 \Psi_i^e + 2 \nabla_{R_k} \Psi_{ij}^n \cdot \nabla_{R_k} \Psi_i^e \right] = \epsilon \Psi_{ij}^n \Psi_i^e,$$

όπου ϵ η ιδιοτιμή της ολικής χαμιλτονιανής H , χωρίς να έχει γίνει η αδιαβατική προσέγγιση 1.8. Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση τον όρο $H_{n_i} \Psi_{ij}^n$ από την εξίσωση ιδιοτιμών 1.15 για τους πυρήνες, παίρνουμε:

$$\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\Psi_{ij}^n \nabla_{R_k}^2 \Psi_i^e + 2 \nabla_{R_k} \Psi_{ij}^n \cdot \nabla_{R_k} \Psi_i^e \right] = (E_{ij} - \epsilon) \Psi_{ij}^n \Psi_i^e.$$

Ολοκληρώνοντας στο χώρο των θέσεων των πυρήνων και των ηλεκτρονίων, παίρνουμε την πρώτη τάξη διόρθωσης στην ενέργεια, η οποία είναι:

$$\begin{aligned} E_{ij} - \epsilon &= \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \left\{ \int \prod_l d^3 R_l \Psi_{ij}^{n*}(\mathfrak{R}) \Psi_{ij}^n(\mathfrak{R}) \int \prod_m d^3 r_m \Psi_i^{e*}(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \nabla_{R_k}^2 \Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \right. \\ &\quad \left. + 2 \int \prod_l d^3 R_l \Psi_{ij}^{n*}(\mathfrak{R}) \nabla_{R_k} \Psi_{ij}^n(\mathfrak{R}) \int \prod_m d^3 r_m \Psi_i^{e*}(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \nabla_{R_k} \Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \right\} \end{aligned}$$

Αν η κυματοσυνάρτηση $\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})$ μπορεί να θεωρηθεί πραγματική, τότε δεύτερος όρος του αθροίσματος στο δεξιό μέλος της εξίσωσης είναι μηδέν, επειδή

$$\Psi_i^{e*}(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \nabla_{R_k} \Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) = \frac{1}{2} \nabla_{R_k} (\Psi_i^{e*}(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})),$$

οπότε:

$$\int \prod_m d^3 r_m \Psi_i^{e*}(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \nabla_{R_k} \Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) = \frac{1}{2} \nabla_{R_k} \int \prod_m d^3 r_m |\Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})|^2 = \frac{1}{2} \nabla_{R_k} 1 = 0.$$

Σε δεύτερη τάξη όμως ο αντίστοιχος όρος είναι μη μηδενικός. Τελικά για την πρώτη τάξης διαταραχή θα έχουμε

$$\epsilon = E_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \int \prod_l d^3 R_l \Psi_{ij}^{n*}(\mathfrak{R}) \Psi_{ij}^n(\mathfrak{R}) \int \prod_m d^3 r_m \Psi_i^{e*}(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \nabla_{R_k}^2 \Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) \quad (1.17)$$

Περιπτώσεις στις οποίες δεν μπορεί να εφαρμοστεί η προσέγγιση Born - Oppenheimer ξεφεύγουν από τα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και κατά συνέπεια δε θα μας απασχολήσουν περισσότερο. Η μόνη περαιτέρω αναφορά που κάνουμε στη συνέχεια, αναφέρεται στο σφάλμα που εισάγεται λόγω της προσέγγισης αυτής στην περίπτωση του H_2 . Επειδή στο μόριο του H_2 ο λόγος της μάζας των ηλεκτρονίων προς τη μάζα του πυρήνα είναι ο μεγαλύτερος δυνατός από τον αντίστοιχο λόγο οποιουδήποτε άλλου ατομικού συστήματος, περιμένει κανείς η προσέγγιση Born - Oppenheimer να εφαρμόζεται με τα χειρότερα δυνατά αποτελέσματα στην περίπτωση του H_2 . Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα κάθε άλλο παρά απογοητευτικά είναι. Για το H_2 λοιπόν έχει βρεθεί ότι το σφάλμα που εισάγεται λόγω της προσέγγισης αυτής, στην ενέργεια διάσπασης είναι μικρότερο από $100J/mole$, που αντιστοιχεί στο 0.03% της ολικής ενέργειας διάσπασης [4, 5]. Από το αποτέλεσμα αυτό επομένως μπορεί να βγάλει κανείς τα συμπεράσματά του για την ακρίβεια της προσέγγισης σε άλλες περιπτώσεις και να καταλάβει την αξία της προσέγγισης αυτής.

Συνοψίζοντας: με την προσέγγιση Born - Oppenheimer επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της εξίσωσης ιδιοτιμών 1.1 της συνολικής χαμιλτονιανής του συστήματος, σε δύο εξισώσεις ιδιοτιμών: μια για τη χαμιλτονιανή H_e των ηλεκτρονίων (εξίσωση 1.13) και μια για τη χαμιλτονιανή H_n των πυρήνων (εξίσωση 1.15). Αρχικά επιλύεται η εξίσωση (1.13) για τα ηλεκτρόνια, από τα οποία προκύπτει η ενέργεια του συστήματος ηλεκτρονίων - ακίνητων πυρήνων $U_i(\mathcal{R})$ για τις διάφορες θέσεις \mathcal{R} των πυρήνων. Στη συνέχεια η $U_i(\mathcal{R})$ χρησιμοποιείται ως δυναμική ενέργεια για την επίλυση και της εξίσωσης (1.15) των πυρήνων. Η συνολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος θα είναι το γινόμενο των ιδιολύσεων των δύο αυτών εξισώσεων.

1.3 Δεύτερη προσέγγιση: Ανάπτυξη της λύσης της H_e σε μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις

Όπως προέκυψε από την προηγούμενη παράγραφο, θα πρέπει να επιλυθεί κατ' αρχήν η εξίσωση 1.13 που διέπει τα ηλεκτρόνια του συστήματος.

Αν και δεν εμφανίζεται ρητά στο συμβολισμό που έχουμε επιλέξει, η κυματοσυνάρτηση $\Psi^e(\mathbf{r}; \mathcal{R})$ των ηλεκτρονίων εξαρτάται, εκτός από τις θέσεις $\{\mathbf{r}\}$ των ηλεκτρονίων και $\{\mathcal{R}\}$ των πυρήνων, και από το σπιν των ηλεκτρονίων. Θα ήταν λοιπόν καλύτερα, αν θέλουμε να φαίνεται η εξάρτηση της κυματοσυνάρτησης Ψ^e από το σπιν, να υιοθετήσουμε ένα νέο συμβολισμό, που θα περιέχει και το σπιν. Θα μπορούσαμε λοιπόν, αντί για $\Psi^e = \Psi^e(\mathbf{r}; \mathcal{R})$, να γράφουμε $\Psi^e = \Psi^e(\mathbf{r}; \mathcal{R})$, όπου χρησιμοποιούμε το νέο συμβολισμό $\{\mathbf{r}\} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = ((\mathbf{r}_1, s_1), (\mathbf{r}_2, s_2), \dots, (\mathbf{r}_n, s_n))$, κατ' αναλογία με το συμβολισμό $\{\mathbf{r}\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$. Στο νέο αυτό συμβολισμό δηλαδή, αντί για τις συντεταγμένες \mathbf{r}_i των ηλεκτρονίων, εισάγουμε τις γενικευμένες συντεταγμένες $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$, που περιέχουν και το σπιν s_i .

Κοιτάζοντας την εξίσωση 1.13 αντιλαμβάνεται κανείς ότι η απλοποίηση που παρείχε η προσέγγιση Born - Oppenheimer δεν επαρκεί για την επίλυσή της, αφού η συγκεκριμένη εξίσωση συνεχίζει να είναι μια δύσκολη πολυδιάστατη εξίσωση πολλών σωμάτων. Η

επίλυση αυτής της εξίσωσης δεν μπορεί να γίνει χωρίς περαιτέρω προσεγγίσεις. Έτσι η επόμενη προσέγγιση που κάνουμε για την επίλυση της εξίσωσης 1.13 είναι η ανάπτυξη της ολικής κυματοσυνάρτησης $|\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\rangle$ της H_e σε γινόμενο μονοηλεκτρονιακών σπιν-κυματοσυναρτήσεων $|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle = |\Phi_i(\mathbf{r}_i, s_i)\rangle = |\phi_i(\mathbf{r}_i)\rangle|\chi_i(s_i)\rangle$, όπου $|\phi_i(\mathbf{r}_i)\rangle$ είναι το χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης και $|\chi_i(s_i)\rangle$ είναι κυματοσυνάρτηση του σπιν. Όπως θα δούμε παρακάτω, αυτό που πετυχαίνουμε με αυτή την προσέγγιση, είναι ότι αντί να έχουμε πλέον να επιλύσουμε την εξίσωση 1.13, έχουμε τώρα να λύσουμε n εξισώσεις ιδιοτιμών για τις μονοηλεκτρονιακές σπιν-κυματοσυναρτήσεις $|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle$, πράγμα που δημιουργεί μια εκπληκτική απλοποίηση της εξίσωσης 1.13.

Στη βάση αυτής της προσέγγισης, δύο είναι οι βασικές μέθοδοι αντιμετώπισης του προβλήματος επίλυσης της εξίσωσης 1.13. Η μία είναι η μέθοδος Hartree - Fock, και η άλλη είναι η μέθοδος του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT), τις οποίες θα αναπτύξουμε εν συντομία παρακάτω. Πριν προχωρήσουμε όμως σ' αυτό το βήμα θα παρουσιάσουμε πρώτα την προσέγγιση Hartree, η οποία προηγήθηκε χρονικά της μεθόδου Hartree - Fock και αποτελεί μια επιπλέον προσέγγιση σε σχέση με τη μέθοδο Hartree - Fock.

1.3.1 Η προσέγγιση Hartree

Αν λοιπόν γράψουμε την ολική κυματοσυνάρτηση $|\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\rangle$ των ηλεκτρονίων ως ένα γινόμενο μονοηλεκτρονιακών σπιν-κυματοσυναρτήσεων $|\Phi_j(\mathbf{x}_j)\rangle$, δηλαδή

$$|\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\rangle = \prod_{j=1}^n |\Phi_j(\mathbf{x}_j)\rangle, \quad (1.18)$$

επιλεγμένων ώστε να είναι ορθοκανονικές μεταξύ τους, τότε από την εξίσωση ιδιοτιμών 1.13 των ηλεκτρονίων, προκύπτει η εξίσωση ιδιοτιμών Hartree

$$\mathcal{H}_H|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle = \epsilon_i|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle, \quad (1.19)$$

όπου ο τελεστής \mathcal{H}_H παίρνει τη μορφή

$$\mathcal{H}_H(\mathbf{x}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \langle \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \rangle. \quad (1.20)$$

Αυτό το έδειξε ο Hartree [6] το 1927.

Η ενέργεια του συστήματος στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης δίνεται από τη σχέση [7-9]

$$U(\mathfrak{R}) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^n \langle \phi_i(\mathbf{r}_i)\phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_j(\mathbf{r}_j)\phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle + V_{n-n} \quad (1.21)$$

ή

$$\begin{aligned}
U(\mathfrak{R}) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) | \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) | \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} | \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^n \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle + V_{n-n}.
\end{aligned} \tag{1.22}$$

Το μειονέκτημα που έχει η προσέγγιση Hartree, είναι ότι δε λαμβάνει υπ' όψη της την αντισυμμετρικότητα της ολικής κυματοσυνάρτησης, η οποία επιβάλλεται από τη γενικευμένη αρχή του Pauli [10], σύμφωνα με την οποία η ολική κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος ταυτόσημων φερμιονίων (εν προκειμένω ηλεκτρονίων) είναι αντισυμμετρική σε ότι αφορά την εναλλαγή ανάμεσα σε δύο σωματίδια του συστήματος. Στη γλώσσα των μαθηματικών αυτό μεταφράζεται ως

$$|\Psi^e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_n; \mathfrak{R})\rangle = -|\Psi^e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_n; \mathfrak{R})\rangle. \tag{1.23}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη μας την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης, οδηγούμαστε στην προσέγγιση Hartree - Fock, που θα δούμε στη συνέχεια.

1.3.2 Η προσέγγιση (- μέθοδος) Hartree - Fock

Η απαίτηση της αντισυμμετρικότητας της ολικής κυματοσυνάρτησης $|\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R})\rangle$ των ηλεκτρονίων, της επιβάλλει να γραφεί (στην απλούστερη περίπτωση⁴), υπό τη μορφή μια ορίζουσα Slater [11], που θα έχει τη μορφή.

$$\Psi^e(\mathbf{r}; \mathfrak{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{x}_1) & \Phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \Phi_n(\mathbf{x}_1) \\ \Phi_1(\mathbf{x}_2) & \Phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \Phi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\mathbf{x}_n) & \Phi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \Phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \tag{1.24}$$

Αυτή η προσέγγιση θα ήταν απολύτως ακριβής⁵, αν τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούσαν μεταξύ τους. Όμως αυτό δε συμβαίνει. Έτσι στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης δεν λαμβάνονται υπ' όψη τα λεγόμενα φαινόμενα συσχέτισης (correlation effects) μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να αρθεί (ή καλύτερα να βελτιωθεί), αν αντί για μια ορίζουσα Slater πάρουμε ένα γραμμικό συνδυασμό οριζουσών Slater, οι οποίες θα περιέχουν και διεγερμένες μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις εκτός αυτές της βασικής κατάστασης (ground state). Αυτή η μέθοδος είναι η λεγόμενη μέθοδος της αλληλεπίδρασης των διατάξεων (Configuration Interaction - (CI)) [7]. Δε θα αναφερθούμε όμως περισσότερο σ' αυτή τη μέθοδο, γιατί ξεφεύγει από τα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

⁴σε μια πιο ακριβή μορφή θα μπορούσε να γραφεί ως ένας γραμμικός συνδυασμός οριζουσών Slater, (βλέπε παρακάτω)

⁵δε θα ήταν προσέγγιση

Αν θεωρήσουμε λοιπόν την παραπάνω ορίζουσα Slater ως λύση της εξίσωσης 1.13 και επιλέξουμε τις μονοηλεκτρονιακές σπιν-κυματοσυναρτήσεις $\Phi_i(\mathbf{x}_i)$ ώστε να είναι ορθοκανονικές μεταξύ τους, τότε μπορεί κανείς εύκολα να δείξει ότι οι μονοηλεκτρονιακές αυτές σπιν-κυματοσυναρτήσεις αποτελούν λύσεις της εξίσωσης ιδιοτιμών

$$\mathcal{F}|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle = \epsilon_i|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle, \quad (1.25)$$

όπου $|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle = |\phi_i(\mathbf{r}_i)\rangle|\chi_i(s_i)\rangle$ και \mathcal{F} είναι ο λεγόμενος τελεστής Fock, ο οποίος ορίζεται ως

$$\begin{aligned} \mathcal{F}|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle = & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \langle \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \rangle \right] |\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle \\ & - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \langle \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_i(\mathbf{r}_j) \rangle |\Phi_j(\mathbf{x}_i)\rangle. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Αυτό το έδειξε για πρώτη φορά ο Fock [12] το 1930. Όπως μπορεί να δει κανείς, ο τελεστής Fock \mathcal{F} διαφέρει από τον τελεστή \mathcal{H}_H μόνο ως προς τον τελευταίο του όρο, ο οποίος απουσιάζει από τον τελεστή \mathcal{H}_H . Ο τελευταίος αυτός όρος είναι ο λεγόμενος **τελεστής (ή δυναμικό) ανταλλαγής**, ο οποίος είναι ένας μη τοπικός τελεστής, με την έννοια ότι ενώ δρα στην κυματοσυνάρτηση $|\Phi_i(\mathbf{x}_i)\rangle$, το αποτέλεσμα της δράσης του εξαρτάται από ένα συνδυασμό όλων των άλλων μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων $|\Phi_j(\mathbf{x}_j)\rangle$, εκτός από την ίδια την κυματοσυνάρτηση. Ο τελεστής αυτός οφείλεται καθαρά στην επιβολή της αντισυμμετρικότητας στην ολική κυματοσυνάρτηση.

Οι ιδιοενέργειες του τελεστή Fock δεν είναι οι ενέργειες του κάθε ηλεκτρονίου, οι οποίες αθροιζόμενες θα έδιναν την ενέργεια του συνόλου των ηλεκτρονίων του υπό μελέτη συστήματος. Μπορεί όμως τελικώς να δείξει κανείς, ότι η ενέργεια $U(\mathfrak{R})$ του συστήματος των ηλεκτρονίων για τις συγκεκριμένες θέσεις $\{\mathfrak{R}\}$ των πυρήνων, σχετίζεται με τις ιδιοτιμές ϵ_i του τελεστή Fock μέσω της σχέσεως [7–9]

$$\begin{aligned} U(\mathfrak{R}) = & \sum_{i=1}^n \epsilon_i + V_{n-n} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle - \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_i(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_i) \rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.27)$$

ή

$$\begin{aligned} U(\mathfrak{R}) = & \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \Phi_i \rangle - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \langle \Phi_i | \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} | \Phi_i \rangle + V_{n-n} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle - \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_i(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_i) \rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Ας σημειωθεί ότι τόσο στην προσέγγιση Hartree, όσο και στην προσέγγιση Hartree - Fock, η εξίσωση ιδιοτιμών εξαρτάται από τις ιδιολύσεις της, κάτι που εισάγει ένα επιπλέον βαθμό δυσκολίας στη λύση τους. Τον τρόπο αντιμετώπισης αυτού του επιπλέον προβλήματος θα τον δούμε παρακάτω.

1.3.3 Η προσέγγιση (- μέθοδος) του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (- DFT)

Στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, η εξίσωση ιδιοτιμών δεν εξαρτάται από τις μονοηλεκτρονιακές σπιν-κυματοσυναρτήσεις $\Phi_i(\mathbf{x})$, όπως συμβαίνει με τις προσεγγίσεις Hartree και Hartree - Fock, αλλά από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, η οποία γράφεται ως ένα άθροισμα της μορφής

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (1.29)$$

όπου $\Phi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_i(s)$ είναι οι σπιν-ιδιοσυναρτήσεις της παρακάτω εξίσωσης ιδιοτιμών

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \int d^3 r' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \right] \Phi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{x}) \quad (1.30)$$

που πρέπει να λυθεί, η οποία ονομάζεται **εξίσωση Kohn - Sham** [8].

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη δουλειά των Hohenberg, Kohn και Sham [13, 14]. Οι τρεις πρώτοι όροι της εξίσωσης ιδιοτιμών, είναι ακριβώς οι ίδιοι με τους αντίστοιχους τρεις πρώτους όρους της εξίσωσης Hartree - Fock, το άθροισμα των οποίων είναι ο τελεστής \mathcal{H}_H , που είδαμε στην εξίσωση ιδιοτιμών Hartree (εξίσωση 1.20). Ο τέταρτος όρος $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ της εξίσωσης είναι το λεγόμενο **δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης**, το οποίο περιλαμβάνει όλα τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης που αφορούν τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους και την αντισυμμετρικότητα της ολικής κυματοσυναρτήσεως του συνόλου των ηλεκτρονίων. Το κύριο συμπέρασμα της θεωρίας του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι ότι υπάρχει μια έκφραση γι' αυτό το δυναμικό, η οποία εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Η ακριβής μορφή όμως αυτής της έκφρασης είναι άγνωστη. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πολλές και διάφορες προσεγγίσεις αυτού του δυναμικού, τις οποίες μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει για να λύσει το πρόβλημα.

Στα πλαίσια αυτής της θεωρίας, η ενέργεια δίνεται από τη σχέση

$$U(\mathfrak{R}) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' n(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + E_{xc}[n] - \int d^3 r V_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) + V_{n-n}, \quad (1.31)$$

ή

$$\begin{aligned} U(\mathfrak{R}) = & \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ & + \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' n(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + E_{xc}[n] + V_{n-n}, \end{aligned} \quad (1.32)$$

όπου E_{xc} είναι η λεγόμενη ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης, η οποία συνδέεται με το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ μέσω της σχέσης

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} E_{xc}[n]. \quad (1.33)$$

Δηλαδή το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ είναι η συναρτησιακή παράγωγος της ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης E_{xc} ως προς τη συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Σε όλες τις παραπάνω εκφράσεις, οι συμβολισμοί $E_{xc}[n]$ και $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ με τα “[]” αντί για “()”, υποδηλώνουν ότι οι εκφράσεις αυτές είναι συναρτησοειδή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $n(\mathbf{r})$, δηλαδή συναρτήσεις της συνάρτησης $n(\mathbf{r})$.

Σύγκριση των μεθόδων Hartree - Fock και DFT

Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις μεθόδους Hartree - Fock και DFT, βλέπει κανείς ότι οι εξισώσεις ιδιοτιμών τους είναι ένα άθροισμα δύο τελεστών, εκ των οποίων ο πρώτος είναι ο τελεστής Hartree \mathcal{H}_H , που είναι κοινός και στις δύο εξισώσεις. Οι εξισώσεις διαφέρουν ως προς το δεύτερο τελεστή, ο οποίος είναι, για μεν τις εξισώσεις Hartree - Fock, ο τελεστής ανταλλαγής (βλέπε εξίσωση 1.26), για δε την DFT, το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης V_{xc} (βλέπε εξίσωση 1.30). Στη μέθοδο Hartree - Fock, ο τελεστής ανταλλαγής περιγράφει τα φαινόμενα άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν, ενώ στη μέθοδο DFT, το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης V_{xc} περιγράφει εκτός απ' αυτά και τα φαινόμενα συσχέτισης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αν θεωρήσουμε αυτό ως δεδομένο, μπορούμε να καταλάβουμε το γεγονός ότι οι ιδιοενέργειες ϵ_i και οι ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_i(\mathbf{x})$, που προκύπτουν από τη λύση της εξίσωσης 1.30, δεν έχουν την ακριβή ερμηνεία των ενεργειών και των κυματοσυναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου, αν και συχνά χρησιμοποιούνται κατ' αυτό τον τρόπο. Στην πραγματικότητα οι “μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις” $\Phi_i(\mathbf{x})$ χρησιμοποιούνται μόνο για την κατασκευή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, από την οποία εξαρτάται τελικά η ολική ενέργεια (βλέπε σχέση 1.31). Έτσι στη μέθοδο Hartree - Fock οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στην ανταλλαγή υπολογίζονται με ένα ακριβή τρόπο, ενώ οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στη συσχέτιση των ηλεκτρονίων δεν λαμβάνονται καν υπ' όψη. Αντιθέτως η θεωρία του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι μία ακριβής θεωρία, που περιλαμβάνει τόσο τα φαινόμενα ανταλλαγής, όσο και τα φαινόμενα συσχέτισης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Το μειονέκτημά της όμως είναι ότι δεν μπορούμε να γνωρίζουμε την ακριβή μορφή του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης, το οποίο μπορούμε να το ξέρουμε μόνο κατά προσέγγιση.

Προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας

Το πρόβλημα λοιπόν, που εντοπίζεται στη μέθοδο DFT, είναι η κατάλληλη επιλογή του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης V_{xc} , το οποίο, όπως είπαμε, είναι συναρτησοειδές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Θα μπορούσε επομένως να γραφεί ως ένα ανάπτυγμα παραγώγων της ηλεκτρονιακής πυκνότητας

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = V_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla(\nabla n(\mathbf{r})), \dots]. \quad (1.34)$$

Η παρουσία ωστόσο της εξάρτησης του V_{xc} και από τις παραγώγους της ηλεκτρονικής πυκνότητας κάνει το πρόβλημα δυσκολότερο. Αν θεωρήσουμε λοιπόν ότι δεν υπάρχουν αυτές οι εξαρτήσεις του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης από τις παραγώγους της ηλεκτρονικής πυκνότητας, τότε αυτό θα εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονική πυκνότητα. Αυτή η θεώρηση είναι ακριβής μέσα στα πλαίσια του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου και επομένως περιμένει κανείς να λειτουργεί ικανοποιητικά σε συστήματα στα οποία η ηλεκτρονική πυκνότητα δε μεταβάλλεται πολύ γρήγορα. Αυτό βεβαίως δε συμβαίνει πάντα.

Η προσέγγιση αυτή είναι η λεγόμενη προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation - (LDA)). Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης E_{xc} θα είναι

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r, \quad (1.35)$$

όπου $\epsilon_{xc}[n]$ είναι η πυκνότητα ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης ανά σωματίδιο, η οποία εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονική πυκνότητα και συνήθως χρησιμοποιείται με τη μορφή που έχει στην περίπτωση του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου. Αποτελείται αθροιστικά από δύο όρους, ένα όρο ανταλλαγής ϵ_x (που περιλαμβάνει τα φαινόμενα ανταλλαγής) και ένα όρο συσχέτισης ϵ_c (που περιλαμβάνει τα φαινόμενα συσχέτισης). Θα είναι δηλαδή $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$. Στην περίπτωση του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου ο όρος ϵ_x έχει τη μορφή

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) n^{1/3}(\mathbf{r}), \quad (1.36)$$

ενώ ο όρος ϵ_c είναι γνωστός με ακρίβεια μόνο για τα όρια της πολύ ασθενούς και της πολύ ισχυρής συσχέτισης. Για ενδιάμεσες καταστάσεις έχουν προταθεί μερικές παραμετρικές εκφράσεις όπως αυτές των Perdew -Zunger (PZ81) [15], των Perdew - Wang (PW92) [16], των von Barth - Hedin (vBH) [17], των Gunnarson - Lundqvist (GL) [18], των Vosko - Wilk - Nusair (VWN) [19] και των Cole - Perdew (CP) [20].

Επειδή υπάρχουν περιπτώσεις που η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας, όχι μόνο δε δίνει τα σωστά αποτελέσματα, αλλά αποτυχαίνει τελείως, υπήρξε η αναγκαιότητα καλύτερων προσεγγίσεων του όρου της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης. Η επόμενη καλύτερη προσέγγιση είναι να θεωρήσει κανείς ότι ο όρος αυτός εξαρτάται και από την παράγωγο της ηλεκτρονικής πυκνότητας [21].

$$E_{xc} = E_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (1.37)$$

Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως Generalized Gradient Approximation - (GGA) και δε θα επεκταθούμε σ' αυτή, μιας και είναι έξω από τα πλαίσια αυτής της διατριβής.

1.3.4 Μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου

Όπως σχολιάσαμε νωρίτερα, τόσο ο τελεστής Hartree, όσο και ο τελεστής Hartree - Fock εμπεριέχουν μέσα τους τις ιδιολύσεις $|\phi_i(\mathbf{r}_i)\rangle$ της αντίστοιχης εξίσωσης ιδιοτιμών. Όπως μπορεί να δει κανείς, το ίδιο συμβαίνει και με τον τελεστή Kohn - Sham. Αυτό δημιουργεί

1.4. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΜΟΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΒΑΣΗ 17

μια επιπλέον δυσκολία στην επίλυση των εξισώσεων ιδιοτιμών αυτών των τελεστών, μιας και για να γνωρίζουμε τη μορφή καθενός απ' αυτούς τους τελεστές, πρέπει πρώτα να ξέρουμε τις ιδιολύσεις του, από τις οποίες εξαρτάται. Ωστόσο αυτός ο φαύλος κύκλος ξεπερνιέται τελικώς με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου (self consistent field - SCF) [4, 7–9]. Η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου είναι μια επαναληπτική μέθοδος εύρεσης των ιδιολύσεων, σύμφωνα με την οποία αρχικά εικάζουμε τις ιδιολύσεις $|\Phi_{0i}\rangle$ της αντίστοιχης εξίσωσης ιδιοτιμών, από τις οποίες κατασκευάζουμε τον αντίστοιχο τελεστή της εξίσωσης ιδιοτιμών. Λύνουμε στη συνέχεια την εξίσωση ιδιοτιμών του τελεστή που κατασκευάστηκε από τις $|\Phi_{0i}\rangle$ και βρίσκουμε νέες ιδιολύσεις $|\Phi_{1i}\rangle$. Από τις ιδιολύσεις $|\Phi_{1i}\rangle$ κατασκευάζουμε εκ νέου τον τελεστή και επαναλαμβάνουμε κυκλικά τη διαδικασία, μέχρις ότου οι ιδιολύσεις του συγκεκριμένου τελεστή συγκλίνουν. Όταν θα έχει συμβεί αυτό, θα θεωρήσουμε ότι έχουμε βρει τις “σωστές” μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του προβλήματος.

1.4 Τρίτη προσέγγιση: Ανάπτυξη των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων σε μια βάση του διανυσματικού χώρου τους

Η επίλυση των μονοηλεκτρονιακών εξισώσεων ιδιοτιμών (Hartree, Hartree - Fock, Kohn - Sham), που συναντήσαμε μέχρι τώρα, συνεχίζει να είναι μια δύσκολη υπόθεση. Ένας τρόπος επίλυσης αυτών των εξισώσεων (αν και όχι ο μοναδικός) είναι με την ανάπτυξη των ιδιοσυναρτήσεων σε μια κατάλληλη βάση του διανυσματικού χώρου των λύσεων τους. Έτσι η κάθε ιδιοσυνάρτηση εκφράζεται ως ένας γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων κάποιας βάσης $|\psi_k(\mathbf{r})\rangle$.

$$|\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \sum_{k=1}^{N_b} c_{ik} |\psi_k(\mathbf{r})\rangle, \quad (1.38)$$

όπου c_{ik} θα είναι ο συντελεστής της κυματοσυναρτήσεως βάσης $|\psi_k(\mathbf{r})\rangle$ και N_b το πλήθος των κυματοσυναρτήσεων βάσης. Η ανάπτυξη των ιδιολύσεων σε μια πλήρη βάση του διανυσματικού χώρου των ιδιολύσεων δεν αποτελεί προσέγγιση, αφού δεν είναι τίποτα άλλο από μια αναπαράσταση της λύσης σε μια βάση του διανυσματικού της χώρου. Όμως μια πλήρης βάση του χώρου των ιδιολύσεων αποτελείται από άπειρες συναρτήσεις βάσεως και κατά συνέπεια ένα τέτοιο ανάπτυγμα δεν είναι εφικτό. Κατά συνέπεια υποχρεωνόμαστε να προσεγγίσουμε την πλήρη βάση με ένα πεπερασμένο αριθμό συναρτήσεων, οι οποίες όμως είναι κατάλληλα επιλεγμένες ώστε να αποδίδουν με ικανοποιητική ακρίβεια τις ιδιοσυναρτήσεις του προβλήματος ιδιοτιμών, που θέλουμε να λύσουμε. Έτσι με την ανάπτυξη της κάθε ιδιοσυνάρτησης σε κυματοσυναρτήσεις βάσης, το πρόβλημα μετατρέπεται στην αναζήτηση των κατάλληλων συντελεστών του αναπτύγματος. Συνήθεις βάσεις που χρησιμοποιούνται στους κβαντικούς υπολογισμούς είναι τα τροχιακά Γκαουσιανού τύπου (Gaussian Type Orbitals - (GTO)) [7], τα τροχιακά τύπου Slater (Slater Type Orbitals - (STO)) [7], τα επίπεδα κύματα ή τα επαυξημένα επίπεδα κύματα (Augmented Plane Waves - (APW)) [9] και τα ατομοειδή τροχιακά (Atomic-like orbitals), χωρίς αυτές να είναι οι μοναδικές.

Όπως θα δείξουμε στην πορεία, η προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, στην οποία θα καταλήξουμε, είναι συνυφασμένη με μια βάση ατομοειδών τροχιακών.

1.5 Τέταρτη προσέγγιση: Μη αυτοσυνεπής επίλυση των εξισώσεων Kohn - Sham σε ένα βήμα

Η εύρεση των ιδιολύσεων των εξισώσεων Kohn - Sham κάθε απομονωμένου ατόμου μπορεί να γίνει με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου και επειδή το σύστημα των ηλεκτρονίων κάθε απομονωμένου ατόμου είναι μικρό, η επίλυση των αντίστοιχων εξισώσεων Kohn - Sham είναι μια σχετικά εύκολη υπόθεση. Όταν όμως τα άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους και σχηματίζουν χημικούς δεσμούς, το υπό μελέτη σύστημα δεν αποτελείται πλέον από N ανεξάρτητα συστήματα (άτομα), αλλά από N αλληλεπιδρώντα άτομα. Αυτό έχει σα συνέπεια, το σύστημα να μεγαλώνει και η επίλυση των εξισώσεων Kohn - Sham με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου να γίνεται τόσο πιο χρονοβόρα και επίπονη, όσο πιο μεγάλο είναι το σύστημα.

Για να απλουστευθεί η επίλυση των εξισώσεων Kohn - Sham, ο Harris πρότεινε το 1985 μία επιπλέον προσέγγιση [22], με βάση την οποία δεν επιλύονται οι εξισώσεις Kohn - Sham με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου μέχρι να υπάρξει σύγκλιση, αλλά ξεκινώντας με μια αρχική εικασία της ηλεκτρονιακής πυκνότητας n , που αποτελεί μια καλή αρχική προσέγγισή της, επιλύονται οι εξισώσεις Kohn - Sham άπαξ, σε ένα βήμα. Ως αρχική εικασία της ηλεκτρονιακής πυκνότητας n ο Harris πρότεινε να χρησιμοποιηθεί το άθροισμα n_0 των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων $n_j^{(0)}(\mathbf{r})$ των ελευθέρων ατόμων, όταν αυτά βρίσκονται στις θέσεις που βρίσκονται τα άτομα του υπό μελέτη συστήματος [22]. Έτσι αν $n_j^{(0)}(\mathbf{r})$ είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, που θα είχε το άτομο j αν ήταν απομονωμένο, τότε

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (1.39)$$

Βεβαίως το άτομο j (και το κάθε άτομο το συστήματος) δεν είναι απομονωμένο και βρίσκεται στη θέση \mathbf{R}_j .

Η επιλογή αυτή, ήταν η πλέον φυσιολογική, αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ελευθέρων ατόμων, (α) είναι η καλύτερη δυνατή πληροφορία που μπορούμε να έχουμε πριν την δημιουργία χημικών δεσμών, (β) μπορεί εύκολα να υπολογισθεί και (γ) είναι αυτή, εκείνη που θα διαταραχθεί κατά τη δημιουργία των χημικών δεσμών. Παρ' όλα αυτά η επιλογή της n_0 θα μπορούσε να ήταν και διαφορετική και θα ήταν επιθυμητό η n_0 να είναι η καλύτερη δυνατή προσέγγιση που θα μπορούσαμε να είχαμε για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συστήματος, χωρίς να χρειαστεί να λύσουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham για ολόκληρο το σύστημα.

Η προσέγγιση αυτή του Harris είναι παρόμοια με την προσέγγιση του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών [10] (Linear Combination of Atomic Orbitals -(LCAO)), ιδωμένη από τη σκοπιά της μεθόδου DFT. Υπενθυμίζουμε ότι στα πλαίσια της προσέγγισης

LCAO οι μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις ενός συστήματος ατόμων, προσεγγίζονται από ένα γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών των ελευθέρων ατόμων από τα οποία αποτελούνται, με βάση τη λογική ότι λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων κατά τη δημιουργία των χημικών δεσμών, οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων των αλληλεπιδρώντων ατόμων θα παραμορφωνόταν λίγο σε σχέση με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων των ελευθέρων ατόμων από τα οποία αποτελούνται. Κατά συνέπεια ένας κατάλληλος γραμμικός συνδυασμός τους θα μπορούσε να προσεγγίσει αρκετά καλά την πραγματική κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων των αλληλεπιδρώντων ατόμων.

Το σφάλμα που γίνεται απ' αυτή την προσέγγιση σε σχέση με την ακριβή αυτοσυνεπή λύση των εξισώσεων Kohn - Sham, υπολογίστηκε από το Harris [22], ο οποίος βρήκε ότι ακόμα και όταν σχηματίζεται ένας ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός, όπως του διμερούς C₂, το σφάλμα στην ενέργεια δέσμευσης, στο μήκος του δεσμού και στη συχνότητα ταλάντωσης είναι αντίστοιχα 21%, 7% και 17%.

Με βάση λοιπόν την προσέγγιση του Harris γίνονται τα ακόλουθα βήματα :

- Αρχικά κατασκευάζονται οι εξισώσεις Kohn - Sham από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 , η οποία είναι το άθροισμα των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων $n_j^{(0)}$ των ελευθέρων ατόμων, όταν αυτά βρίσκονται στις θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα στο σύστημα (βλέπε εξίσωση 1.39).
- Στη συνέχεια λύνονται (όχι αυτοσυνεπώς) οι εξισώσεις Kohn - Sham, που κατασκευάζονται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 και βρίσκονται οι ιδιολύσεις $|\Phi_i(\mathbf{x})\rangle$ και οι ιδιοενέργειες ϵ_i .
- Από τις ιδιολύσεις $|\Phi_i(\mathbf{x})\rangle$ υπολογίζεται μια προσέγγιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας n μέσω της σχέσης 1.29.
- Αφού έχει βρεθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα n , η ενέργεια του συστήματος προσδιορίζεται από τη σχέση 1.31 ή 1.32.

Ας δούμε λοιπόν αναλυτικά τι προβλέπει αυτή η προσέγγιση.

Ας θεωρήσουμε ότι γνωρίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 , που αποτελεί το άθροισμα των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων $n_j^{(0)}$ των ελευθέρων ατόμων, όταν αυτά βρίσκονται στις θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα στο σύστημα. Με αυτή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατασκευάζουμε την εξίσωση Kohn - Sham

$$h(n_0)|\Phi_i(\mathbf{x})\rangle = \epsilon_i|\Phi_i(\mathbf{x})\rangle, \quad (1.40)$$

όπου

$$h(n_0) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + V_{xc}[n_0(\mathbf{r})], \quad (1.41)$$

είναι η μονοηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή Kohn - Sham του συστήματος των N ατόμων, αν η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ίση με την πυκνότητα n_0 . Έτσι το άθροισμα των

“ιδιοενεργειών”⁶ ϵ_i πάνω στις κατειλημμένες καταστάσεις, θα δίνεται από τη σχέση

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i = \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + V_{xc}[n_0] | \Phi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (1.42)$$

Ωστόσο, αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.43)$$

η ενέργεια θα δίνεται από τη σχέση 1.32 και θα είναι

$$\begin{aligned} U(\mathcal{R}) &= \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} | \Phi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i(\mathbf{r}) | \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') | \Phi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_{xc}[n] + V_{n-n}, \end{aligned} \quad (1.44)$$

η οποία μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} U[n] &= \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] | \Phi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &- \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) \\ &+ E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r + V_{n-n}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Αν θεωρήσουμε ότι $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$ και λάβουμε υπ' όψη μας τη σχέση 1.42, η

⁶ο όρος “ιδιοενέργειες” χρησιμοποιείται εδώ καταχρηστικώς, αφού οι $|\Phi_i(\mathbf{x})\rangle$ δεν είναι οι μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις, όπως έχουμε πει παραπάνω

τελευταία σχέση γράφεται:

$$\begin{aligned}
U[n] &= \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) \\
&\quad + E_{xc}[n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})](n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})) d^3r + V_{n-n} \\
&= \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) \\
&\quad + E_{xc}[n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})](n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})) d^3r + V_{n-n} \\
&= \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta n(\mathbf{r}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta n(\mathbf{r}) \\
&\quad + E_{xc}[n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})](n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})) d^3r + V_{n-n}. \tag{1.46}
\end{aligned}$$

Επειδή

$$\iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta n(\mathbf{r}') = \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}'), \tag{1.47}$$

πράγμα που συμβαίνει επειδή η εναλλαγή τονούμενων και μη τονούμενων συμβόλων δεν αλλάζει την τιμή του ολοκληρώματος, η εξίσωση 1.46 γίνεται

$$\begin{aligned}
U[n] &= \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta n(\mathbf{r}) \\
&\quad + E_{xc}[n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})](n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})) d^3r + V_{n-n}, \tag{1.48}
\end{aligned}$$

Η επόμενη προσέγγιση είναι να αναπτύξουμε την ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης $E_{xc}[n_0 + \delta n]$ σε μια σειρά Taylor γύρω από την n_0 , από την οποία θα κρατήσουμε τους όρους μέχρι τη δεύτερη τάξη προσέγγισης. Θα έχουμε δηλαδή

$$E_{xc}[n_0 + \delta n] = E_{xc}[n_0] + \int \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right|_{n=n_0} \delta n d^3r + \frac{1}{2} \int \int \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n=n_0} \delta n \delta n' d^3r d^3r'. \tag{1.49}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη μας τη σχέση 1.33, το παραπάνω ανάπτυγμα γίνεται

$$E_{xc}[n_0 + \delta n] = E_{xc}[n_0] + \int V_{xc}[n_0] \delta n d^3r + \frac{1}{2} \int \int \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n=n_0} \delta n \delta n' d^3r d^3r'. \tag{1.50}$$

Αντικαθιστώντας αυτό το ανάπτυγμα στη σχέση 1.48, παίρνουμε [22–24]

$$U[n] = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r + V_{n-n} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \delta n(\mathbf{r}') \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta n \delta n'} \Big|_{n=n_0} \right) \delta n(\mathbf{r}), \quad (1.51)$$

όπου

$$\epsilon_i = \langle \Phi_i(\mathbf{x}) | h(n_0) | \Phi_i(\mathbf{x}) \rangle. \quad (1.52)$$

Αυτό που έχουμε καταφέρει μέχρι τώρα, είναι να δημιουργήσουμε ένα ανάπτυγμα της ενέργειας ως προς τις διορθώσεις δn της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, όπου

- α. Ο πρώτος όρος είναι το άθροισμα των “ιδιοενεργειών” ϵ_i της “χαμιλτονιανής” $h(n_0)$ και εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 .
- β. Οι τρεις επόμενοι όροι, που εμφανίζονται στη πρώτη γραμμή της εξίσωσης 1.51, είναι επίσης συναρτησοειδή μόνο της πυκνότητας n_0 και όχι των μεταβολών της δn . Οι όροι αυτοί αποτελούν διορθωση στον πρώτο όρο της ενέργειας και μεταξύ των άλλων τον διορθώνουν και ως προς το διπλομέτρημα του όρου Coulomb.
- γ. Ο πρώτος από τους όρους που εμφανίζονται στη δεύτερη γραμμή της εξίσωσης, είναι ο όρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των πυρήνων και προφανώς δεν έχει καμιά εξάρτηση από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ηλεκτρονίων ή τις διορθώσεις της.
- δ. Τέλος, ο δεύτερος από τους όρους που εμφανίζονται στη δεύτερη γραμμή της εξίσωσης, εισάγει διορθώσεις στην ενέργεια, που σχετίζονται με τις μεταβολές δn της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και εξαρτάται τόσο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 , όσο και από τις διορθώσεις της δn . Αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος αυτός εισάγει διορθώσεις δευτέρας τάξης ως προς δn , ενώ αντίστοιχες διορθώσεις πρώτης τάξης δεν εμφανίζονται. Είναι επομένως αναμενόμενο ο όρος αυτός να είναι τόσο μικρότερος, όσο καλύτερα προσεγγίζει η ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συστήματος. Θεωρώντας λοιπόν ότι ο όρος αυτός είναι μικρός, τον αγνοούμε στα πλαίσια μιας επιπλέον προσέγγισης. Το σφάλμα που εισάγεται από αυτή την προσέγγιση είναι της τάξης του $(\delta n)^2$.

Έχοντας κάνει την παραπάνω προσέγγιση βρίσκουμε μια προσεγγιστική έκφραση για την ενέργεια U του συστήματος, η οποία είναι η:

$$U = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r + V_{n-n} \quad (1.53)$$

1.5.1 Υπολογισμός της ενέργειας δέσμησης

Οι Sutton et al [25] επεξερίεσαν την παραπάνω προσέγγιση του Harris και πρότειναν την ιδέα, ότι θα ήταν χρησιμότερο να γνωρίζει κανείς την ενέργεια δέσμησης (binding energy) του συστήματος, παρά την ολική ενέργεια, που υπολόγιζε ο Harris.

Για να υπολογιστεί λοιπόν την ενέργεια δέσμησης, θα έπρεπε κατ' αρχάς να υπολογιστεί η ενέργεια U_0 των απομονωμένων ατόμων. Αν $|\Phi_{ij}^{(0)}(\mathbf{x})\rangle$ και $\epsilon_{ij}^{(0)}$ είναι οι ιδιολύσεις και οι ιδιοτιμές αντίστοιχα της εξίσωσης Kohn - Sham του απομονωμένου ατόμου $-j$, τότε θα έχουμε

$$h_j|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle = \epsilon_{ij}^{(0)}|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle, \quad (1.54)$$

όπου

$$h_j = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \int d^3 r' n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n_j^{(0)}(\mathbf{r})] \quad (1.55)$$

είναι η χαμιλτονιανή του απομονωμένου ατόμου j ,

$$n_j^{(0)} = \sum_{i=1}^{n_j} |\Phi_{ij}^{(0)}|^2, \quad (1.56)$$

είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ελεύθερου ατόμου j και n_j είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του ατόμου j ($\sum_{j=1}^N n_j = n$). Έτσι, σύμφωνα με την εξίσωση 1.32, η ενέργεια $U_j^{(0)}$ των ηλεκτρονίων του απομονωμένου ατόμου j θα είναι

$$\begin{aligned} U_j^{(0)} &= \sum_{i=1}^{n_j} \langle \Phi_{ij}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle - \int d^3 r n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \\ &+ \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_j^{(0)}(\mathbf{r}') + E_{xc}[n_j^{(0)}]. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Κατά συνέπεια η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων του συστήματος των N μη αλληλεπιδρώντων ατόμων θα είναι

$$\begin{aligned} U_0 &= \sum_{j=1}^N U_j^{(0)} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} \langle \Phi_{ij}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle - \sum_{j=1}^N \int d^3 r n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \\ &+ \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' \sum_{j=1}^N \left(n_j^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \right) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{j=1}^N E_{xc}[n_j^{(0)}]. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Ας υπολογίσουμε τώρα, ως ένα άλλο ενδιαμέσο βήμα, το $\langle \Phi_{ij}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle$, όπου ο τελεστής $h(n_0)$ δίνεται από την εξίσωση 1.41. Θα έχουμε

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle &= \langle \Phi_{ij}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle - \sum_{k=1}^N \int d^3 r |\Phi_{ij}^{(0)}(\mathbf{r})|^2 \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} \\ &+ \iint d^3 r d^3 r' |\Phi_{ij}^{(0)}(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + \int V_{xc}[n_0] |\Phi_{ij}^{(0)}(\mathbf{r})|^2 d^3 r, \end{aligned} \quad (1.59)$$

Το άθροισμα των $\langle \Phi_{ij}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle$ πάνω σε όλες τις κατειλημμένες καταστάσεις θα είναι

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} \langle \Phi_{ij}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle &= \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} \langle \Phi_{ij}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 | \Phi_{ij}^{(0)} \rangle - \sum_{k=1}^N \int d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} \\ &+ \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + \int V_{xc}[n_0] n_0 d^3r. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Ας απλοποιήσουμε τώρα το συμβολισμό $|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle$, όπου ο δείκτης i αριθμεί ηλεκτρόνια του ατόμου j και το j αριθμεί τα άτομα του συστήματος, και ας χρησιμοποιήσουμε το συμβολισμό $|\Phi_i^{(0)}\rangle$, όπου ο δείκτης i αριθμεί όλα τα ηλεκτρόνια του συστήματος ανεξάρτητα σε ποιο άτομο ανήκουν. Με το συμβολισμό αυτό μπορούμε να γράψουμε

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle &= \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 | \Phi_i^{(0)} \rangle - \sum_{j=1}^N \int d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \\ &+ \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + \int V_{xc}[n_0] n_0 d^3r. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Την έκφραση αυτή μπορούμε να την προσθέσουμε και να την αφαιρέσουμε από το δεύτερο μέλος της σχέσης 1.53 για την ενέργεια του συνόλου των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, οπότε έχουμε

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^n \left[\langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle \right] + \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 | \Phi_i^{(0)} \rangle \\ &- \sum_{j=1}^N \int d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') + E_{xc}[n_0] + V_{n-n}. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Έτσι η ενέργεια δέσμευσης U_{bind} (binding energy) είναι

$$\begin{aligned}
U_{bind} &= U - U_0 \\
&= \sum_{i=1}^n \left[\langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle \right] + E_{xc}[n_0] - \sum_{j=1}^N E_{xc}[n_j^{(0)}] + V_{n-n} \\
&\quad - \sum_{j=1}^N \int d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \sum_{j=1}^N \int d^3r n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_0(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \iint d^3r d^3r' n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{i=1}^n \left[\langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle \right] + E_{xc}[n_0] - \sum_{j=1}^N E_{xc}[n_j^{(0)}] + V_{n-n} \\
&\quad - \sum_{j=1}^N \int d^3r \left(\sum_{k=1}^N n_k^{(0)}(\mathbf{r}) - n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \right) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \left(\sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') - \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \right) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&= \sum_{i=1}^n \left[\langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle \right] + E_{xc}[n_0] - \sum_{j=1}^N E_{xc}[n_j^{(0)}] + V_{n-n} \\
&\quad + \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \left(\frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r n_k^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \right) \quad (1.63)
\end{aligned}$$

Καταλήγουμε λοιπόν στην εξής απλή έκφραση για την ενέργεια δέσμευσης

$$U_{bind} = \Delta E_{el} + \Delta E_{es} + \Delta E_{xc} + V_{n-n}, \quad (1.64)$$

όπου

$$\Delta E_{el} = \sum_{i=1}^n \left[\langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle \right], \quad (1.65)$$

$$\Delta E_{es} = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \left(\frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r n_k^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \right), \quad (1.66)$$

$$\Delta E_{xc} = E_{xc}[n_0] - \sum_{j=1}^N E_{xc}[n_j^{(0)}] \quad (1.67)$$

και ο όρος V_{n-n} δίνεται από τη σχέση 1.3.

Όπως μπορεί να δει κανείς οι όροι ΔE_{es} και V_{n-n} αποτελούνται από αθροίσματα δυναμικών ζεύγους (pair potential). Είναι δηλαδή

$$\Delta E_{es} = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N E_{es}^{(jk)}, \quad (1.68)$$

όπου

$$E_{es}^{(jk)} = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r n_k^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (1.69)$$

και όπως προκύπτει από την εξίσωση 1.3

$$V_{n-n} = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N V_{n-n}^{(jk)}, \quad (1.70)$$

όπου

$$V_{n-n}^{(jk)} = V_{n-n}^{(jk)}(\mathbf{R}_{jk}) = \frac{1}{2} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} \quad (1.71)$$

Στη συνέχεια θα δείξουμε ότι και ο όρος ΔE_{xc} μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δυναμικών ζεύγους.

Ο όρος ΔE_{xc} ως άθροισμα δυναμικών ζεύγους

Διαχωρίζοντας την ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης σε ένα όρο ανταλλαγής και ένα όρο συσχέτισης, η ΔE_{xc} μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δύο όρων

$$\Delta E_{xc} = \Delta E_x + \Delta E_c, \quad (1.72)$$

όπου

$$\Delta E_x = E_x[n_0] - \sum_{j=1}^N E_x[n_{0j}] \quad (1.73)$$

και

$$\Delta E_c = E_c[n_0] - \sum_{j=1}^N E_c[n_{0j}]. \quad (1.74)$$

Ο όρος ΔE_{xc} (και αντίστοιχα οι όροι ΔE_x και ΔE_c) εκφράζουν τη μεταβολή στην ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης, ανάμεσα στα απομονωμένα (μη αλληλεπιδρώντα) άτομα και στα αλληλεπιδρώντα N άτομα του συστήματος, όταν η ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα είναι n_0 .

Σε ότι αφορά τον όρο ΔE_c , οι Lindholm και Lundqvist [26] έδειξαν ότι η ενέργεια συσχέτισης E_c σε ένα ηλεκτρονικό αέριο πυκνότητας n_{FE} , δίνεται ακριβώς από την έκφραση

$$E_c = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_{FE}(\mathbf{r}) \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}', n_{FE})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_{FE}(\mathbf{r}'). \quad (1.75)$$

Η συνάρτηση $h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}', n_{FE})$ σχετίζεται με τη συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους (pair correlation function) και εξαρτάται από τις θέσεις των ηλεκτρονίων \mathbf{r} και \mathbf{r}' και από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n_{FE}(\mathbf{r})$. Όπως σημειώνουν όμως οι Lindholm και Lundqvist σε πολλές μελέτες, που χρησιμοποιούν CI αντί για DFT για να περιγράψουν τη συσχέτιση, είδαν ότι υπάρχει μια όχι και τόσο ισχυρή εξάρτηση της συνάρτησης h_c από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_{FE} , πράγμα που μας επιτρέπει σε πρώτη τάξη προσέγγισης να αγνοήσουμε αυτή την εξάρτηση. Λαμβάνοντας υπ' όψη τη σχέση 1.39, η ενέργεια ΔE_c μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} \Delta E_c &= \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \sum_{k=1}^N n_k^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \\ &\quad - \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \left(\sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') - \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \right) \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Επομένως

$$\Delta E_c = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \Delta E_c^{(jk)}, \quad (1.77)$$

όπου

$$\Delta E_c^{(jk)} = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.78)$$

Σε ότι αφορά τον όρο ΔE_x , μπορούμε να βρούμε μια έκφραση γι' αυτόν μέσω της προσέγγισης Hartree - Fock. Η ενέργεια ανταλλαγής, που προκύπτει από τις εξισώσεις Hartree - Fock, είναι ίση με

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_j} \sum_{m=1}^{n_k} \langle \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}) \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}') \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.79)$$

όπου $|\phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r})\rangle$ είναι η λύση της εξίσωσης Hartree - Fock, που αφορά το ηλεκτρόνιο l , το οποίο βρίσκεται στο άτομο j και n_j είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του ατόμου j ⁷.

⁷αντίστοιχος είναι και ο συμβολισμός με τους δείκτες k και m

Έτσι ο όρος ΔE_x θα είναι

$$\begin{aligned}
\Delta E_x &= E_x[n_0] - \sum_{j=1}^N E_x[n_{0j}] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_j} \sum_{m=1}^{n_k} \langle \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}) \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}') \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}) \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\sum_{l=1}^{n_j} \sum_{m=1}^{n_j} \langle \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}) \phi_{mj}^{HF}(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}') \phi_{mj}^{HF}(\mathbf{r}) \rangle \right) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \left(\sum_{l=1}^{n_j} \sum_{m=1}^{n_k} \langle \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}) \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}') \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}) \rangle \right). \quad (1.80)
\end{aligned}$$

Έτσι

$$\Delta E_x = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \Delta E_x^{(jk)}, \quad (1.81)$$

όπου

$$\Delta E_x^{(jk)} = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n_j} \sum_{m=1}^{n_k} \langle \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}) \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{lj}^{HF}(\mathbf{r}') \phi_{mk}^{HF}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.82)$$

Δείξαμε λοιπόν ότι και ο όρος ΔE_{xc} γράφεται ως άθροισμα δυναμικών ζεύγους.

Ο όρος $\Delta E_{es} + \Delta E_{xc} + V_{n-n}$ ως άθροισμα δυναμικών ζεύγους

Από τις εξισώσεις 1.68, 1.70, 1.77 και 1.81 προκύπτει ότι το άθροισμα των όρων $\Delta E_{es} + \Delta E_{xc} + V_{n-n}$ είναι ένα άθροισμα από δυναμικά ζεύγους (pair potential) U_{jk} ,

$$\Delta E_{es} + \Delta E_{xc} + V_{n-n} = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N U_{jk}, \quad (1.83)$$

όπου

$$\begin{aligned}
U_{jk} &= \Delta E_{es}^{(jk)} + \Delta E_c^{(jk)} + \Delta E_x^{(jk)} + V_{n-n}^{(jk)} \\
&= -\int d^3r n_k^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}) n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n_j} \sum_{m=1}^{n_k} \langle \phi_{jl}^{HF}(\mathbf{r}) \phi_{km}^{HF}(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{jl}^{HF}(\mathbf{r}') \phi_{km}^{HF}(\mathbf{r}) \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{Z_k Z_j e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|}. \quad (1.84)
\end{aligned}$$

Έτσι από τη σχέση 1.64 προκύπτει ότι

$$U_{bind} = \Delta E_{el} + \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N U_{jk}. \quad (1.85)$$

Η κατάλληλη έκφραση για το δυναμικό ζεύγους U_{jk} μπορεί να προσδιοριστεί απ' ευθείας από την εξίσωση 1.84. Είναι όμως πιο βολικό να προσαρμοστεί η έκφρασή του σε κάποια πειραματικά αποτελέσματα ή σε αποτελέσματα προερχόμενα από υπολογισμούς πρώτων αρχών (ab initio). Έτσι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια γεωμετρική δομή αναφοράς (που συνήθως είναι το διμερές), στην οποία να πραγματοποιηθεί ο κατάλληλος υπολογισμός πρώτων αρχών και να προσδιοριστεί η ενέργεια δέσμευσης της γεωμετρικής αυτής δομής αναφοράς, ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης. Στη συνέχεια ο προσδιορισμός της συναρτησιακής μορφής του δυναμικού $U_{jk}(\mathbf{R}_{jk})$ (δηλαδή της εξάρτησής του από την ενδοατομική απόσταση \mathbf{R}_{jk}) προσδιορίζεται με αφαίρεση του όρου ΔE_{el} για κάθε τιμή της ενδοατομικής απόστασης \mathbf{R}_{jk} από την υπολογισθείσα τιμή της ενέργειας δέσμευσης για την ίδια τιμή της ενδοατομικής απόστασης (βλέπε για παράδειγμα τις αναφορές [27, 28]). Θα είναι δηλαδή

$$U_{jk}(\mathbf{R}_{jk}) = U_{ab-initio}^{(dimer)}(\mathbf{R}_{jk}) - \Delta E_{el}^{(dimer)}(\mathbf{R}_{jk}), \quad (1.86)$$

όπου $U_{ab-initio}^{(dimer)}(\mathbf{R}_{jk})$ είναι η ενέργεια δέσμευσης του διμερούς ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης \mathbf{R}_{jk} , όπως υπολογίζεται από υπολογισμούς πρώτων αρχών. Συνήθως η τιμή του $U_{jk}(\mathbf{R}_{jk})$ προσαρμόζεται σε μια πολυωνυμική συνάρτηση ή σε μια σειρά από spline που προσαρμόζονται στην παραπάνω εξίσωση. Ένας άλλος τρόπος προσδιορισμού του δυναμικού $U_{jk}(\mathbf{R}_{jk})$ είναι να προσαρμοστεί η μορφή του σε κάποια πειραματικά δεδομένα, όπως π. χ. στη θέση ισορροπίας του διμερούς και στη συχνότητα ταλάντωσης (βλέπε παράρτημα Β').

Συμπερασματικά λοιπόν η ενέργεια θα γράφεται ως

$$U = \sum_{i=1}^n \left[\langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i^{(0)} \rangle \right] + \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N U_{jk}, \quad (1.87)$$

όπου το U_{jk} είναι ένα δυναμικό ζεύγους.

1.5.2 Ανάπτυγμα της λύσης στη βάση των $|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle$

Επεκτείνοντας τις εργασίες των Harris [22], Foulkes [23] και Sutton et al [25], αναπτύσσουμε τις ιδιολύσεις $|\Phi_i\rangle$ της εξίσωσης Kohn - Sham των αλληλεπιδρώντων ατόμων, στη βάση των τροχιακών $|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle$, που αποτελούν ιδιολύσεις των εξισώσεων Kohn - Sham 1.54 των N απομονωμένων ατόμων⁸. Σε πρακτικό επίπεδο οι ιδιολύσεις $|\Phi_i\rangle$ της εξίσωσης Kohn

⁸εδώ χρησιμοποιούμε το δείκτη i (που αριθμεί όλα τα ηλεκτρόνια του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ατόμων) στις ιδιολύσεις $|\Phi_i\rangle$ και τους δείκτες i και j (που αριθμούν αντίστοιχα τα ηλεκτρόνια του ατόμου j και τα άτομα του συστήματος) στις ιδιολύσεις $|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle$ (βλέπε σχέση 1.54)

- Sham των αλληλεπιδρώντων ατόμων δεν πρέπει να διαφέρουν πολύ από κάποιο κατάλληλο γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών ή ενδεχομένως περίπου ατομικών τροχιακών (ατομοειδών (atomic-like) τροχιακών), που αντιστοιχούν σε απομονωμένα άτομα . Για το λόγο αυτό αναπτύσσουμε τις ιδιοσυναρτήσεις της εξίσωσης Kohn - Sham 1.41 σε ένα γραμμικό συνδυασμό ατομικών (ή περίπου ατομικών) τροχιακών, που είναι τα τροχιακά $|\Phi_{ij}^{(0)}\rangle$. Θα είναι δηλαδή

$$|\Phi_i\rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)} |\Phi_{lk}^{(0)}\rangle. \quad (1.88)$$

Η άθροιση ως προς l γίνεται πάνω στα τροχιακά, που προέρχονται από το άτομο k , ο αριθμός των οποίων είναι n_k . Το συμβολισμό n_k τον χρησιμοποιήσαμε και νωρίτερα για να συμβολίσουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων του ατόμου k . Θεωρούμε ότι η επαναχρησιμοποίηση του ίδιου συμβόλου δε θα δημιουργήσει σύγχυση, αφού σε κάθε ηλεκτρόνιο θα μπορούσε να αντιστοιχεί ένα σπιν-τροχιακό. Γενικά όμως τα τροχιακά της βάσης είναι λιγότερα ή το πολύ ίσα⁹ με τον αριθμό των ηλεκτρονίων. Με βάση το ανάπτυγμα αυτό θα έχουμε

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_i \rangle &= \epsilon_i \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | \Phi_i \rangle \implies \\ \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle &= \epsilon_i \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle \implies \\ \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)} h_{l'l}^{k'k} &= \epsilon_i \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)} S_{l'l}^{k'k}, \end{aligned} \quad (1.89)$$

όπου

$$h_{l'l}^{k'k} = \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle \quad \text{και} \quad S_{l'l}^{k'k} = \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle. \quad (1.90)$$

Κατά συνέπεια, η εύρεση των ιδιοτιμών $\epsilon_i = \langle \Phi_i | h(n_0) | \Phi_i \rangle$ προϋποθέτει την εύρεση των στοιχείων μήτρας $h_{l'l}^{k'k}(n_0)$ και $S_{l'l}^{k'k}$, και διαγωνοποίηση της αντίστοιχης χαμιλτονιανής μήτρας

$$\mathbf{H}(n_0)\mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i, \quad (1.91)$$

όπου

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} \end{bmatrix} \quad \text{με} \quad H_{k'k} = \begin{bmatrix} h_{11}^{k'k} & h_{12}^{k'k} & \cdots & h_{1n_k}^{k'k} \\ h_{21}^{k'k} & h_{22}^{k'k} & \cdots & h_{2n_k}^{k'k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{n_k'1}^{k'k} & h_{n_k'2}^{k'k} & \cdots & h_{n_k'n_k}^{k'k} \end{bmatrix}, \quad (1.92)$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N1} & S_{N2} & \cdots & S_{NN} \end{bmatrix} \quad \text{με} \quad S_{k'k} = \begin{bmatrix} S_{11}^{k'k} & S_{12}^{k'k} & \cdots & S_{1n_k}^{k'k} \\ S_{21}^{k'k} & S_{22}^{k'k} & \cdots & S_{2n_k}^{k'k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n_k'1}^{k'k} & S_{n_k'2}^{k'k} & \cdots & S_{n_k'n_k}^{k'k} \end{bmatrix}, \quad (1.93)$$

⁹χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δε θα μπορούσε να ήταν περισσότερα, αν έτσι το είχαμε επιλέξει με την εισαγωγή επιπλέον συναρτήσεων βάσης

και

$$\mathbf{c}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{c}_1^{(i)} \\ \mathbf{c}_2^{(i)} \\ \vdots \\ \mathbf{c}_N^{(i)} \end{bmatrix} \quad \text{με} \quad \mathbf{c}_j^{(i)} = \begin{bmatrix} c_{j1}^{(i)} \\ c_{j2}^{(i)} \\ \vdots \\ c_{jn_j}^{(i)} \end{bmatrix} \quad (1.94)$$

Προκειμένου λοιπόν να βρούμε τις ιδιοτιμές ϵ_i , πρέπει να βρούμε πρώτα τα στοιχεία μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$ και $S_{l'l}^{k'k}$.

1.5.3 Εύρεση των $h_{l'l}^{k'k}$ και $S_{l'l}^{k'k}$

Για τον υπολογισμό των $h_{l'l}^{k'k}$ και $S_{l'l}^{k'k}$ θα ξεχωρίσουμε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση θα θεωρήσουμε ότι $k = k'$ και στη δεύτερη περίπτωση θα θεωρήσουμε ότι $k \neq k'$.

Περίπτωση $k = k'$

Ας θεωρήσουμε λοιπόν κατ' αρχάς ότι $k = k'$. Επειδή τα $|\Phi_{lk}^{(0)}\rangle$ αποτελούν ιδιολύσεις του τελεστή h_k , θα είναι ορθοκανονικά μεταξύ τους και κατά συνέπεια θα έχουμε

$$S_{l'l}^{kk} = \delta_{l'l}. \quad (1.95)$$

Ας προσδιορίσουμε τώρα το στοιχείο μήτρας $\langle \Phi_{l'k}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$. Δρώντας από δεξιά με τον τελεστή h_k πάνω στην $|\Phi_{lk}^{(0)}\rangle$ και χρησιμοποιώντας την τελευταία εξίσωση και τις εξισώσεις 1.54 και 1.55 θα έχουμε

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{l'k}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle &= \epsilon_{lk}^{(0)} \langle \Phi_{l'k}^{(0)} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle = \epsilon_{lk}^{(0)} \delta_{l'l} \\ &= \langle \Phi_{l'k}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle - \int \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &\quad + \iint d^3 r d^3 r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) + \int V_{xc}[n_k^{(0)}(\mathbf{r})] \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r, \end{aligned} \quad (1.96)$$

όπου

$$\epsilon_{lk}^{(0)} = \langle \Phi_{lk}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle. \quad (1.97)$$

Λύνοντας ως προς $\langle \Phi_{l'k}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$ βρίσκουμε

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{l'k}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle &= \epsilon_{lk}^{(0)} \delta_{l'l} + \int \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &\quad - \iint d^3 r d^3 r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) - \int V_{xc}[n_k^{(0)}(\mathbf{r})] \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r, \end{aligned} \quad (1.98)$$

Ας βρούμε τώρα το στοιχείο μήτρας $h_{l'l}^{kk}$.

$$\begin{aligned}
h_{l'l}^{kk} &= \langle \Phi_{l'k}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle \\
&= \langle \Phi_{l'k}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle - \sum_{j=1}^N \int \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r \\
&\quad + \iint d^3r d^3r' \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) + \int V_{xc}[n_0] \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r.
\end{aligned} \tag{1.99}$$

Αντικαθιστώντας τον όρο $\langle \Phi_{l'k}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{lk}^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$ από τη σχέση 1.98, βρίσκουμε

$$\begin{aligned}
h_{l'l}^{kk} &= \epsilon_{lk}^{(0)} \delta_{ll'} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r \\
&\quad + \iint d^3r d^3r' \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \\
&\quad + \int (V_{xc}[n_0] - V_{xc}[n_k^{(0)}]) \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r
\end{aligned} \tag{1.100}$$

Περίπτωση $k \neq k'$

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι $k \neq k'$ και ας προσδιορίσουμε τα στοιχεία μήτρας $\langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$ και $\langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h_{k'} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$. Δρώντας στην πρώτη περίπτωση από δεξιά με τον τελεστή h_k πάνω στην $|\Phi_{lk}^{(0)}\rangle$, στη δεύτερη περίπτωση από αριστερά με τον τελεστή $h_{k'}$ πάνω στην $|\Phi_{l'k'}^{(0)}\rangle$ και χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 1.54 και 1.55 θα έχουμε

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle &= \epsilon_{lk}^{(0)} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle = \epsilon_{lk}^{(0)} S_{l'l}^{k'k} \\
&= \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle - \int \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r \\
&\quad + \iint d^3r d^3r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) + \int V_{xc}[n_k^{(0)}] \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r
\end{aligned} \tag{1.101}$$

και

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h_{k'} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle &= \epsilon_{l'k'}^{(0)} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle = \epsilon_{l'k'}^{(0)} S_{l'l}^{k'k} \\
&= \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle - \int \frac{Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r \\
&\quad + \iint d^3r d^3r' n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) + \int V_{xc}[n_{k'}^{(0)}] \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r
\end{aligned} \tag{1.102}$$

όπου

$$\epsilon_{lk}^{(0)} = \langle \Phi_{lk}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle \quad \text{και} \quad \epsilon_{l'k'}^{(0)} = \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h_{k'} | \Phi_{l'k'}^{(0)} \rangle \tag{1.103}$$

είναι οι ιδιοενέργειες των απομονωμένων ατόμων k και k' αντίστοιχα.

Αθροίζοντας κατά μέλη τις σχέσεις 1.101 και 1.102 και λύνοντας ως προς $\langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$ βρίσκουμε

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle &= \frac{\epsilon_{lk}^{(0)} + \epsilon_{l'k'}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} \\ &+ \frac{1}{2} \int \left(\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \frac{Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{r}|} \right) \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &- \iint d^3 r d^3 r' \frac{n_k^{(0)}(\mathbf{r}') + n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}')}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &- \int \frac{V_{xc}[n_k^{(0)}(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r})]}{2} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \end{aligned} \quad (1.104)$$

Ας βρούμε τώρα το στοιχείο μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$.

$$\begin{aligned} h_{l'l}^{k'k} &= \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | h(n_0) | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle - \sum_{j=1}^N \int \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &+ \iint d^3 r d^3 r' \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) + \int V_{xc}[n_0] \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (1.105)$$

Αντικαθιστώντας τον όρο $\langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$ από τη σχέση 1.104, βρίσκουμε

$$\begin{aligned} h_{l'l}^{k'k} &= \frac{\epsilon_{lk}^{(0)} + \epsilon_{l'k'}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k, k'}}^N \int \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &+ \iint d^3 r d^3 r' \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k, k'}}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &+ \int \left(V_{xc}[n_0] - V_{xc}[n_k^{(0)}] - V_{xc}[n_{k'}^{(0)}] \right) \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &- \frac{1}{2} \int \left(\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \frac{Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{r}|} \right) \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &+ \iint d^3 r d^3 r' \frac{n_k^{(0)}(\mathbf{r}') + n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}')}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &+ \int \frac{V_{xc}[n_k^{(0)}] + V_{xc}[n_{k'}^{(0)}]}{2} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \end{aligned} \quad (1.106)$$

Μέχρι εδώ έχουμε βρει εκφράσεις για το στοιχείο $h_{l'l}^{k'k}$ της χαμιλτονιανής μήτρας, στις περιπτώσεις που $k = k'$ και $k \neq k'$. Στη συνέχεια θα δούμε μία ακόμα προσέγγιση που κάνουμε, για να προσδιορίσουμε την τιμή αυτών των στοιχείων μήτρας.

1.6 Προσέγγιση πέμπτη : Αγνόηση ολοκληρωμάτων τριών κέντρων

Ας ξεκινήσουμε κατ' αρχήν με τον ορισμό των ολοκληρωμάτων ενός, δύο και τριών κέντρων. Τα ολοκληρώματα που εμφανίζονται στις σχέσεις 1.100 και 1.106 έχουν τη μορφή

$$\int d^3r \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}), \quad (1.107)$$

όπου τα $\Phi_{l'k'}^{(0)}$ και $\Phi_{lk}^{(0)}$ είναι οι ιδιοσυναρτήσεις της εξίσωσης Kohn - Sham των απομονωμένων ατόμων k' και k αντίστοιχα, οι οποίες είναι εντοπισμένες γύρω από τις θέσεις των ατόμων k' και k . Κατά συνέπεια οι ιδιοσυναρτήσεις αυτές παίρνουν μεγάλες τιμές στην περιοχή γύρω από τα άτομα, στα οποία αντιστοιχούν και σβήνουν εκθετικά σε αποστάσεις μακριά από τα άτομα. Ο τελεστής V είναι ένα άθροισμα τελεστών, που έχουν σημαντική δράση γύρω από τις θέσεις των ατόμων. Κάθε τέτοιο ολοκλήρωμα λοιπόν θα μπορούσε να γραφεί ως άθροισμα ολοκληρωμάτων, στα οποία ο τελεστής που θα δρούσε σε κάθε ολοκλήρωμα, θα είχε σημαντική δράση γύρω από ένα μόνο άτομο. Για απλότητα λοιπόν ας θεωρήσουμε ότι ο τελεστής V έχει σημαντική δράση γύρω από κάποιο συγκεκριμένο άτομο, το οποίο μπορεί να είναι κάποιο από τα άτομα k' ή k ή και κάποιο άλλο άτομο. Ας θεωρήσουμε λοιπόν ότι τα άτομα k' και k είναι εντοπισμένα γύρω από τις θέσεις \mathbf{R}_1 και \mathbf{R}_2 , και ότι ο τελεστής έχει σημαντική δράση γύρω από ένα άτομο που βρίσκεται στη θέση \mathbf{R}_0 .

- Αν $\mathbf{R}_0 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2$ τότε τα ολοκληρώματα αυτά ονομάζονται **ολοκληρώματα τριών κέντρων**.
- Αν δύο και μόνο δύο από τις θέσεις \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 και \mathbf{R}_2 ταυτίζονται, (δηλαδή αν $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2$ ή $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_0$ ή $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_0 \neq \mathbf{R}_1$), τότε τα ολοκληρώματα αυτά ονομάζονται **ολοκληρώματα δύο κέντρων**.
- Τέλος αν και οι τρεις αυτές θέσεις ταυτίζονται, δηλαδή αν $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2$, τότε τα ολοκληρώματα αυτά ονομάζονται **ολοκληρώματα ενός κέντρου**.

Όπως μπορεί να αντιληφθεί κανείς, λόγω της εκθετικής μείωσης των ιδιοσυναρτήσεων $\Phi_{l'k'}^{(0)}$ και $\Phi_{lk}^{(0)}$ μακριά από τις θέσεις \mathbf{R}_1 και \mathbf{R}_2 αντίστοιχα και λόγω της μη σημαντικής δράσης του τελεστή V μακριά από τη θέση \mathbf{R}_0 , τα ολοκληρώματα τριών κέντρων, μπροστά στα ολοκληρώματα δύο κέντρων και ενός κέντρου μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα και να παραληφθούν. Επίσης αμελητέα μπορούν να θεωρηθούν και τα ολοκληρώματα δύο κέντρων της μορφής

$$\int d^3r \Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}), \quad (1.108)$$

όπου το ένα κέντρο είναι κοινό για τις ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_{lk}^{(0)}$ και $\Phi_{l'k}^{(0)}$, μιας και η εκθετική πτώση στις περιοχές που ο τελεστής V είναι σημαντικός, είναι πολύ ισχυρότερη σ' αυτή την περίπτωση και επομένως η τιμή του ολοκληρώματος γίνεται λιγότερο σημαντική. Στα πλαίσια της προσέγγισης που κάνουμε, αγνοούμε και αυτά τα ολοκληρώματα. Ας δούμε λοιπόν πώς επιδρά αυτή η προσέγγιση στις σχέσεις 1.100 και 1.106.

- Σε ότι αφορά τη σχέση 1.100, που ισχύει στην περίπτωση $k = k'$:
 - * Ο πρώτος όρος της σχέσης 1.100 είναι το $\epsilon_{lk}^{(0)} = \langle \Phi_{lk}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$, που είναι ολοκλήρωμα ενός κέντρου, αφού τόσο οι $\Phi_{lk}^{(0)}$, όσο και ο τελεστής h_k είναι εντοπισμένα γύρω από το ίδιο κέντρο.
 - * Όπως μπορούμε να δούμε στη σχέση 1.100, όλοι οι υπόλοιποι όροι είναι ολοκληρώματα που εμπεριέχουν το γινόμενο $\Phi_{l'k}^{(0)*}(\mathbf{r})\Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r})$ των ιδιοσυναρτήσεων $\Phi_{l'k}^{(0)}$ και $\Phi_{lk}^{(0)}$, οι οποίες έχουν ως κοινό κέντρο το άτομο k . Κατά συνέπεια, αν το κέντρο του δυναμικού είναι διαφορετικό από το άτομο k , τότε τα ολοκληρώματα αυτά είναι ολοκληρώματα δύο κέντρων, ενώ αν το δυναμικό έχει και αυτό ως κέντρο το άτομο k , τότε είναι ολοκληρώματα ενός κέντρου. Στην περίπτωση όμως που τα ολοκληρώματα αυτά είναι ολοκληρώματα δύο κέντρων, τότε εμπίπτουν στην κατηγορία των ολοκληρωμάτων της μορφής 1.108 και επομένως θεωρούνται αμελητέα και παραλείπονται. Κατά συνέπεια θα είναι αμελητέοι όλοι οι όροι για τους οποίους το κέντρο του δυναμικού θα είναι διαφορετικό απ' αυτό του ατόμου k . Θα δείξουμε στη συνέχεια ότι τα δυναμικά που εμφανίζονται σε όλους τους υπόλοιπους όρους (εκτός τον πρώτο) της σχέσης 1.100 έχουν διαφορετικό κέντρο απ' αυτό του ατόμου k και επομένως παραλείπονται στους υπολογισμούς μας.
 - ◇ Στο δεύτερο όρο το δυναμικό είναι ένα άθροισμα δυναμικών, καθένα εκ των οποίων είναι εντοπισμένο στη θέση κάθε ατόμου εκτός του ατόμου k (αφού το k λείπει από την άθροιση). Άρα το δυναμικό του δεύτερου όρου δεν έχει ως κέντρο το άτομο k .
 - ◇ Ο τρίτος όρος εμπεριέχει δύο ολοκληρώσεις, μία ως προς r και μία ως προς r' . Το ολοκλήρωμα ως προς r' είναι το

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N I_j(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int d^3r' n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.109)$$

το οποίο είναι ένα άθροισμα των ολοκληρωμάτων I_j , όπου

$$I_j(\mathbf{r}) = \int d^3r' n_j^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.110)$$

Καθένα από τα $I_j(\mathbf{r})$ παίρνει σημαντικές τιμές στην περιοχή γύρω από το άτομο j , ενώ σε αποστάσεις r μακριά από το άτομο j μηδενίζεται. Ιδωμένο

λοιπόν το $I_j(\mathbf{r})$ ως δυναμικό, έχει το κέντρο του στο άτομο j . Επειδή το άθροισμα πάνω στα j δεν περιλαμβάνει το άτομο k , το δυναμικό $I(\mathbf{r})$ δεν έχει ως κέντρο του το άτομο k .

- ◇ Ο τέταρτος όρος της σχέσης 1.100 αφορά τη συνεισφορά του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης στη σχέση αυτή. Όπως κάναμε και ωρίτερα (βλέπε εξίσωση 1.72), μπορούμε να διαχωρίσουμε το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης σε ένα όρο ανταλλαγής και ένα όρο συσχέτισης

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (1.111)$$

και τελικώς να έχουμε

$$V_{xc}[n_0] - V_{xc}[n_k^{(0)}] = \left(V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}] \right) + \left(V_x[n_0] - V_x[n_k^{(0)}] \right). \quad (1.112)$$

Κατ' αναλογία με τη σχέση 1.75 και έχοντας δεχτεί την προσέγγιση $h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}', n_0) = h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (λόγω της ασθενούς εξάρτησης της συνάρτησης h_c από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 [26]), θα έχουμε

$$V_c[n_0] = \frac{1}{2} \int d^3r \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_0(\mathbf{r}') = \frac{1}{2} \int d^3r \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\mathbf{r}'). \quad (1.113)$$

Κατά συνέπεια η διαφορά $V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}]$ θα είναι

$$V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}] = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \Delta V_{cj} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int d^3r \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_j^{(0)}(\mathbf{r}'), \quad (1.114)$$

όπου

$$\Delta V_{cj} = \frac{1}{2} \int d^3r \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_j^{(0)}(\mathbf{r}'). \quad (1.115)$$

Κατ' αναλογία με το ολοκλήρωμα 1.110, το ολοκλήρωμα ΔV_{cj} παίρνει σημαντικές τιμές στην περιοχή γύρω από το άτομο j και αφού η άθροιση των δυναμικών ΔV_{cj} στη σχέση 1.114 δεν περιλαμβάνει το δυναμικό ΔV_{ck} , το δυναμικό $V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}]$ δεν έχει ως κέντρο του το άτομο k . Το ίδιο συμβαίνει και με τη διαφορά $V_x[n_0] - V_x[n_k^{(0)}]$.

Κατά συνέπεια από όλους τους όρους της σχέσης 1.100 επιβιώνει μόνο ο πρώτος όρος.

- Σε ότι αφορά τη σχέση 1.106, που ισχύει στην περίπτωση $k \neq k'$:

* Ο πρώτος όρος της σχέσης 1.106 είναι ένα γινόμενο του ημιαθροίσματος των ιδιοτιμών $(\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)})/2$ επί το ολοκλήρωμα επικάλυψης $S_{l'l}^{k'k}$, που είναι ολοκλήρωμα δύο κέντρων. Το ολοκλήρωμα επικάλυψης δεν εμπίπτει στην κατηγορία των ολοκληρωμάτων 1.108, γιατί το "δυναμικό" σ' αυτό το ολοκλήρωμα είναι παντού το 1, με αποτέλεσμα να έχει την ίδια σημαντική συνεισφορά σε κάθε σημείο του χώρου.

* Κάθε άλλος όρος, εκτός τον πρώτο, αποτελείται από ολοκληρώματα στα οποία η ολοκληρωτέα ποσότητα είναι το γινόμενο ενός δυναμικού επί τις ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r})$ και $\Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r})$, οι οποίες έχουν ως κέντρα τους τα άτομα k' και k αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, αν το δυναμικό που εμφανίζεται σ' αυτά τα ολοκληρώματα έχει το κέντρο του στο άτομο k ή στο άτομο k' , τότε τα ολοκληρώματα αυτά είναι ολοκληρώματα δύο κέντρων. Σε κάθε άλλη περίπτωση είναι ολοκληρώματα τριών κέντρων και παραλείπονται ως αμελητέα. Ας δούμε λοιπόν τι γίνεται χωριστά με κάθε όρο.

- ◇ Ο δεύτερος όρος αποτελείται από ένα άθροισμα δυναμικών, καθένα εκ των οποίων έχει ως κέντρο του το άτομο j . Επειδή όμως από την άθροιση εξαιρούνται τα δυναμικά με κέντρο τα άτομα k και k' , ο δεύτερος όρος είναι ένα ολοκλήρωμα τριών κέντρων και επομένως παραλείπεται.
- ◇ Ο τρίτος όρος αποτελείται από ένα άθροισμα δυναμικών $I_j(\mathbf{r})$ της μορφής 1.110, κάθε ένα εκ των οποίων έχει ως κέντρο του το άτομο j . Επειδή όμως από το άθροισμα εξαιρούνται τα δυναμικά $I_k(\mathbf{r})$ και $I_{k'}(\mathbf{r})$, ο τρίτος όρος είναι ένα ολοκλήρωμα τριών κέντρων και επίσης παραλείπεται.
- ◇ Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση που εξετάσαμε για $k = k'$, χωρίζουμε το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης V_{xc} στους όρους V_x και V_c . Έτσι για τον τέταρτο όρο θα έχουμε :

$$\begin{aligned} V_{xc}[n_0] - V_{xc}[n_k^{(0)}] - V_{xc}[n_{k'}^{(0)}] \\ = \left(V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}] - V_c[n_{k'}^{(0)}] \right) + \left(V_x[n_0] - V_x[n_k^{(0)}] - V_x[n_{k'}^{(0)}] \right). \end{aligned} \quad (1.116)$$

Σύμφωνα με τη σχέση 1.113, που χρησιμοποιήσαμε προηγουμένως για την περίπτωση $k = k'$, η διαφορά $V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}] - V_c[n_{k'}^{(0)}]$ είναι

$$V_c[n_0] - V_c[n_k^{(0)}] - V_c[n_{k'}^{(0)}] = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k, k'}}^N \int d^3r \frac{h_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_j^{(0)}(\mathbf{r}'). \quad (1.117)$$

Το δυναμικό που αντιπροσωπεύει το ολοκλήρωμα αυτό, είναι ένα ολοκλήρωμα τριών κέντρων, αφού η άθροιση δεν περιλαμβάνει τα άτομα k και k' και κατά συνέπεια δε λαμβάνεται υπ' όψη στους υπολογισμούς μας. Κατ' αναλογία, ο όρος $V_x[n_0] - V_x[n_k^{(0)}] - V_x[n_{k'}^{(0)}]$ είναι επίσης ολοκλήρωμα τριών κέντρων και δε λαμβάνεται υπ' όψη στους υπολογισμούς μας.

- ◇ Στους υπόλοιπους όρους (πέμπτο, έκτο και έβδομο) το δυναμικό έχει ως κέντρα τα άτομα k και k' και κατά συνέπεια τα αντίστοιχα ολοκληρώματα είναι ολοκληρώματα δύο κέντρων.

Έτσι στα πλαίσια της προσέγγισης των ολοκληρωμάτων τριών κέντρων για $k \neq k'$,

το στοιχείο μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$ γράφεται

$$\begin{aligned} h_{l'l}^{k'k} &= \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \left(\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \frac{Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{r}|} \right) \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &\quad + \iint d^3 r d^3 r' \frac{n_k^{(0)}(\mathbf{r}') + n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}')}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (1.118) \\ &\quad + \int \frac{V_{xc}[n_k^{(0)}] + V_{xc}[n_{k'}^{(0)}]}{2} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \end{aligned}$$

Έτσι μπορούμε να γράψουμε τις σχέσεις 1.100 και 1.106 με μια πιο συμπαγή μορφή, ως

$$h_{l'l}^{k'k} = \epsilon_{lk}^{(0)} \delta_{kk'} \delta_{ll'} + V(2)_{l'l}^{k'k} (1 - \delta_{kk'}), \quad (1.119)$$

όπου το

$$\begin{aligned} V(2)_{l'l}^{k'k} &= \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \left(\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \frac{Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{r}|} \right) \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &\quad + \iint d^3 r d^3 r' \frac{n_k^{(0)}(\mathbf{r}') + n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}')}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (1.120) \\ &\quad + \int \frac{V_{xc}[n_k^{(0)}] + V_{xc}[n_{k'}^{(0)}]}{2} \Phi_{l'k'}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \end{aligned}$$

είναι ένα ολοκλήρωμα των δύο κέντρων \mathbf{R}_k και $\mathbf{R}_{k'}$, και αντιπροσωπεύει τα μη διαγώνια στοιχεία της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το $V(2)_{l'l}^{k'k}$ μπορεί να γραφεί ως

$$V(2)_{l'l}^{k'k} = \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} + \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | v_{k',k}(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle, \quad (1.121)$$

όπου το $v_{k',k}(\mathbf{r})$ είναι ο τελεστής

$$\begin{aligned} v_{k',k}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \left(\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \frac{Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{r}|} \right) \\ &\quad + \int d^3 r' \frac{n_k^{(0)}(\mathbf{r}') + n_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}')}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{V_{xc}[n_k^{(0)}] + V_{xc}[n_{k'}^{(0)}]}{2}. \quad (1.122) \end{aligned}$$

Ο τελεστής $v_{k',k}(\mathbf{r})$ μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δύο τελεστών

$$v_{k',k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (u_{k'}(\mathbf{r}) + u_k(\mathbf{r})), \quad (1.123)$$

όπου

$$u_k(\mathbf{r}) = -\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \int d^3 r' n_k^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n_k^{(0)}]. \quad (1.124)$$

Αν ανατρέξουμε στις εξισώσεις 1.54 και 1.55, που καθορίζουν την εξίσωση Kohn - Sham του απομονωμένου ατόμου k , μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι το δυναμικό u_k είναι το ενεργό (effective) δυναμικό του απομονωμένου ατόμου k . Θα είναι δηλαδή

$$h_k = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + u_k(\mathbf{r}). \quad (1.125)$$

Κατά συνέπεια θα έχουμε

$$\begin{aligned} V(2)_{l'l}^{k'k} &= \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} + \frac{1}{2} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | u_{k'}(\mathbf{r}) + u_k(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} + \frac{1}{2} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | u_{k'}(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | u_k(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} + \frac{1}{2} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | h_{k'}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | h_k(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (1.126)$$

Δρώντας στο δεύτερο όρο από αριστερά με τον τελεστή $u_{k'}(\mathbf{r})$ και στον τρίτο όρο από δεξιά με τον τελεστή $u_k(\mathbf{r})$ θα έχουμε

$$\begin{aligned} V(2)_{l'l}^{k'k} &= \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} + \frac{\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)}}{2} S_{l'l}^{k'k} + \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \left(\epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)} \right) S_{l'l}^{k'k} - T_{l'l}^{k'k} \end{aligned} \quad (1.127)$$

όπου

$$T_{l'l}^{k'k} = \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.128)$$

είναι το αντίστοιχο στοιχείο μήτρας της κινητικής ενέργειας. Αν θεωρήσουμε λοιπόν ότι τα $\epsilon_{lk}^{(0)}$ είναι γνωστά, το μόνο που μένει να υπολογισθεί είναι τα ολοκληρώματα $S_{l'l}^{k'k}$ και $T_{l'l}^{k'k}$.

Αυτή η προσέγγιση είναι η προσέγγιση **ισχυρής δέσμησης (Tight Binding)**, την οποία (κυρίως) θα χρησιμοποιήσουμε για τη μελέτη ατομικών συσσωματωμάτων. Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε πώς θα υπολογίσουμε τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$ της χαμιλτονιανής, καθώς και το δυναμικό ζεύγους U_{kj} .

1.7 Σύνοψη

Ξεκινώντας από την εξίσωση Schrödinger του υπό μελέτη συστήματος (βλέπε εξίσωση 1.1), καταλήγουμε στη χαμιλτονιανή στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, κάνοντας μια σειρά από προσεγγίσεις.

Η **πρώτη προσέγγιση** που κάνουμε είναι η προσέγγιση Born - Oppenheimer. Σύμφωνα με την προσέγγιση Born - Oppenheimer, λόγω της μεγάλης μάζας των πυρήνων σε σχέση με τη μάζα των ηλεκτρονίων, η αρχική εξίσωση Schrödinger μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους εξισώσεις Schrödinger (βλέπε εξισώσεις 1.13 και 1.15), εκ των οποίων η μία αναφέρεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων και η άλλη στην κίνηση των πυρήνων.

Η **δεύτερη προσέγγιση** είναι η ανάπτυξη των ιδιολύσεων της εξίσωσης 1.13, που αφορά τα ηλεκτρόνια, σε μονοηλεκτρονιακές σπιν-κυματοσυναρτήσεις. Η ανάπτυξη αυτή οδηγεί σε διαφορετικές μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις Schrödinger, αναλόγως τον τύπο της προσέγγισης που κάνουμε. Διακρίναμε τρεις τύπους προσεγγίσεων και αντίστοιχα μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις Schrödinger.

- Η μία είναι η προσέγγιση Hartree (βλέπε εξισώσεις 1.19 και 1.20), σύμφωνα με την οποία η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων είναι ένα γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων (βλέπε εξίσωση 1.18). Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σ' αυτή την προσέγγιση δίνεται από τη σχέση 1.21 ή τη σχέση 1.22. Στην προσέγγιση Hartree όμως δε λαμβάνεται υπ' όψη ο αντισυμμετρικός χαρακτήρας της κυματοσυνάρτησης που επιβάλλεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli.
- Για να βελτιωθεί, αυτό η ολική κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων γράφεται υπό τη μορφή ορίζουσας Slater (βλέπε σχέση 1.24), όπου τα στοιχεία μήτρας της ορίζουσας είναι οι μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις. Αυτό οδηγεί στην εξίσωση Hartree - Fock (βλέπε εξισώσεις 1.25 και 1.26). Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σ' αυτή την προσέγγιση δίνεται από τη σχέση 1.27 ή τη σχέση 1.28. Ωστόσο και στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree - Fock (δηλαδή στην ανάπτυξη της ολικής κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων σε ορίζουσα Slater) δε λαμβάνεται υπ' όψη η συσχέτιση των ηλεκτρονίων, πράγμα όμως που βελτιώνεται αν αναπτύξει κανείς την ολική κυματοσυνάρτηση σε άθροισμα ορίζουσών Slater, στις οποίες θα περιλαμβάνονται μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις που θα περιγράφουν και διεγερμένες καταστάσεις των ηλεκτρονίων (Configuration Interaction).
- Ιδωμένο το πρόβλημα από μια άλλη σκοπιά, οδηγούμαστε στην προσέγγιση (μέθοδο) του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory - (DFT)). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή οι μονοηλεκτρονιακές "κυματοσυναρτήσεις" αποτελούν λύσης μιας εξίσωσης ιδιοτιμών η οποία εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (βλέπε εξίσωση 1.29). Η εξίσωση ιδιοτιμών αυτή είναι η λεγόμενη εξίσωση Kohn - Sham και δίνεται από τη σχέση 1.30. Η εξίσωση είναι ακριβής, με την έννοια ότι περιλαμβάνει όλες τις πιθανές αλληλεπιδράσεις, που θα έπρεπε να περιγράφονται στο επίπεδο της εξίσωσης Schrödinger. Έτσι περιέχει και το λεγόμενο όρο ανταλλαγής και συσχέτισης, ο οποίος εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, αλλά η μορφή του είναι άγνωστη και απλώς προσεγγίζεται με διάφορους τρόπους. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας δίνεται από τη σχέση 1.31 ή 1.32.

Και στις τρεις παραπάνω περιπτώσεις οι εξισώσεις εμπεριέχουν τη λύση τους. Για το λόγο αυτό λύνονται αυτοσυνεπώς. Αυτό δηλαδή που γίνεται είναι ότι κάνουμε αρχικά μια ει-

κασία για τη λύση, την εισάγουμε στις εξισώσεις και βρίσκουμε μια νέα λύση, την οποία επανεισάγουμε στην εξίσωση μέχρι να υπάρξει σύγκλιση στις τιμές της κάθε ιδιοενέργειας.

Η **τρίτη προσέγγιση** που κάνουμε είναι η επίλυση των εξισώσεων ιδιοτιμών με ανάπτυξη της κάθε μονοηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης σε μια βάση του διανυσματικού τους χώρου (βλέπε σχέση 1.38).

Η **τέταρτη προσέγγιση** είναι η μη αυτοσυνεπής λύση των εξισώσεων Kohn - Sham. Όπως έδειξε ο Harris το 1985 [22], αν: (α) χρησιμοποιηθεί ως αρχική εικασία της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 των ηλεκτρονίων των ελευθέρων ατόμων, (β) θεωρηθεί ότι η διαφορά ανάμεσα στην πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα n και στην n_0 είναι δn ($n = n_0 + \delta n$) και (γ) αναπτυχθεί το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης ως σειρά Taylor γύρω από το n_0 και κρατηθούν οι όροι μέχρι τη δεύτερη τάξη προσέγγισης, τότε η ενέργεια των ηλεκτρονίων παίρνει τη μορφή της εξίσωσης 1.51, η οποία αποτελείται από όρους που εξαρτώνται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 και ένα όρο που εξαρτάται από το γινόμενο $\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')$ και επομένως αποτελεί διόρθωση δεύτερης τάξης ($O(\delta n^2)$) ως προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όρος που να εξαρτάται μόνο από τη διαφορά δn δεν υπάρχει. Αγνοώντας λοιπόν τις διορθώσεις που εισάγουν οι όροι που περιέχουν το γινόμενο $\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')$, παίρνουμε μια έκφραση για την ενέργεια, που εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 (βλέπε εξίσωση 1.53).

Κάνοντας ένα ακόμα βήμα οι Sutton et al [25] υπολόγισαν την ενέργεια δέσμευσης στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης, όταν οι εξισώσεις Kohn - Sham επιλυθούν άπαξ με αρχική εικασία για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, την πυκνότητα n_0 των ελευθέρων ατόμων. Το αποτέλεσμα που βρήκαν (βλέπε εξίσωση 1.87) ήταν ότι η ενέργεια δέσμευσης U_{bind} μπορεί να γραφεί ως ένα άθροισμα δύο όρων, ο ένας εκ των οποίων είναι η διαφορά των ιδιοενεργειών της μονοηλεκτρονιακής εξίσωσης Kohn - Sham των ηλεκτρονίων του συστήματος από τις αντίστοιχες ιδιοενέργειες των ηλεκτρονίων των ελευθέρων ατόμων και ο άλλος είναι ένα άθροισμα δυναμικών ζεύγους. Αν αναπτύξουμε τις ιδιοσυναρτήσεις αυτές σε μια βάση ατομοειδών τροχιακών, τότε η ενέργεια παίρνει τη μορφή

$$U_{bind} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \epsilon_{lk}^{(0)} + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N U_{kj}, \quad (1.129)$$

όπου ϵ_i είναι οι λύσεις της εξίσωσης ιδιοτιμών 1.91 της χαμιλτονιανής μήτρας \mathbf{H} , τα στοιχεία της οποίας δίνονται από τις εξισώσεις 1.100 και 1.106, $\epsilon_{lk}^{(0)} = \langle \Phi_{lk}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$ είναι οι ιδιοενέργειες των ηλεκτρονίων των ελευθέρων ατόμων (βλέπε σχέση 1.54) και U_{kj} είναι ένα δυναμικό ζεύγους.

Η **πέμπτη προσέγγιση** που κάνουμε είναι η αγνόηση των ολοκληρωμάτων τριών κέντρων, μέσω της οποίας απλοποιούνται οι εκφράσεις για τα στοιχεία της χαμιλτονιανής μήτρας και παίρνουν τη μορφή της εξίσωσης 1.119, στην οποία τα $V(2)_{ll'}^{k'k}$ δίνονται από την εξίσωση 1.127.

Καταλήγοντας σ' αυτή τη μορφή, το μόνο που μένει για τον υπολογισμό της ενέργειας, είναι να βρεθεί μια κατάλληλη σχέση που να δίνει τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής και το δυναμικό ζεύγους U_{kj} .

Κεφάλαιο 2

Η προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης

Στο κεφάλαιο αυτό δείχνουμε πώς κατασκευάζονται τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, όταν χρησιμοποιείται ως βάση πάνω στην οποία αναπτύσσονται οι κυματοσυναρτήσεις της: τα ατομοειδή τροχιακά που είναι εντοπισμένα πάνω στις θέσεις των ατόμων. Ειδικότερα δείχνουμε ότι ένα τυχαίο στοιχείο της χαμιλτονιανής μήτρας ανάμεσα σε δύο ατομοειδή τροχιακά που βρίσκονται σε τυχαίες θέσεις στο χώρο, μπορεί να γραφεί ως ένα άθροισμα του οποίου οι όροι είναι ένα γινόμενο μιας συνάρτησης των συνημιτόνων κατεύθυνσης της σχετικής θέσης των ατόμων, επί τις λεγόμενες παραμέτρους Slater - Koster. Όπως θα δούμε, οι παράμετροι Slater - Koster είναι τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε ατομοειδή τροχιακά, εκ των οποίων το ένα βρίσκεται στην αρχή των αξόνων και το άλλο πάνω στον άξονα z και εξαρτώνται μόνο από την ενδοατομική απόσταση. Στη συνέχεια παρουσιάζουμε το λεγόμενο σχήμα του Harisson, μέσω του οποίου μπορεί να υπολογιστεί με ένα συνολικό (universal) τρόπο η εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την ενδοατομική απόσταση, ανεξάρτητα από το είδος των ατόμων. Παρουσιάζουμε ακόμα κάποιους διορθωτικούς όρους της χαμιλτονιανής, που θα χρησιμοποιήσουμε στη μελέτη των συστημάτων με τα οποία ασχολούμαστε στην παρούσα διατριβή και τέλος παρουσιάζουμε τη γενική μορφή της χαμιλτονιανής που θα χρησιμοποιήσουμε.

2.1 Εισαγωγή

Είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, πώς η μέθοδος ισχυρής δέσμεισης μπορεί να προκύψει μετά από κατάλληλες προσεγγίσεις από τη μέθοδο του συναρτησοειδούς της πυκνότητας. Ιστορικά όμως η μέθοδος δεν ξεκίνησε ως προσέγγιση της μεθόδου της DFT. Η ιστορία της προσέγγισης ισχυρής δέσμεισης ξεκίνησε με ένα τρόπο πολύ πιο απλό, για τη μελέτη περιοδικών στερεών σωμάτων και μορίων, ως επέκταση της θεωρίας του Hückel. Στην ουσία η προσέγγιση της ισχυρής δέσμεισης θεωρεί ότι τα άτομα αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους, με τέτοιο τρόπο ώστε η αλληλεπικάλυψη των ατομικών κυματοσυναρτήσεων να είναι αρκετή, ώστε αν επρόκειτο οι ατομικές κυματοσυναρτήσεις να περιγράψουν τις μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις του συστήματος, τότε να χρειάζονται κάποιες διορθώσεις, χωρίς όμως η εικόνα των ατομικών κυματοσυναρτήσεων να καθίσταται τελείως άσχετη γι την περιγραφή του συστήματος [9,29]. Αν συμβαίνει αυτό, τότε η προσέγγιση της μη αυτοσυνεπούς επίλυσης των εξισώσεων Kohn - Sham είναι (ίσως) επαρκής. Από την άλλη, η βάση των ατομικών (ή ατομοειδών) τροχιακών είναι επίσης επαρκής, αφού η εικόνα του συστήματος θα μοιάζει με την εικόνα των διορθωμένων ατομικών τροχιακών, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με ένα γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Στην πράξη δηλαδή, η προσέγγιση της ισχυρής δέσμεισης είναι ο συνδυασμός της ανάπτυξης των κυματοσυναρτήσεων σε μια βάση ατομοειδών τροχιακών με τη μη αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων Kohn - Sham.

2.2 Η βάση των ατομοειδών (atomic-like) τροχιακών

Όπως είπαμε, στα πλαίσια της προσέγγισης της ισχυρής δέσμεισης, τα ηλεκτρόνια είναι ισχυρά δεσμευμένα γύρω από τους πυρήνες των ατόμων. Είναι επομένως λογικό στην περιοχή των πυρήνων οι κυματοσυναρτήσεις να συμπεριφέρονται περίπου όπως οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων των ελεύθερων ατόμων. Αυτό μας οδηγεί να επιλέξουμε ως βάση, πάνω στην οποία θα αναπτύξουμε την κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων του συστήματος, τα ίδια τα ατομικά τροχιακά, ή εναλλακτικά κάποια τροχιακά που θα συμπεριφέρονται όπως τα ατομικά τροχιακά, τα λεγόμενα *ατομοειδή* (atomic-like) τροχιακά, τα οποία είναι εντοπισμένα γύρω από τις θέσεις των ατόμων και αποτελούνται από το γινόμενο ενός ακτινικού μέρους $R_{n,l}(r)$ με ένα γωνιακό μέρος $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta)\tilde{\Phi}_m(\phi)$. Είναι δηλαδή¹

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\tilde{\Phi}_m(\phi) \quad (2.1)$$

Για να είναι πιο βολικό στο χειρισμό του, το γωνιακό κομμάτι $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ των κυματοσυναρτήσεων βάσης επιλέγεται έτσι ώστε να είναι μια πραγματική συνάρτηση, που κατασκευάζεται από γραμμικούς συνδυασμούς των σφαιρικών αρμονικών² $Y_l^m(\theta, \phi)$ και $Y_l^{-m}(\theta, \phi)$,

¹τα r , θ και ϕ είναι οι γνωστές σφαιρικές συντεταγμένες, μετρημένες ως προς ένα σύστημα συντεταγμένων, του οποίου η αρχή συμπίπτει με τη θέση του ατόμου.

²για περισσότερες πληροφορίες πάνω στην κατασκευή των σφαιρικών αρμονικών $Y_l^m(\theta, \phi)$ και των πραγματικών συναρτήσεων $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$, που κατασκευάζονται απ' αυτές, δείτε το παράρτημα Α' στη σελίδα 349

ως εξής:

$$\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) + Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}, \quad m > 0, \quad (2.2)$$

$$\tilde{Y}_l^{-m}(\theta, \phi) = \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) - Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i}, \quad m > 0 \quad \text{και} \quad (2.3)$$

$$\tilde{Y}_l^0(\theta, \phi) = Y_l^0(\theta, \phi) = \Theta_l^0(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (2.4)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη μας τη σχέση

$$\Theta_l^{-m}(\theta) = (-1)^m \Theta_l^m(\theta), \quad (2.5)$$

που ισχύει για τις συναρτήσεις $\Theta_l^m(\theta)$, μπορούμε εύκολα να δείξουμε ότι

$$\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta) \tilde{\Phi}_m(\phi) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{\pi}} \Theta_l^m(\theta) \cos(m\phi), \quad m > 0 \quad \text{και} \quad (2.6)$$

$$\tilde{Y}_l^{-m}(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta) \tilde{\Phi}_{-m}(\phi) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{\pi}} \Theta_l^m(\theta) \sin(m\phi), \quad m > 0, \quad (2.7)$$

όπου βεβαίως

$$\tilde{\Phi}_m(\phi) = \frac{\Phi_m(\phi) + \Phi_{-m}(\phi)}{\sqrt{2}} = \frac{\cos(m\phi)}{\sqrt{\pi}}, \quad m > 0 \quad \text{και} \quad (2.8)$$

$$\tilde{\Phi}_{-m}(\phi) = \frac{\Phi_m(\phi) - \Phi_{-m}(\phi)}{\sqrt{2}i} = \frac{\sin(m\phi)}{\sqrt{\pi}}, \quad m > 0. \quad (2.9)$$

Με τον τρόπο αυτό η εξάρτηση των σφαιρικών αρμονικών από τους όρους $e^{im\phi}$ και $e^{-im\phi}$ μετατρέπεται σε $\cos(m\phi)$ και $\sin(m\phi)$, απαλείφοντας έτσι το μιγαδικό μέρος των σφαιρικών αρμονικών. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι συναρτήσεις $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ συνεχίζουν να αποτελούν ένα ορθοκανονικό και πλήρες σύστημα συναρτήσεων, αφού

$$\langle \tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) | \tilde{Y}_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (2.10)$$

Η σχέση αυτή προκύπτει άμεσα, από τη σχέση ορθοκανονικότητας των σφαιρικών αρμονικών $|Y_l^m(\theta, \phi)\rangle$

$$\langle Y_l^m(\theta, \phi) | Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (2.11)$$

Μπορεί ακόμα κανείς να δείξει ότι

$$\langle \tilde{\Phi}_m(\phi) | \tilde{\Phi}_{m'}(\phi) \rangle = \delta_{m,m'}. \quad (2.12)$$

Στην περίπτωση των συναρτήσεων $|\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)\rangle$, ισχύουν ακριβώς οι ίδιοι περιορισμοί για τα l και m , όπως ισχύουν και για τις σφαιρικές αρμονικές $|Y_l^m(\theta, \phi)\rangle$, δηλαδή $l = 0, 1, 2, \dots, n$ και $m = -l, \dots, l$.

2.3 Παράμετροι Slater - Koster

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τον υπολογισμό των μη διαγώνιων στοιχείων μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$ της χαμιλτονιανής, στα πλαίσια της προσέγγισης αγνόησης των ολοκληρωμάτων τριών κέντρων, χρειάζεται να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα επικάλυψης $S_{l'l}^{k'k}$ και το αντίστοιχο στοιχείο μήτρας του τελεστή της κινητικής ενέργειας $T_{l'l}^{k'k}$. Όπως έχουμε πει, τα στοιχεία μήτρας αυτά κατασκευάζονται από τα τροχιακά $|\Phi_{l'k'}^{(0)}\rangle$ και $|\Phi_{lk}^{(0)}\rangle$, που αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις της εξίσωσης Kohn - Sham των απομονωμένων ατόμων k' και k αντίστοιχα, τα οποία έστω ότι βρίσκονται στις θέσεις $\mathbf{R}_{k'}$ και \mathbf{R}_k αντίστοιχα. Επομένως τα τροχιακά αυτά θα είναι ατομοειδή τροχιακά εντοπισμένα στις θέσεις αυτές και κατά συνέπεια θα γράφονται ως

$$|\Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r})\rangle = |\Psi_{l'k'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'})\rangle \quad \text{και} \quad |\Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r})\rangle = |\Psi_{lk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)\rangle, \quad (2.13)$$

όπου

$$|\Psi_{l'k'}(\mathbf{r})\rangle = |R_{n'l'}^{(k')}(r)\tilde{Y}_{l'm'}(\theta, \phi)\rangle \quad \text{και} \quad |\Psi_{lk}(\mathbf{r})\rangle = |R_{nl}^{(k)}(r)\tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi)\rangle, \quad (2.14)$$

όπου r , θ και ϕ οι γνωστές σφαιρικές συντεταγμένες, $R_{n'l'}^{(k')}(r)$ και $R_{nl}^{(k)}(r)$ τα αντίστοιχα ακτινικά κομμάτια των ιδιοσυναρτήσεων και n', l', m', n, l, m οι γνωστοί ατομικοί κβαντικοί αριθμοί³. Χρησιμοποιώντας αυτές τις εκφράσεις, τα ολοκληρώματα $T_{l'l}^{k'k}$ και $S_{l'l}^{k'k}$ γράφονται

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'}) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \rangle \\ &= \int d^3r \Psi_{l'k'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'}) V(\mathbf{r}) \Psi_{lk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \end{aligned} \quad (2.15)$$

όπου $V(\mathbf{r}) = T(\mathbf{r})$ (αν έχουμε να υπολογίσουμε το $T_{l'l}^{k'k}$) ή $V(\mathbf{r}) = 1$ (αν έχουμε να υπολογίσουμε το $S_{l'l}^{k'k}$). Θα προσπαθήσουμε λοιπόν στη συνέχεια να υπολογίσουμε αυτά τα στοιχεία μήτρας.

Κατ' αρχήν θα δείξουμε ότι ο υπολογισμός των στοιχείων μήτρας

$$\langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'}) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \rangle$$

είναι ισοδύναμος με τον υπολογισμό των στοιχείων μήτρας

$$\langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'} + \mathbf{R}_k) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle.$$

³οι δείκτες l και l' εμφανίζονται άλλοτε συμβολίζοντας το τροχιακό και άλλοτε συμβολίζοντας τον κβαντικό αριθμό της στροφορμής. Όπως θα δούμε στη συνέχεια αυτό δεν προκαλεί σύγχυση, γιατί τελικώς για τα στοιχεία μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$ και $S_{l'l}^{k'k}$ που μας ενδιαφέρουν, τα τροχιακά που συμβολίζονται με τους δείκτες l και l' , προσδιορίζονται μονοσήμαντα από τους κβαντικούς αριθμούς l και l' της στροφορμής. Κατά συνέπεια δε δημιουργείται καμία σύγχυση. Επίσης στη πορεία του κειμένου χρησιμοποιούμε για βολικότητα άλλοτε το σύμβολο \tilde{Y}_l^m (Y_l^m) και άλλοτε το σύμβολο \tilde{Y}_{lm} (Y_{lm}) για να υποδηλώσουμε την ίδια σφαιρική αρμονική με δείκτες (κβαντικούς αριθμούς) l και m . Ελπίζουμε αυτό να μην προκαλέσει σύγχυση στον αναγνώστη.

Η απόδειξη είναι απλή. Με αλλαγή μεταβλητής από \mathbf{r} σε $\mathbf{r} + \mathbf{R}_k$, το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 2.15 γράφεται

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle &= \int d^3r \Psi_{l'k'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'} + \mathbf{R}_k) V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_k) \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r \Psi_{l'k'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k'} + \mathbf{R}_k) V(\mathbf{r}) \Psi_{lk}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.16)$$

όπου η τελευταία ισότητα είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι ο τελεστής T της κινητικής ενέργειας δεν αλλάζει με μεταφορά του συστήματος κατά ένα σταθερό διάνυσμα \mathbf{R} . Ισχύει δηλαδή

$$T(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = T(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Επομένως τα στοιχεία μήτρας $T_{l'l}^{k'k}$ και $S_{l'l}^{k'k}$ και κατά συνέπεια τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας $h_{l'l}^{k'k}$ που ψάχνουμε να βρούμε, εξαρτώνται από το διάνυσμα $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$ και όχι από καθένα από τα $\mathbf{R}_{k'}$ και \mathbf{R}_k χωριστά. Συνεπώς ο υπολογισμός αυτών των στοιχείων μήτρας, όπου το τροχιακό k' της βάσης βρίσκεται εντοπισμένο στη θέση $\mathbf{R}_{k'}$ και το τροχιακό k στη θέση \mathbf{R}_k , είναι ισοδύναμος με των υπολογισμό των αντίστοιχων στοιχείων μήτρας όπου το τροχιακό k βρίσκεται στην αρχή των αξόνων και το τροχιακό k' στη θέση $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$. Θα είναι δηλαδή

$$h_{l'l}^{(k'k)} = h_{l'l}^{(k'k)}(\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k). \quad (2.18)$$

Ας υπολογίσουμε λοιπόν τα ολοκληρώματα αυτά για την περίπτωση που $\mathbf{R}_k = 0$ (το άτομο k βρίσκεται στην αρχή των αξόνων) και $\mathbf{R}_{k'} = z_0 \hat{\mathbf{k}}$ (το άτομο k' βρίσκεται σε απόσταση z_0 από το πρώτο, πάνω στον άξονα z) (βλέπε σχήμα 2.1). Το ζητούμενο δηλαδή σε πρώτη φάση είναι να υπολογίσουμε το στοιχείο μήτρας

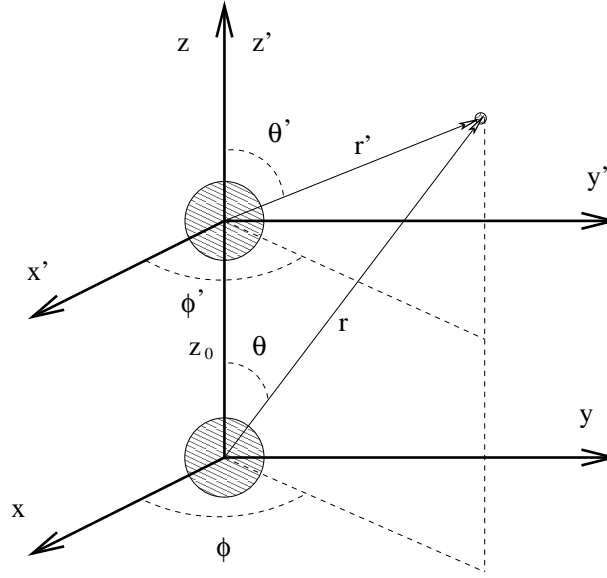
$$h_{l'l}^{(k'k)}(z_0 \hat{\mathbf{k}}) = \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}) | H | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.19)$$

Έστω r , θ και ϕ οι σφαιρικές συντεταγμένες κάθε σημείου του χώρου μετρημένες από την αρχή των αξόνων (που είναι και η θέση του ατόμου k) και r' , θ' και ϕ' οι σφαιρικές συντεταγμένες κάθε σημείου του χώρου μετρημένες όχι από την αρχή των αξόνων, αλλά από τη θέση του ατόμου k' (δηλαδή από τη θέση $z_0 \hat{\mathbf{k}}$). Αν \mathbf{r}' οι συντεταγμένες κάθε σημείου του χώρου μετρημένες από τη θέση του ατόμου k' , τότε $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}$. Κατά συνέπεια αν x' , y' , z' είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες ενός σημείου του χώρου μετρημένες από τη θέση $z_0 \hat{\mathbf{k}}$, που βρίσκεται το άτομο k' και x , y , z οι αντίστοιχες καρτεσιανές συντεταγμένες μετρημένες από τη θέση του ατόμου k , που είναι η αρχή των αξόνων, τότε η σχέση μεταξύ των συντεταγμένων αυτών θα είναι

$$x' = x \quad y' = y \quad z' = z - z_0, \quad (2.20)$$

και κατά συνέπεια οι σχέσεις των αντίστοιχων σφαιρικών συντεταγμένων (r', θ', ϕ') και (r, θ, ϕ) θα είναι

$$r' = \sqrt{r^2 + z_0^2 - 2rz_0 \cos \theta} \quad \sin \theta' = \frac{r}{r'} \sin \theta = \frac{r \sin \theta}{\sqrt{r^2 + z_0^2 - 2rz_0 \cos \theta}}$$



Σχήμα 2.1: Σύστημα συντεταγμένων μετατοπισμένο κατά τον άξονα z .

$$\cos \theta' = \frac{r \cos \theta - z_0}{\sqrt{r^2 + z_0^2 - 2rz_0 \cos \theta}} \quad \phi' = \phi \quad (2.21)$$

Από τις τελευταίες αυτές σχέσεις παρατηρούμε ότι:

1. Οι συντεταγμένες r' και θ' είναι συγχρόνως συναρτήσεις των r και θ , ενώ παράλληλα εξαρτώνται από την απόσταση z_0 .
2. Η συντεταγμένη ϕ' δεν εξαρτάται από τα r και θ και είναι ίδια με τη συντεταγμένη ϕ .

Χρησιμοποιώντας τις δύο αυτές παρατηρήσεις και τη σχέση 2.12, το ολοκλήρωμα $S_{l'l}^{k'k}(z_0 \hat{\mathbf{k}})$ έχει τη μορφή:

$$\begin{aligned} S_{l'l}^{k'k}(z_0 \hat{\mathbf{k}}) &= \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle = \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r}') | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'm'}^*(\theta') \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \cdot \\ &\quad \cdot \int_0^{2\pi} \tilde{\Phi}_{m'}^*(\phi) \tilde{\Phi}_m(\phi) d\phi \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'm'}^*(\theta') \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \cdot \delta_{m,m'}. \quad (2.22) \end{aligned}$$

Ομοίως για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος $T_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ θα έχουμε

$$\begin{aligned}
T_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}}) &= \langle \Phi_{l'l}^{(0)} | T | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle = \langle \Psi_{l'l}(\mathbf{r} - z_0\hat{\mathbf{k}}) | T(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi_{l'l}(\mathbf{r}') | T(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \langle R_{n'l'}^{(k')}(r') \tilde{Y}_{l'm'}(\theta', \phi) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | R_{nl}^{(k)}(r) \tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) \rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \langle R_{n'l'}^{(k')}(r') \tilde{Y}_{l'm'}(\theta', \phi) | \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} | R_{nl}^{(k)}(r) \tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) \rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi R_{n'l'}^{(k')*}(r') \tilde{Y}_{l'm'}^*(\theta', \phi) \\
&\quad \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R_{nl}^{(k)}(r)}{\partial r} \right) \tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) + \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}^{(k)}(r) \tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) \right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \int_0^\pi r^2 dr \sin \theta d\theta R_{n'l'}^{(k')*}(r') \Theta_{l'm'}^*(\theta') \\
&\quad \left(\frac{1}{r^2 R_{nl}^{(k)}(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R_{nl}^{(k)}(r)}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta \cdot \\
&\quad \cdot \int_0^{2\pi} \tilde{\Phi}_{m'}^*(\phi) \tilde{\Phi}_m(\phi) d\phi \\
&= \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') \Theta_{l'm'}^*(\theta') t_{nl}^{(k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \cdot \delta_{mm'} \quad (2.23)
\end{aligned}$$

όπου

$$t_{nl}^{(k)}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2 R_{nl}^{(k)}(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R_{nl}^{(k)}(r)}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \quad (2.24)$$

είναι μια συνάρτηση που εξαρτάται μόνο από το r .

Τόσο λοιπόν το $T_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$, όσο και το $S_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ είναι ένα γινόμενο ενός διπλού ολοκληρώματος ως προς r και θ (που δε διαχωρίζεται σε δύο ολοκληρώματα, ένα ως προς r και ένα ως προς θ) με τη συνάρτηση $\delta_{m,m'}$. Το διπλό αυτό ολοκλήρωμα είναι συνάρτηση μόνο της απόστασης z_0 . Κατά συνέπεια αν $m \neq m'$, τα $T_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ και $S_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ και κατ' επέκταση το $h_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ μηδενίζονται. Αν $m = m'$ τότε τα $T_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ και $S_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ και κατ' επέκταση το $h_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ είναι συναρτήσεις του z_0 .

Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε, ότι για την περίπτωση που εξετάζουμε, το $h_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ είναι ίσο με

$$h_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}}) = V(z_0) \delta_{m,m'}, \quad (2.25)$$

όπου η συνάρτηση $V(z_0)$ εξαρτάται από τους δείκτες n, n', l, l' και m και επίσης εξαρτάται από τη μορφή των συναρτήσεων $R_{nl}^{(k)}$ και $R_{n'l'}^{(k')}$, οι οποίες εν γένει είναι διαφορετικές για $n = n'$ και $l = l'$, όταν το είδος των ατόμων k και k' , που περιγράφουν, είναι διαφορετικό. Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε για την εξάρτηση του $V(z_0)$

$$V(z_0) = V_{n',n,l',l,m}^{(k'k)}(z_0) \quad (2.26)$$

και

$$V_{n',n,l',l,m}^{(k'k)}(z_0) = \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'm}^*(\theta') \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta, \quad (2.27)$$

όπου $v_{l'l}^{(k'k)}(r)$ είναι μία συνάρτηση μόνο του r και δεν εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς m και m' και έχει τη μορφή

$$v_{l'l}^{(k'k)}(r) = \epsilon_{l'k'}^{(0)} + \epsilon_{lk}^{(0)} - t_{nl}^{(k)}(r). \quad (2.28)$$

Επομένως το ενδιαφέρον μας αρκεί να εστιάσει στα στοιχεία μήτρας που κατασκευάζονται από ατομοειδή τροχιακά με τον ίδιο κβαντικό αριθμό m , αφού σε διαφορετική περίπτωση μηδενίζονται.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι λόγω της σχέσεως 2.5, θα έχουμε

$$\begin{aligned} V_{n',n,l',l,-m}^{(k'k)}(z_0) &= \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l',-m}^*(\theta') \Theta_{l,-m}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) (-1)^m \Theta_{l'm}^*(\theta') (-1)^m \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \\ &= V_{n',n,l',l,m}^{(k'k)}(z_0). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Επομένως το τελευταίο ολοκλήρωμα της σχέσης 2.27 έχει την ίδια τιμή είτε $m > 0$, είτε $m < 0$. Θα μπορούσαμε κατά συνέπεια να ξαναγράψουμε τη σχέση 2.26 ως

$$V(z_0) = V_{n',n,l',l,|m|}^{(k'k)}(z_0). \quad (2.30)$$

Κατά συνέπεια το ενδιαφέρον μας μπορεί να περιοριστεί μόνο στα στοιχεία μήτρας που κατασκευάζονται από το ίδιο $|m|$.

Ακόμα, αν θεωρήσουμε ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατόμων περιορίζεται μόνο στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους τους ⁴, τότε στην παραπάνω σχέση είναι περιττή η αναφορά στους δείκτες n και n' , αφού τα ηλεκτρόνια σθένους ενός ατόμου χαρακτηρίζονται πάντα από τον ίδιο συγκεκριμένο συνδυασμό n και l . Αυτό βεβαίως δε σημαίνει ότι η συνάρτηση $V(z_0)$ παύει να εξαρτάται από τα n και n' . Σημαίνει απλώς ότι το κάθε l , που αφορά ηλεκτρόνιο σθένους ενός ατόμου, προσδιορίζει μονοσήμαντα τον αντίστοιχο δείκτη n και κατά συνέπεια η αναφορά και στο δείκτη n δεν προσφέρει καμιά επιπλέον πληροφορία. Στην περίπτωση όμως που δε χρησιμοποιήσουμε την ελάχιστη βάση, που αντιστοιχεί στα τροχιακά των ηλεκτρονίων σθένους, αλλά θελήσουμε να χρησιμοποιήσουμε και τροχιακά που θα περιγράφουν τα ηλεκτρόνια του πυρήνα (core electrons), τότε η αναφορά στους δείκτες n και n' , θα πρέπει να επανέλθει.

Μετά απ' αυτές τις προσεγγίσεις καταλήγουμε σε μια βολική έκφραση για τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε τροχιακά της βάσης των ατομοειδών τροχιακών που περιγράφουν τα ηλεκτρόνια σθένους. Η έκφραση αυτή είναι:

$$h_{l'l}^{k'k}(z_0 \hat{\mathbf{k}}) = V_{l'|m|}^{(k'k)}(z_0) \cdot \delta_{mm'}. \quad (2.31)$$

⁴αυτό βεβαίως αποτελεί μία επιπλέον προσέγγιση

Όπως φαίνεται πλέον εδώ, οι δείκτες l και l' , που συμβολίζουν τα τροχιακά στο σύμβολο $h_{l'l}^{k'k}$, κάλλιστα θα μπορούσαν να υποκατασταθούν από τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς l και l' , που εμφανίζονται στο σύμβολο $V_{l'l|m|}^{(k'k)}$, χωρίς να υπάρχει η παραμικρή σύγχυση.

Ας δούμε τώρα πώς συνδέονται τα $h_{l'l}^{k'k}(z_0\hat{\mathbf{k}})$ με τα $h_{l'l}^{k'k}(-z_0\hat{\mathbf{k}})$. Κατ' αναλογία με τις εξισώσεις 2.19 και 2.31 θα είναι

$$h_{l'l}^{k'k}(-z_0\hat{\mathbf{k}}) = \langle \Psi_{l'l'}(\mathbf{r} + z_0\hat{\mathbf{k}}) | H | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle = V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0) \cdot \delta_{mm'}. \quad (2.32)$$

με το $V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0)$ να είναι

$$V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0) = \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r'') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'|m|}^*(\theta'') \Theta_{l|m|}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta, \quad (2.33)$$

όπου $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} + z_0\hat{\mathbf{k}}$ και επομένως

$$r'' = \sqrt{r^2 + z_0^2 + 2rz_0 \cos \theta} \quad \sin \theta'' = \frac{r}{r''} \sin \theta = \frac{r \sin \theta}{\sqrt{r^2 + z_0^2 + 2rz_0 \cos \theta}}$$

$$\cos \theta'' = \frac{r \cos \theta + z_0}{\sqrt{r^2 + z_0^2 + 2rz_0 \cos \theta}} \quad \phi'' = \phi. \quad (2.34)$$

Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, αν γίνει μια αλλαγή μεταβλητής από θ σε $\theta_1 = \pi - \theta$, και από θ'' σε $\theta_1'' = \pi - \theta''$, τότε οι σχέσεις 2.34 που συνδέουν τα r'' και θ'' με τα r και θ γίνονται:

$$r'' = \sqrt{r^2 + z_0^2 - 2rz_0 \cos \theta_1} \quad \sin \theta_1'' = \frac{r}{r''} \sin \theta_1 = \frac{r \sin \theta_1}{\sqrt{r^2 + z_0^2 - 2rz_0 \cos \theta_1}}$$

$$\cos \theta_1'' = \frac{r \cos \theta_1 - z_0}{\sqrt{r^2 + z_0^2 - 2rz_0 \cos \theta_1}} \quad \phi'' = \phi \quad (2.35)$$

και το ολοκλήρωμα της σχέσης 2.33 γίνεται:

$$V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0) = \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r'') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'|m}^*(\pi - \theta_1'') \Theta_{lm}(\pi - \theta_1) r^2 dr \sin \theta_1 d\theta_1. \quad (2.36)$$

Οι παραπάνω σχέσεις 2.35 όμως είναι ακριβώς ίδιες με τις εξισώσεις 2.21, αν στη θέση της μεταβλητής r'' έμπαινε το r' , στη θέση του θ_1'' έμπαινε το θ' και στη θέση του θ_1 έμπαινε το θ . Κατά συνέπεια μπορούμε να θέσουμε στο ολοκλήρωμα της σχέσης 2.36 $r'' = r'$, $\theta_1'' = \theta'$ και $\theta_1 = \theta$. Έτσι το ολοκλήρωμα αυτό γίνεται:

$$V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0) = \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'|m}^*(\pi - \theta') \Theta_{lm}(\pi - \theta) r^2 dr \sin \theta d\theta, \quad (2.37)$$

Όμως από τη σχέση A.12 προκύπτει ότι

$$\Theta_l^m(\pi - \theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos(\pi - \theta)) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(-\cos \theta). \quad (2.38)$$

και από τη σχέση A.10

$$\begin{aligned} P_l^m(-x) &= \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{d(-x)^{l+m}} \\ &= (-1)^{l+m} \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{dx^{l+m}} \\ &= (-1)^{l+m} P_l^m(x). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Επομένως

$$\Theta_l^m(\pi - \theta) = (-1)^{l+m} \Theta_l^m(\theta) \quad (2.40)$$

Έτσι το ολοκλήρωμα 2.37 μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0) &= (-1)^{l+l'} \int_0^\infty \int_0^\pi R_{n'l'}^{(k')*}(r') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \Theta_{l'm}^*(\theta') \Theta_{lm}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \\ &= (-1)^{l+l'} V_{l'l|m|}^{(k'k)}(z_0). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Όμως

$$\begin{aligned} h_{l'l}^{k'k}(-z_0 \hat{\mathbf{k}}) &= V_{l'l|m|}^{(k'k)}(-z_0) \cdot \delta_{m'm} \\ &= \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r} + z_0 \hat{\mathbf{k}}) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}) \rangle \\ &= \langle \Psi_{l'k'}(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}(\mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}) \rangle \\ &= \langle \Psi_{lk}(\mathbf{r} - z_0 \hat{\mathbf{k}}) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{l'k'}(\mathbf{r}) \rangle^* \\ &= V_{l'l|m|}^{(kk)*}(z_0) \cdot \delta_{m'm}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Κατά συνέπεια

$$V_{l'l|m|}^{(k'k)*}(z_0) = (-1)^{l+l'} V_{l'l|m|}^{(k'k)}(z_0). \quad (2.43)$$

Η τελευταία αυτή σχέση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση που τα άτομα k και k' είναι ίδιου τύπου. Στην περίπτωση αυτή δεν υφίσταται διάκριση μεταξύ k και k' και θα είχαμε

$$V_{l'l|m|}^{(kk)*}(z_0) = (-1)^{l+l'} V_{l'l|m|}^{(kk)}(z_0), \quad (2.44)$$

ή

$$V_{l'l|m|}^{(kk)}(z_0) = (-1)^{l+l'} V_{l'l|m|}^{(kk)*}(z_0). \quad (2.45)$$

Δεδομένου μάλιστα ότι τα ατομοειδή τροχιακά της βάσης μπορούν να ληφθούν έτσι ώστε να είναι πραγματικές συναρτήσεις, η τελευταία σχέση μπορεί να γραφεί ως

$$V_{l'l|m|}^{(kk)}(z_0) = (-1)^{l+l'} V_{l'l|m|}^{(kk)}(z_0). \quad (2.46)$$

l'	l	m	$V_{l'lm}$	l'	l	m	$V_{l'lm}$
0	0	0	$V_{ss\sigma}$	1	2	0	$V_{pd\sigma}$
0	1	0	$V_{sp\sigma}$	1	2	1	$V_{pd\pi}$
0	2	0	$V_{sd\sigma}$	2	2	0	$V_{dd\sigma}$
1	1	0	$V_{pp\sigma}$	2	2	1	$V_{dd\pi}$
1	1	1	$V_{pp\pi}$	2	2	2	$V_{dd\delta}$

Πίνακας 2.1: Οι παράμετροι Slater -Koster

Έτσι δεν είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τα στοιχεία μήτρας $V_{l'l|m|}^{(kk)}(z_0)$ για όλα τα l και l' , αλλά μόνο εκείνα για τα οποία $l' \geq l$ ή μόνο εκείνα για τα οποία $l' \leq l$. Η γνώση του ενός από τα δύο παραπάνω σύνολα στοιχείων μήτρας είναι αρκετή για τη γνώση όλων των στοιχείων μήτρας της μορφής $V_{l'l|m|}^{(kk)}(z_0)$. Επίσης έχουμε ήδη πει νωρίτερα ότι αρκεί να γνωρίζουμε μόνο τα $V_{l'lm}^{(k'k)}(z_0)$ για τα οποία $m \geq 0$, αφού $V_{l'lm}^{(k'k)}(z_0) = V_{l'l-m}^{(k'k)}(z_0)$. Κατά συνέπεια, τα μοναδικά στοιχεία μήτρας της μορφής $V_{l'lm}^{(k'k)}(z_0)$ που χρειάζεται να γνωρίζουμε, στην περίπτωση που τα άτομα k και k' είναι διαφορετικού τύπου, είναι εκείνα για τα οποία $0 \leq m \leq l_{min}$, για όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των l και l' , ενώ στην περίπτωση που τα άτομα k και k' είναι ίδιου τύπου, αρκεί να γνωρίζουμε μόνο εκείνα για τα οποία $0 \leq l' \leq l$ και $0 \leq m \leq l_{min}$, όπου $l_{min} = \min\{l', l\}$. Αυτό μπορούμε να το γράψουμε και με την πιο συμπαγή μορφή $0 \leq m \leq l' \leq l$.

Έτσι αν στα l' και l δώσουμε τα σύμβολα s, p, d κ.τ.λ., που αντιστοιχούν στις καταστάσεις του κβαντικού αριθμού l της στροφορμής $l = 0, l = 1, l = 2$ κ.τ.λ. και στο m δώσουμε τα σύμβολα σ, π, δ κ.τ.λ. για τις τιμές $|m| = 0, |m| = 1, |m| = 2$ κ.τ.λ., τότε κατασκευάζονται τα μοναδικά ανεξάρτητα στοιχεία της χαμιλτονιανής μήτρας, τα οποία ονομάζονται **παράμετροι Slater - Koster** [30]. Αν περιοριστούμε στα άτομα που περιγράφονται από τροχιακά τύπου s, p και d , τότε προκύπτουν δέκα παράμετροι Slater - Koster, που φαίνονται στον πίνακα 2.1. Όπως θα δείξουμε στη συνέχεια, όλα τα στοιχεία της χαμιλτονιανής μήτρας μπορούν να εκφραστούν ως ένας γραμμικός συνδυασμός των παραμέτρων Slater - Koster.

2.4 Στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ως συνάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster

Από όσα έχουμε πει μέχρι τώρα, αντιλαμβάνεται κανείς ότι οι παράμετροι Slater - Koster είναι τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής στη βάση των ατομοειδών τροχιακών, στην περίπτωση που ένα άτομο βρίσκεται στην αρχή των αξόνων και το άλλο σε μια απόσταση z_0 απ' το πρώτο, πάνω στον άξονα z . Ωστόσο δύο άτομα δε βρίσκονται πάντα το ένα στην αρχή των αξόνων και το άλλο σε μια απόσταση z_0 από το πρώτο πάνω στον άξονα z , αλλά καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στο χώρο σε σχέση με ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, που εξ αρχής έχει αυθαίρετα καθοριστεί. Αν βεβαίως κανείς είχε να μελετήσει ένα σύστημα δύο ατόμων, θα μπορούσε πάντα να τοποθετήσει το ένα στην αρχή των αξόνων και το άλλο

σε μια απόσταση z_0 πάνω στον άξονα z και στη συνέχεια να πραγματοποιήσει τον υπολογισμό που θέλει, χρησιμοποιώντας ως στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής τις παραμέτρους Slater - Koster. Ωστόσο ένα υπό μελέτη σύστημα δεν αποτελείται πάντα από δύο άτομα, οπότε η ύπαρξη ενός τρίτου ατόμου θα έκανε αδύνατη τη μελέτη με γνώση μόνο αυτών των στοιχείων μήτρας. Είναι επομένως απαραίτητο να βρούμε ένα τρόπο υπολογισμού των παραπάνω στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής, όταν τα δύο άτομα δε βρίσκονται πάνω στον άξονα z , αλλά σε δύο τυχαίες θέσεις στο χώρο. Αυτό που θα δείξουμε τη συνέχεια είναι ότι όλα αυτά τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής μπορούν να γραφούν ως συναρτήσεις των παραμέτρων Slater - Koster.

Όπως ήδη δείξαμε στην προηγούμενη παράγραφο (βλέπε εξισώσεις 2.16 και 2.18), το στοιχείο μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε ατομοειδή τροχιακά της βάσης, που αντιστοιχούν στα διαφορετικά άτομα k και k' , τα οποία βρίσκονται στις θέσεις \mathbf{R}_k και $\mathbf{R}_{k'}$ αντίστοιχα, είναι

$$\begin{aligned} h_{l'l}^{(k'k)} &= \langle \Phi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r}) | h(\mathbf{r}) | \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \Psi_{l'k'}^{(0)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k)) | h(\mathbf{r}) | \Psi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.47)$$

όπου

$$h_{l'l}^{(k'k)} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n'l'}^{(k')*}(r') v_{l'l}^{(k'k)}(r) R_{nl}^{(k)}(r) \tilde{Y}_{l'm'}^*(\theta', \phi') \tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.48)$$

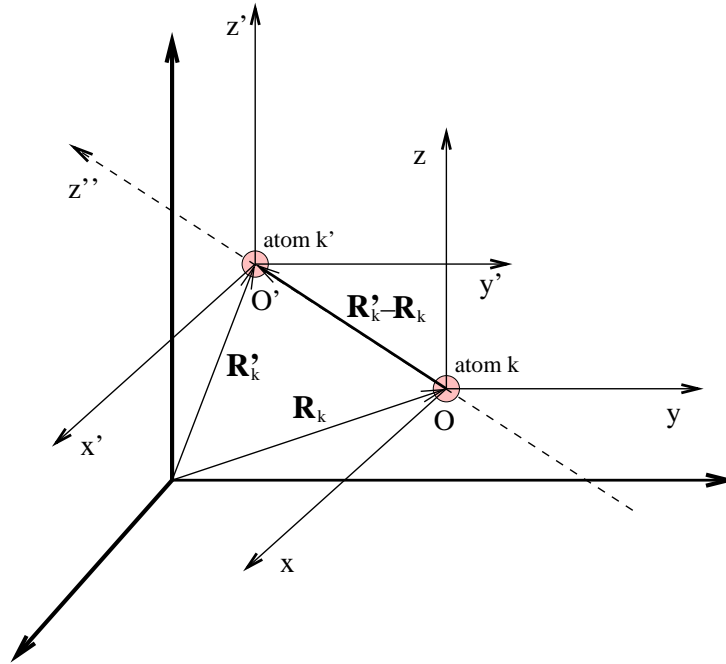
και r' , θ' και ϕ' είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες του διανύσματος $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - (\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k)$. Για τον υπολογισμό λοιπόν των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής, αρκεί να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα της σχέσης 2.48.

Κατ' αρχήν λοιπόν ας ορίσουμε αυθαίρετα ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (βλέπε σχήμα 2.2). Στη συνέχεια ας ορίσουμε για το άτομο k ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων $Oxyz$ το οποίο θα προέρχεται από παράλληλη μετατόπιση του αρχικού, έτσι ώστε η αρχή του μετατοπισμένου συστήματος να συμπίπτει με τη θέση του ατόμου. Το διάνυσμα θέσης κάθε ατόμου k' σε αυτό το σύστημα συντεταγμένων θα είναι το $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$. Ας ορίσουμε στη συνέχεια ένα άλλο τοπικό σύστημα συντεταγμένων $O'x'y'z'$ για το κάθε άτομο k' , το οποίο (κατά παρόμοιο τρόπο με το $Oxyz$) θα προέρχεται από παράλληλη μετατόπιση του αρχικού αυθαίρετου συστήματος, έτσι ώστε η αρχή του O' να συμπίπτει με τη θέση του ατόμου k' .

Ας ορίσουμε τώρα ένα νέο σύστημα συντεταγμένων $Ox''y''z''$, το οποίο θα έχει την ίδια αρχή με το τοπικό σύστημα συντεταγμένων $Oxyz$, αλλά ο άξονας z'' θα καθορίζεται από το διάνυσμα $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$ (δηλαδή $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k = z''_0 \hat{\mathbf{k}}''$, όπου $\hat{\mathbf{k}}''$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα κατά την κατεύθυνση του άξονα z''). Αν οι σφαιρικές συντεταγμένες του διανύσματος $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$ ως προς το σύστημα συντεταγμένων $Oxyz$ είναι οι $(R_{k'k}, \theta_0, \phi_0)$, δηλαδή

$$\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k = R_{k'k} (\sin \theta_0 \cos \phi_0 \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta_0 \sin \phi_0 \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta_0 \hat{\mathbf{k}}), \quad (2.49)$$

τότε το σύστημα αυτό θα μπορούσε να δημιουργηθεί με δύο στροφές των αξόνων του τοπικού συστήματος $Oxyz$, εκ των οποίων η πρώτη θα είναι μια στροφή κατά γωνία ϕ_0 γύρω από τον άξονα z και η δεύτερη κατά γωνία θ_0 γύρω από τον άξονα y'' , ο οποίος θα προκύψει από



Σχήμα 2.2: Τοπικά συστήματα συντεταγμένων, τα οποία δημιουργούνται με παράλληλη μετατόπιση του αρχικού, με αρχή τους τις θέσεις των ατόμων k και k' . Ο άξονας z'' ορίζεται από το διάνυσμα $\mathbf{R}'_k - \mathbf{R}_k$.

τον άξονα y κατά την πρώτη στροφή. Οι στροφές αυτές παρουσιάζονται στην εικόνα 2.3. Αν με $\mathbb{R}_z(\theta_0)$ συμβολίσουμε τον πίνακα στροφής γύρω από τον άξονα z κατά θ_0 και με $\mathbb{R}_{y'}(\phi_0)$ τον πίνακα στροφής γύρω από τον άξονα y'' κατά ϕ_0 , τότε η συνολική στροφή θα είναι η

$$\mathbb{R} = \mathbb{R}_{y''}(\theta_0)\mathbb{R}_z(\phi_0). \quad (2.50)$$

Δεδομένου ότι η στροφή $\mathbb{R}_{y''}(\phi_0)$ είναι στροφή γύρω από τον άξονα y'' , ο οποίος προέρχεται από τη στροφή του άξονα y κατά γωνία ϕ_0 γύρω από τον άξονα z , θα έχουμε [31]

$$\mathbb{R}_{y''}(\theta_0) = \mathbb{R}_z(\phi_0)\mathbb{R}_y(\theta_0)\mathbb{R}_z^{-1}(\phi_0) \quad (2.51)$$

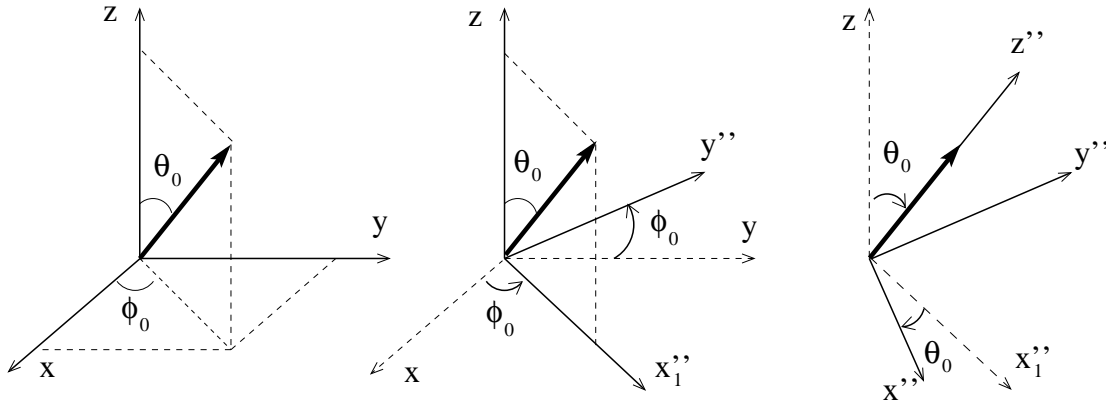
και κατά συνέπεια

$$\mathbb{R} = \mathbb{R}_{y''}(\theta_0)\mathbb{R}_z(\phi_0) = \mathbb{R}_z(\phi_0)\mathbb{R}_y(\theta_0)\mathbb{R}_z^{-1}(\phi_0)\mathbb{R}_z(\phi_0) = \mathbb{R}_z(\phi_0)\mathbb{R}_y(\theta_0). \quad (2.52)$$

Έτσι ένα διάνυσμα \mathbf{r} ως προς το τοπικό σύστημα συντεταγμένων $Oxyz$, θα μετατρέπεται στο διάνυσμα \mathbf{r}'' ως προς το στραμμένο και η σχέση που θα τα συνδέει θα είναι η

$$\mathbf{r}'' = \mathbb{R}\mathbf{r} = \mathbb{R}_z(\phi_0)\mathbb{R}_y(\theta_0)\mathbf{r}. \quad (2.53)$$

Μία στροφή όμως του συστήματος συντεταγμένων $Oxyz$ κατά \mathbb{R} ισοδυναμεί με αντίθετη στροφή των κυματοσυναρτήσεων στο αρχικό σύστημα συντεταγμένων $Oxyz$ [31]. Κατά συνέπεια αν στρίψουμε κατά την αντίθετη στροφή τα ατομοειδή τροχιακά, όπως αυτά



Σχήμα 2.3: Στροφή του συστήματος συντεταγμένων $Oxyz$ αρχικά κατά γωνία ϕ_0 γύρω από τον άξονα z και στη συνέχεια κατά γωνία θ_0 γύρω από τον άξονα y'' .

εκφράζονται στο $Ox''y''z''$, θα προκύψουν τα αντίστοιχα ατομοειδή τροχιακά, όπως αυτά εκφράζονται στο $Oxyz$. Έτσι αν

$$\langle \mathbf{r}'' | \Phi \rangle = \Phi(\mathbf{r}'') = R_{nl}(r'') \tilde{Y}_l^m(\theta'', \phi'') \quad (2.54)$$

είναι ένα ατομοειδές τροχιακό εκφρασμένο στο συστήματος συντεταγμένων $Ox''y''z''$ και

$$\langle \mathbf{r} | \Phi \rangle = \Phi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) \tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) \quad (2.55)$$

είναι το αντίστοιχο ατομοειδές τροχιακό εκφρασμένο στο συστήματος συντεταγμένων $Oxyz$, τότε το τροχιακό $\Phi(\mathbf{r})$ θα προέρχεται από το $\Phi(\mathbf{r}'')$ με στροφή του δεύτερου κατά τις αντίθετες γωνίες. Κατά τον ίδιο τρόπο μπορούμε να εκφράσουμε τα ατομοειδή τροχιακά της βάσης που αντιστοιχούν στο άτομο k' (όπως αυτά γράφονται στο σύστημα συντεταγμένων $O'x'y'z'$), ως συνάρτηση αντίστοιχων ατομοειδών τροχιακών όπως αυτά θα εκφράζονται σε ένα σύστημα συντεταγμένων που προέρχεται από στροφή του $O'x'y'z'$ κατά τις ίδιες γωνίες με αυτές που στράφηκε το σύστημα $Oxyz$ νωρίτερα. Ας ονομάσουμε αυτό το δεύτερο στραμμένο σύστημα συντεταγμένων ως $O'x'''y'''z'''$. Έτσι τα δύο στραμμένα συστήματα συντεταγμένων, $Ox''y''z''$ και $O'x'''y'''z'''$, που θα προέρχονται από την ίδια στροφή των $Oxyz$ και $O'x'y'z'$ αντίστοιχα, θα έχουν ως κοινό άξονα τον άξονα z'' και το $O'x'''y'''z'''$ θα είναι μετατοπισμένο σε σχέση με το $Ox''y''z''$ κατά το διάνυσμα $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k = z''_0 \hat{\mathbf{k}}''$. Έτσι τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα στα ατομοειδή τροχιακά που εκφράζονται στο σύστημα συντεταγμένων $O'x'''y'''z'''$ και σε αυτά που εκφράζονται στο $Ox''y''z''$ θα είναι ίδια με τις παραμέτρους Slater - Koster, που είδαμε νωρίτερα, αφού η σχέση ανάμεσα στα δύο αυτά στραμμένα συστήματα συντεταγμένων είναι ακριβώς η ίδια μέσω της οποίας κατασκευάσαμε τις παραμέτρους Slater - Koster νωρίτερα.

Δε μένει λοιπόν παρά να κάνουμε δύο βήματα: Το πρώτο είναι να βρούμε τις εκφράσεις των ατομοειδών τροχιακών της βάσης που αντιστοιχούν στο άτομο k , (όπως αυτά εκφράζονται στο σύστημα $Oxyz$) και τις εκφράσεις των ατομοειδών τροχιακών της βάσης που αντιστοιχούν στο άτομο k' , (όπως αυτά εκφράζονται στο σύστημα $O'x'y'z'$), ως συνάρτηση των αντίστοιχων ατομοειδών τροχιακών όπως αυτά εκφράζονται στα αντίστοιχα στραμμένα

κατά τις παραπάνω γωνίες συστήματα συντεταγμένων. Αφού κάνουμε αυτό, το δεύτερο είναι να βρούμε τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα στα ατομοειδή τροχιακά, όπως αυτά εκφράζονται στα συστήματα συντεταγμένων $Oxyz$ και $O'x'y'z'$ αντίστοιχα, ως συνάρτηση των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα στα ατομοειδή τροχιακά, όπως αυτά εκφράζονται στα αντίστοιχα στραμμένα συστήματα συντεταγμένων, δηλαδή σε συνάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster.

Δεδομένου ότι η γεωμετρική στροφή του συστήματος συντεταγμένων κατά τις παραπάνω γωνίες θ_0 και ϕ_0 δίνεται από τη σχέση 2.53, ο τελεστής \mathcal{R} που στρέφει τις κυματοσυναρτήσεις κατά την αντίθετη κατεύθυνση είναι ο

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_y(-\theta_0)\mathcal{R}_z(-\phi_0) = e^{i l_y \theta_0 / \hbar} e^{i l_z \phi_0 / \hbar}. \quad (2.56)$$

Επομένως αν $\Phi_{rot}(\mathbf{r}'')$ είναι το τροχιακό που θα προέλθει από τη στροφή του $\Phi(\mathbf{r}'')$ κατά τη δράση του τελεστή \mathcal{R} πάνω του, τότε

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}) &= R_{nl}(r)\tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \Phi_{rot}(\mathbf{r}'') \\ &= \mathcal{R}_y(-\theta_0)\mathcal{R}_z(-\phi_0)\Phi(\mathbf{r}'') = e^{i l_y \theta_0 / \hbar} e^{i l_z \phi_0 / \hbar} R_{nl}(r'')\tilde{Y}_{lm}(\theta'', \phi''). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Επειδή η δράση των l_y και l_z δεν έχει επίδραση πάνω στο ακτινικό κομμάτι $R_{nl}(r'')$ των ατομοειδών τροχιακών, η δράση της στροφής μεταφέρετε εξ ολοκλήρου στις σφαιρικές αρμονικές $\tilde{Y}_{lm}(\theta'', \phi'')$. Επίσης επειδή $r = r''$ θα έχουμε

$$\tilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \tilde{Y}_{lm}^{rot}(\theta'', \phi'') = e^{i l_y \theta_0 / \hbar} e^{i l_z \phi_0 / \hbar} \tilde{Y}_{lm}(\theta'', \phi''). \quad (2.58)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η δράση των l_y και l_z πάνω σε μια σφαιρική αρμονική \tilde{Y}_{lm} δίνει σφαιρικές αρμονικές στον υπόχωρο του ίδιου l (βλέπε σχέσεις Α.26, Α.27, Α.28 και Α.29). Κατά συνέπεια η δράση των παραπάνω στροφών σε ένα ατομοειδές τροχιακό, θα δώσει ατομοειδή τροχιακά στον υπόχωρο του ίδιου l .

Στο παράρτημα Α' (βλέπε σελίδα 349) παρουσιάζεται η δράση των στροφών $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ και $\mathcal{R}_z(\phi_0)$ πάνω στις σφαιρικές αρμονικές \tilde{Y}_{lm} . Κατά συνέπεια από τη στροφή των σφαιρικών αρμονικών κατά τις γωνίες $-\theta_0$ και $-\phi_0$ αντίστοιχα, προκύπτει:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{0,0}\rangle &= |\tilde{Y}_{0,0}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{1,-1}\rangle &= |\tilde{Y}_{1,-1}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{1,0}\rangle &= \cos \theta_0 |\tilde{Y}_{1,0}\rangle - \sin \theta_0 |\tilde{Y}_{1,1}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{1,1}\rangle &= \cos \theta_0 |\tilde{Y}_{1,1}\rangle + \sin \theta_0 |\tilde{Y}_{1,0}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{2,-2}\rangle &= \cos \theta_0 |\tilde{Y}_{2,-2}\rangle + \sin \theta_0 |\tilde{Y}_{2,-1}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{2,-1}\rangle &= \cos \theta_0 |\tilde{Y}_{2,-1}\rangle - \sin \theta_0 |\tilde{Y}_{2,-2}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{2,0}\rangle &= \frac{1}{4}(1 + 3 \cos 2\theta_0)|\tilde{Y}_{2,0}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\theta_0 |\tilde{Y}_{2,1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{4}(1 - \cos 2\theta_0)|\tilde{Y}_{2,2}\rangle \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{2,1}\rangle &= \cos 2\theta_0 |\tilde{Y}_{2,1}\rangle + \frac{1}{2} \sin 2\theta_0 (\sqrt{3} |\tilde{Y}_{2,0}\rangle - |\tilde{Y}_{2,2}\rangle) \\ \mathcal{R}_y(-\theta_0)|\tilde{Y}_{2,2}\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{4}(1 - \cos 2\theta_0)|\tilde{Y}_{2,0}\rangle + \frac{1}{2} \sin 2\theta_0 |\tilde{Y}_{2,1}\rangle + \frac{1}{4}(3 + \cos 2\theta_0)|\tilde{Y}_{2,2}\rangle \end{aligned} \quad (2.59)$$

και

$$\mathcal{R}_z(-\phi_0)|\tilde{Y}_{l,m}\rangle = \cos(m\phi_0)|\tilde{Y}_{l,m}\rangle - \sin(m\phi_0)|\tilde{Y}_{l,-m}\rangle, \quad -l \leq m \leq l. \quad (2.60)$$

Αντί για τα θ_0 και ϕ_0 μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα συνημίτονα κατεύθυνσης l , m και n , που ορίζονται από τις σχέσεις

$$l = \cos \phi_0 \sin \theta_0, \quad m = \sin \phi_0 \sin \theta_0 \quad \text{και} \quad n = \cos \theta_0. \quad (2.61)$$

Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε

$$\cos \theta_0 = n \quad \sin \theta_0 = \sqrt{1-n^2} \quad \cos \phi_0 = \frac{l}{\sqrt{1-n^2}} \quad \sin \phi_0 = \frac{m}{\sqrt{1-n^2}} \quad (2.62)$$

και

$$\cos 2\theta_0 = 2n^2 - 1 \quad \sin 2\theta_0 = 2n\sqrt{1-n^2} \quad \cos 2\phi_0 = \frac{l^2 - m^2}{1-n^2} \quad \sin 2\phi_0 = \frac{2lm}{1-n^2} \quad (2.63)$$

και οι στραμμένες σφαιρικές αρμονικές $\tilde{Y}_{lm}^{rot}(\theta'', \phi'') = \tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ θα είναι

$$\tilde{Y}_0^0(\theta, \phi) = \tilde{Y}_0^0(\theta'', \phi'') \quad (2.64)$$

$$\tilde{Y}_1^{-1}(\theta, \phi) = \frac{l}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^{-1}(\theta'', \phi'') + m\tilde{Y}_1^0(\theta'', \phi'') + \frac{mn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^1(\theta'', \phi'') \quad (2.65)$$

$$\tilde{Y}_1^0(\theta, \phi) = n\tilde{Y}_1^0(\theta'', \phi'') - \sqrt{1-n^2}\tilde{Y}_1^1(\theta'', \phi'') \quad (2.66)$$

$$\tilde{Y}_1^1(\theta, \phi) = -\frac{m}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^{-1}(\theta'', \phi'') + l\tilde{Y}_1^0(\theta'', \phi'') + \frac{ln}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^1(\theta'', \phi'') \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_2^{-2}(\theta, \phi) &= n\frac{l^2 - m^2}{1-n^2}\tilde{Y}_2^{-2}(\theta'', \phi'') + \frac{l^2 - m^2}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^{-1}(\theta'', \phi'') + \sqrt{3}lm\tilde{Y}_2^0(\theta'', \phi'') \\ &+ \frac{2lmn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^1(\theta'', \phi'') + lm\frac{1+n^2}{1-n^2}\tilde{Y}_2^2(\theta'', \phi'') \end{aligned} \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_2^{-1}(\theta, \phi) &= -l\tilde{Y}_2^{-2}(\theta'', \phi'') + \frac{ln}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^{-1}(\theta'', \phi'') + \sqrt{3}mn\tilde{Y}_2^0(\theta'', \phi'') \\ &+ m\frac{2n^2 - 1}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^1(\theta'', \phi'') - mn\tilde{Y}_2^2(\theta'', \phi'') \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_2^0(\theta, \phi) &= \frac{1}{2}(3n^2 - 1)\tilde{Y}_2^0(\theta'', \phi'') - \sqrt{3}n\sqrt{1-n^2}\tilde{Y}_2^1(\theta'', \phi'') \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{2}(1-n^2)\tilde{Y}_2^2(\theta'', \phi'') \end{aligned} \quad (2.70)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_2^1(\theta, \phi) &= m\tilde{Y}_2^{-2}(\theta'', \phi'') - \frac{mn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^{-1}(\theta'', \phi'') + \sqrt{3}ln\tilde{Y}_2^0(\theta'', \phi'') \\ &+ l\frac{2n^2 - 1}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^1(\theta'', \phi'') - ln\tilde{Y}_2^2(\theta'', \phi'') \end{aligned} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_2^2(\theta, \phi) &= -\frac{2lmn}{1-n^2}\tilde{Y}_2^{-2}(\theta'', \phi'') - \frac{2lm}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^{-1}(\theta'', \phi'') + \frac{\sqrt{3}}{2}(l^2 - m^2)\tilde{Y}_2^0(\theta'', \phi'') \\ &+ n\frac{l^2 - m^2}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^1(\theta'', \phi'') + \frac{1}{2}(l^2 - m^2)\frac{1+n^2}{1-n^2}\tilde{Y}_2^2(\theta'', \phi'') \end{aligned} \quad (2.72)$$

l	m	σύμβολο	l	m	σύμβολο
0	0	s	2	-2	xy
1	-1	y	2	-1	yz
1	0	z	2	0	$3z^2 - r^2$
1	1	x	2	1	zx
			2	2	$x^2 - y^2$

Πίνακας 2.2: Αντιστοιχία συμβολισμού τροχιακών και κβαντικών αριθμών l και m . (Το m δεν είναι η ιδιοτιμή του τελεστή l_z .)

Οι σφαιρικές αρμονικές $\tilde{Y}_l^m(\theta', \phi')$ και $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ (όπως αυτές εκφράζονται στα συστήματα $O'x'y'z'$ και $Oxyz$ αντίστοιχα) έχουν την ίδια συναρτησιακή εξάρτηση από τις σφαιρικές αρμονικές, όπως αυτές εκφράζονται στα αντίστοιχα στραμμένα συστήματα $O'x'''y'''z'''$ και $Ox''y''z''$ αντίστοιχα, αφού οι μεν προκύπτουν από τις δε με την ίδια στροφή. Έτσι οι εκφράσεις των ατομοειδών τροχιακών που θα προκύψουν για το άτομο k' θα έχουν την ίδια μορφή με αυτές που προκύπτουν για το άτομο k και δε χρειάζεται να υπολογιστούν εκ νέου.

Δε μένει λοιπόν παρά να υπολογιστούν τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε αυτά τα τροχιακά, που αντιστοιχούν στο άτομο k και στα αντίστοιχα που αντιστοιχούν στο άτομο k' , ως συνάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster και των αντίστοιχων συνημιτόνων κατεύθυνσης. Για τους υπολογισμούς αυτούς υπενθυμίζουμε ότι οι παράμετροι Slater - Koster, που κατασκευάζονται από σφαιρικές αρμονικές με διαφορετικό m , μηδενίζονται και αυτές που κατασκευάζονται από σφαιρικές αρμονικές με το ίδιο κατ' απόλυτη τιμή m , έχουν την ίδια τιμή.

Για το συμβολισμό αυτών των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής υιοθετούμε το σύμβολο $H_{a,b}$, το οποίο σημαίνει στοιχείο μήτρας ανάμεσα στο ατομοειδές τροχιακό a της βάσης (από αριστερά) και στο ατομοειδές τροχιακό b της βάσης (από δεξιά) ($\langle a|H|b \rangle$), όπου τα a και b μπορούν να είναι κάποια από τα τροχιακά $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$ και $d_{3z^2-r^2}$, τα οποία για συντομία τα συμβολίζουμε με $s, x, y, z, xy, yz, zx, x^2 - y^2$ και $3z^2 - r^2$ αντίστοιχα.

Στον πίνακα 2.2 φαίνεται η αντιστοιχία ανάμεσα στους κβαντικούς αριθμούς l και m με τους παραπάνω συμβολισμούς

Οι υπολογισμοί μας περιορίζονται στα $H_{a,b}$ για τα οποία $l_a \leq l_b$, όπου l_a και l_b οι κβαντικοί αριθμοί της στροφορμής των τροχιακών a και b αντίστοιχα. Αν χρειαστεί να υπολογίσουμε το $H_{b,a}$ επιστρατεύουμε τη σχέση 2.46.

Στη συνέχεια, εν είδει παραδείγματος, δείχνουμε τον υπολογισμό δύο τέτοιων στοιχείων μήτρας, των $H_{y,y}$ και $H_{y,xy}$ και τέλος δίνουμε τις τελικές εκφράσεις $H_{a,b}$ των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής. Τα σύμβολα r''', θ''' και ϕ''' , που εμφανίζονται στα παραδείγματα, παριστάνουν τις σφαιρικές συντεταγμένες κάθε σημείου ως προς το στραμμένο σύστημα συντεταγμένων $O'x'''y'''z'''$, που δημιουργείται από τη στροφή του $O'x'y'z'$ κατά τις γωνίες ϕ_0 και θ_0 , που περιγράψαμε παραπάνω.

Υπολογισμός του $H_{y,y}$

$$\begin{aligned}
H_{y,y} &= \langle R_{n'1}(r')\tilde{Y}_1^{-1}(\theta', \phi')|h|R_{n1}(r)\tilde{Y}_1^{-1}(\theta, \phi) \rangle \\
&= \langle R_{n'1}(r''') \left(\frac{l}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^{-1}(\theta''', \phi''') + m\tilde{Y}_1^0(\theta''', \phi''') + \frac{mn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^1(\theta''', \phi''') \right) |h| \\
&\quad R_{n1}(r'') \left(\frac{l}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^{-1}(\theta'', \phi'') + m\tilde{Y}_1^0(\theta'', \phi'') + \frac{mn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^1(\theta'', \phi'') \right) \rangle \\
&= \frac{l^2}{1-n^2}V_{pp\pi} + m^2V_{pp\sigma} + \frac{m^2n^2}{1-n^2}V_{pp\pi} \\
&= \frac{l^2 + m^2n^2}{1-n^2}V_{pp\pi} + m^2V_{pp\sigma} \\
&= \frac{1-m^2-n^2+m^2n^2}{1-n^2}V_{pp\pi} + m^2V_{pp\sigma} \\
&= \frac{(1-m^2)(1-n^2)}{1-n^2}V_{pp\pi} + m^2V_{pp\sigma} \\
&= (1-m^2)V_{pp\pi} + m^2V_{pp\sigma} \tag{2.73}
\end{aligned}$$

Υπολογισμός του $H_{y,xy}$

$$\begin{aligned}
H_{y,xy} &= \langle R_{n'1}(r)\tilde{Y}_1^{-1}(\theta', \phi')|h|R_{n2}(r')\tilde{Y}_2^{-2}(\theta, \phi) \rangle \\
&= \langle R_{n'1}(r''') \left(\frac{l}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^{-1}(\theta''', \phi''') + m\tilde{Y}_1^0(\theta''', \phi''') + \frac{mn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_1^1(\theta''', \phi''') \right) |h| \\
&\quad R_{n2}(r'') \left(n\frac{l^2-m^2}{1-n^2}\tilde{Y}_2^{-2}(\theta'', \phi'') + \frac{l^2-m^2}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^{-1}(\theta'', \phi'') + \sqrt{3}lm\tilde{Y}_2^0(\theta'', \phi'') \right. \\
&\quad \left. + \frac{2lmn}{\sqrt{1-n^2}}\tilde{Y}_2^1(\theta'', \phi'') + lm\frac{1+n^2}{1-n^2}\tilde{Y}_2^2(\theta'', \phi'') \right) \rangle \\
&= \frac{l}{\sqrt{1-n^2}}\frac{l^2-m^2}{\sqrt{1-n^2}}V_{pd\pi} + m\sqrt{3}lmV_{pd\sigma} + \frac{mn}{\sqrt{1-n^2}}\frac{2lmn}{\sqrt{1-n^2}}V_{pd\pi} \\
&= \frac{l(l^2-m^2) + 2lm^2n^2}{1-n^2}V_{pd\pi} + \sqrt{3}lm^2V_{ps\sigma} \\
&= l\frac{l^2-m^2+2m^2n^2}{1-n^2}V_{pd\pi} + \sqrt{3}lm^2V_{ps\sigma} \\
&= l\frac{1-n^2-m^2-m^2+2m^2n^2}{1-n^2}V_{pd\pi} + \sqrt{3}lm^2V_{ps\sigma} \\
&= l\frac{1-n^2-2m^2(1-n^2)}{1-n^2}V_{pd\pi} + \sqrt{3}lm^2V_{ps\sigma} \\
&= l\frac{(1-n^2)(1-2m^2)}{1-n^2}V_{pd\pi} + \sqrt{3}lm^2V_{ps\sigma} \\
&= l(1-2m^2)V_{pd\pi} + \sqrt{3}lm^2V_{ps\sigma} \tag{2.74}
\end{aligned}$$

Στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής

$$\begin{aligned}
H_{s,s} &= V_{ss\sigma} \\
H_{s,x} &= lV_{sp\sigma} \\
H_{s,y} &= mV_{sp\sigma} \\
H_{s,z} &= nV_{sp\sigma} \\
H_{s,xy} &= \sqrt{3}lmV_{sd\sigma} \\
H_{s,yz} &= \sqrt{3}mnV_{sd\sigma} \\
H_{s,zx} &= \sqrt{3}nlV_{sd\sigma} \\
H_{s,x^2-y^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(l^2 - m^2)V_{sd\sigma} \\
H_{s,3z^2-r^2} &= \frac{3n^2 - 1}{2}V_{sd\sigma} \\
H_{x,x} &= l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi} \\
H_{x,y} &= lm(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\
H_{x,z} &= ln(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\
H_{x,xy} &= m \left(\sqrt{3}l^2V_{pd\sigma} + (1 - 2l^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{x,yz} &= lmn(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \\
H_{x,zx} &= n \left(\sqrt{3}l^2V_{pd\sigma} + (1 - 2l^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{x,x^2-y^2} &= l \left[(l^2 - m^2) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) + V_{pd\pi} \right] \\
H_{x,3z^2-r^2} &= l \left(\frac{3n^2 - 1}{2}V_{pd\sigma} - \sqrt{3}n^2V_{pd\pi} \right) \\
H_{y,y} &= m^2V_{pp\sigma} + (1 - m^2)V_{pp\pi} \\
H_{y,z} &= mn(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\
H_{y,xy} &= l \left(\sqrt{3}m^2V_{pd\sigma} + (1 - 2m^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{y,yz} &= n \left(\sqrt{3}m^2V_{pd\sigma} + (1 - 2m^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{y,zx} &= lmn(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \\
H_{y,x^2-y^2} &= m \left[(l^2 - m^2) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) - V_{pd\pi} \right] \\
H_{y,3z^2-r^2} &= m \left(\frac{3n^2 - 1}{2}V_{pd\sigma} - \sqrt{3}n^2V_{pd\pi} \right) \\
H_{z,z} &= n^2V_{pp\sigma} + (1 - n^2)V_{pp\pi} \\
H_{z,xy} &= lmn(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \\
H_{z,yz} &= m \left(\sqrt{3}n^2V_{pd\sigma} + (1 - 2n^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{z,zx} &= l \left(\sqrt{3}m^2V_{pd\sigma} + (1 - 2m^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{z,x^2-y^2} &= n(l^2 - m^2) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{z,3z^2-r^2} &= n \left(\frac{3n^2-1}{2} V_{pd\sigma} - \sqrt{3}(1-n^2)V_{pd\pi} \right) \\
H_{xy,xy} &= l^2 m^2 (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) + (1-n^2)V_{dd\pi} + n^2 V_{dd\delta} \\
H_{xy,yz} &= nl (3m^2 V_{dd\sigma} + (1-4m^2)V_{dd\pi} + (m^2-1)V_{dd\delta}) \\
H_{xy,zx} &= mn (3l^2 V_{dd\sigma} + (1-4l^2)V_{dd\pi} + (l^2-1)V_{dd\delta}) \\
H_{xy,x^2-y^2} &= \frac{lm}{2} (l^2 - m^2) (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) \\
H_{xy,3z^2-r^2} &= \sqrt{3}lm \left(\frac{3n^2-1}{2} V_{dd\sigma} - 2n^2 V_{dd\pi} + \frac{1}{2}(1+n^2)V_{dd\delta} \right) \\
H_{yz,yz} &= m^2 n^2 (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) + (1-l^2)V_{dd\pi} + l^2 V_{dd\delta} \\
H_{yz,zx} &= lm (3n^2 V_{dd\sigma} + (1-4n^2)V_{dd\pi} + (n^2-1)V_{dd\delta}) \\
H_{yz,x^2-y^2} &= mn \left(\frac{l^2-m^2}{2} (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) - (V_{dd\pi} - V_{dd\delta}) \right) \\
H_{yz,3z^2-r^2} &= \sqrt{3}mn \left(\frac{3n^2-1}{2} V_{dd\sigma} + (1-2n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}(1-n^2)V_{dd\delta} \right) \\
H_{zx,zx} &= n^2 l^2 (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) + (1-m^2)V_{dd\pi} + m^2 V_{dd\delta} \\
H_{zx,x^2-y^2} &= nl \left(\frac{l^2-m^2}{2} (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) + (V_{dd\pi} - V_{dd\delta}) \right) \\
H_{zx,3z^2-r^2} &= \sqrt{3}nl \left(\frac{3n^2-1}{2} V_{dd\sigma} + (1-2n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}(1-n^2)V_{dd\delta} \right) \\
H_{x^2-y^2,x^2-y^2} &= \frac{1}{4} (l^2 - m^2)^2 (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) + (1-n^2)V_{dd\pi} + n^2 V_{dd\delta} \\
H_{x^2-y^2,3z^2-r^2} &= \sqrt{3} (l^2 - m^2) \left(\frac{1}{2} \frac{3n^2-1}{2} V_{dd\sigma} - n^2 V_{dd\pi} + \frac{1}{4}(1+n^2)V_{dd\delta} \right) \\
H_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} &= \frac{(3n^2-1)^2}{4} V_{dd\sigma} + 3n^2(1-n^2)V_{dd\pi} + \frac{3}{4}(1-n^2)V_{dd\delta}
\end{aligned}$$

Επειδή οι παράμετροι Slater - Koster $V_{l'm}$ εξαρτώνται από την ενδοατομική απόσταση $R_{kk'} = z_0''$, το μόνο που μένει είναι να βρεθεί η εξάρτησή τους από αυτή την απόσταση.

Για πληρότητα αναφέρουμε ότι για τη βάση τροχιακών s, p και d , πρώτοι οι Slater και Koster [30, 32] το 1954, έδωσαν πίνακες με τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ως συνάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster και των συνημιτόνων κατεύθυνσης. Αργότερα, το 1974, ο Lendi [33, 34] έδωσε αντίστοιχους πίνακες για τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε τροχιακά f και σε τροχιακά s, p και d και το 1975 οι Andreoni και Casula [35] έδωσαν κάποιες γενικές εκφράσεις, από τις οποίες μπορούσαν να υπολογιστούν όλα τα ολοκληρώματα δύο κέντρων. Στη συνέχεια, το 1979, ο Sharma έδωσε τη μορφή συγκεκριμένων στοιχείων μήτρας τη χαμιλτονιανής ανάμεσα σε τροχιακά f και τροχιακά g και το 1998, ο McMahan [36] έδωσε πλήρεις πίνακες για τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε τροχιακά s, p, d και f .

2.5 Σχήμα του Harrison

Μια εκ των δημοφιλεστέρων προσεγγίσεων της εξάρτησης των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση είναι το λεγόμενο *σχήμα του Harrison* [37], σύμφωνα με το οποίο η

εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την ενδοατομική απόσταση έχει παγκόσμια (universal) ισχύ⁵ και δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

- Για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ s , p τροχιακών με s ή p τροχιακά

$$V_{l'm} = \eta_{l'm} \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (2.75)$$

όπου $\eta_{sss} = -1.40$, $\eta_{sps} = 1.84$, $\eta_{pps} = 3.24$ και $\eta_{pp\pi} = -0.81$

- Για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ s , p τροχιακών με d τροχιακά

$$V_{l'm} = \eta_{l'm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{md^{7/2}} \quad (2.76)$$

όπου $\eta_{sd\sigma} = -3.16$, $\eta_{pd\sigma} = -2.95$ και $\eta_{pd\pi} = 1.36$

- Για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ d τροχιακών με d τροχιακά

$$V_{l'm} = \eta_{l'm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^5} \quad (2.77)$$

όπου $\eta_{dd\sigma} = -16.2$, $\eta_{dd\pi} = 8.75$ και $\eta_{dd\delta} = 0$

Στις παραπάνω εκφράσεις $\hbar^2/m = 7.62 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2$, d είναι η ενδοατομική απόσταση και r_d είναι ένα χαρακτηριστικό μήκος, που διαφέρει από άτομο σε άτομο [32]. Για το Ni για παράδειγμα είναι $r_d = 0.71 \text{\AA}$.

Οι παραπάνω σχέσεις είναι προσεγγιστικές. Προσεγγίζουν όμως πολύ καλά την πραγματικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δώσουν και ποσοτικά εκτός από ποιοτικά αποτελέσματα. Το καλύτερο βεβαίως θα ήταν να προσδιορίζει κανείς την εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση χωριστά για κάθε περίπτωση και να αυξάνει έτσι την ακρίβεια των υπολογισμών του. Εξ άλλου η εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση εξαρτάται και από το περιβάλλον (δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις των γειτονικών ατόμων) μέσα στο οποίο βρίσκονται τα αλληλεπιδρώντα άτομα, κάτι που αν ληφθεί υπ' όψη ενδέχεται να δώσει ακριβέστερα αποτελέσματα. Κάτι τέτοιο όμως ανεβάζει το επίπεδο δυσκολίας των υπολογισμών, χωρίς το όφελος να είναι πάντα σημαντικό. Κατά συνέπεια το σχήμα του Harrison είναι ένας απλός και γρήγορος τρόπος εκτίμησης της εξάρτησης των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση, χωρίς όμως να είναι και ο μοναδικός. Υπολογισμοί των παραμέτρων Slater - Koster με προσαρμογή σε αποτελέσματα υπολογισμών δομής ζώνης με αυτοσυνειπείς μεθόδους πρώτων αρχών δίνονται στο βιβλίο «Handbook of the Band Structure of Elemental Solids» [38].

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι ο Harrison το 1981 [39] επαναπροσδιόρισε τις τιμές των παραμέτρων $\eta_{l'm}$ με άλλες ακριβέστερες τιμές, βασιζόμενος στη δουλειά του Louie [40]. Οι νέες αυτές τιμές είναι: $\eta_{sss} = -1.32$, $\eta_{sps} = 1.42$, $\eta_{pps} = 2.22$ και $\eta_{pp\pi} = -0.63$. Για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι $\eta_{l'm}$ που αναφέρθηκαν νωρίτερα, ώστε να μπορεί να υπάρξει σύγκριση με εργασίες, που είχαν ήδη γίνει παλιότερα στα υπό μελέτη συστήματα και να μπορεί να υπάρξει μια συνέχεια των αποτελεσμάτων με την ίδια μέθοδο και τις ίδιες παραμέτρους.

⁵με την έννοια ότι ισχύει για όλα ανεξαρτήτως τα άτομα

2.6 Διορθωτικοί όροι της χαμιλτονιανής για υπολογισμούς μαγνητικών ιδιοτήτων

2.6.1 Η διόρθωση Hubbard

Κάθε ιδιοενέργεια, που προκύπτει από τη διαγωνοποίηση της χαμιλτονιανής, αντιστοιχεί σε δύο μονοηλεκτρονιακές ιδιοκαταστάσεις εκ των οποίων η μία κατάσταση με σπιν πάνω και η άλλη με σπιν κάτω. Σ' αυτό το επίπεδο προσέγγισης, σε κάθε ιδιοκατάσταση ίδιας ενέργειας αντιστοιχούν δυο καταστάσεις σπιν και η ολική ενέργεια υπολογίζεται από το άθροισμα όλων των ιδιοενεργειών πάνω στις κατειλημμένες από ηλεκτρόνια καταστάσεις.

Στα πλαίσια του μοντέλου Hubbard [41–44], κάθε ιδιοκατάσταση είναι σπιν-ιδιοκατάσταση της χαμιλτονιανής και επομένως ο αριθμός κατάληψής της είναι 0 ή 1 και όχι 0 ή 1 ή 2, όπως ήταν πριν. Η ενέργεια μιας σπιν-ιδιοκατάστασης με την ίδια χωρική κυματοσυνάρτηση δεν έχει πλέον την ίδια ενέργεια όπως πριν. Η διαφορά αυτή καθορίζεται από τη διόρθωση Hubbard, η οποία στην απλούστερη μορφή της συνίσταται σε μια μετατόπιση προς τα κάτω κατά μια ποσότητα $s_0 = U_0\mu/2$ των ιδιοενεργειών που αντιστοιχούν σε σπιν κάτω και σε μετατόπιση κατά την ίδια ποσότητα s_0 προς τα πάνω για τις ιδιοενέργειες που αντιστοιχούν σε σπιν πάνω. Έτσι αν ϵ_i είναι οι ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής, τότε οι ιδιοτιμές των σπιν-ιδιοκαταστάσεων με σπιν κάτω έχουν ενέργεια ίση με $\epsilon_i(\downarrow) = \epsilon_i - s_0$, ενώ οι ιδιοτιμές των σπιν-ιδιοκαταστάσεων με σπιν πάνω έχουν ενέργεια ίση με $\epsilon_i(\uparrow) = \epsilon_i + s_0$. Για να βρούμε τη συνολική ενέργεια του συστήματος, τοποθετούμε όλες τις ιδιοενέργειες $\epsilon_i(\downarrow)$ και $\epsilon_i(\uparrow)$ σε αύξουσα σειρά και εποικίζουμε την κάθε μια με ένα ηλεκτρόνιο. Από το άθροισμα των ιδιοενεργειών αυτών πάνω στις εποικισμένες ιδιοκαταστάσεις προκύπτει η ολική ενέργεια του συστήματος. Παράλληλα από τη διαφορά των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω από τα ηλεκτρόνια με σπιν κάτω, προκύπτει η μαγνητική ροπή του συστήματος. Αν δηλαδή n_\uparrow και n_\downarrow είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος με σπιν πάνω και σπιν κάτω αντίστοιχα, τότε η μαγνητική ροπή μ του συστήματος είναι $\mu = n_\uparrow - n_\downarrow$ σε μονάδες μ_B (μαγνητόνη του Bohr).

Στα πλαίσια του μοντέλου Hubbard η χαμιλτονιανή μήτρα στην προσέγγιση ισχυρής δέσμωσης θα έχει τη μορφή

$$H_{Hub} = H_0 + U_{Hub} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_0 & 0 \\ 0 & \mathbf{H}_0 \end{pmatrix} + s_0 \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (2.78)$$

όπου \mathbf{H}_0 η χαμιλτονιανή μήτρα όπως την έχουμε δει στην εξίσωση 1.92 και \mathbf{I} ο μοναδιαίος πίνακας διάστασης ίδιας με τη χαμιλτονιανή μήτρα \mathbf{H}_0 . Η τιμή του s_0 μπορεί να προσδιοριστεί με προσαρμογή της μαγνητικής ροπής σε μικρά συσσωματώματα, μια δουλειά που ήδη έχει γίνει από τους Andriotis και Menon [45] για τα Co, Fe και Ni.

2.6.2 Σύζευξη στροφορμής - σπιν

Η σύζευξη στροφορμής - σπιν [46] εισάγει ένα ακόμα όρο στη χαμιλτονιανή, της μορφής

$$V_{SO} = -\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = -\lambda(l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z), \quad (2.79)$$

όπου λ μια σταθερά της σύζευξης, $\mathbf{L} = l_x \hat{\mathbf{i}} + l_y \hat{\mathbf{j}} + l_z \hat{\mathbf{k}}$ το διάνυσμα τη στροφορμής και $\mathbf{S} = s_x \hat{\mathbf{i}} + s_y \hat{\mathbf{j}} + s_z \hat{\mathbf{k}}$ το διάνυσμα του σπιν. Η σταθερά σύζευξης έχει τη μορφή [47]

$$\lambda = \frac{e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3}, \quad (2.80)$$

όπου e και m είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου αντίστοιχα, c η ταχύτητα του φωτός και r η απόσταση ανάμεσα στις μαγνητικές ροπές που δημιουργούνται από τα \mathbf{L} και \mathbf{S} . Ανεξάρτητα από το πώς θα οριστεί η απόσταση ανάμεσα στα \mathbf{L} και \mathbf{S} των ηλεκτρονίων του ίδιου ατόμου (ή ανάμεσα στα \mathbf{L} και \mathbf{S} του ίδιου ηλεκτρονίου), είναι φανερό ότι η απόσταση αυτή για τα ηλεκτρόνια του ίδιου ατόμου είναι κατά πολύ μικρότερη από τις αποστάσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια διαφορετικών ατόμων, ιδιαίτερα αν θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου βρίσκονται κοντά στο άτομο αυτό. Έτσι, λόγω της εξάρτησης της αλληλεπίδρασης σπιν - τροχιάς από τον παράγοντα r^{-3} , η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο σπιν των ηλεκτρονίων ενός ατόμου με τη στροφορμή των ηλεκτρονίων ενός άλλου ατόμου μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα και να παραληφθεί από τους υπολογισμούς μας. Σε μια δεύτερη προσέγγιση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η σταθερά σύζευξης λ είναι σταθερή για όλες τις αλληλεπιδράσεις.

Επειδή οι τελεστές l_x , l_y , s_x και s_y γράφονται ως συνάρτηση των τελεστών δημιουργίας και καταστροφής l_+ , s_+ και l_- , s_- αντίστοιχα, ως

$$l_x = \frac{l_+ + l_-}{2}, \quad l_y = \frac{l_+ - l_-}{2i}, \quad s_x = \frac{s_+ + s_-}{2} \quad \text{και} \quad s_y = \frac{s_+ - s_-}{2i}, \quad (2.81)$$

ο όρος V_{SO} γράφεται ως

$$V_{SO} = -\lambda \left(\frac{l_+ s_- + l_- s_+}{2} + l_z s_z \right). \quad (2.82)$$

Ας σημειωθεί ότι οι τελεστές l_+ , l_- και l_z δρουν μόνο στο χωρικό κομμάτι της κυματοσυνάρτησης, ενώ οι τελεστές s_+ , s_- και s_z δρουν μόνο στο κομμάτι του σπιν. Εκείνο που μας ενδιαφέρει να βρούμε είναι η δράση του τελεστή V_{SO} πάνω στις σπιν-συναρτήσεις της βάσης, δηλαδή στα σπιν ατομοειδή τροχιακά. Τα σπιν ατομοειδή τροχιακά θα γράφονται με τη μορφή

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{s} | \widetilde{l, m, m_s} \rangle = R_{nl}(r) \widetilde{Y}_{lm}(\theta, \phi) s_{m_s}, \quad \text{όπου} \quad s_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{και} \quad s_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

Ας ξεκινήσουμε κατ' αρχήν με τη δράση του τελεστή V_{SO} πάνω στις καταστάσεις $|l, m, m_s\rangle$, για τις οποίες

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{s} | l, m, m_s \rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) s_{m_s}. \quad (2.84)$$

Θα έχουμε

$$\begin{aligned}
V_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', m', m'_s | V_{SO} | l, m, m_s \rangle \\
&= -\frac{\lambda}{2} (\langle l', m' | l_+ | l, m \rangle \langle m'_s | s_- | m_s \rangle + \langle l', m' | l_- | l, m \rangle \langle m'_s | s_+ | m_s \rangle) \\
&\quad - \lambda \langle l', m' | l_z | l, m \rangle \langle m'_s | s_z | m_s \rangle \\
&= -\frac{\lambda}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \langle l', m' | l, m+1 \rangle \sqrt{\frac{3}{4} - m_s(m_s-1)} \langle m'_s | m_s-1 \rangle \\
&\quad - \frac{\lambda}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \langle l', m' | l, m-1 \rangle \sqrt{\frac{3}{4} - m_s(m_s+1)} \langle m'_s | m_s+1 \rangle \\
&\quad - \lambda m \langle l', m' | l, m \rangle m_s \langle m'_s | m_s \rangle \\
&= -\frac{\lambda}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\frac{3}{4} - m_s(m_s-1)} \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s,m_s-1} \delta_{l',l} \\
&\quad - \frac{\lambda}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\frac{3}{4} - m_s(m_s+1)} \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s,m_s+1} \delta_{l',l} \\
&\quad - \lambda m m_s \delta_{m',m} \delta_{m'_s,m_s} \delta_{l',l} \\
&= -\frac{\lambda}{2} \sqrt{l(l+1) - m m'} \sqrt{\frac{3}{4} - m_s m'_s} (\delta_{m',m+1} \delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s,m_s+1}) \delta_{l',l} \\
&\quad - \lambda m m_s \delta_{m',m} \delta_{m'_s,m_s} \delta_{l',l} \\
&= -\frac{\lambda}{2} \sqrt{l(l+1) - m m'} (\delta_{m',m+1} \delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s,m_s+1}) \delta_{l',l} \\
&\quad - \lambda m m_s \delta_{m',m} \delta_{m'_s,m_s} \delta_{l',l}.
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Η παρουσία του παράγοντα $\delta_{l',l}$ σε όλους τους όρους του $V_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s)$ μας επιτρέπει να γράψουμε

$$V_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) = V_{SO_{m',m}}^{ll}(m'_s, m_s) \cdot \delta_{l',l}. \tag{2.86}$$

Η σχέση 2.85 ισχύει για $-l \leq m \leq l$ και $-l' \leq m' \leq l'$. Θα μπορούσαμε όμως να θεωρήσουμε ότι $m \geq 0$, οπότε για να έχουμε όλη την πληροφορία που υπάρχει στην παραπάνω σχέση, θα πρέπει να γνωρίζουμε και τα $V_{SO_{-m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s)$, $V_{SO_{-m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s)$ και $V_{SO_{m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s)$, καθώς επίσης και τα $V_{SO_{0,0}}^{l',l}(m'_s, m_s)$, $V_{SO_{0,m}}^{l',l}(m'_s, m_s)$, $V_{SO_{0,-m}}^{l',l}(m'_s, m_s)$, $V_{SO_{m',0}}^{l',l}(m'_s, m_s)$ και $V_{SO_{-m',0}}^{l',l}(m'_s, m_s)$ με $m > 0$ και $m' > 0$. Έτσι από τη σχέση 2.85 θα έχουμε:

$$V_{SO_{0,0}}^{l',l}(m'_s, m_s) = \langle l', 0, m'_s | V_{SO} | l, 0, m_s \rangle = 0 \tag{2.87}$$

$$\begin{aligned}
V_{SO_{0,m}}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', 0, m'_s | V_{SO} | l, m, m_s \rangle \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1)} (\delta_{0,m+1} \delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{0,m-1} \delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1)} \delta_{m,1} \delta_{m'_s,m_s+1},
\end{aligned} \tag{2.88}$$

$$\begin{aligned}
V_{SO0,-m}^{l',l}(m'_s, m_s) &= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}(\delta_{0,-m+1}\delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{0,-m-1}\delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}\delta_{m,1}\delta_{m'_s,m_s-1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{SOm',0}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', m', m'_s | V_{SO} | l, 0, m_s \rangle \quad (2.89) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}(\delta_{m',1}\delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{m',-1}\delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}\delta_{m',1}\delta_{m'_s,m_s-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{SO-m',0}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', -m', m'_s | V_{SO} | l, 0, m_s \rangle \quad (2.90) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}(\delta_{-m',1}\delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{-m',-1}\delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}\delta_{m',1}\delta_{m'_s,m_s+1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{SO-m',-m}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', -m', m'_s | V_{SO} | l, -m, m_s \rangle \quad (2.91) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1) - mm'}(\delta_{m',m-1}\delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{m',m+1}\delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&\quad + \lambda\delta_{l',l}mm_s\delta_{m',m}\delta_{m'_s,m_s},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{SO-m',m}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', -m', m'_s | V_{SO} | l, m, m_s \rangle \quad (2.92) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1) - m(-m')}(\delta_{-m',m+1}\delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{-m',m-1}\delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&\quad - \lambda\delta_{l',l}mm_s\delta_{-m',m}\delta_{m'_s,m_s} = 0
\end{aligned}$$

και

$$\begin{aligned}
V_{SOm',-m}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', -m', m'_s | V_{SO} | l, m, m_s \rangle \quad (2.93) \\
&= -\lambda\delta_{l',l}\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1) - (-m)m'}(\delta_{m',-m+1}\delta_{m'_s,m_s-1} + \delta_{m',-m-1}\delta_{m'_s,m_s+1}) \\
&\quad - \lambda\delta_{l',l}(-m)m_s\delta_{m',-m}\delta_{m'_s,m_s} = 0
\end{aligned}$$

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εκφράσεις για τα στοιχεία μήτρας του τελεστή V_{SO} στη βάση $|l, \pm m, m_s\rangle$ με $m \geq 0$, θα βρούμε τα στοιχεία μήτρας αυτού του τελεστή στη βάση $|\widetilde{l, \pm m, m_s}\rangle$ με $m \geq 0$, όπου

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{s} | \widetilde{l, \pm m, m_s} \rangle = R_{nl}(r)\widetilde{Y}_{lm}(\theta, \phi)s_{m_s}. \quad (2.94)$$

Ας συμβολίσουμε με $\widetilde{V}_{SO\pm m', \pm m}^{l',l}(m'_s, m_s)$ το στοιχείο μήτρας

$$\widetilde{V}_{SO\pm m', \pm m}^{l',l}(m'_s, m_s) = \langle l', \widetilde{\pm m'}, m'_s | V_{SO} | l, \widetilde{\pm m}, m_s \rangle \quad \text{με } m \geq 0 \text{ και } m' \geq 0. \quad (2.95)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη τις σχέσεις 2.2, 2.3 και 2.4, θα έχουμε

$$|\widetilde{l, m, m_s}\rangle = \frac{(-1)^m |l, m, m_s\rangle + |l, -m, m_s\rangle}{\sqrt{2}}, \quad m > 0, \quad (2.96)$$

$$|\widetilde{l, -m, m_s}\rangle = \frac{(-1)^m |l, m, m_s\rangle - |l, -m, m_s\rangle}{\sqrt{2}i}, \quad m > 0, \quad (2.97)$$

και

$$|\widetilde{l, 0, m_s}\rangle = |l, 0, m_s\rangle. \quad (2.98)$$

Έτσι

$$\widetilde{V}_{SO0,0}{}^{l,l}(m'_s, m_s) = V_{SO0,0}{}^{l,l}(m'_s, m_s) = 0, \quad (2.99)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{V}_{SO0,m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left((-1)^m V_{SO0,m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) + V_{SO0,-m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) \right) \\ &= -\frac{\lambda}{2\sqrt{2}} \delta_{l',l} \delta_{m,1} \sqrt{l(l+1)} \left((-1)^m \delta_{m'_s, m_s+1} + \delta_{m'_s, m_s-1} \right) \\ &= \frac{\lambda}{2\sqrt{2}} \delta_{l',l} \delta_{m,1} \sqrt{l(l+1)} \left(\delta_{m'_s, m_s+1} - \delta_{m'_s, m_s-1} \right), \end{aligned} \quad (2.100)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{V}_{SO0,-m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) &= \frac{1}{\sqrt{2}i} \left((-1)^m V_{SO0,m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) - V_{SO0,-m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) \right) \\ &= -\frac{\lambda}{2\sqrt{2}i} \delta_{l',l} \delta_{m,1} \sqrt{l(l+1)} \left((-1)^m \delta_{m'_s, m_s+1} - \delta_{m'_s, m_s-1} \right) \\ &= \frac{\lambda}{2\sqrt{2}i} \delta_{l',l} \delta_{m,1} \sqrt{l(l+1)} \left(\delta_{m'_s, m_s+1} + \delta_{m'_s, m_s-1} \right) \end{aligned} \quad (2.101)$$

και βεβαίως, παίρνοντας τις συζυγείς εκφράσεις τους, βρίσκουμε

$$\widetilde{V}_{SOm,0}{}^{l,l}(m'_s, m_s) = -\widetilde{V}_{SO0,m}{}^{l,l}(m'_s, m_s) \quad (2.102)$$

και

$$\widetilde{V}_{SO-m,0}{}^{l,l}(m'_s, m_s) = -\widetilde{V}_{SO0,-m}{}^{l,l}(m'_s, m_s). \quad (2.103)$$

Δεδομένου ότι $V_{SO_{-m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) = V_{SO_{m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s) = 0$, θα έχουμε

$$\begin{aligned}
\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \frac{1}{2} \left((-1)^{m'+m} V_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) + V_{SO_{-m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s) \right) \quad (2.104) \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4} \sqrt{l(l+1) - mm'} \left((-1)^{m'+m} \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s-1} \right. \\
&\quad \left. + (-1)^{m'+m} \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s+1} + \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s-1} + \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s+1} \right) \\
&\quad - \lambda \delta_{l',l} \frac{1}{2} mm_s \left((-1)^{m'+m} - 1 \right) \delta_{m',m} \delta_{m'_s, m_s} \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4} \sqrt{l(l+1) - mm'} \left(-\delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s-1} \right. \\
&\quad \left. - \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s+1} + \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s-1} + \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s+1} \right) \\
&\quad - \lambda \delta_{l',l} \frac{1}{2} mm_s (1-1) \delta_{m',m} \delta_{m'_s, m_s} \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4} \sqrt{l(l+1) - mm'} (\delta_{m',m+1} - \delta_{m',m-1}) (\delta_{m'_s, m_s+1} - \delta_{m'_s, m_s-1}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{V}_{SO_{-m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \frac{1}{2} \left((-1)^{m'+m} V_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) + V_{SO_{-m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s) \right) \quad (2.105) \\
&= \tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4} \sqrt{l(l+1) - mm'} (\delta_{m',m+1} - \delta_{m',m-1}) (\delta_{m'_s, m_s+1} - \delta_{m'_s, m_s-1}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{V}_{SO_{m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \frac{1}{2i} \left((-1)^{m'+m} V_{SO_{m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) - V_{SO_{-m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s) \right) \quad (2.106) \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4i} \sqrt{l(l+1) - mm'} \left((-1)^{m'+m} \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s-1} \right. \\
&\quad \left. + (-1)^{m'+m} \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s+1} - \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s-1} - \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s+1} \right) \\
&\quad - \lambda \delta_{l',l} \frac{1}{2i} mm_s \left((-1)^{m'+m} + 1 \right) \delta_{m',m} \delta_{m'_s, m_s} \\
&= -\lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4i} \sqrt{l(l+1) - mm'} \left(-\delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s-1} \right. \\
&\quad \left. - \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s+1} - \delta_{m',m-1} \delta_{m'_s, m_s-1} - \delta_{m',m+1} \delta_{m'_s, m_s+1} \right) \\
&\quad - \lambda \delta_{l',l} \frac{1}{2i} mm_s (1+1) \delta_{m',m} \delta_{m'_s, m_s} \\
&= \lambda \delta_{l',l} \frac{1}{4i} \sqrt{l(l+1) - mm'} (\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1}) (\delta_{m'_s, m_s+1} + \delta_{m'_s, m_s-1}) \\
&\quad + \lambda i \delta_{l',l} mm_s \delta_{m',m} \delta_{m'_s, m_s}
\end{aligned}$$

και βεβαίως

$$\begin{aligned}
\widetilde{V}_{SO_{-m',m}}^{l',l}(m'_s, m_s) &= \langle l', \widetilde{-m'}, m'_s | V_{SO} | l, \widetilde{m}, m_s \rangle \\
&= \frac{-1}{2i} \left((-1)^{m'+m} V_{SO_{m',m}}^{l'l}(m'_s, m_s) - V_{SO_{-m',-m}}^{l'l}(m'_s, m_s) \right) \\
&= -\widetilde{V}_{SO_{m',-m}}^{l',l}(m'_s, m_s)
\end{aligned} \tag{2.107}$$

Με βάση τα αποτελέσματα που βρήκαμε για τα $\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$, μπορούμε να κάνουμε τις ακόλουθες παρατηρήσεις.

1. Δεδομένης της ύπαρξης του παράγοντα $\delta_{l',l}$ σε όλες τις παραπάνω εκφράσεις, τα στοιχεία μήτρας του τελεστή V_{SO} είναι μηδέν για διαφορετικά l και l' . Κατά συνέπεια, το μόνο που χρειάζεται να βρούμε, είναι τα στοιχεία μήτρας του τελεστή μέσα στον υπόχωρο του ίδιου l , αφού όλα τα υπόλοιπα είναι μηδέν. Μπορούμε επομένως στο εξής να επικεντρώνουμε το ενδιαφέρον μας μόνο για τα στοιχεία μήτρας $\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$, με m, m' τέτοια ώστε $-l \leq m, m' \leq l$.
2. Για κάθε υπόχωρο του ίδιου l δημιουργούνται τέσσερις υποπίνακες από τις τέσσερις διαφορετικές τιμές των ζευγών (m_s, m'_s) .
3. Από τις εκφράσεις 2.102, 2.103, 2.105 και 2.107, προκύπτει ότι εξ όλων των στοιχείων μήτρας $\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ με $-l \leq m, m' \leq l$ είναι αρκετό να γνωρίζουμε μόνο τα $\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$, $\widetilde{V}_{SO_{m',-m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$, $\widetilde{V}_{SO_{0,-m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$, $\widetilde{V}_{SO_{0,m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ και $\widetilde{V}_{SO_{0,0}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ με $0 < m, m' \leq l$. Μπορούμε επομένως, για καθένα από τους παραπάνω υποπίνακες, να περιορίσουμε το ενδιαφέρον μας μόνο σ' αυτά τα στοιχεία μήτρας, αφού όλα τα υπόλοιπα προκύπτουν μέσω αυτών. Όπως είναι προφανές, το πλήθος αυτών των στοιχείων μήτρας, για τα ίδια m_s και m'_s , είναι ίσο με $2l^2 + 2l + 1$.
4. Όπως μπορούμε πολύ εύκολα να δούμε, η ταυτόχρονη εναλλαγή μεταξύ των m και m' στις σχέσεις 2.104 και 2.106 οδηγεί στις σχέσεις

$$\widetilde{V}_{SO_{m,m'}}^{l,l}(m'_s, m_s) = -\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s) \tag{2.108}$$

και

$$\widetilde{V}_{SO_{m,-m'}}^{l,l}(m'_s, m_s) = -\widetilde{V}_{SO_{m',-m}}^{l,l}(m'_s, m_s) \tag{2.109}$$

Κατά συνέπεια, από τα $\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ και $\widetilde{V}_{SO_{m',-m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ με $0 < m, m' \leq l$, που είδαμε προηγουμένως ότι χρειάζεται να γνωρίζουμε για κάθε υποπίνακα, είναι αρκετό να γνωρίζουμε μόνο αυτά για τα οποία $0 < m' \leq m \leq l$, προκειμένου να γνωρίζουμε και τα υπόλοιπα για τα οποία $0 < m < m' \leq l$. Δεδομένου ότι εκτός απ' αυτά, θα πρέπει να γνωρίζουμε και τα $\widetilde{V}_{SO_{0,-m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ και $\widetilde{V}_{SO_{0,m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ με $0 \leq m \leq l$ (όπως είπαμε προηγουμένως), τα προς υπολογισμό στοιχεία μήτρας περιορίζονται τελικά στα $\widetilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ και $\widetilde{V}_{SO_{m',-m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$, για τα οποία $0 \leq m' \leq m \leq l$. Το πλήθος των στοιχείων μήτρας αυτών είναι $l^2 + 3l + 1$.

5. Όπως εύκολα μπορεί να διαπιστώσει κανείς, $\tilde{V}_{SO_{m,m}}^{l,l}(m'_s, m_s) = 0$ και επομένως και $\tilde{V}_{SO_{-m,-m}}^{l,l}(m'_s, m_s) = 0$. Επομένως τα διαγώνια στοιχεία των τεσσάρων υποπινάκων, που δημιουργούνται από τα τέσσερα ζευγάρια τιμών (m'_s, m_s) , θα είναι ίσα με μηδέν. Αν εξαιρέσουμε λοιπόν αυτά τα στοιχεία μήτρας από τα προς υπολογισμό στοιχεία μήτρας κάθε υποπίνακα, τα προς υπολογισμό στοιχεία μήτρας για κάθε υποπίνακα περιορίζονται σε $l(l+2)$.
6. Εύκολα μπορεί να διαπιστώσει κανείς ότι για m και m' τέτοια ώστε $-l \leq m, m' \leq l$, θα έχουμε:

- $$\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\uparrow, \uparrow) = -\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\downarrow, \downarrow) \quad \text{όπου} \quad -l \leq m, m' \leq l, \quad (2.110)$$

- αν $m'm > 0$, ή αν $m' = 0$ και $m > 0$, ή αν $m = 0$ και $m' > 0$, τότε

$$\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\uparrow, \downarrow) = -\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\downarrow, \uparrow), \quad (2.111)$$

- και αν $m'm < 0$, ή αν $m' = 0$ και $m < 0$, ή αν $m = 0$ και $m' < 0$, τότε

$$\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\uparrow, \downarrow) = \tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\downarrow, \uparrow). \quad (2.112)$$

Κατά συνέπεια αρκεί η γνώση μόνο των $\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\uparrow, \uparrow)$ και $\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(\uparrow, \downarrow)$, για να γνωρίζουμε τα στοιχεία μήτρας $\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$ για κάθε τιμή των m'_s και m_s .

Από όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει το εξής συμπέρασμα: Για τον υπολογισμό των στοιχείων μήτρας του τελεστή V_{SO} ($\tilde{V}_{SO_{m',m}}^{l,l}(m'_s, m_s)$), αρκεί η γνώση μόνο των στοιχείων μήτρας $\tilde{V}_{SO_{m',\pm m}}^{l,l}(\uparrow\uparrow)$ και $\tilde{V}_{SO_{m',\pm m}}^{l,l}(\downarrow\uparrow)$, για τα οποία $0 \leq m' \leq m \leq l$. Λαμβάνοντας υπόψη μας αυτές τις παρατηρήσεις μπορούμε εύκολα πλέον να βρούμε τα στοιχεία μήτρας του τελεστή V_{SO} . Έτσι βρίσκουμε:

Για τα τροχιακά s

	$ s \uparrow\rangle$	
$ s \uparrow\rangle$	0	
$ s \downarrow\rangle$	0	

(2.113)

Για τα τροχιακά p

	$ x \uparrow\rangle$	$ y \uparrow\rangle$	$ z \uparrow\rangle$	
$\langle x \uparrow $	0	$i\lambda/2$	0	
$\langle y \uparrow $	$-i\lambda/2$	0	0	
$\langle z \uparrow $	0	0	0	
$\langle x \downarrow $	0	0	$\lambda/2$	
$\langle y \downarrow $	0	0	$i\lambda/2$	
$\langle z \downarrow $	$-\lambda/2$	$-i\lambda/2$	0	

(2.114)

Για τα τροχιακά d

	$ xy \uparrow\rangle$	$ yz \uparrow\rangle$	$ zx \uparrow\rangle$	$ x^2 - y^2 \uparrow\rangle$	$ 3z^2 - r^2 \uparrow\rangle$
$\langle xy \uparrow $	0	0	0	$-i\lambda$	0
$\langle yz \uparrow $	0	0	$-i\lambda/2$	0	0
$\langle zx \uparrow $	0	$i\lambda/2$	0	0	0
$\langle x^2 - y^2 \uparrow $	$i\lambda$	0	0	0	0
$\langle 3z^2 - r^2 \uparrow $	0	0	0	0	0
$\langle xy \downarrow $	0	$\lambda/2$	$i\lambda/2$	0	0
$\langle yz \downarrow $	$-\lambda/2$	0	0	$i\lambda/2$	$\sqrt{3}i\lambda/2$
$\langle zx \downarrow $	$-i\lambda/2$	0	0	$-\lambda/2$	$\sqrt{3}\lambda/2$
$\langle x^2 - y^2 \downarrow $	0	$-i\lambda/2$	$\lambda/2$	0	0
$\langle 3z^2 - r^2 \downarrow $	0	$-\sqrt{3}i\lambda/2$	$-\sqrt{3}\lambda/2$	0	0

(2.115)

Τη διόρθωση που εισάγει στη χαμιλτονιανή ο όρος V_{SO} , την χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διατριβή μόνο μέσα στα πλαίσια μελέτης του μη συγγραμμικού (non-collinear) μαγνητισμού, στον οποίο θα αναφερθούμε στη συνέχεια.

2.6.3 Μη συγγραμμικός μαγνητισμός

Με τη διόρθωση που εισάγει ο όρος της σύζευξης σπιν-τροφορμής, οι σπιν-κυματοσυναρτήσεις $|\Phi_i\rangle$ κάθε ηλεκτρονίου θα γράφονται με τη μορφή

$$\begin{aligned}
 |\Phi_i\rangle &= \sum_{m_s=\pm\frac{1}{2}} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(m_s) |\Phi_{lk}^{(0)}, m_s\rangle \\
 &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(\uparrow) |\Phi_{lk}^{(0)}, \uparrow\rangle + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(\downarrow) |\Phi_{lk}^{(0)}, \downarrow\rangle \\
 &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(\uparrow) |\Phi_{lk}^{(0)}\rangle |\uparrow\rangle + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(\downarrow) |\Phi_{lk}^{(0)}\rangle |\downarrow\rangle \\
 &= |\Phi_{i\uparrow}\rangle |\uparrow\rangle + |\Phi_{i\downarrow}\rangle |\downarrow\rangle,
 \end{aligned}
 \tag{2.116}$$

όπου

$$|\Phi_{i\uparrow}\rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(\uparrow) |\Phi_{lk}^{(0)}\rangle \quad \text{και} \quad |\Phi_{i\downarrow}\rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{lk}^{(i)}(\downarrow) |\Phi_{lk}^{(0)}\rangle.
 \tag{2.117}$$

Όπως είναι φανερό, χωρίς τον όρο V_{SO} η κάθε σπιν - ιδιοκατάσταση της χαμιλτονιανής των ηλεκτρονίων⁶ θα είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή s_z της προβολής του σπιν στον άξονα z και επομένως θα έχει είτε τη μορφή $|\Phi_{i\uparrow}\rangle |\uparrow\rangle$, είτε τη μορφή $|\Phi_{i\downarrow}\rangle |\downarrow\rangle$. Όταν όμως εισαχθεί στη

⁶με ή χωρίς τον όρο Hubbard

χαμιλτονιανή ο όρος V_{SO} , τότε η κάθε σπιν-ιδιοκατάστασή της δεν είναι πλέον ιδιοκατάσταση του τελεστή s_z , αφού η σύζευξη σπιν-στροφορμής εισάγει μη μηδενικά στοιχεία μήτρας στους υποπίνακες $\tilde{V}_{SO}^{(l)}(\uparrow, \downarrow)$ και επιβάλλει την ανάμιξη καταστάσεων με αντίθετο σπιν. Ωστόσο αν θεωρήσουμε ένα σύστημα συντεταγμένων $Ox'y'z'$, που έχει την ίδια αρχή με το αρχικό σύστημα $Oxyz$ και είναι στραμμένο σε σχέση με αυτό κατά κατάλληλες γωνίες θ_0 και ϕ_0 (βλέπε σχήμα 2.3), τότε η σπιν - ιδιοκατάσταση $|\Phi_i\rangle$ της χαμιλτονιανής, στην οποία έχει εισαχθεί ο όρος V_{SO} , είναι τοπικά ιδιοκατάσταση του τελεστή $s_{z'}$, όπου $s_{z'}$ είναι ο τελεστής της προβολής του σπιν στον άξονα z' . Επομένως σε κάθε διαφορετικό σημείο του χώρου θα υπάρχει ένας άξονας z' στον οποίο η κυματοσυνάρτηση $|\Phi_i\rangle$ θα είναι ιδιοκατάσταση του τοπικά ορισμένου τελεστή $s_{z'}$. Δε μένει λοιπόν παρά να προσδιορίσουμε τις γωνίες θ_0 και ϕ_0 για κάθε σημείο του χώρου, προκειμένου να γνωρίζουμε την κατεύθυνση του άξονα z' .

Σε κάθε σημείο του χώρου ο τελεστής $s_{z'}$ θα γράφεται ως

$$s_{z'} = \sin \theta_0 \cos \phi_0 s_x + \sin \theta_0 \sin \phi_0 s_y + \cos \theta_0 s_z, \quad (2.118)$$

όπου

$$s_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{και} \quad s_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.119)$$

Κάνοντας τις σχετικές πράξεις βρίσκουμε

$$s_{z'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 & \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} \\ \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & -\cos \theta_0 \end{pmatrix}. \quad (2.120)$$

Αν θέλουμε, σε ένα σημείο του χώρου, οι ιδιοκαταστάσεις $|\Phi_i\rangle$ της χαμιλτονιανής με τον όρο V_{SO} , να είναι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή $s_{z'}$ θα πρέπει για εκείνο το σημείο να ισχύει

$$s_{z'} \begin{pmatrix} |\Phi_{i\uparrow}\rangle \\ |\Phi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} = \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} |\Phi_{i\uparrow}\rangle \\ |\Phi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} \cos \theta_0 |\Phi_{i\uparrow}\rangle + \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} |\Phi_{i\downarrow}\rangle \\ \sin \theta_0 e^{i\phi_0} |\Phi_{i\uparrow}\rangle - \cos \theta_0 |\Phi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} |\Phi_{i\uparrow}\rangle \\ |\Phi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} \quad (2.121)$$

Θα πρέπει επομένως τοπικά να ισχύει

$$\det \begin{pmatrix} \cos \theta_0 - \lambda & \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} \\ \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & -\cos \theta_0 - \lambda \end{pmatrix} = 0, \quad (2.122)$$

από την οποία προκύπτει $\lambda = \pm 1$. Σε πρακτικό επίπεδο αυτό σημαίνει ότι τοπικά ο άξονας κβάντωσης του σπιν θα μπορούσε να είναι ο άξονας z' , που είναι διαφορετικός από τον άξονα που έχουμε θεωρήσει ως άξονα z του συνολικού συστήματος (global axis).

Για $\lambda = 1$ βρίσκουμε

$$(\cos \theta_0 - 1)|\Phi_{i\uparrow}\rangle + \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} |\Phi_{i\downarrow}\rangle = 0 \implies |\Phi_{i\uparrow}\rangle = \frac{\cos \theta_0/2}{\sin \theta_0/2} e^{-i\phi_0} |\Phi_{i\downarrow}\rangle. \quad (2.123)$$

Επομένως

$$\begin{pmatrix} |\Phi_{i\uparrow}\rangle \\ |\Phi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{c} |\Phi_{i\downarrow}\rangle \begin{pmatrix} c \frac{\cos \theta_0/2}{\sin \theta_0/2} e^{-i\phi_0} \\ c \end{pmatrix}, \quad (2.124)$$

όπου το διάνυσμα στήλης, που εμφανίζεται στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης, είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή $s_{z'}$ και ο παράγοντας c προσδιορίζεται από την κανονικοποίηση του διανύσματος. Θα είναι δηλαδή

$$|c|^2 + |c|^2 \frac{\cos^2 \theta_0/2}{\sin^2 \theta_0/2} = 1 \implies c = \sin \frac{\theta_0}{2} e^{i\xi}, \quad (2.125)$$

όπου ξ μια αυθαίρετη φάση. Αν $\xi = -\phi_0/2$ τότε το ιδιοάνυσμα στήλης γίνεται

$$\begin{pmatrix} e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \\ e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \end{pmatrix}. \quad (2.126)$$

Επειδή αυτό το διάνυσμα στήλης είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή $s_{z'}$ με ιδιοτιμή $1/2$, μπορούμε να γράψουμε

$$s_{z'} \begin{pmatrix} e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \\ e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \\ e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \end{pmatrix}. \quad (2.127)$$

Κατ' αναλογία με τα παραπάνω, για $\lambda = -1$ βρίσκουμε

$$(\cos \theta_0 + 1)|\Phi_{i\uparrow}\rangle + \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} |\Phi_{i\downarrow}\rangle = 0 \implies |\Phi_{i\uparrow}\rangle = -\frac{\sin \theta_0/2}{\cos \theta_0/2} e^{-i\phi_0} |\Phi_{i\downarrow}\rangle. \quad (2.128)$$

Επομένως

$$\begin{pmatrix} |\Phi_{i\uparrow}\rangle \\ |\Phi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{c} |\Phi_{i\downarrow}\rangle \begin{pmatrix} -c \frac{\sin \theta_0/2}{\cos \theta_0/2} e^{-i\phi_0} \\ c \end{pmatrix}, \quad (2.129)$$

όπου και πάλι η σταθερά c θα προσδιοριστεί από την κανονικοποίηση του διανύσματος στήλης που εμφανίζεται στη δεξιά μέλος της εξίσωσης και είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή $s_{z'}$. Θα είναι δηλαδή

$$|c|^2 + |c|^2 \frac{\sin^2 \theta_0/2}{\cos^2 \theta_0/2} = 1 \implies c = \cos \frac{\theta_0}{2} e^{i\tau}, \quad (2.130)$$

όπου τ μια αυθαίρετη φάση. Αν $\tau = \phi_0/2$ θα προκύψει το ιδιοάνυσμα στήλης

$$\begin{pmatrix} -e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \\ e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \end{pmatrix}. \quad (2.131)$$

Επειδή αυτό το διάνυσμα στήλης είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή $s_{z'}$ με ιδιοτιμή $-1/2$, μπορούμε να γράψουμε

$$s_{z'} \begin{pmatrix} -e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \\ e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \\ e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \end{pmatrix}. \quad (2.132)$$

Τις εξισώσεις 2.127 και 2.132 μπορούμε να τις γράψουμε με τη μορφή

$$s_{z'} U^\dagger = U^\dagger s_z \implies s_{z'} = U^\dagger s_z U, \quad (2.133)$$

όπου

$$U = \begin{pmatrix} e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 & e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \\ -e^{i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 & e^{-i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \end{pmatrix}, \quad (2.134)$$

είναι ο πίνακας στροφής του σπιν $1/2$ και προκύπτει από τα ιδιοανύσματα του τελεστή $s_{z'}$, που βρήκαμε στις σχέσεις 2.127 και 2.132, με την επιλογή $\xi = -\phi_0/2$ και $\tau = \phi_0/2$. Αφού λοιπόν το σπιν μπορεί να έχει ένα διαφορετικό άξονα κβάντωσης από τον άξονα που έχουμε επιλέξει ως άξονα z του συστήματος, θα μπορούσαμε με μια στροφή της χαμιλτονιανής μέσω του πίνακα U να επιτύχουμε τοπικά την κβάντωση του σπιν σε διαφορετικό άξονα από τον άξονα z του συστήματος [48]. Δε μένει λοιπόν παρά να δούμε ποια μορφή παίρνει η χαμιλτονιανή μετά τη στροφή.

Μια απλοποίηση της παραπάνω θεώρησης θα ήταν να θεωρήσουμε ότι για τα ηλεκτρόνια του ίδιου ατόμου ο άξονας κβάντωσης του σπιν είναι ο ίδιος. Αυτή η απλοποίηση είναι παρόμοια με την λεγόμενη "προσέγγιση της ατομικής σφαίρας" atomic-sphere approximation [49], σύμφωνα με την οποία θεωρούμε ότι ο άξονας κβάντωσης του σπιν είναι ο ίδιος για κάθε σημείο μέσα σε μια σφαίρα γύρω από κάθε άτομο. Κατ' αναλογία, στη δική μας θεώρηση, αντί για κάθε σφαίρα γύρω από ένα άτομο, θα ορίζονται διαφορετικές γωνίες θ_0 και ϕ_0 για τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου και όχι για κάθε σημείο του χώρου. Στη βάση αυτής της θεώρησης θα πρέπει να δούμε πώς στρέφονται χωριστά οι όροι H_0 (αρχική χαμιλτονιανή στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης χωρίς διορθώσεις), U_{Hub} και V_{SO} . Με τη στροφή των τελεστών αυτών θα προκύψουν οι τελεστές $U^\dagger H_0 U$, $U^\dagger U_{Hub} U$ και $U^\dagger V_{SO} U$ και το ζητούμενό μας είναι να εκφράσουμε τους τελεστές αυτούς στη βάση $|l, m, m_s\rangle$. Θέλουμε δηλαδή να γνωρίζουμε τα στοιχεία μήτρας $\langle l', m', m'_s | U^\dagger V U | l, m, m_s \rangle$, όπου V ένας από τους τρεις τελεστές H_0 , U_{Hub} και V_{SO} . Εναλλακτικά θα μπορούσαμε να βρούμε τη δράση των τριών αυτών τελεστών πάνω στις συναρτήσεις βάσης $U | l, m, m_s \rangle$. Αντί δηλαδή να βρούμε τη δράση των στραμμένων τελεστών πάνω στα σπιν-ατομοειδή τροχιακά της βάσης, μπορούμε εναλλακτικά να βρούμε τη δράση των αρχικών τελεστών στα στραμμένα σπιν-ατομοειδή τροχιακά της βάσης. Έτσι τα τροχιακά $U | l, m, m_s \rangle$ θα είναι

$$\begin{aligned} U | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle &= | \widetilde{l, m} \rangle U \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = | \widetilde{l, m} \rangle \begin{pmatrix} e^{i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \\ -e^{i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \end{pmatrix} \\ &= e^{i\phi_0/2} \cos \frac{\theta_0}{2} | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle - e^{i\phi_0/2} \sin \frac{\theta_0}{2} | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (2.135)$$

και

$$\begin{aligned} U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle &= | \widetilde{l, m} \rangle U \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = | \widetilde{l, m} \rangle \begin{pmatrix} e^{-i\phi_0/2} \sin \theta_0/2 \\ e^{-i\phi_0/2} \cos \theta_0/2 \end{pmatrix} \\ &= e^{-i\phi_0/2} \sin \frac{\theta_0}{2} | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle + e^{-i\phi_0/2} \cos \frac{\theta_0}{2} | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle. \end{aligned} \quad (2.136)$$

Κατά συνέπεια, αν $\widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(m'_s, m_s) = \langle l', m', m'_s | V | l, m, m_s \rangle$, όπου στη θέση των m'_s και m_s θα χρησιμοποιήσουμε εναλλακτικά τα σύμβολα \uparrow και \downarrow για m'_s ή $m_s = 1/2$ και m'_s ή $m_s = -1/2$

αντίστοιχα, τότε τα στοιχεία μήτρας κάθε όρου V της χαμιλτονιανής, που κατασκευάζονται από τα τροχιακά βάσης του ίδιου ατόμου, θα είναι

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{l', m', \uparrow} | U^\dagger V U | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle &= \cos^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) + \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\downarrow) \\ &\quad - \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \frac{\theta_0}{2} \left(\widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\downarrow) + \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right), \end{aligned} \quad (2.137)$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{l', m', \downarrow} | U^\dagger V U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle &= \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) + \cos^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\downarrow) \\ &\quad + \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \frac{\theta_0}{2} \left(\widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\downarrow) + \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right), \end{aligned} \quad (2.138)$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{l', m', \uparrow} | U^\dagger V U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle &= \left[\sin \frac{\theta_0}{2} \cos \frac{\theta_0}{2} \left(\widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) - \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\downarrow) \right) \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\downarrow) - \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right] e^{-i\phi_0}, \end{aligned} \quad (2.139)$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{l', m', \downarrow} | U^\dagger V U | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle &= \left[\sin \frac{\theta_0}{2} \cos \frac{\theta_0}{2} \left(\widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) - \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\downarrow) \right) \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) - \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \widetilde{V}_{m'm}^{l'l}(\uparrow\downarrow) \right] e^{i\phi_0}, \end{aligned} \quad (2.140)$$

όπου στους παραπάνω συμβολισμούς $-l \leq m', m \leq l$. Έτσι:

- Αν $V = U_{Hub}$, θα έχουμε

$$\langle \widetilde{l', m', \uparrow} | U^\dagger U_{Hub} U | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle = s_0 \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (2.141)$$

$$\langle \widetilde{l', m', \downarrow} | U^\dagger U_{Hub} U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle = -s_0 \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (2.142)$$

και

$$\langle \widetilde{l', m', \uparrow} | U^\dagger U_{Hub} U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle = 0 \quad (2.143)$$

και επομένως

$$\langle \widetilde{l', m', \uparrow} | U^\dagger U_{Hub} U | \widetilde{l, m, \uparrow} \rangle = s_0 \cos \theta_0 \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (2.144)$$

$$\langle \widetilde{l', m', \downarrow} | U^\dagger U_{Hub} U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle = -s_0 \cos \theta_0 \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (2.145)$$

και

$$\langle \widetilde{l', m', \uparrow} | U^\dagger U_{Hub} U | \widetilde{l, m, \downarrow} \rangle = s_0 \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (2.146)$$

Κατά συνέπεια

$$U^\dagger U_{Hub} U = s_0 \begin{pmatrix} \cos \theta_0 \mathbf{I} & \sin \theta_0 e^{-i\phi_0} \mathbf{I} \\ \sin \theta_0 e^{i\phi_0} \mathbf{I} & -\cos \theta_0 \mathbf{I} \end{pmatrix}. \quad (2.147)$$

- Αν $V = V_{SO}$, τότε χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 2.110, 2.111 και 2.112, βρίσκουμε για τις σχέσεις 2.137, 2.138, 2.139 και 2.140 τα εξής:

► Για το $\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle$

◇ Αν $m'm > 0$, ή αν $m' = 0$ και $m > 0$, ή αν $m = 0$ και $m' > 0$, τότε

$$\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle = \cos \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) = 0. \quad (2.148)$$

◇ Αν $m'm < 0$, ή αν $m' = 0$ και $m < 0$, ή αν $m = 0$ και $m' < 0$,

$$\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle = \cos \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) - \sin \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \quad (2.149)$$

► Για το $\langle \widetilde{l', m'}, \downarrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \downarrow \rangle$

$$\langle \widetilde{l', m'}, \downarrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \downarrow \rangle = -\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle \quad (2.150)$$

► Για το $\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \downarrow \rangle$

◇ Αν $m'm > 0$, ή αν $m' = 0$ και $m > 0$, ή αν $m = 0$ και $m' > 0$, τότε

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \downarrow \rangle &= \left(\sin \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) - \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right) e^{-i\phi_0} \\ &= -\widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) e^{-i\phi_0} \end{aligned} \quad (2.151)$$

◇ Αν $m'm < 0$, ή αν $m' = 0$ και $m < 0$, ή αν $m = 0$ και $m' < 0$, τότε

$$\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \downarrow \rangle = \left(\sin \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) + \cos \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right) e^{-i\phi_0} \quad (2.152)$$

► Για το $\langle \widetilde{l', m'}, \downarrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle$

◇ Αν $m'm > 0$, ή αν $m' = 0$ και $m > 0$, ή αν $m = 0$ και $m' > 0$, τότε

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{l', m'}, \downarrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle &= \left(\sin \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) + \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right) e^{i\phi_0} \\ &= \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) e^{i\phi_0} \\ &= -\langle \widetilde{l', m'}, \uparrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \downarrow \rangle \end{aligned} \quad (2.153)$$

◇ Αν $m'm < 0$, ή αν $m' = 0$ και $m < 0$, ή αν $m = 0$ και $m' < 0$, τότε

$$\langle \widetilde{l', m'}, \downarrow | U^\dagger V_{SO} U | \widetilde{l, m}, \uparrow \rangle = \left(\sin \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\uparrow\uparrow) + \cos \theta_0 \widetilde{V}_{SOm'm}^{l'l}(\downarrow\uparrow) \right) e^{i\phi_0} \quad (2.154)$$

Έτσι τελικά για τον τελεστή $U^\dagger V_{SO} U$, προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες αλληλεπιδράσεων, οι οποίοι για να είναι σωστοί πρέπει να πολλαπλασιαστούν με $\lambda/2$.

Για τα τροχιακά s

$$\begin{array}{c|c} & |s \uparrow\rangle \\ \hline |s \uparrow\rangle & 0 \\ |s \downarrow\rangle & 0 \end{array} \quad (2.155)$$

Για τα τροχιακά p

$$\begin{array}{c|ccc} & |x \uparrow\rangle & |y \uparrow\rangle & |z \uparrow\rangle \\ \hline \langle x \uparrow| & 0 & i \cos \theta_0 & 0 \\ \langle y \uparrow| & -i \cos \theta_0 & 0 & -i \sin \theta_0 \\ \langle z \uparrow| & 0 & i \sin \theta_0 & 0 \\ \hline \langle x \downarrow| & 0 & i \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & e^{i\phi_0} \\ \langle y \downarrow| & -i \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & 0 & i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} \\ \langle z \downarrow| & -e^{i\phi_0} & -i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} & 0 \end{array} \quad (2.156)$$

Για τα τροχιακά d

$$\begin{array}{c|ccccc} & |xy \uparrow\rangle & |yz \uparrow\rangle & |zx \uparrow\rangle & |x^2 - y^2 \uparrow\rangle & |3z^2 - r^2 \uparrow\rangle \\ \hline \langle xy \uparrow| & 0 & 0 & -i \sin \theta_0 & -2i \cos \theta_0 & 0 \\ \langle yz \uparrow| & 0 & 0 & -i \cos \theta_0 & -i \sin \theta_0 & -\sqrt{3}i \sin \theta_0 \\ \langle zx \uparrow| & i \sin \theta_0 & i \cos \theta_0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle x^2 - y^2 \uparrow| & 2i \cos \theta_0 & i \sin \theta_0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 3z^2 - r^2 \uparrow| & 0 & \sqrt{3}i \sin \theta_0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \langle xy \downarrow| & 0 & e^{i\phi_0} & i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} & -2i \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & 0 \\ \langle yz \downarrow| & -e^{i\phi_0} & 0 & -i \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} & \sqrt{3}i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} \\ \langle zx \downarrow| & -i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} & i \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & 0 & -e^{i\phi_0} & \sqrt{3}e^{i\phi_0} \\ \langle x^2 - y^2 \downarrow| & 2i \sin \theta_0 e^{i\phi_0} & -i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} & e^{i\phi_0} & 0 & 0 \\ \langle 3z^2 - r^2 \downarrow| & 0 & -\sqrt{3}i \cos \theta_0 e^{i\phi_0} & -\sqrt{3}e^{i\phi_0} & 0 & 0 \end{array} \quad (2.157)$$

Ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής, στην περίπτωση που έχει εισαχθεί η στροφή του σπιν και ο όρος V_{SO} , γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράψαμε νωρίτερα στη διόρθωση Hubbard. Θα είναι δηλαδή

$$\mu = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = \sum_i \langle \Phi_{i\uparrow} | \Phi_{i\uparrow} \rangle - \sum_i \langle \Phi_{i\downarrow} | \Phi_{i\downarrow} \rangle, \quad (2.158)$$

όπου το άθροισμα γίνεται πάνω στις κατειλημμένες μονοηλεκτρονιακές σπιν-ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής, της οποίας οι σπιν-κυματοσυναρτήσεις είναι οι

$$|\Phi_i\rangle = |\Phi_{i\uparrow}\rangle | \uparrow \rangle + |\Phi_{i\downarrow}\rangle | \downarrow \rangle. \quad (2.159)$$

2.7 Η μέθοδος της ισχυρής δέσμησης που χρησιμοποιήσαμε

Μέχρι στιγμής έχουμε αναφέρει τις βασικές προσεγγίσεις που οδηγούν στη μέθοδο της ισχυρής δέσμησης και κατ' επέκταση στη χαμιλτονιανή στην προσέγγιση της ισχυρής δέ-

σμευσης. Από 'κει και μετά όμως υπάρχουν πολλοί εναλλακτικοί τρόποι για τον υπολογισμό των παραμέτρων της χαμιλτονιανής, όπως είναι για παράδειγμα η εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση, η εισαγωγή διορθωτικών όρων, η μορφή του δυναμικού ζεύγους κ.τ.λ.

Μια μεγάλη κατηγοριοποίηση των μεθόδων ισχυρής δέσμευσης έχει να κάνει με τη θεώρηση ή τη μη θεώρηση των ατομοειδών τροχιακών της βάσης ως ορθοκανονικών μεταξύ τους. Έτσι αν θεωρήσουμε (ως μια επιπλέον προσέγγιση) ότι τα τροχιακά της βάσης είναι ορθοκανονικά μεταξύ τους, αυτό είναι ισοδύναμο με το μηδενισμό των μη διαγώνιων στοιχείων του πίνακα S της εξίσωσης ιδιοτιμών 1.91. Θα είναι δηλαδή $S = I$ ή $S_{l'l}^{k'k} = \delta_{k'k} \delta_{l'l}$. Σ' αυτό το επίπεδο προσέγγισης έχουμε τη *χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης με ορθογώνια τροχιακά* (*Orthogonal Tight Binding Hamiltonian - (OTBH)*) και σε αντίθετη περίπτωση έχουμε τη *χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης με μη ορθογώνια τροχιακά* (*Non-Orthogonal Tight Binding Hamiltonian - (NOTBH)*) ή *γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης* (*Generalized Tight Binding Hamiltonian - (GTBH)*).

Στη βάση του γενικού φορμαλισμού, που αναπτύξαμε παραπάνω, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, όπως είναι για παράδειγμα η μέθοδος των Menon et al [50] (που χρησιμοποιούμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή), των Xu et al [51] για συστήματα C, των Curotto et al [52], των Xie και Blackman [53, 54] για τη μελέτη συστημάτων μεταβατικών μετάλλων, η μέθοδος του Luo [55] για τα συστήματα του Ni κ.α.

Ο κύριος όγκος των υπολογισμών αυτής της διατριβής έχει γίνει στα πλαίσια της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης με ορθογώνια τροχιακά. Αρχικά η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την περιγραφή συστημάτων ημιαγωγών με τροχιακά s και p [56, 57] και στη συνέχεια επεκτάθηκε για την περιγραφή και συστημάτων με d ηλεκτρόνια [50], όπως είναι τα συσσωματώματα των μεταβατικών μετάλλων και για την περιγραφή πιο πολύπλοκων συστημάτων, όπως π.χ. τα συσσωματώματα $Ni_m Si_n$ [58] και $Si_m C_n$ [59]. Η μέθοδος συνεχίζει να επεκτείνεται και σήμερα, με την εισαγωγή όρων μη συγγραμμικού μαγνητισμού για την περιγραφή μαγνητικών ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων [60, 61]. Ας δούμε λοιπόν στη συνέχεια ποιες είναι οι λεπτομέρειες της μεθόδου που χρησιμοποιήσαμε.

Είπαμε παραπάνω ότι η εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση εξαρτάται εκτός των άλλων και από το περιβάλλον μέσα στα οποία βρίσκονται τα άτομα. Η εξάρτηση που καθορίζει το σχήμα του Harrison προέκυψε λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το περιβάλλον των ατόμων είναι το περιβάλλον του συμπαγούς στερεού (bulk) και μάλιστα ότι τα άτομα είναι του ίδιου είδους. Στην περίπτωση τη δική μας, όπου το υπό εξέταση σύστημα να μεν αποτελείται από άτομα του ίδιου είδους, δεν είναι όμως το συμπαγές στερεό, επιλέξαμε μια διαφορετική εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση. Σύμφωνα με τη δική μας επιλογή [50], η εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την ενδοατομική απόσταση R είναι

$$V_{l'm}(R) = V_{l'm}(d)e^{-\alpha(R-d)}, \quad (2.160)$$

όπου d η ενδοατομική απόσταση πρώτων γειτόνων του συγκεκριμένου στοιχείου στο συμπαγές στερεό, α μια παράμετρος, που θα προσδιοριστεί με ένα τρόπο που θα περιγράψουμε

στη συνέχεια⁷, και $V_{l,m}(d)$ η τιμή της παραμέτρου Slater - Koster όπως αυτή προσδιορίζεται από το σχήμα του Harrison για ενδοατομική απόσταση ίση με d . Με αυτή την επιλογή, η τιμή της κάθε παραμέτρου Slater - Koster για $R = d$ είναι ίση με την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει με το σχήμα του Harrison.

Δεδομένου ότι η τιμή των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής πέφτει πολύ γρήγορα με την απόσταση, είναι αναμενόμενο η τιμή αυτή να γίνεται πολύ μικρή μετά από κάποια απόσταση. Αν μάλιστα λάβει κανείς υπ' όψη ότι η χαμιλτονιανή της ισχυρής δέσμησης προέρχεται από μια σειρά προσεγγίσεων που εισάγει σφάλματα, είναι αμφίβολο αν οι μικρές αυτές τιμές που παίρνουν τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής σε μεγάλες αποστάσεις, είναι πιο σημαντικές από το σφάλμα που εισάγουν οι προσεγγίσεις της μεθόδου (π.χ. από την αγνόηση των ολοκληρωμάτων τριών κέντρων). Από την άλλη οι τιμές αυτές μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες σε σχέση με τις τιμές που παίρνουν τα στοιχεία μήτρας για αποστάσεις κοντά στο μήκος δεσμού. Θα μπορούσαμε λοιπόν να θεωρήσουμε ότι τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής είναι πρακτικώς ίσα με μηδέν μετά από κάποια απόσταση αποκοπής R_{cut} .

Ο μηδενισμός των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής μεταξύ ατομοειδών τροχιακών, τα κέντρα των οποίων βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη από την απόσταση αποκοπής R_{cut} , μπορεί να εισαχθεί στα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής μέσω μιας συνάρτησης αποκοπής $f_{cut}(R)$, η οποία στην απλούστερή της μορφή θα μπορούσε να είναι η συνάρτηση $\theta(R_{cut} - R)$, η οποία εξ ορισμού είναι

$$\theta(R_{cut} - R) = \begin{cases} 0, & \text{av } R > R_{cut} \\ 1, & \text{av } R \leq R_{cut}. \end{cases} \quad (2.161)$$

Αν ωστόσο για τη συνάρτηση αποκοπής επιθυμούμε να χρησιμοποιήσουμε μια πιο ομαλή συνάρτηση, μια κατάλληλη επιλογή θα μπορούσε να είναι μια συνάρτηση Fermi, η μορφή της οποίας είναι

$$f_{cut}(R) = \frac{1}{e^{\lambda(R-R_{cut})} + 1}. \quad (2.162)$$

Γενικά η συνάρτηση αποκοπής μπορεί να επιλεγεί με τα εξής κριτήρια: (α) να είναι φθίνουσα συνάρτηση της απόστασης, (β) για ενδοατομικές αποστάσεις λίγο μεγαλύτερες από την απόσταση αποκοπής να παίρνει τιμή μηδέν και (γ) για ενδοατομικές αποστάσεις λίγο μικρότερες από την απόσταση αποκοπής να παίρνει την τιμή 1. Η απόσταση αποκοπής R_{cut} επιλέγεται έτσι ώστε να είναι ανάμεσα στην απόσταση πρώτων και δεύτερων γειτόνων της αντίστοιχης δομής του συμπαγούς στερεού. Μια συνήθης επιλογή είναι το μέσο των δύο αυτών αποστάσεων. Η επιλογή αυτή γίνεται επειδή τα μήκη των δεσμών στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος είναι συνήθως μικρότερα απ' αυτή την απόσταση. Έτσι υπολογίζονται σωστά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του συστήματος χωρίς να αγνοηθεί κάποια αλληλεπίδραση από την παρουσία της συνάρτησης αποκοπής. Υπάρχουν ωστόσο και περιπτώσεις όπου η ενδοατομική απόσταση είναι λίγο μεγαλύτερη από την απόσταση αποκοπής. Στην περίπτωση αυτή (που δεν είναι συνήθης), χρειάζεται κάποια προσοχή

⁷στις πρώτες εργασίες, π.χ. στην αναφορά [50], η τιμή του α θεωρήθηκε ότι παίρνει την τιμή $\alpha = d/2$, αλλά αργότερα έγινε μια άλλη θεώρηση για τον προσδιορισμό της σταθεράς α , που περιγράφουμε παρακάτω

στους υπολογισμούς. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι με τη χρήση της συνάρτησης αποκοπής μειώνεται το πλήθος των υπολογισμών που πρέπει να γίνουν, αφού αρκετά στοιχεία μήτρας μηδενίζονται και η διαγωνοποίηση της χαμιλτονιανή γίνεται απλούστερη. Έτσι με την εισαγωγή της συνάρτησης αποκοπής κερδίζουμε και σε υπολογιστικό χρόνο.

Έχοντας κατασκευάσει τη χαμιλτονιανή μήτρα με τον τρόπο που μόλις περιγράψαμε και (εφ' όσον κρίνεται σκόπιμο) εισάγοντας τις όποιες επιπλέον διορθώσεις (π.χ. όρο Hubbard ή/και όρο σύζευξης σπιν-τροχιάς κ.τ.λ.), το επόμενο βήμα που πρέπει να γίνει είναι η διαγωνοποίησή της, για να πάρουμε τις ιδιοτιμές ϵ_i και τις ιδιοσυναρτήσεις Φ_i . Στη συνέχεια τοποθετούμε τις ιδιοτιμές σε αύξουσα σειρά και τις εποικίζουμε με τα ηλεκτρόνια του συστήματος, παίρνοντας έτσι τον όρο

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i$$

της ενέργειας δέσμησης, όπου n ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων του συστήματος.

Είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ότι δοθείσης μιας διάταξης στο χώρο, των ατόμων του υπό μελέτη συστήματος, η ενέργεια δέσμησης του U_{bind} μπορεί να γραφεί ως

$$U_{bind} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N U_{kj} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \epsilon_{lk}^{(0)}, \quad (2.163)$$

όπου ϵ_i είναι οι ιδιοενέργειες της χαμιλτονιανής μήτρας (βλέπε εξίσωση 1.91), $\epsilon_{lk}^{(0)}$ είναι η ιδιοενέργεια l του απομονωμένου ατόμου k ($\epsilon_{lk}^{(0)} = \langle \Phi_{lk}^{(0)} | h_k | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle$, βλέπε σχέση 1.54) και U_{kj} είναι ένα δυναμικό ζεύγους. Εκείνο που χρειαζόμαστε λοιπόν ακόμα για τον υπολογισμό της ενέργειας είναι η μορφή του δυναμικού ζεύγους U_{kj} . Στα πλαίσια της προσέγγισης που χρησιμοποιούμε, επιλέγουμε για το δυναμικό ζεύγους μια συνάρτηση της μορφής

$$U_{kj} = U_{kj}(R_{kj}) = \Phi_0 e^{-4\alpha(R_{kj}-d)} f_{cut}(R_{kj}), \quad (2.164)$$

όπου Φ_0 είναι μια παράμετρος, που θα προσδιοριστεί και a είναι η ίδια παράμετρος που συναντήσαμε στη σχέση 2.160. Οι παράμετροι α και Φ_0 προσδιορίζονται έτσι ώστε να αποδίδεται σωστά από τη χαμιλτονιανή, η απόσταση δεσμού και η συχνότητα ταλάντωσης του διμερούς. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται ότι τουλάχιστον στην περιοχή γύρω από τη θέση ισορροπίας του συστήματος, η προσέγγιση που κάνουμε είναι καλή.

Επιπλέον εισάγουμε και ένα ακόμα όρο στη χαμιλτονιανή, ο οποίος διορθώνει τις τιμές της ενέργειας έτσι ώστε να αποδίδεται σωστά από τους υπολογισμούς η ενέργεια συνοχής του διμερούς και η ενέργεια συνοχής του συμπαγούς στερεού. Ο όρος αυτός εξαρτάται από τον αριθμό των δεσμών ανά άτομο του συστήματος και έχει τη μορφή

$$U_{bond} = N \left[a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c \right], \quad (2.165)$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων του συστήματος, n_b ο αριθμός των δεσμών και τα a , b και c είναι ελεύθερες παράμετροι που προσδιορίζονται με προσαρμογή της ενέργειας του διμερούς και του συμπαγούς στερεού στην πειραματική τους τιμή ή στις τιμές που προκύπτουν

από υπολογισμούς πρώτων αρχών. Ο αριθμός των δεσμών n_b μπορεί να ορισθεί μέσω ενός αθροίσματος συναρτήσεων αποκοπής, όπως αυτές που χρησιμοποιήσαμε παραπάνω. Έτσι θα μπορούσαμε να ορίσουμε τον αριθμό των δεσμών ως

$$n_b = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N f_{cut}(R_{ij}). \quad (2.166)$$

Η συνάρτηση αποκοπής f_{cut} καθώς και τιμή της απόστασης αποκοπής R_{cut} του όρου U_{bond} δεν είναι απαραίτητο να είναι ίδιες με την συνάρτηση αποκοπής και την απόσταση αποκοπής, που χρησιμοποιήσαμε στα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής και στο δυναμικό ζεύγους.

Ο όρος U_{bond} εισήχθη για πρώτη φορά από τους Tománek και Schlüter [27, 28], στην προσπάθειά τους να βρουν τις δομές ισορροπίας των συσσωματωμάτων πυριτίου, που αντιστοιχούν στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας. Αυτό που παρατήρησαν ήταν ότι με την εισαγωγή του όρου U_{bond} στην ενέργεια που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, μπορούσαν να προβλέψουν σωστά τη δομή ισορροπίας συσσωματωμάτων πυριτίου, που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας. Χωρίς τον όρο U_{bond} κάποιες από τις δομές των συσσωματωμάτων πυριτίου, που αντιστοιχούν στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας ήταν διαφορετικές από αυτές που προέκυπταν με την παρουσία του όρου U_{bond} [27, 28]. Χωρίς τον όρο U_{bond} υπάρχει εν γένει μια υποεκτίμηση της ενέργειας δέσμησης, η οποία αποδίδεται στην απουσία της promotional ενέργειας των υβριδισμένων ατόμων [62] και στην προσέγγιση υπολογισμού των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής από την τιμή που έχουν στο συμπαγές στερεό [63]. Αυτή τη διαφορά έρχεται να καλύψει ο όρος U_{bond} . Στην ουσία ο όρος U_{bond} λειτουργεί ως όρος παρεμβολής (interpolation), που αναγκάζει τις τιμές της ενέργειας να ταυτιστούν με τις τιμές που προέρχονται από πειραματικά αποτελέσματα ή από υπολογισμούς πρώτων αρχών (ab initio) στις δύο ακραίες περιπτώσεις (α) του διμερούς με $n_b/N = 0.5$ και (β) του συμπαγούς στερεού, όπου ο λόγος n_b/N διαφέρει από περίπτωση σε περίπτωση (π.χ. για τη δομή διαμαντιού είναι $n_b/N = 2$, ενώ στη δομή FCC είναι $n_b/N = 6$). Συνήθως η τιμή του n_b/N στα συσσωματώματα παίρνει κάποιες ενδιάμεσες σ' αυτές τις δύο τιμές.

Ας σημειωθεί ότι στα πλαίσια της γενικευμένης χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης με μη ορθογώνια τροχιακά ο όρος U_{bond} δεν είναι απαραίτητος [52, 63]. Ο υπολογισμός των παραμέτρων α , Φ_0 , a , b και c για τα συστήματα που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα διατριβή, παρουσιάζονται στο παράρτημα Β' (βλέπε σελίδα 359).

2.8 Γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης

Η χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά μπορεί να περιγράψει καλά τα $s - p$ συστήματα του άνθρακα και του πυριτίου, που έχουν τετραεδρική διάταξη στο χώρο. Δε δίνει όμως και τόσο ακριβή αποτελέσματα, όταν εφαρμόζεται σε συστήματα στα οποία επικρατεί η μη τετραεδρική δεσμικότητα, λόγω των προβλημάτων μεταφερσιμότητας των στοιχείων μήτρας της χαμιλτονιανής σ' αυτά τα συστήματα. Αυτό μπορεί να βελτιωθεί με

τη χρήση της γενικευμένης χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης (Generalized Tight Binding Hamiltonian), στην οποία θεωρούμε ότι τα ατομοειδή τροχιακά της βάσης δεν είναι ορθογώνια μεταξύ τους [62–67]. Στην περίπτωση αυτή, σε όλη τη φιλοσοφία που περιγράψαμε αμέσως παραπάνω, αλλάζουν τα εξής: (α) τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής είναι διαφορετικά απ' αυτά που δίνονται μέσω του σχήματος του Harrison, (β) απαιτείται επιπλέον η γνώση των ολοκληρωμάτων επικάλυψης $S_{l'l}^{(k'k)}$, (γ) το πρόβλημα ιδιοτιμών δεν είναι πλέον το $\mathbf{H}\mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{c}_i$, αλλά το $\mathbf{H}\mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i$ και (δ) όπως έχει δειχθεί (και όπως έχουμε πει παραπάνω), δεν απαιτείται η παρουσία του όρου U_{bond} [52, 63].

Ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων επικάλυψης γίνεται μέσω της προσεγγιστικής σχέσης,

$$H_{l'l}^{(k'k)} = \frac{K}{2} (H_{l'l'}^{(k'k')} + H_{ll}^{(kk)}) S_{l'l}^{(k'k)}, \quad (2.167)$$

που εισήγαγε ο Hoffman [68, 69], στην οποία στηρίζονται οι επεκταμένοι υπολογισμοί Hückel (extended Hückel calculations). Στη σχέση αυτή το K είναι μια σταθερά.

Οι van Schilfgaarde και Harrison έδειξαν ότι [70, 71] στην περίπτωση $s-p$ συστημάτων, αν τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής στη βάση των ορθογώνιων τροχιακών είναι τα $V_{l'l}^{(k'k)}$, τότε

$$H_{l'l}^{(k'k)} = V_{l'l}^{(k'k)} \left(1 + \frac{1}{K} - S_2^2 \right) \quad \text{και} \quad S_{l'l}^{(k'k)} = \frac{2V_{l'l}^{(k'k)}}{K(E_{l'}^{(k')} + E_l^k)}, \quad (2.168)$$

όπου

$$S_2 = \frac{1}{4K} \left[\frac{V_{ss\sigma}}{E_s} - \frac{2\sqrt{3}V_{sp\sigma}}{E_s + E_p} - \frac{3V_{pp\pi}}{E_p} \right] \quad (2.169)$$

Με αυτά τα στοιχεία της χαμιλτονιανής μήτρας και της μήτρας των ολοκληρωμάτων επικάλυψης, γίνεται η διαγωνοποίηση $\det[\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}] = 0$, από την οποία προκύπτουν οι ιδιοτιμές ϵ_i . Κατά τα άλλα η διαδικασία είναι ίδια με όσα περιγράψαμε παραπάνω για τη χαμιλτονιανή με ορθογώνια τροχιακά.

Στην παρούσα διατριβή, η γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης χρησιμοποιήθηκε μόνο στην περίπτωση υπολογισμού της εφησυχασμένης δομής των φουλλερινών πυριτίου, ως μια πιο ακριβής μέθοδος από την αντίστοιχη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά [72, 73].

2.9 Σύνοψη

Συνοψίζοντας λοιπόν, η ενέργεια δέσμησης U_{bind} του συστήματος, στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης γράφεται ως

$$U_{bind} = U_{atr} + U_{rep} + U_{bond} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \epsilon_{lk}^{(0)}. \quad (2.170)$$

όπου

- ο όρος U_{atr} είναι το άθροισμα των ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης πάνω στις κατειλημμένες από ηλεκτρόνια καταστάσεις.

$$U_{atr} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad \text{με} \quad \mathbf{H}\mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{c}_i \quad (\text{βλέπε εξίσωση 1.91}). \quad (2.171)$$

Τα στοιχεία $h_{l'l}^{k'k}$ της χαμιλτονιανής μήτρας \mathbf{H} δίνονται από τη σχέση

$$h_{l'l}^{k'k} = \epsilon_{lk}^{(0)} \delta_{k'k} \delta_{l'l} + (1 - \delta_{k'k}) H_{l'l}^{k'k}, \quad (2.172)$$

όπου :

- * τα $\epsilon_{lk}^{(0)}$ είναι οι ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής των ελευθέρων ατόμων και επομένως παίρνουν συγκεκριμένες τιμές που εξαρτώνται μόνο από το είδος του τροχιακού l και το είδος του ατόμου k στο οποίο αντιστοιχούν
- * τα $H_{l'l}^{k'k}$ δίνονται στις σελίδες 62 και 63 και είναι συναρτήσεις των συνημιτόνων κατεύθυνσης l , m και n και των παραμέτρων Slater - Koster $V_{l'm}$, οι οποίοι έχουν μια εκθετική εξάρτηση από την ενδοατομική απόσταση της μορφής

$$V_{l'm}(R_{k'k}) = V_{l'm}(d) e^{-\alpha(R_{k'k}-d)} f_{cut}(R_{k'k}), \quad (2.173)$$

όπου $V_{l'm}(d)$ είναι η παράμετρος Slater - Koster, όπως αυτή υπολογίζεται από το σχήμα του Harrison για ενδοατομική απόσταση ίση με την απόσταση πρώτων γειτόνων d στο συμπαγές στερεό (βλέπε σχέσεις 2.75, 2.76 και 2.77), α μια προσδιορίσιμη παράμετρος και f_{cut} μια συνάρτηση αποκοπής, που μηδενίζει το στοιχείο μήτρας μετά από κάποια απόσταση αποκοπής R_{cut} .

Ενδέχεται (αναλόγως με το προς επίλυση πρόβλημα) να υπεισέρχονται στη χαμιλτονιανή μήτρα και διάφοροι διορθωτικοί όροι (π.χ. όρος Hubbard), οι οποίοι διαφοροποιούν τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής.

- Ο όρος U_{rep} είναι ένα άθροισμα των δυναμικών ζεύγους $U_{k'k}^{(rep)}$.

$$U_{rep} = \sum_{k=1}^N \sum_{k'>k}^N U_{k'k}^{(rep)}(R_{k'k}) \quad (2.174)$$

όπου

$$U_{k'k}^{(rep)}(R_{k'k}) = \Phi_0 e^{-4\alpha(R_{k'k}-d)} f_{cut}(R_{k'k}). \quad (2.175)$$

Τα Φ_0 και α (το α εμφανίζεται και στον όρο U_{atr}) είναι ελεύθερες παράμετροι που προσδιορίζονται με προσαρμογή της απόστασης δεσμού και της συχνότητας ταλάντωσης του διμερούς στην κατάσταση ισορροπίας, σε πειραματικά δεδομένα ή σε δεδομένα που προέρχονται από υπολογισμούς πρώτων αρχών.

- Ο όρος U_{bond} είναι ένας διορθωτικός όρος, που εξαρτάται από τον αριθμό των δεσμών ανά άτομο n_b/N και έχει τη μορφή

$$U_{bond} = N \left[a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c \right], \quad (2.176)$$

- Ο τελευταίος όρος ($\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \epsilon_{lk}^{(0)}$) είναι το άθροισμα των ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής, που αντιστοιχούν σε κατειλημμένες καταστάσεις ηλεκτρονίων των ελευθέρων ατόμων.

Μέρος II
Μοριακή Δυναμική

Κεφάλαιο 3

Υπολογιστικές Προσομοιώσεις - Μοριακή Δυναμική

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε τις μεθόδους υπολογιστικών προσομοιώσεων και περιγράφουμε πώς μπορούμε να τις χρησιμοποιήσουμε για τη μελέτη των ιδιοτήτων των ατομικών συστημάτων και των συσσωματωμάτων ειδικότερα. Εστιάζουμε στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής, την οποία χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, καθώς και στις κατάλληλες εξισώσεις κίνησης και αλγόριθμους επίλυσης αυτών, τις οποίες χρησιμοποιήσαμε προκειμένου να προσομοιώσουμε ένα ατομικό σύστημα κάτω από ορισμένες μακροσκοπικές συνθήκες. Παρουσιάζουμε τις εξισώσεις Nosé-Hoover και δείχνουμε γιατί αυτές είναι οι κατάλληλες για την προσομοίωση της δυναμικής ενός συστήματος υπό σταθερή θερμοκρασία. Παρουσιάζουμε επίσης ένα νέο αλγόριθμο για την εύρεση της δομής ισορροπίας ενός συσσωματώματος, που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, μέσω της μοριακής δυναμικής. Τέλος επειδή η μέθοδος της μοριακής δυναμικής απαιτεί τη γνώση της δύναμης πάνω σε κάθε άτομο του συστήματος για κάθε χρονικό βήμα επίλυσης των εξισώσεων κίνησης, δείχνουμε πώς υπολογίζεται η δύναμη πάνω στα άτομα στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης.

3.1 Μέθοδοι υπολογιστικών προσομοιώσεων

Ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη τόσο των μικροσκοπικών, όσο και των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός συστήματος ατόμων, είναι οι μέθοδοι υπολογιστικών προσομοιώσεων (computer simulation methods). Οι μέθοδοι αυτοί κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, στις **στοχαστικές (stochastic)** μεθόδους και στις **αιτιοκρατικές (deterministic)**.

Οι στοχαστικές μέθοδοι, κύριος εκπρόσωπος των οποίων είναι η μέθοδος Monte - Carlo [74], υπολογίζουν τις ιδιότητες ενός συστήματος, προσομοιώνοντας τις διατάξεις (configurations) των ατόμων με τη χρήση τυχαίων αριθμών. Σε αντίθεση με τις μεθόδους Monte - Carlo, στις αιτιοκρατικές μεθόδους, κύριος εκπρόσωπος των οποίων είναι η μέθοδος της μοριακής δυναμικής, το ενδιαφέρον εστιάζεται στην εύρεση της χρονικής εξέλιξης των θέσεων και των ορμών ενός συστήματος ατόμων (δηλαδή της τροχιάς του συστήματος στο χώρο των φάσεων), δοθέντων κάποιων αρχικών συνθηκών για τις θέσεις και τις ορμές κάθε ατόμου.

Οι δύο κατηγορίες μεθόδων υπολογιστικών προσομοιώσεων λειτουργούν συμπληρωματικά η μια της άλλης. Παρ' όλα αυτά έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, που αναλόγως με την περίπτωση μπορούν να καταστήσουν βολικότερη την εφαρμογή της μιας έναντι της άλλης και αντιστρόφως. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου Monte - Carlo είναι ότι δε χρειάζεται ο υπολογισμός της δύναμης και η επίλυση των εξισώσεων κίνησης, που είναι μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Από την άλλη η μέθοδος Monte - Carlo δεν μπορεί να υπολογίσει δυναμικά μεγέθη, αφού δεν έχει καμιά πληροφορία για τις ταχύτητες των ατόμων, πράγμα που κάνει τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής να πλεονεκτεί σ' αυτό. Προφανώς και οι δύο μέθοδοι έχουν τη δυνατότητα υπολογισμών στατικών μεγεθών. Με τη μέθοδο Monte - Carlo μπορεί να βρεθεί ο χώρος των διατάξεων, ενώ με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής ολόκληρος ο φασικός χώρος.

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε εν συντομία τις δύο μεθόδους και τις υποκατηγορίες τους και θα εστιάσουμε στη μοριακή δυναμική, την οποία και χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

3.2 Στοχαστικές Μέθοδοι - Monte - Carlo

Τις στοχαστικές μεθόδους μπορεί να τις χωρίσει κανείς σε τρεις κατηγορίες [8].

- Στην *απλή (direct) Monte - Carlo*, η οποία κάνει χρήση τυχαίων αριθμών για τη μοντελοποίηση περίπλοκων φυσικών ή άλλων διαδικασιών. Το ενδιαφέρον μας σ' αυτές τις περιπτώσεις εστιάζεται στο τελικό στατιστικό αποτέλεσμα και όχι στις λεπτομερείς συνιστώσες του.
- Στην *ολοκλήρωση Monte - Carlo*, στην οποία η τιμή του ολοκληρώματος προκύπτει από το μέσο όρο των τιμών της υπό ολοκλήρωση συνάρτησης σε διάφορες θέσεις, που καθορίζονται από ένα δείγμα τυχαίων αριθμών. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη κυρίως για τον υπολογισμό πολυδιάστατων ολοκληρωμάτων, έχοντας σαφή υπεροχή

έναντι άλλων μεθόδων αριθμητικής ολοκλήρωσης, όπως π.χ. η μέθοδος του τραπεζίου ή η μέθοδος Simpson. Αυτό μπορεί να το καταλάβει κανείς, αν δει πόσο είναι το σφάλμα του υπολογισμού, που γίνεται σε κάθε περίπτωση. Εξαιτίας της τυχαιότητας του δείγματος των τυχαίων αριθμών, το σφάλμα στον υπολογισμό του ολοκληρώματος με τη μέθοδο Monte - Carlo θα είναι ανάλογο του $1/\sqrt{N}$, όπου N ο αριθμός των σημείων του υπερχώρου στα οποία υπολογίστηκε η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση, ενώ θα είναι ανεξάρτητο της διάστασης του ολοκληρώματος [75, 76]. Αντιθέτως το σφάλμα που θα έχουμε στην αριθμητική ολοκλήρωση χρησιμοποιώντας π.χ. την αριθμητική μέθοδο ολοκλήρωσης του Simpson θα ήταν $1/N^{-4/d}$, όπου d η διάσταση του ολοκληρώματος. Επομένως για χαμηλοδιάστατα ολοκληρώματα υπερέχουν οι άλλες υπολογιστικές μέθοδοι ολοκλήρωσης, ενώ για πολυδιάστατα ολοκληρώματα υπερέχει η μέθοδος Monte - Carlo. Τέτοια πολυδιάστατα ολοκληρώματα είναι αυτά που εμφανίζονται στον υπολογισμό μακροσκοπικών ποσοτήτων στη στατιστική φυσική, όπως είναι π.χ. το ολοκλήρωμα της συνάρτησης επιμερισμού Z , το οποίο αγνοώντας την τετριμμένη ολοκλήρωση της κινητικής ενέργειας πάνω σε όλες τις ορμές, γίνεται

$$Z = \int \int \dots \int d^3 R_1 d^3 R_2 \dots d^3 R_n e^{-\beta U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)}, \quad (3.1)$$

όπου U η δυναμική ενέργεια του συστήματος.

Για τον υπολογισμό αυτού του ολοκληρώματος με τη μέθοδο Monte - Carlo χρησιμοποιούμε ένα δείγμα τυχαίων αριθμών, που παριστάνει τις θέσεις \mathbf{R}_i . Σε καθεμιά από τις διαφορετικές διατάξεις των ατόμων του συστήματος, που προκύπτουν κατ' αυτό τον τρόπο, υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα με τον τρόπο που ήδη αναφέραμε. Το κεντρικό πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μια πραγματικά τυχαία κατανομή σημείων $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ στο χώρο των διατάξεων (configuration space) δε βρίσκεται πάντα σε περιοχή όπου η τιμή της υπό ολοκλήρωση συνάρτησης έχει κάποια σημαντική τιμή. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συναρτήσεις αυτές έχουν πολύ μεγάλες μεταβολές και μηδενίζονται πολύ γρήγορα έξω από μια μικρή περιοχή του χώρου των διατάξεων. Για τη λύση αυτού του προβλήματος απαιτείται αυτό που λένε "δειγματοληψία σημαντικότητας" (importance sampling), και επιτυγχάνεται με δύο τρόπους: είτε με ένα κατάλληλο μετασχηματισμό της υπό ολοκλήρωση συνάρτησης, ώστε να γίνει πιο ομαλή, είτε με μια κατάλληλη επιλογή σημείων του χώρου των διατάξεων, τα οποία θα είναι επιλεγμένα με τέτοιο τρόπο, ώστε από τη μια να συγκεντρώνονται στις περιοχές που η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση παίρνει σημαντικές τιμές, χωρίς από την άλλη να χάνουν όλες τις "καλές" ιδιότητες που εξασφαλίζει η τυχαιότητα. Αυτή η τελευταία περίπτωση περιγράφεται από την τρίτη κατηγορία των μεθόδων Monte - Carlo, τη Metropolis Monte - Carlo, την οποία περιγράψαμε ευθύς αμέσως.

- Στη *Metropolis Monte - Carlo* στην οποία μια ακολουθία καταστάσεων του υπό εξέταση συστήματος προκύπτει με χρήση τυχαίων αριθμών, η οποία κατασκευάζει μια αλυσίδα Markov [76]. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο υπολογισμός των πολυδιάστατων ολοκληρωμάτων της στατιστικής φυσικής, που περιγράψαμε παραπάνω και επιπλέον επιτρέπει τη μελέτη στατικών ιδιοτήτων πολυατομικών συστημάτων. Ένας τρόπος

για να κατασκευαστεί μια τέτοια αλυσίδα Markov από διατάξεις των ατόμων, δίνεται από τον αλγόριθμο Metropolis [77]. Σύμφωνα με τον αλγόριθμο αυτό, δοθείσης μιας διάταξης, των ατόμων ενός συστήματος, παράγεται μια νέα (υπό δοκιμή) διάταξη με μικρές τυχαίες μεταβολές της αρχικής. Αν η ενέργεια της νέας διάταξης είναι μικρότερη της αρχικής, τότε η νέα αυτή διάταξη είναι αποδεκτή. Σε αντίθετη περίπτωση η αποδοχή ή η απόρριψη της νέας διάταξης καθορίζεται από μια πιθανότητα που καθορίζεται από τη στατιστική Boltzmann. Αν τελικά η νέα δοκιμαστική διάταξη γίνει αποδεκτή, η διαδικασία επαναλαμβάνεται θεωρώντας ως αρχική τη νέα διάταξη που προέκυψε, προκειμένου να βρεθεί η επόμενη διάταξη. Αν αντιθέτως απορριφθεί, τότε η διαδικασία επαναλαμβάνεται με μια άλλη υπό δοκιμή διάταξη, παραγόμενη με τον ίδιο τρόπο.

3.3 Αιτιοκρατικές Μέθοδοι - Μοριακή Δυναμική

Η πληροφορία που μας δίνει η μέθοδος της μοριακής δυναμικής είναι η τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων, δηλαδή οι θέσεις και οι ορμές κάθε ατόμου του συστήματος σε κάθε χρονική στιγμή. Όπως είδαμε στο Κεφ. 1, σε ένα σύστημα N ατόμων, η προσέγγιση Born - Oppenheimer οδηγεί στο διαχωρισμό της "κίνησης" των ηλεκτρονίων από την κίνηση των πυρήνων. Μαθηματικά αυτό εκφράζεται από το διαχωρισμό της εξίσωσης ιδιοτιμών της ολικής χαμιλτονιανής \mathcal{H} (βλέπε εξίσωση 1.1) στην εξίσωση ιδιοτιμών 1.13 της χαμιλτονιανής H_e των ηλεκτρονίων (στο περιβάλλον των θεωρούμενων ως ακίνητων πυρήνων) και στην εξίσωση ιδιοτιμών 1.15 της χαμιλτονιανής H_n των πυρήνων. Κατά συνέπεια για να βρούμε την τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων πρέπει να επιλύσουμε τη χρονοεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger για τους πυρήνες (Κβαντική Μοριακή Δυναμική), όπως αυτή προκύπτει μετά την προσέγγιση Born - Oppenheimer. Αυτό βεβαίως δεν είναι μια απλή υπόθεση και ενέχει τον ίδιο βαθμό δυσκολίας, που είχε η επίλυση της εξίσωσης 1.13, που είδαμε στο πρώτο κεφάλαιο.

Ένας άλλος τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος είναι να θεωρήσουμε τα άτομα ως κλασικά σωματίδια, που διέπονται από τους νόμους του Νεύτωνα (Κλασική Μοριακή Δυναμική). Αυτό βεβαίως αποτελεί μια επιπλέον προσέγγιση, η οποία στηρίζεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες, λόγω της μεγάλης μάζας τους, μπορούν να θεωρηθούν κλασικά σωματίδια και επομένως η δυναμική τους μπορεί να θεωρηθεί ότι καθορίζεται από τους νόμους της κλασικής μηχανικής. Δε χρειάζεται έτσι να λυθεί η χρονοεξαρτημένη εξίσωση ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής των πυρήνων, που είναι μια περίπλοκη εξίσωση, αλλά απλώς να λυθούν οι κλασικές εξισώσεις κίνησης [78],

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \frac{\partial H_n}{\partial \mathbf{P}_i} = \nabla_{\mathbf{P}_i} H_n \quad \text{και} \quad \frac{d\mathbf{P}_i}{dt} = -\frac{\partial H_n}{\partial \mathbf{R}_i} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} H_n, \quad (3.2)$$

που προκύπτουν απ' αυτή τη χαμιλτονιανή.

Στα πλαίσια της κλασικής μοριακής δυναμικής οι όροι της χαμιλτονιανής δεν αντιμετωπίζονται ως τελεστές που δρουν πάνω στην κυματοσυνάρτηση των πυρήνων, αλλά ως κλασικές οντότητες. Έτσι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των πυρήνων θα πάρει την

κλασική του μορφή

$$T_n = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i}, \quad (3.3)$$

ενώ η δυναμική ενέργεια, ως συνάρτηση των θέσεων που είναι, θα παραμείνει ως έχει. Κατά συνέπεια η χαμιλτονιανή H_n των πυρήνων θα είναι

$$H_n(\mathfrak{P}, \mathfrak{R}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + U(\mathfrak{R}), \quad (3.4)$$

όπου το δυναμικό $U(\mathfrak{R})$ προκύπτει από την εξίσωση 1.13, όπως έχει εξηγηθεί στο Κεφ. 1. (Χρησιμοποιούμε κι εδώ τον ίδιο συμπαγή συμβολισμό για όλες τις θέσεις και όλες τις ορμές των ατόμων, όπως κάναμε στο Κεφ. 1, δηλ. $\mathfrak{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$ και $\mathfrak{P} = \{\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N\}$.)

Υπ' αυτές τις συνθήκες οι εξισώσεις του Hamilton για τη χαμιλτονιανή H_n των πυρήνων (βλέπε εξίσωση 1.16), θα γράφονται ως

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{P}_i} H_n = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i} \quad (3.5)$$

$$\frac{d\mathbf{P}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} H_n = -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}), \quad (3.6)$$

που στην ουσία δεν είναι άλλες από τις κλασικές εξισώσεις του Νεύτωνα. Οι εξισώσεις αυτές ισχύουν για ένα κλειστό απομονωμένο σύστημα ατόμων, που δεν αλληλεπιδρά με άλλα συστήματα. Στην περίπτωση που υπάρχουν αλληλεπιδράσεις του συστήματος με το περιβάλλον του, τότε θα πρέπει να προστεθούν σ' αυτό οι αντίστοιχες δυνάμεις αλληλεπίδρασης \mathbf{F}_i^{ext} πάνω σε κάθε άτομο i κι έτσι η τελευταία εξίσωση θα πάρει την πιο γενική μορφή

$$\frac{d\mathbf{P}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}) + \mathbf{F}_i^{(ext)}. \quad (3.7)$$

Οι εξισώσεις αυτές προφανώς δεν λύνονται αναλυτικά και κατά συνέπεια καλούμαστε να τις λύσουμε αριθμητικά.

Όπως είναι προφανές οι εξισώσεις αυτές διατηρούν την ενέργεια του συστήματος, όπως συμβαίνει με κάθε απομονωμένο σύστημα, που δεν ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον του και κατά συνέπεια είναι βολικές για τη μελέτη συστημάτων που διατηρούν την ενέργειά τους. Στην περίπτωση όμως που θα θέλαμε να βρούμε τη δομή ισορροπίας ενός συστήματος ατόμων, θα βόλευε καλύτερα αν εισαγάγαμε στις παραπάνω εξισώσεις ένα όρο τριβής (damping term) εξαρτώμενο από την ταχύτητα, ο οποίος θα μείωνε την κινητική ενέργεια κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης και στο τέλος θα τη μηδένιζε, όταν πια το σύστημα θα βρισκόταν σε μια κατάσταση όπου θα είχε ελαχιστοποιηθεί η δυναμική του ενέργεια και επομένως αυτή θα ήταν μια κατάσταση ισορροπίας του. Την περίπτωση αυτή θα την εξετάσουμε παρακάτω. Επίσης στην περίπτωση που το ζητούμενό μας είναι η μελέτη ενός συστήματος υπό σταθερή θερμοκρασία, οι παραπάνω εξισώσεις κίνησης θα πρέπει να αντικατασταθούν από τις εξισώσεις Nöse - Hoover (βλέπε εξισώσεις 3.30 και 3.31), τις οποίες

επίσης θα δούμε παρακάτω. Γενικά οι εξισώσεις που βολεύει (ή πρέπει) κάθε φορά να επιλυθούν εξαρτώνται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες θα θέλαμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του συστήματος. Ο γενικός φορμαλισμός όμως είναι ο ίδιος.

Για πληρότητα αναφέρουμε ότι η πρώτη δημοσίευση, που αναφέρεται στην προσομοίωση μοριακής δυναμικής, γράφηκε από τους Alder και Wainwright το 1957 [79]. Σκοπός τους ήταν η μελέτη του διαγράμματος φάσεων στις περιοχές στερεής και υγρής φάσης ενός συστήματος σκληρών σφαιρών. Στο μοντέλο των σκληρών σφαιρών και στα παρόμοιά του, το δυναμικό αλληλεπίδρασης έχει ασυνέχειες, με αποτέλεσμα οι δυνάμεις να εμφανίζονται ως συναρτήσεις $-\delta$. Αυτό έχει σα συνέπεια οι ταχύτητες να αλλάζουν ασυνεχώς μόνο τη στιγμή της σύγκρουσης μεταξύ των ατόμων (ή των μορίων), ενώ παραμένουν σταθερές καθ' όλη την υπόλοιπη διάρκεια της κίνησης.

Οι τεχνικές της προσομοίωσης σε περίπτωση συνεχών δυναμικών είναι τελείως διαφορετικές από αυτές των ασυνεχών δυναμικών. Προφανώς τα αποτελέσματα είναι εν γένει πιο ρεαλιστικά, αν και η μέθοδος γίνεται πιο περίπλοκη. Πλέον με τα συνεχή δυναμικά οι ταχύτητες αλλάζουν συνεχώς και όχι μόνο κατά τη στιγμή της σύγκρουσης. Οι εξισώσεις κίνησης είναι οι $3N$ εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα, που είναι διαφορικές εξισώσεις δεύτερης τάξης, εν γένει πεπλεγμένες μεταξύ τους. Η επίλυση αυτών των εξισώσεων μπορεί να γίνει μόνο με αριθμητικές μεθόδους, πράγμα που οδηγεί αναπόφευκτα σε αριθμητικά σφάλματα στον υπολογισμό των θέσεων και των ταχυτήτων. Στις μεθόδους αυτούς θα αναφερθούμε αργότερα.

Η πρώτη δημοσίευση που αναφέρεται σε συνεχή δυναμικά [80] και η οποία αποτελεί επέκταση της ιδέας των Alder και Wainwright, γράφηκε το 1964 από τον πρωτοπόρο στον τομέα της μοριακής δυναμικής Aneesur Rahman, ο οποίος και χαρακτηρίζεται ως ο πατέρας της μοριακής δυναμικής. Στη δημοσίευσή του αυτή ο Rahman προσομοίωσε διάφορες ιδιότητες του υγρού Ar χρησιμοποιώντας τη μοριακή δυναμική για 864 άτομα Ar, στην κίνηση των οποίων επέβαλε περιοδικές συνοριακές συνθήκες στα άκρα ενός κυβικού κουτιού, μέσα στο οποίο τα τοποθέτησε με τυχαίο τρόπο. Το δυναμικό που χρησιμοποίησε για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του Ar, ήταν ένα δυναμικό τύπου Lennard - Jones.

3.4 Μοριακή δυναμική υπό σταθερή θερμοκρασία: Εξισώσεις Nosé-Hoover

Είδαμε παραπάνω πώς από την εξίσωση 1.15 των πυρήνων καταλήγουμε στις κλασικές εξισώσεις του Νεύτωνα. Ας θεωρήσουμε λοιπόν ότι η χαμιλτονιανή του συστήματος των N ατόμων δίνεται από την κλασική έκφραση 3.4. Η συνάρτηση επιμερισμού Z_c στα πλαίσια της κανονικής συλλογής, που αντιστοιχεί στη χαμιλτονιανή \mathcal{H}_n , είναι

$$Z_c = \frac{1}{N!} \int d^3 R \int d^3 P \exp \left(-\frac{H_n}{k_B T} \right), \quad (3.8)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία του συστήματος¹ και k_B είναι η σταθερά Boltzmann.

Ας θεωρήσουμε τώρα την παρακάτω Χαμιλτονιανή, την οποία επινόησε ο Nosé [81, 82], η οποία έχει ένα επιπλέον βαθμό ελευθερίας από τη “φυσική χαμιλτονιανή” H_n των πυρήνων των N ατόμων και γράφεται με τη μορφή

$$\mathcal{H}(\mathfrak{R}', \mathfrak{R}', p_s, s) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}'_i{}^2}{2M_i s^2} + U(\mathfrak{R}') + \frac{p_s^2}{4Q} + f k_B T \ln s. \quad (3.9)$$

Ο επιπλέον βαθμός ελευθερίας σχετίζεται με τη γενικευμένη θέση s και την αντίστοιχη γενικευμένη ορμή p_s . Στην παραπάνω χαμιλτονιανή η παράμετρος f παριστάνει τους ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος (δηλ. $f = 3N + 1$), η παράμετρος Q παριστάνει μια “γενικευμένη” μάζα, που αντιστοιχεί στον επιπλέον βαθμό ελευθερίας και T είναι μια ελεύθερη παράμετρος, που, όπως θα δούμε, μας εξυπηρετεί να θεωρήσουμε ότι είναι η θερμοκρασία του συστήματος των N ατόμων στα πλαίσια της κανονικής συλλογής.

Στη χαμιλτονιανή αυτή οι γενικευμένες συντεταγμένες θέσης \mathfrak{R}' και ορμής \mathfrak{P}' δεν εκφράζουν τις φυσικές συντεταγμένες θέσης \mathfrak{R} και ορμής \mathfrak{P} αντίστοιχα. Ας θεωρήσουμε ότι οι γενικευμένες θέσεις \mathbf{R}'_i και ορμές \mathbf{P}'_i καθώς και ο χρόνος t' , που εμφανίζονται στην παραπάνω χαμιλτονιανή, σχετίζονται με τις πραγματικές θέσεις \mathbf{R}_i , ορμές \mathbf{P}_i και χρόνο t μέσω των σχέσεων

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}'_i \quad \mathbf{P}_i = \frac{\mathbf{P}'_i}{s} \quad \text{και} \quad t = \int^{t'} \frac{d\tau}{s}. \quad (3.10)$$

Όπως είναι φανερό, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις αυτές, η χαμιλτονιανή \mathcal{H} μπορεί να γραφεί ως

$$\mathcal{H}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}, p_s, s) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + U(\mathfrak{R}) + \frac{p_s^2}{4Q} + f k_B T \ln s = \quad (3.11)$$

$$= H_n + \frac{p_s^2}{4Q} + (3N + 1)k_B T \ln s. \quad (3.12)$$

Ας βρούμε τώρα τη συνάρτηση επιμερισμού Z για τη μικροκανονική συλλογή, που αντιστοιχεί στη χαμιλτονιανή \mathcal{H} . Στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής η ενέργεια E του συστήματος διατηρείται. Αν λοιπόν E είναι η ενέργεια του συστήματος, τότε η συνάρτηση επιμερισμού Z στη μικροκανονική συλλογή θα είναι [8]:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \int d^3R' \int d^3P' \int dp_s \int ds \delta(E - \mathcal{H}) = \\ &= \frac{1}{N!} \int d^3R \int s^{3N} d^3P \int dp_s \int ds \delta\left(E - H_n - \frac{p_s^2}{4Q} - f k_B T \ln s\right) = \\ &= \frac{1}{N!} \int d^3R \int d^3P \int dp_s \int ds s^{3N} \delta\left(E - H_n - \frac{p_s^2}{4Q} - f k_B T \ln s\right), \end{aligned} \quad (3.13)$$

¹η θερμοκρασία είναι σταθερή μέσα στα πλαίσια της κανονικής συλλογής

όπου

$$d^3 P' \equiv d^3 P'_1 d^3 P'_2 \dots d^3 P'_N = \frac{d^3 P_1 d^3 P_2 \dots d^3 P_N}{s^{3N}} \equiv \frac{d^3 P}{s^{3N}}$$

και

$$d^3 R' \equiv d^3 R'_1 d^3 R'_2 \dots d^3 R'_N = d^3 R_1 d^3 R_2 \dots d^3 R_N \equiv d^3 R.$$

Χρησιμοποιώντας την ιδιότητα της συνάρτησης - δ

$$\delta[F(s)] = \frac{\delta(s - s_0)}{F'(s_0)}, \quad \text{με} \quad F(s_0) = 0, \quad (3.14)$$

για τη συνάρτηση

$$F(s) = E - H_n - \frac{p_s^2}{4Q} - f k_B T \ln s, \quad (3.15)$$

βρίσκουμε

$$Z = \frac{1}{N!} \int d^3 R \int d^3 P \int dp_s \int ds s^{3N} \frac{\delta(s - s_0)}{F'(s_0)} = \frac{1}{N!} \int d^3 R \int d^3 P \int dp_s \frac{s_0^{3N}}{F'(s_0)}. \quad (3.16)$$

Δε μένει παρά να βρούμε τα s_0 και $F'(s_0)$, τα οποία είναι:

$$F(s_0) = 0 \quad \Rightarrow \quad s_0 = \exp \left(- \frac{H_n + \frac{p_s^2}{4Q^2} - E}{f k_B T} \right) \quad (3.17)$$

και

$$F'(s_0) = - \frac{f k_B T}{s_0}. \quad (3.18)$$

Χρησιμοποιώντας αυτές τις σχέσεις μπορούμε να ξαναγράψουμε την εξίσωση 3.16 για τη συνάρτηση επιμερισμού ως εξής:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{-1}{N!} \int d^3 R \int d^3 P \int dp_s \frac{s_0^{3N+1}}{f k_B T} = \frac{-1}{N!} \int d^3 R \int d^3 P \int dp_s \frac{s_0^f}{f k_B T} = \\ &= \frac{-1}{N! f k_B T} \int d^3 R \int d^3 P \int dp_s \exp \left(- \frac{H_n + \frac{p_s^2}{4Q^2} - E}{k_B T} \right) = \\ &= \frac{-1}{N! f k_B T} \exp \left(\frac{E}{k_B T} \right) \left[\int d^3 R \int d^3 P \exp \left(- \frac{H_n}{k_B T} \right) \right] \left[\int dp_s \exp \left(- \frac{p_s^2}{4Q^2 k_B T} \right) \right] = \\ &= \frac{-1}{3N+1} \sqrt{\frac{4\pi Q^2}{k_B T}} \exp \left(\frac{E}{k_B T} \right) \cdot Z_c, \end{aligned} \quad (3.19)$$

όπου στην τελευταία ισότητα χρησιμοποιήσαμε την εξίσωση 3.8 και την εξίσωση

$$\int \exp \left(- \frac{p_s^2}{4Q^2 k_B T} \right) dp_s = \sqrt{4\pi Q^2 k_B T}. \quad (3.20)$$

Για να μπορέσουμε να αντικαταστήσουμε τον παράγοντα

$$\frac{1}{N} \int d^3 R \int d^3 P \exp\left(\frac{-H_n}{k_B T}\right)$$

με το Z_c της εξίσωσης 3.8, δεχτήκαμε ότι η ελεύθερη παράμετρος T , που εμφανίζεται στη χαμιλτονιανή \mathcal{H} , είναι η θερμοκρασία του συστήματος των N ατόμων, που προέρχεται από την κίνησή τους². Επειδή τόσο η ενέργεια E της χαμιλτονιανής \mathcal{H} στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής, όσο και η θερμοκρασία T των N ατόμων στα πλαίσια της κανονικής συλλογής παραμένουν σταθερές, ο παράγοντας $-1/(3N+1)\sqrt{4\pi Q^2/k_B T} \exp(E/k_B T)$ είναι σταθερός. Γίνεται επομένως φανερό από τη σχέση 3.19, ότι η συνάρτηση επιμερισμού Z της χαμιλτονιανής \mathcal{H} για τη μικροκανονική συλλογή διαφέρει από τη συνάρτηση επιμερισμού Z_c της χαμιλτονιανής H_n για την κανονική συλλογή κατά ένα σταθερό πολλαπλασιαστικό παράγοντα. Επομένως οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που προκύπτουν από τη χαμιλτονιανή \mathcal{H} στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής, είναι ίδιες με αυτές που προκύπτουν από τη χαμιλτονιανή H_n στα πλαίσια της κανονικής συλλογής. Κατά συνέπεια ο φασικός χώρος του συστήματος που αντιστοιχεί στη χαμιλτονιανή \mathcal{H} υπό σταθερή ενέργεια, είναι ίδιος με αυτό που αντιστοιχεί στη χαμιλτονιανή H_n των πυρήνων υπό σταθερή θερμοκρασία. Για να καθορίσουμε λοιπόν το φασικό χώρο, δε μένει παρά να προσδιορίσουμε τις εξισώσεις κίνησης που καθορίζονται από τη χαμιλτονιανή \mathcal{H} .

Οι εξισώσεις κίνησης για τη χαμιλτονιανή \mathcal{H} θα έχουν τη μορφή

$$\frac{d\mathbf{R}'_i}{dt'} = \nabla_{\mathbf{P}'_i} \mathcal{H} = \frac{\mathbf{P}'_i}{M_i s^2} \quad (3.21)$$

$$\frac{d\mathbf{P}'_i}{dt'} = -\nabla_{\mathbf{R}'_i} \mathcal{H} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}) \quad (3.22)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{2Q} \quad (3.23)$$

$$\frac{dp_s}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}'_i{}^2}{M_i s^2} - f k_B T \right) \quad (3.24)$$

Μεταφέροντας αυτές τις εξισώσεις κίνησης στις πραγματικές συντεταγμένες θέσεων \mathbf{R}_i και ορμών \mathbf{P}_i σε πραγματικό χρόνο t , χρησιμοποιώντας τις σχέσεις ανάμεσα στις γενικευμένες και τις φυσικές συντεταγμένες (βλέπε εξισώσεις 3.10), θα έχουμε

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{R}'_i}{dt'} \frac{dt'}{dt} = \frac{\mathbf{P}'_i}{M_i s^2} s = \frac{\mathbf{P}'_i s}{M_i s^2} = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_i}{dt} &= \frac{d(\mathbf{P}'_i/s)}{dt'} \frac{dt'}{dt} = \frac{1}{s^2} \left(s \frac{d\mathbf{P}'_i}{dt'} - \mathbf{P}'_i \frac{ds}{dt'} \right) s = \frac{d\mathbf{P}'_i}{dt'} - \frac{\mathbf{P}'_i}{s} \frac{ds}{dt'} = \\ &= -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}) - \mathbf{P}'_i \frac{p_s}{2Qs} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}) - \mathbf{P}_i \frac{p_s}{2Q} \end{aligned} \quad (3.26)$$

²η κίνηση των ηλεκτρονίων δεν έχει ληφθεί υπ' όψη σ' αυτή τη θεώρηση

$$\frac{dp_s}{dt} = \frac{dp_s}{dt'} \frac{dt'}{dt} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i'^2}{M_i s^2} - f k_B T \right) s = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{M_i} - f k_B T \quad (3.27)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{ds}{dt'} \frac{dt'}{dt} = \frac{p_s}{2Q} s. \quad (3.28)$$

Ο Hoover [83] έδειξε ότι οι παραπάνω εξισώσεις κίνησης για τις πραγματικές (φυσικές) συντεταγμένες θέσης και ορμής μπορούν να απλοποιηθούν, αν θέσουμε

$$\zeta = \frac{p_s}{2Q} \quad \text{ή} \quad p_s = 2Q\zeta \quad (3.29)$$

Υπ' αυτή τη συνθήκη, οι παραπάνω εξισώσεις κίνησης γίνονται

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i} \quad \text{και} \quad \frac{d\mathbf{P}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}) - \zeta \mathbf{P}_i \quad (3.30)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(E_K - \frac{f}{2} k_B T \right) \quad \text{όπου} \quad E_K = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i}, \quad (3.31)$$

(E_K είναι η κινητική ενέργεια των ατόμων).

Οι παραπάνω εξισώσεις κίνησης είναι γνωστές ως εξισώσεις Nose - Hoover. Η πρώτη εξίσωση είναι ακριβώς η ίδια με την εξίσωση 3.5, που παίρνουμε από τη χαμιλτονιανή H_n των πυρήνων και δεν είναι τίποτα περισσότερο από τον ορισμό της ορμής. Η δεύτερη εξίσωση (που είναι το ανάλογο του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα), διαφέρει από την αντίστοιχη εξίσωση 3.6, που προκύπτει από τη χαμιλτονιανή H_n των πυρήνων, κατά τον όρο $-\zeta \mathbf{P}_i$. Ο όρος αυτός είναι άλλοτε θετικός και άλλοτε αρνητικός, πράγμα που σημαίνει ότι εισάγει μια επιπλέον δύναμη στα σωμάτια του συστήματος, η οποία άλλοτε τα επιταχύνει και άλλοτε τα επιβραδύνει. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εισάγεται ή να εξάγεται ενέργεια από το σύστημα με ένα τρόπο που καθορίζεται από την τρίτη εξίσωση. Στην πράξη ο όρος $-\zeta \mathbf{P}_i$, που εμφανίζεται στη δεύτερη εξίσωση, σε συνδυασμό με την τρίτη εξίσωση, παίζει το ρόλο ενός λουτρού θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας, που υποχρεώνει το υπό μελέτη σύστημα σωματίων, να ανταλλάσσει θερμότητα μαζί του, διατηρώντας έτσι σταθερή τη θερμοκρασία του. Χωρίς τον όρο αυτό (δηλαδή όταν $\zeta = 0$), η δεύτερη εξίσωση κίνησης ανάγεται στην εξίσωση 3.6, την οποία πήραμε από τη χαμιλτονιανή H_n .

Στην τρίτη εξίσωση εμφανίζεται ο παράγοντας Q , ο οποίος παίζει το ρόλο "γενικευμένης μάζας" του λουτρού θερμότητας. Ο παράγοντας Q είναι μία παράμετρος, που παίζει σημαντικό ρόλο στη δυναμική του συστήματος, αφού κατ' ουσία καθορίζει το πόσο γρήγορα αλληλεπιδρά το λουτρό θερμότητας με το υπό μελέτη σύστημα [84]. Όταν ο παράγοντας Q είναι μεγάλος, τότε από την εξίσωση 3.31 προκύπτει ότι η παράγωγος $d\zeta/dt$ θα είναι μικρή, με αποτέλεσμα η παράμετρος ζ να μεταβάλλεται πολύ αργά με το χρόνο. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλος υπολογιστικός χρόνος προκειμένου να ληφθεί σωστά υπ' όψη η αλληλεπίδραση του λουτρού θερμότητας με το υπό μελέτη σύστημα. Αντιστρόφως όταν ο παράγοντας Q είναι μικρός, τότε η παράγωγος $d\zeta/dt$ θα είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα η παράμετρος ζ να μεταβάλλεται πολύ γρήγορα με το χρόνο. Στην περίπτωση

αυτή η κινητική ενέργεια ταλαντώνεται πολύ γρηγορότερα απ' ό τι η δυναμική ενέργεια και δεν λαμβάνονται σωστά από υπολογιστικής άποψης οι μικρομεταβολές του παράγοντα ζ , οι οποίες επηρεάζουν την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης. Αυτό (από υπολογιστικής άποψης) θα μπορούσε να είχε σα συνέπεια, το σύστημα να μην καταφέρει να φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Κατά συνέπεια ο παράγοντας Q θα πρέπει να επιλεγεί κατάλληλα, ώστε να μην εμφανίζονται τα παραπάνω προβλήματα.

Έτσι με την κατάλληλη επιλογή του Q , η τροχιά (trajectory) στο χώρο των φάσεων, που προκύπτει από την αριθμητική επίλυση αυτών των εξισώσεων, δίνει τους ίδιους χρονικούς μέσους όρους, με αυτούς που θα έδινε η κανονική συλλογή, (δηλαδή υπό σταθερή θερμοκρασία, όγκο και αριθμό σωματίων).

3.5 Μοριακή δυναμική υπό σταθερή θερμοκρασία: Εξισώσεις Berendsen et al

Για τη μελέτη συστήματος υπό σταθερή θερμοκρασία θα μπορούσε κανείς εναλλακτικά, αντί των εξισώσεων Nöse - Hoover να χρησιμοποιήσει τις εξισώσεις Berendsen et al [85], οι οποίες περιγράφουν την ασθενή αλληλεπίδραση του συστήματος με ένα λουτρό θερμότητας, το οποίο εισάγει ή απορροφά ενέργεια από το σύστημα, έτσι ώστε η θερμοκρασία T να παραμένει σταθερή. Η μορφή των δύο πρώτων εξισώσεων Berendsen et al είναι ίδιες με τη μορφή των αντίστοιχων εξισώσεων 3.30 των Nöse - Hoover. Η τρίτη εξίσωση όμως για το ζ γίνεται

$$\zeta = \gamma \left(1 - \frac{E_T}{E_K} \right), \quad (3.32)$$

όπου γ είναι μια σταθερά σύζευξης (coupling constant),

$$E_T = \frac{f}{2} k_b T \quad \text{και} \quad E_K = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i}$$

είναι αντίστοιχα η "θερμοκρασιακή" κινητική ενέργεια και η κινητική ενέργεια του συστήματος (T είναι η επιθυμητή θερμοκρασία του συστήματος) και $f = 3N - 6$. Στην ουσία δηλαδή οι τρεις εξισώσεις Berendsen et al ενοποιούνται στην εξίσωση

$$\frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} U(\mathfrak{R}) - \gamma \left(1 - \frac{E_T}{E_K} \right) \mathbf{P}_i. \quad (3.33)$$

Οι εξισώσεις αυτές έχουν το μειονέκτημα ότι δεν αναπαράγουν σωστά την κανονική συλλογή, αν και δίνουν σωστά τους χρονικούς μέσους όρους. Δεν αποδίδουν όμως σωστά τις διακυμάνσεις στο χώρο των φάσεων, με αποτέλεσμα μεγέθη που προκύπτουν ως παράγωγοι των χρονικών αυτών μέσων όρων, να μην αποδίδονται σωστά. Έτσι οι εξισώσεις Berendsen et al δεν είναι τελικώς βολικές για τη μελέτη θερμοδυναμικών ποσοτήτων πέρα από τους απλούς χρονικούς μέσους όρους, που μπορούν να υπολογιστούν, αν και οι εξισώσεις Berendsen et al είναι απλούστερες απ' τις εξισώσεις Nöse - Hoover.

3.6 Εύρεση της δομής ισορροπίας

Η δομή ισορροπίας ενός συστήματος προσδιορίζεται από την θέση των ατόμων στο χώρο για την οποία μηδενίζονται οι δυνάμεις, υπό την προϋπόθεση ότι σ' αυτές τις θέσεις η Hessian του συστήματος έχει όλες τις ιδιοτιμές της θετικές. Αν δε συμβαίνει αυτό, τότε ο μηδενισμός των δυνάμεων δεν αντιστοιχεί σε ελάχιστο της ενέργειας, αλλά σε σαγματικό σημείο ή σε μέγιστο, που είναι σημεία ασταθούς ισορροπίας. Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι έχουμε μια διάταξη των ατόμων του συστήματος, η οποία θα μπορούσε να είναι και τυχαία, και αυτό που μας ενδιαφέρει να βρούμε είναι η δομή ισορροπίας του συστήματος (δηλαδή η γεωμετρική του δομή, που ελαχιστοποιεί την ενέργεια). Ένας τρόπος για να το κάνουμε αυτό (αν και όχι ο καλύτερος [86]), θα ήταν να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο της "απότομης καθόδου" (steepest descent), σύμφωνα με την οποία μετακινούμε κάθε φορά κατά μικρές μετατοπίσεις ΔR_i τα άτομα του συστήματος προς την κατεύθυνση που δείχνει η αρνητική βαθμίδα (gradient) της ενέργειας, δηλαδή κατά την κατεύθυνση που δείχνει η δύναμη. Αυτό που επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο, είναι σε κάθε επόμενη μικρή μετακίνηση, που γίνεται με αυτή τη μέθοδο, να μειώνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος, ώσπου τελικώς θα βρεθεί το ελάχιστο της ενέργειας [86]. Κατά συνέπεια για να βρούμε την δομή ισορροπίας ενός συστήματος, δε χρειαζόμαστε κατ' ανάγκη τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής. Με τη μέθοδο όμως που περιγράψαμε, το πιθανότερο είναι να βρούμε το πλησιέστερο τοπικό ελάχιστο της ενέργειας και όχι το ολικό της ελάχιστο, το οποίο θα αντιστοιχεί στη δομή ισορροπίας. Για το λόγο αυτό (και όχι μόνο), η παραπάνω περιγραφείσα μέθοδος δεν είναι η ιδανικότερη για την εύρεση της δομής ισορροπίας, που ελαχιστοποιεί την ενέργεια του συστήματος.

Το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης μιας συνάρτησης πολλών μεταβλητών, όπως είναι η ενέργεια ενός συστήματος ατόμων, είναι γενικά ένα δύσκολο πρόβλημα, στο οποίο ποτέ κανείς δεν μπορεί να είναι σίγουρος ότι έχει βρει τη λύση του [87], εκτός από κάποιες απλές περιπτώσεις χαμηλής διάστασης. Για τη λύση αυτού του προβλήματος έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι (βλέπε την εισαγωγή στην αναφορά [87]), κάθε μια εκ των οποίων δρα συμπληρωματικά έναντι των υπολοίπων, ενώ καμία εξ αυτών δεν εξασφαλίζει με βεβαιότητα ότι το ελάχιστο που βρίσκει είναι το πραγματικό ελάχιστο.

Η μοριακή δυναμική με τριβή είναι μία εκ των μεθόδων αυτών. Στα πλαίσια της μεθόδου αυτής οι εξισώσεις 3.5 και 3.6 του Νεύτωνα λύνονται αριθμητικά και σε κάθε χρονικό βήμα οι ταχύτητες μειώνονται κατά ένα παράγοντα a . Έτσι αν σε χρόνο t η αριθμητική λύση για τις ταχύτητες των ατόμων είναι $\mathbf{v}_{initial}(t)$, με τη μείωση των ταχυτήτων οι ταχύτητες των ατόμων γίνονται $\mathbf{v}(t) = (1 - a)\mathbf{v}_{initial}(t)$. Έτσι οι ταχύτητες μειώνονται με ένα σταθερό τρόπο σε κάθε χρονικό βήμα αφαιρώντας συνεχώς ενέργεια από το σύστημα και τελικά μηδενίζονται όταν πια η μοριακή δυναμική θα έχει οδηγήσει το σύστημα σε ένα ελάχιστο της ενέργειας.

Το πλεονέκτημα της μοριακής δυναμικής έναντι της μεθόδου της απότομης καθόδου είναι ότι λόγω της ταχύτητας των ατόμων, το σύστημα έχει τη δυνατότητα να ξεπεράσει τα φράγματα δυναμικού, που θα το ανάγκαζαν να εγκλωβιστεί σε περιοχές τοπικού ελαχίστου της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας του συστήματος. Αυτό οφείλεται καθαρά στην κινητική ενέργεια των ατόμων, κάτι που δεν εμφανίζεται στη μέθοδο της απότομης καθό-

δου. Επίσης λόγω της ύπαρξης μη μηδενικής κινητικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, είναι μάλλον απίθανο το σύστημα να καταλήξει σε σαγματικό σημείο ή σε μέγιστο της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας, η προϋπόθεση που θέσαμε νωρίτερα ότι θα πρέπει η Hessian του συστήματος για τις θέσεις των ατόμων στην κατάσταση ισορροπίας να έχει θετικές ιδιοτιμές, θα ικανοποιείται ούτως ή άλλως. Έτσι δεν απαιτείται διαγωνοποίηση της Hessian προκειμένου να αποφανθούμε αν το ελάχιστο που βρήκαμε είναι πραγματικό ελάχιστο ή αν είναι σαγματικό σημείο ή μέγιστο. Από την άλλη με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής με τριβή δε γίνεται μια εκτεταμένη έρευνα της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας, που θα μας έδινε τη δυνατότητα να βρούμε με κάποια σχετική "βεβαιότητα" το ολικό ελάχιστό της. Για το λόγο αυτό η μέθοδος της μοριακής δυναμικής με τριβή είναι κατάλληλη για την εύρεση του ελαχίστου στην περιοχή της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας γύρω από την αρχική δομή του συστήματος. Αν ψάχνουμε το ολικό ελάχιστο δεν είναι η πλέον κατάλληλη μέθοδος. Για την εύρεση του ολικού ελαχίστου της ενέργειας αναπτύξαμε μια άλλη μέθοδο, που περιγράφουμε παρακάτω.

3.7 Νέα μέθοδος εύρεσης του ολικού ελαχίστου

Για την εύρεση της δομής που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, αναπτύξαμε μια νέα μέθοδο, η οποία βασίζεται σε δύο κύρια βήματα, για τα οποία μπορούν να υπάρξουν πολλές εναλλακτικές επιλογές.

Στο πρώτο βήμα γίνεται προσομοίωση της κίνησης των ατόμων με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής. Τα άτομα του συστήματος κινούνται κάτω από την επίδραση ενός δυναμικού υπό κάποιες προκαθορισμένες συνθήκες (π.χ. υπό σταθερή θερμοκρασία). Η μοριακή δυναμική παράγει μια τροχιά στο χώρο των φάσεων, κατά την εξέλιξη της οποίας, η δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση του χρόνου εμφανίζει κάποια ελάχιστα.

Στο δεύτερο βήμα, οι γεωμετρικές δομές που αντιστοιχούν στα τοπικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας ως συνάρτηση του χρόνου, εισάγονται ως αρχικές δομές σε ένα αλγόριθμο εύρεσης τοπικού ελαχίστου (π.χ. σε αλγόριθμο μοριακής δυναμικής με τριβή, ή απότομης καθόδου, ή συζυγούς βαθμίδας (conjugate gradient) κ.τ.λ. [86]), μέσω των οποίων βρίσκουμε μια σειρά από τοπικά ελάχιστα της ενέργειας. Ανάμεσα σ' αυτές τις δομές, η δομή που έχει την ελάχιστη ενέργεια, θεωρούμε ότι αντιπροσωπεύει τη δομή του ολικού ελαχίστου της ενέργειας.

Εκείνο που πετυχαίνουμε με το πρώτο βήμα, είναι ότι προσομοιώνεται ο χώρος των φάσεων μιας φυσικής διεργασίας, ως προς ένα διατηρήσιμο θερμοδυναμικό δυναμικό, που διατηρεί και τον αριθμό των ατόμων του συστήματος. Αυτό το θερμοδυναμικό δυναμικό μπορεί να είναι π.χ. η ενέργεια (μοριακή δυναμική υπό σταθερή ενέργεια), ή η ελεύθερη ενέργεια (μοριακή δυναμική υπό σταθερή θερμοκρασία) κ.τ.λ. Έτσι το σύστημα θεωρητικά περνάει από όλο το φασικό του χώρο, ή τουλάχιστον από το πιο σημαντικό κομμάτι του φασικού χώρου, εκεί δηλαδή που με αυξημένη πιθανότητα μπορεί να βρεθεί το σύστημα κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες που καθορίζει κάθε φορά το διατηρήσιμο θερμοδυναμικό δυναμικό. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες η δυναμική ενέργεια εξελίσσεται στο χρόνο κάνοντας ταλαντώσεις γύρω από τα τοπικά ελάχιστα της ενεργειακής δυναμικής επι-

φάνειας, χωρίς κατ' ανάγκη να παίρνει την τιμή του εκάστοτε τοπικού ελαχίστου. Περιμένει όμως κανείς, ότι η ελάχιστη τιμή που παίρνει η δυναμική ενέργεια, κατά τη διάρκεια μιας ταλάντωσης της δυναμικής ενέργειας στο χρόνο, είναι πιο κοντά στο τοπικό ελάχιστο της ενέργειας από κάθε άλλη τιμή που παίρνει τα πλαίσια αυτής της ταλάντωσης. Αυτός είναι ο λόγος που μας οδηγεί να θεωρήσουμε τις δομές που αντιστοιχούν στα χρονικά ελάχιστα της ενέργειας, ως τις καταλληλότερες υποψήφιας δομές, που θα μπορούσε κανείς να χρησιμοποιήσει ως αρχικές δομές στον αλγόριθμο εύρεσης του τοπικού ελαχίστου στο δεύτερο βήμα. Ελπίζοντας ότι κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης το σύστημα έχει περάσει κοντά και από το ολικό ελάχιστο, είναι αναμενόμενο, χρησιμοποιώντας ένα αλγόριθμο εύρεσης τοπικού ελαχίστου, να βρούμε το ολικό ελάχιστο της ενέργειας και κατά συνέπεια και τη δομή που αντιστοιχεί σ' αυτό.

Για τον έλεγχο των δυνατοτήτων της νέας μεθόδου, την εφαρμόσαμε για την εύρεση των πενήντα πρώτων συσσωματωμάτων Lennard - Jones. Αυτό που βρήκαμε είναι ότι με τη νέα μέθοδο αποδίδονται σωστά οι τιμές του ολικού ελαχίστου της δυναμικής ενέργειας των πενήντα πρώτων συσσωματωμάτων Lennard - Jones, όπως αυτές αποτυπώνονται στην βάση δεδομένων Cambridge Cluster Database [88], στην οποία μεταξύ άλλων βρίσκονται και οι δομές που αντιστοιχούν στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας (και οι ενέργειες) των 150 πρώτων συσσωματωμάτων Lennard - Jones. Μεταξύ των δομών των πρώτων 50 συσσωματωμάτων Lennard - Jones, η νέα μέθοδος αποδίδει σωστά τη γεωμετρία ελάχιστης ενέργειας του συσσωματώματος με 38 άτομα, η εύρεση της οποίας αποτελεί κριτήριο κατά το πόσο καλή είναι μια μέθοδος εύρεσης του ολικού ελαχίστου.

Η εύρεση της δομής ελάχιστης ενέργειας του συσσωματώματος Lennard - Jones με 38 άτομα, μαζί με την εύρεση της δομής ελάχιστης ενέργειας του συσσωματώματος Lennard - Jones με 75 άτομα είναι δύο από τα πιο δύσκολα προβλήματα εύρεσης του ολικού ελαχίστου (αν όχι τα δυσκολότερα). Σύμφωνα με τους Wales και Doye [89], ένας αλγόριθμος εύρεσης του ολικού ελαχίστου, που αποτυγχάνει στο να προβλέψει σωστά τη δομή του συσσωματώματος Lennard - Jones με 38 άτομα, έχει μικρή πιθανότητα να είναι χρήσιμος, ενώ ένας αλγόριθμος που μπορεί να προβλέψει σωστά το συσσωμάτωμα Lennard - Jones με 75 άτομα χωρίς επιλογή της αρχικής δομής, είναι ένας πολύ πιο ισχυρός αλγόριθμος. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται σήμερα μόνο με τις πολύ ισχυρές μεθόδους ελαχιστοποίησης, όπως είναι η μέθοδος basin - hopping [89-91]. Ανάμεσα στις μεθόδους ελαχιστοποίησης, που μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί, οι πιο επιτυχείς, που μπορούν να προβλέψουν σωστά τέτοιες δύσκολες δομές, είναι η μέθοδος basin - hopping και η μέθοδος των γενετικών αλγορίθμων [92-94].

Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήσαμε για την εύρεση των δομών ισορροπίας των πενήντα πρώτων συσσωματωμάτων Lennard - Jones ήταν ο ακόλουθος: λύσαμε στο πρώτο βήμα τις εξισώσεις Nose - Hoover (βλέπε εξισώσεις 3.30 και 3.31) και στο δεύτερο τις εξισώσεις του Νεύτωνα με τριβή, όπως τις περιγράψαμε παραπάνω, όπου σε κάθε χρονικό βήμα η ενέργεια μειωνόταν κατά 1%. Για να έχουμε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα θερμοκρασιών, μεταβάλαμε τη θερμοκρασία T του συστήματος σε κάθε βήμα n , χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση

$$T(n) = \frac{T_{min} + T_{max}}{2} + \frac{T_{max} - T_{min}}{2} \cos\left(10\pi \frac{n}{N}\right), \quad (3.34)$$

η οποία ανεβοκατεβάζει τη θερμοκρασία με ένα ημιτονοειδή τρόπο. Οι τιμές T_{min} και T_{max} που χρησιμοποιήσαμε ήταν $T_{min} = 10^{\circ}K$ και $T_{max} = 2000^{\circ}K$ και ο συνολικός αριθμός βημάτων της προσομοίωσης ήταν $N = 10^6$ βήματα. Η αρχική δομή που χρησιμοποιήσαμε σε κάθε περίπτωση, ήταν μια τυχαία δομή από ένα τμήμα της δομής ενός απλού κυβικού πλέγματος.

3.8 Επίλυση των εξισώσεων κίνησης

Έχοντας ήδη κατασκευάσει τις εξισώσεις κίνησης (είτε αυτές είναι οι εξισώσεις του Νεύτωνα, είτε είναι οι εξισώσεις Nöse - Hoover), δε μένει παρά να τις λύσουμε. Προφανώς οι εξισώσεις αυτές δεν λύνονται αναλυτικά. Θα πρέπει λοιπόν να τις λύσουμε αριθμητικά και για το λόγο αυτό πρέπει να επιλέξουμε ένα κατάλληλο αλγόριθμο επίλυσης αυτών των εξισώσεων κίνησης. Το κριτήριο γι' αυτή την επιλογή είναι η ακρίβεια της λύσης σε συνδυασμό με τον υπολογιστικό χρόνο που απαιτεί κάθε χρονικό βήμα του αλγορίθμου.

Σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής ένας από τους πιο χρονοβόρους υπολογισμούς (σε κάποιες περιπτώσεις ο πιο χρονοβόρος) είναι ο υπολογισμός των δυνάμεων, που γίνεται σε κάθε χρονικό βήμα. Ορισμένοι αλγόριθμοι απαιτούν περισσότερες από μια φορές τον υπολογισμό των δυνάμεων σε κάθε χρονικό βήμα και προφανώς αυτοί είναι περισσότερο χρονοβόροι από τους αλγορίθμους που χρειάζονται μόνο μία. Από την άλλη οι υπολογισμοί απ' αυτούς τους αλγορίθμους είναι συνήθως πιο ακριβείς. Το ιδανικό λοιπόν θα ήταν να γινόταν ένας υπολογισμός της δύναμης σε κάθε χρονικό βήμα, χωρίς να έχουμε απώλεια της ακρίβειας της λύσης.

Οι συνηθέστεροι αλγόριθμοι - μέθοδοι (αν και όχι οι μοναδικοί) για την επίλυση τέτοιων προβλημάτων μοριακής δυναμικής είναι (α) η μέθοδος Runge - Kutta, (β) ο αλγόριθμος Verlet και (γ) οι αλγόριθμοι πρόβλεψης - διόρθωσης (predictor - corrector), ένας εκ των οποίων είναι και ο αλγόριθμος του Gear, που χρησιμοποιήσαμε. Τους αλγορίθμους αυτούς τους παρουσιάζουμε παρακάτω.

3.8.1 Η μέθοδος Runge - Kutta

Στην πραγματικότητα η μέθοδος Runge - Kutta [86] δεν είναι απλώς μία μέθοδος, αλλά μια οικογένεια μεθόδων για την αριθμητική επίλυση διαφορικών εξισώσεων, η οποία χρησιμοποιεί μια επαναληπτική διαδικασία (όπως και οι περισσότερες μέθοδοι επίλυσης διαφορικών εξισώσεων) μέσω της οποίας προσδιορίζεται η λύση. Για την εύρεση της λύσης σε κάθε βήμα της επαναληπτικής διαδικασίας, χρησιμοποιεί διάφορα ενδιάμεσα σημεία, ο αριθμός των οποίων καθορίζει την τάξη της μεθόδου. Η πιο δημοφιλής μέθοδος είναι η τέταρτης τάξης μέθοδος την οποία παρουσιάζουμε στη συνέχεια.

Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να λύσουμε την εξίσωση της μορφής

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t), \quad (3.35)$$

με αρχική συνθήκη $x(0) = x_0$, όπου κατά σύμβαση μπορούμε να ονομάσουμε το x ως θέση ενός σωματιδίου και το t ως χρόνο. Φυσικά οι μεταβλητές x και t θα μπορούσαν να

είναι οποιοσδήποτε, απλά στην περίπτωση μας παριστάνουν τη θέση και το χρόνο. Η λύση βρίσκεται για κάθε χρονικό βήμα $t + \delta t$ και είναι

$$x(t + \delta t) = x(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O((\delta t)^5), \quad (3.36)$$

όπου

$$\begin{aligned} k_1 &= \delta t f(x, t) \\ k_2 &= \delta t f\left(x + \frac{1}{2}k_1, t + \frac{\delta t}{2}\right) \\ k_3 &= \delta t f\left(x + \frac{1}{2}k_2, t + \frac{\delta t}{2}\right) \\ k_4 &= \delta t f(x + k_3, t + \delta t). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Σε γενικές γραμμές οι μέθοδοι Runge - Kutta έχουν σταθερότητα, παρ' όλα αυτά δε χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στη μοριακή δυναμική, γιατί είναι αργοί. Ο αλγόριθμος Runge - Kutta τέταρτης τάξης, που παρουσιάσαμε, χρειάζεται όπως βλέπουμε, τέσσερις υπολογισμούς για τη δύναμη για κάθε άτομο σε κάθε χρονικό βήμα. Θα χρειαζόταν επομένως τετραπλάσιο χρόνο από ένα άλλο αλγόριθμο, που απλώς θα υπολόγιζε μία μόνο φορά τη δύναμη για κάθε άτομο σε κάθε χρονικό βήμα. Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι η μέθοδος Runge - Kutta μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης σε μικρά συστήματα, ενώ για μεγαλύτερα συστήματα είναι αρκετά χρονοβόρα και δε χρησιμοποιείται.

3.8.2 Ο αλγόριθμος Verlet

Ο αλγόριθμος Verlet [95] προκύπτει κατ' ουσία, από δύο αναπτύγματα Taylor της θέσης ως προς το χρόνο, για τις θέσεις $\mathbf{r}(t + \delta t)$ και $\mathbf{r}(t - \delta t)$. Τα δύο αυτά αναπτύγματα θα γραφόταν

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\mathbf{R}(t)}{dt^2}(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\mathbf{R}(t)}{dt^3}(\delta t)^3 + O(\delta t^4) \quad (3.38)$$

και

$$\mathbf{R}(t - \delta t) = \mathbf{R}(t) - \frac{d\mathbf{R}(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\mathbf{R}(t)}{dt^2}(\delta t)^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\mathbf{R}(t)}{dt^3}(\delta t)^3 + O(\delta t^4) \quad (3.39)$$

Αθροίζοντας τις παραπάνω σχέσεις κατά μέλη έχουμε

$$\mathbf{R}(t + \delta t) + \mathbf{R}(t - \delta t) = 2\mathbf{R}(t) + \frac{d^2\mathbf{R}(t)}{dt^2}(\delta t)^2 + O(\delta t^4) \quad (3.40)$$

Κατά συνέπεια αν γνωρίζουμε (από τις αρχικές συνθήκες) τις θέσεις $\mathbf{R}(t)$ και $\mathbf{R}(t - \delta t)$ σε χρόνο t και $t - \delta t$ αντίστοιχα, μπορούμε να γνωρίζουμε τη θέση σε χρόνο $t + \delta t$ από την εξίσωση

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t) + \frac{d^2\mathbf{R}(t)}{dt^2}(\delta t)^2. \quad (3.41)$$

Η παράγωγος $\frac{d^2\mathbf{R}(t)}{dt^2}$ στην παραπάνω εξίσωση θα αντικατασταθεί από την επιτάχυνση που θα υπολογιστεί από τις εξισώσεις κίνησης.

Σε ότι αφορά την ταχύτητα, αυτή μπορεί να υπολογιστεί από τη διαφορά των παραπάνω αναπτυγμάτων Taylor. Θα έχουμε

$$\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t) = 2\frac{d\mathbf{R}(t)}{dt}\delta t + O(\delta t^3), \quad (3.42)$$

οπότε

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (3.43)$$

Κατά συνέπεια πρώτα βρίσκουμε τη θέση $\mathbf{R}(t + \delta t)$ σε χρόνο $t + \delta t$ και στη συνέχεια την ταχύτητα $\mathbf{v}(t)$ σε χρόνο t .

Ο αλγόριθμος Verlet έχει διάφορες παραλλαγές [96], που είναι γνωστές με τα ονόματα αλγόριθμος leap - frog, αλγόριθμος Beeman και αλγόριθμος Verlet της ταχύτητας (velocity Verlet algorithm). Υπολογίζει μια φορά τη δύναμη σε κάθε χρονικό βήμα³ και επομένως είναι λιγότερο χρονοβόρος από τους αλγορίθμους Runge - Kutta. Δεν είναι όμως το ίδιο ακριβής.

3.8.3 Αλγόριθμοι πρόβλεψης - διόρθωσης

Οι μέθοδοι πρόβλεψης - διόρθωσης εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά στη μοριακή δυναμική από τον πρωτοπόρο στον τομέα της μοριακής δυναμικής Aneesur Rahman [97].

Ας υποθέσουμε ότι με κάποιο τρόπο είναι γνωστές οι θέσεις $\mathbf{R}_i(t)$ και οι ταχύτητες $\mathbf{v}_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, N$ στο χρόνο t . Για την εύρεση των θέσεων και των ταχυτήτων σε χρόνο $t + \delta t$ οι αλγόριθμοι πρόβλεψης - διόρθωσης κάνουν τα εξής βήματα:

- *Πρόβλεψη.* Στο πρώτο βήμα κάνουν μια πρόβλεψη για τις τιμές των θέσεων $\mathbf{R}_i(t + \delta t)$ και των ταχυτήτων $\mathbf{v}_i(t + \delta t)$ του επόμενου χρονικού βήματος $t + \delta t$.
- *Υπολογισμός των δυνάμεων.* Για τις προβλεφθείσες τιμές των θέσεων $\mathbf{R}(t + \delta t)$ και των ταχυτήτων $\mathbf{v}(t + \delta t)$ υπολογίζονται οι δυνάμεις.
- *Διόρθωση.* Οι προβλεφθείσες τιμές διορθώνονται, χρησιμοποιώντας τις τιμές των δυνάμεων που βρέθηκαν στο προηγούμενο βήμα, καθώς και τις τιμές των θέσεων \mathbf{R} και των ταχυτήτων \mathbf{v} που είχαν ήδη υπολογιστεί από τα προηγούμενα βήματα.

Οι αλγόριθμοι πρόβλεψης - διόρθωσης παρέχουν μεγάλη ευελιξία, υπό την έννοια ότι η πρόβλεψη και η διόρθωση μπορούν να γίνουν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Μια από τις επιλογές αυτές είναι ο αλγόριθμος του Gear [98, 99].

³ο αλγόριθμος Verlet της ταχύτητας (velocity Verlet algorithm) κάνει δύο υπολογισμούς δύναμης σε κάθε χρονικό βήμα

Ο αλγόριθμος του Gear

Στο πρώτο βήμα του αλγορίθμου γίνεται μια πρόβλεψη των διανυσμάτων θέσεων και των παραγώγων τους στο χρόνο $t + \delta t$, αναπτύσσοντας το διάνυσμα θέσης $\mathbf{R}_i(t + \delta t)$ και τις παραγώγους του σε ανάπτυγμα Taylor χρησιμοποιώντας παραγώγους μέχρι κάποιας τάξης q .

$$\mathbf{R}_i^{(n)}(t + \delta t) = \sum_{m=n}^q \mathbf{R}_i^{(m)}(t) \frac{(\delta t)^{m-n}}{(m-n)!}, \quad n = 0, 1, \dots, q, \quad (3.44)$$

όπου το σύμβολο $\mathbf{R}_i^{(m)}(t)$ συμβολίζει την παράγωγο m -τάξης του διανύσματος θέσης \mathbf{R} στο χρόνο t . Οι πιο πάνω εξισώσεις μπορούν να γραφούν με ένα διαφορετικό τρόπο χρησιμοποιώντας το συμβολισμό

$$\mathbf{x}_n^p(t) = \left(\frac{(\delta t)^n}{n!} \right) \frac{d^n \mathbf{R}(t)}{dt^n}. \quad (3.45)$$

Με αυτό το συμβολισμό τα παραπάνω αναπτύγματα Taylor γράφονται υπό μορφή πίνακα, χρησιμοποιώντας το τρίγωνο του Pascal [100]

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_0^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_3^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_4^p(t + \delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & \cdots \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots \\ 0 & 1 & 3 & 6 & 10 & \cdots \\ 0 & 1 & 4 & 10 & 20 & \cdots \\ 0 & 1 & 5 & 15 & 35 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_0(t) \\ \mathbf{x}_1(t) \\ \mathbf{x}_2(t) \\ \mathbf{x}_3(t) \\ \mathbf{x}_4(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

Στο δεύτερο βήμα υπολογίζουμε τις δυνάμεις \mathbf{F}_j για τις θέσεις $\mathbf{R}_j^p(t + \delta t) = \mathbf{x}_{0j}^p(t + \delta t)$ (όπου τα $\mathbf{x}_{0j}^p(t + \delta t)$ λαμβάνονται από το προηγούμενο βήμα), από τις οποίες υπολογίζουμε τις τιμές της επιτάχυνσης

$$\frac{\mathbf{F}_j(t + \delta t)}{M} \Big|_{\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^p} = \frac{d^2 \mathbf{R}_j(t + \delta t)}{dt^2} = \frac{2}{(\delta t)^2} \mathbf{x}_{2j}(t + \delta t) \quad (3.47)$$

και στη συνέχεια υπολογίζουμε τη διαφορά ανάμεσα στην προβλεφθείσα τιμή $\mathbf{x}_2^p(t + \delta t)$ και την υπολογισθείσα $\mathbf{x}_2(t + \delta t)$

$$\Delta \mathbf{x}_2(t + \delta t) = \mathbf{x}_2(t + \delta t) - \mathbf{x}_2^p(t + \delta t) \quad (3.48)$$

Στο τρίτο βήμα, γίνεται διόρθωση στις προβλεφθείσες τιμές $\mathbf{x}_{i_j}^p(t + \delta t)$ μέσω της σχέσης

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_0(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_1(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_2(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_3(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_4(t + \delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_0^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_3^p(t + \delta t) \\ \mathbf{x}_4^p(t + \delta t) \\ \vdots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ \vdots \end{pmatrix} \Delta \mathbf{x}_2(t + \delta t), \quad (3.49)$$

α_i	$n = 1$	$n = 2$		
	$q = 4$	$q = 3$	$q = 4$	$q = 5$
α_0	$\frac{251}{720}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{19}{120}$	$\frac{3}{16}$
α_1	1	$\frac{5}{6}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{251}{360}$
α_2	$\frac{11}{12}$	1	1	1
α_3	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{11}{18}$
α_4	$\frac{1}{3}$	-	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}$
α_5	-	-	-	$\frac{1}{60}$

Πίνακας 3.1: Οι τιμές των παραμέτρων α_i του αλγόριθμου του Gear για διαφορικές εξισώσεις n τάξης, για πρόβλεψη q τάξης

όπου οι συντελεστές a_i δίνονται στον πίνακα 3.1 και εξαρτώνται από την τάξη q της προσέγγισης.

Κατά ανάλογο τρόπο λύνεται η εξίσωση 3.31 των Nosé - Hoover για το ζ . Το πρώτο βήμα (πρόβλεψη) είναι το ίδιο με αυτό που ήδη περιγράφηκε, όπου τη θέση των \mathbf{R}_i παίρνει το ζ , οπότε τώρα τα $\mathbf{x}_n^{(p)}$ γίνονται

$$x_n^p = \left(\frac{(\delta t)^n}{n!} \right) \frac{d^n \zeta(t)}{dt^n}. \quad (3.50)$$

Επειδή η εξίσωση 3.31 είναι πρώτης τάξης, στο δεύτερο βήμα υπολογίζεται η διαφορά

$$\Delta x_1(t + \delta t) = x_1(t + \delta t) - x_1^p(t + \delta t), \quad (3.51)$$

όπου

$$x_1(t + \delta t) = \frac{1}{\delta t Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M_i \mathbf{v}_i^{p2}(t + \delta t) - \frac{f}{2} k_B T \right), \quad (3.52)$$

όπου $\mathbf{v}_i^p(t + \delta t)$ η ταχύτητα του ατόμου i σε χρόνο $t + \delta t$, όπως προκύπτει από το βήμα πρόβλεψης της πρώτης εξίσωσης. Τέλος το τρίτο βήμα είναι το ίδιο με αυτό της πρώτης εξίσωσης, με τη διαφορά ότι οι συντελεστές a_i είναι αυτοί που αντιστοιχούν σε εξισώσεις πρώτης τάξης και παρουσιάζονται επίσης στον πίνακα 3.1.

Ο αλγόριθμος του Gear κάνει ένα υπολογισμό της δύναμης σε κάθε χρονικό βήμα και δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα από τον αλγόριθμο Verlet. Ειδικότερα σε ότι αφορά τη διατήρηση της ενέργειας κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης - πράγμα που αποτελεί κριτήριο της σταθερότητας του αλγορίθμου - ο αλγόριθμος Gear είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους πιο ακριβής από τον αλγόριθμο Verlet [100]. Για του λόγους αυτούς επιλέξαμε στους υπολογισμούς μας να χρησιμοποιήσουμε τον αλγόριθμο Gear πέμπτης τάξης για την επίλυση των εξισώσεων του Νεύτωνα και της αντίστοιχης εξίσωσης Nosé - Hoover, ενώ για τη δεύτερη εξίσωση Nosé - Hoover ως προς το ζ επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε τον αντίστοιχο αλγόριθμο τέταρτης τάξης.

3.9 Αρχικές συνθήκες

Για την αριθμητική επίλυση των παραπάνω εξισώσεων κίνησης, απαραίτητο είναι να δοθούν κάποιες αρχικές συνθήκες. Οι βολικότερες αρχικές συνθήκες, που θα μπορούσαν να δοθούν, είναι οι αρχικές θέσεις $\mathbf{R}_i(t = 0)$ και οι αρχικές ταχύτητες $\mathbf{V}_i(t = 0)$, για κάθε άτομο i ($i = 1, 2, \dots, N$) του συστήματος. Αν μας ενδιαφέρει να βρούμε τη δομή που αντιστοιχεί σε ένα τοπικό ελάχιστο της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας, τότε η επιλογή της αρχικής γεωμετρίας είναι κάτι απολύτως κρίσιμο. Για να βρεθεί ένα τοπικό ελάχιστο της ενέργειας θα πρέπει η ενέργεια που αντιστοιχεί στην αρχική γεωμετρία να ανήκει στο ίδιο τοπικό πηγάδι δυναμικού της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας με το τοπικό ελάχιστο που θα θέλαμε να βρούμε και όλα αυτά με την προϋπόθεση ότι η αρχική ταχύτητα είναι μηδέν καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης. Αν η ταχύτητα δεν είναι μηδέν, τότε θα υπάρξει ο κίνδυνος να ξεπεράσει το σύστημα το φράγμα του συγκεκριμένου τοπικού πηγαδιού δυναμικού και να οδηγηθεί σε κάποιο άλλο τοπικό ελάχιστο. Αν πάλι το ζητούμενο είναι η εύρεση του ολικού ελαχίστου της ενέργειας, ή η μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος, τότε από τη θεωρητική σκοπιά δεν θα πρέπει να έχει καμιά σημασία ποιες είναι οι αρχικές συνθήκες του προβλήματος. Τόσο η δομή που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, όσο και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες, είναι ανεξάρτητες των αρχικών συνθηκών. Από την υπολογιστική σκοπιά αυτό θα ήταν σωστό, αν ο χρόνος της προσομοίωσης ήταν άπειρος ή τουλάχιστον ίσος με αυτό που χρειάζεται η φύση για να κάνει το πρόβλημα ανεξάρτητο των αρχικών συνθηκών. Επειδή όμως ο υπολογιστικός χρόνος δεν είναι πρακτικά άπειρος και επειδή το επιθυμητό είναι να ελαχιστοποιήσουμε κατά το δυνατόν το χρόνο της προσομοίωσης, θα πρέπει να επιλέξουμε κατάλληλες αρχικές συνθήκες, που θα μας επιτρέψουν να καταλήξουμε στο σωστό αποτέλεσμα στο μικρότερο δυνατό χρόνο.

Αν το πρόβλημα είναι να βρούμε σε ποια δομή ισορροπίας (τοπικό ή ολικό ελάχιστο της ενέργειας) οδηγείται ένα συσσωμάτωμα ξεκινώντας από κάποια αρχική δομή, τότε οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων είναι ένας επιπλέον παράγοντας του προβλήματος, που ενδέχεται να οδηγήσει σε διαφορετικές λύσεις. Συνήθως σ' αυτές τις περιπτώσεις επιλέγεται οι αρχικές ταχύτητες να είναι ίσες με μηδέν.

Αν το πρόβλημα είναι να βρούμε τη δομή του ολικού ελαχίστου της ενέργειας, είναι βολικό να επιλέξουμε κατάλληλα τις αρχικές θέσεις (αν αυτό μπορεί να γίνει), ώστε να οδηγηθούμε γρηγορότερα και ασφαλέστερα στη δομή του ολικού ελαχίστου. Το καλύτερο

σ' αυτή την περίπτωση θα ήταν να κάνουμε προσομοιώσεις δοκιμάζοντας διάφορες αρχικές γεωμετρίες, ώστε να αυξήσουμε την πιθανότητα, το ολικό ελάχιστο της ενέργειας που θα βρούμε στο τέλος, να είναι και το σωστό. Όπως είναι φυσικό, σ' αυτό το πρόβλημα, οι τιμές των αρχικών ταχυτήτων είναι αδιάφορες και συνήθως λαμβάνονται ίσες με μηδέν.

Τέλος αν το ζητούμενο είναι η μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός συσσωματώματος υπό κάποιες συγκεκριμένες μακροσκοπικές συνθήκες (π.χ. υπό σταθερή θερμοκρασία), τότε θα πρέπει να δοθούν στο σύστημα κάποιες βολικές αρχικές συνθήκες, που θα αντιστοιχούν στις μακροσκοπικές συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας του προβλήματος. Αν αυτό δε συμβαίνει, τότε το σύστημα θα χρειαστεί κάποιο χρόνο προκειμένου το σύστημα να βρεθεί σε θερμοδυναμική ισορροπία και επομένως αυτό θα επιμηκύνει τον υπολογιστικό χρόνο με ανεπιθύμητους και ανώφελους υπολογισμούς. Είναι επομένως βολικό να επιλεγούν κατάλληλες αρχικές συνθήκες, που θα οδηγήσουν πολύ γρήγορα το σύστημα σε θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτό σημαίνει ότι τόσο οι αρχικές θέσεις, όσο και οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων θα πρέπει να προσαρμοστούν στις κατάλληλες μακροσκοπικές συνθήκες, ώστε το σύστημα να χρειαστεί μικρό χρόνο μέχρι να φτάσει στη θερμοδυναμική ισορροπία, ή να ξεκινήσει απ' αυτή. Μια βολική επιλογή για κάτι τέτοιο, θα ήταν να θεωρήσουμε ότι οι αρχικές ταχύτητες ακολουθούν μια κατανομή Maxwell - Boltzmann, που ως γνωστόν θα έχει τη μορφή

$$\rho(v_{ij}) = \sqrt{\frac{M_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{M_i v_{ij}^2}{2k_B T}}, \quad (3.53)$$

όπου v_{ij} είναι η j συνιστώσα ($j = x, y, z$) της ταχύτητας του ατόμου i . Όπως είναι προφανές η κατανομή αυτή είναι Γκαουσιανή και επομένως οι ταχύτητες των ατόμων θα μπορούσαν να δοθούν μέσω τυχαίων αριθμών που ακολουθούν μια Γκαουσιανή κατανομή. Για να γίνει όμως αυτό, χρειάζεται να γνωρίζουμε την κατάλληλη μέση τιμή και την κατάλληλη τυπική απόκλιση των ταχυτήτων. Προκειμένου να μην έχουμε μεταφορική κίνηση θα πρέπει η ταχύτητα του κέντρου μάζας να είναι μηδέν και κατά συνέπεια η μέση τιμή των ταχυτήτων θα πρέπει να είναι μηδέν. Υπ' αυτές τις συνθήκες η τυπική απόκλιση σ_j της Γκαουσιανής κατανομής δίνεται από τη μέση τιμή του τετραγώνου των ταχυτήτων ($\sigma_j^2 = \langle v_j^2 \rangle$). Για τον υπολογισμό της κατάλληλης τυπικής απόκλισης που θα χρησιμοποιήσουμε, έχουμε δύο επιλογές [101].

- Αν θεωρήσουμε ότι οι αρχικές θέσεις των ατόμων είναι αυτές που αντιστοιχούν στην δομή ελάχιστης ενέργειας, τότε (θεωρώντας τη δυναμική ενέργεια ως μηδέν) η αρχική ενέργεια του συστήματος θα είναι μόνο η αρχική κινητική του ενέργεια, η οποία σύμφωνα με το θεώρημα virial, πολύ γρήγορα θα θέλει να μοιραστεί εξ ίσου σε κινητική και δυναμική ενέργεια. Επομένως επειδή υπό σταθερή θερμοκρασία, η μέση κινητική ενέργεια του συστήματος θα ταλαντώνεται γύρω από την τιμή $(f/2)k_B T$, θα ήταν βολικό η μέση τιμή του τετραγώνου των ταχυτήτων $\langle v_j^2 \rangle$ να δίνεται από τη σχέση

$$\frac{f}{2}k_B T = \frac{1}{2}\langle E_{kin} \rangle \implies \frac{f}{2}k_B T = \frac{1}{2} \frac{3N}{2} M \langle v_j^2 \rangle \implies \sigma_j^2 = \langle v_j^2 \rangle = \frac{2fk_B T}{3NM}. \quad (3.54)$$

- Εναλλακτικά θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι η αρχική θέση κάθε ατόμου i στην κατεύθυνση του άξονα j ($j = x, y, z$), δίνεται από μικρές μετατοπίσεις δR_{ij} γύρω από τη θέση ισορροπίας, που αντιστοιχούν στη διατάραξη της θέσης ισορροπίας λόγω της αλληλεπίδρασης του συσσωματώματος με το εξωτερικό λουτρό θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας T . Προκειμένου να μην μετατοπιστεί συνολικά το συσσωμάτωμα από την αρχική του θέση, οι μετατοπίσεις αυτές θα πρέπει να έχουν μέση τιμή ίση με μηδέν. Η κατανομή των μετατοπίσεων αυτών μπορεί να καθοριστεί από το μοντέλο Debye και θα είναι μια Γκαουσιανή κατανομή, που θα έχει τη μορφή

$$w(\delta R_{ij}, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\delta R_{ij}^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.55)$$

όπου

$$\sigma^2 = \frac{3\hbar^2 T}{A\Theta_D^2}, \quad (3.56)$$

όπου Θ_D η θερμοκρασία Debye και A η ατομική μάζα. Στην περίπτωση αυτή οι αρχικές ταχύτητες θα πρέπει επίσης να δίνονται από την κατανομή Maxwell - Boltzmann, που αναφέραμε παραπάνω, με τη διαφορά ότι η αρχική κινητική ενέργεια που θα δοθεί στο σύστημα μέσω των ταχυτήτων δε θα μοιράζεται τώρα ισομερώς σε κινητική και δυναμική ενέργεια κι έτσι από τη σχέση που δίνει την τυπική απόκλιση της κατανομής Maxwell - Boltzmann, θα απουσιάζει ο παράγοντας 2. Θα είναι δηλαδή

$$\sigma_j^2 = \langle v_j^2 \rangle = \frac{fk_B T}{3NM}. \quad (3.57)$$

Το μόνο επομένως που χρειαζόμαστε για να προσδιορίσουμε τις αρχικές συνθήκες, είναι μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών, η οποία θα παράγει τυχαίους αριθμούς που ακολουθούν την Γκαουσιανή κατανομή. Τέτοιοι αριθμοί μπορούν να κατασκευαστούν από τυχαίους αριθμούς, που είναι ισοκατανεμημένοι στο διάστημα $[0, 1]$. Εύκολα μπορεί να δείξει κανείς [86] ότι αν έχουμε τυχαίους αριθμούς u_1 και u_2 ομοιόμορφα κατανεμημένους στο διάστημα $[0, 1]$, τότε οι τυχαίοι αριθμοί x και y , που κατασκευάζονται από τις σχέσεις

$$x = \sqrt{-2 \ln u_2} \cos(2\pi u_1) \quad \text{και} \quad y = \sqrt{-2 \ln u_2} \sin(2\pi u_1). \quad (3.58)$$

ακολουθούν μια Γκαουσιανή κατανομή με μέση τιμή ίση με μηδέν και τυπική απόκλιση ίση με ένα. Δε μένει λοιπόν παρά να κατασκευάσουμε τέτοιους τυχαίους αριθμούς όπως οι x και y , να τους πολλαπλασιάσουμε με την ανάλογη τιμή της τυπικής απόκλισης και να πάρουμε τις αρχικές τιμές των ταχυτήτων και των μετατοπίσεων των ατόμων από τη θέση ισορροπίας τους.

Το μόνο πρόβλημα που συνεχίζει ακόμα να υπάρχει είναι ότι, έτσι όπως έχουν επιλεγεί οι ταχύτητες, ενδέχεται (με μεγάλη πιθανότητα) να προσδώσουν μια μεταφορική και μια περιστροφική κίνηση στο συσσωμάτωμα, με αποτέλεσμα μέρος της ενέργειάς του να δοθεί για τη μεταφορά και την περιστροφή του. Αυτό δεν είναι επιθυμητό, γιατί κατά την προσομοίωση ένα μέρος της ενέργειας θα παραμείνει ως περιστροφική και μεταφορική

κινητική ενέργεια και θα επηρεάσει τη δυναμική του συστήματος, την οποία θα θέλαμε να τη μελετήσουμε μόνο ως προς τις ταλαντώσεις των ατόμων. Με το να συμπεριλάβουμε και μεταφορική ή/και περιστροφική κίνηση του συσσωματώματος δεν κερδίζουμε απολύτως τίποτα, αφού η συνεισφορά της μεταφοράς και της περιστροφής στις θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι ήδη γνωστή από τη βασική θεωρία της στατιστικής [;] και ο υπολογισμός της είναι τετριμμένος. Αυτό που μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε είναι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που οφείλονται στην ταλάντωση των συσσωματωμάτων και όχι στη μεταφορά ή την περιστροφή τους. Θα πρέπει λοιπόν να μηδενίσουμε ενδεχόμενη μεταφορική ή/και ταλαντωτική κίνηση του συσσωματώματος, έτσι ώστε η προσομοίωση να μην περιλαμβάνει και αυτούς τους βαθμούς ελευθερίας του συσσωματώματος. Ένας τρόπος για να μηδενιστεί ενδεχόμενη ύπαρξη μεταφορικής ή περιστροφικής κίνησης του συσσωματώματος είναι οι ταχύτητες να μετασχηματιστούν σύμφωνα με τη σχέση

$$\mathbf{V}_i^{new} = \mathbf{V}_i^* - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_i^* = \mathbf{V}_i - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_i - (\mathbf{V}_{cm} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_{cm}), \quad (3.59)$$

όπου $\mathbf{V}_i^* = \mathbf{V}_i - \mathbf{V}_{cm}$, $\mathbf{R}_i^* = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{cm}$ και \mathbf{V}_{cm} και \mathbf{R}_{cm} η ταχύτητα και η θέση του κέντρου μάζας αντίστοιχα. Μπορούμε επιπλέον να δείξουμε, ότι αν οι αρχικές θέσεις και ταχύτητες είναι τέτοιες ώστε αρχικά να μην υπάρχει περιστροφική και μεταφορική κίνηση του συστήματος, τότε αυτό διατηρείται κατά την επίλυση των εξισώσεων κίνησης Nöse - Hoover. Προφανώς αυτό συμβαίνει και όταν επιλύονται οι εξισώσεις του Νεύτωνα (περίπτωση σταθερής ενέργειας). Κατά συνέπεια αν οι αρχικές θέσεις και ταχύτητες επιλεχθούν έτσι ώστε να μην υπάρχει αρχικά κάποια μεταφορική ή περιστροφική κίνηση του συσσωματώματος, τότε αυτή δε θα υπάρχει κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης κι έτσι επιτυγχάνεται μια μοριακή δυναμική μόνο από τις ταλαντώσεις των ατόμων.

3.9.1 Απαλοιφή περιστροφικής και μεταφορικής κίνησης σε σύστημα N – ατόμων

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σύστημα N ατόμων, καθένα με μάζα M_i και ότι τα διανύσματα θέσης και οι ταχύτητές τους είναι αντίστοιχα \mathbf{R}_i και \mathbf{V}_i , $i = 1, 2, \dots, N$. Εξ ορισμού η θέση \mathbf{R}_{cm} και η ταχύτητα \mathbf{V}_{cm} του κέντρου μάζας είναι

$$\mathbf{R}_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i \quad \text{και} \quad \mathbf{V}_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{V}_i, \quad \text{όπου} \quad M = \sum_{i=1}^N M_i. \quad (3.60)$$

Αν από τις θέσεις \mathbf{R}_i και τις ταχύτητες \mathbf{V}_i αφαιρεθούν αντίστοιχα η θέση και η ταχύτητα του κέντρου μάζας, τότε προκύπτουν νέες θέσεις \mathbf{R}_i^* και νέες ταχύτητες \mathbf{V}_i^* για τις οποίες η θέση και η ταχύτητα του κέντρου μάζας τους είναι μηδέν.

$$\mathbf{R}_i^* = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{cm} \quad \text{και} \quad \mathbf{V}_i^* = \mathbf{V}_i - \mathbf{V}_{cm} \quad (3.61)$$

$$\mathbf{R}_{cm}^* = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i^* = 0 \quad \text{και} \quad \mathbf{V}_{cm}^* = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{V}_i^* = 0 \quad (3.62)$$

Για αυτές τις νέες θέσεις και ταχύτητες η στροφορμή \mathbf{L}^* και η ροπή αδράνειας \mathbf{I}^* είναι αντίστοιχα

$$\mathbf{L}^* = \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i^* \times \mathbf{V}_i^*, \quad (3.63)$$

και τη ροπή αδράνειας

$$\mathbf{I}^* = \begin{bmatrix} I_{xx}^* & I_{xy}^* & I_{xz}^* \\ I_{yx}^* & I_{yy}^* & I_{yz}^* \\ I_{zx}^* & I_{zy}^* & I_{zz}^* \end{bmatrix}$$

με

$$I_{xx}^* = \sum_{i=1}^N M_i (y_i^{*2} + z_i^{*2}), \quad I_{yy}^* = \sum_{i=1}^N M_i (z_i^{*2} + x_i^{*2}), \quad I_{zz}^* = \sum_{i=1}^N M_i (x_i^{*2} + y_i^{*2}),$$

$$I_{xy}^* = - \sum_{i=1}^N M_i x_i^* y_i^*, \quad I_{yz}^* = - \sum_{i=1}^N M_i y_i^* z_i^*, \quad I_{zx}^* = - \sum_{i=1}^N M_i z_i^* x_i^*,$$

και $I_{xy}^* = I_{yx}^*$, $I_{yz}^* = I_{zy}^*$, $I_{zx}^* = I_{xz}^*$. Μέσω αυτών η γωνιακή ταχύτητα ω του συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{L}^* = \mathbf{I}^* \omega \implies \omega = \mathbf{I}^{*-1} \mathbf{L}^*. \quad (3.64)$$

Θα δείξουμε ότι οι ταχύτητες που μηδενίζουν την περιστροφική και μεταφορική κίνηση είναι οι

$$\mathbf{V}_i^{new} = \mathbf{V}_i^* - \omega \times \mathbf{R}_i^* = \mathbf{V}_i - \omega \times \mathbf{R}_i - (\mathbf{V}_{cm} - \omega \times \mathbf{R}_{cm}). \quad (3.65)$$

Οι θέσεις μπορούν να παραμείνουν οι ίδιες οι αρχικές \mathbf{R}_i .

Απόδειξη

Μηδενισμός μεταφορικής κίνησης:

Δεν υπάρχει μεταφορική κίνηση, τότε και μόνο τότε, αν η ταχύτητα \mathbf{V}_{cm}^{new} του κέντρου μάζας είναι μηδέν.

$$M \mathbf{V}_{cm}^{new} = \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{V}_i^{new} = \sum_{i=1}^N M_i (\mathbf{V}_i^* - \omega \times \mathbf{R}_i^*) = M \mathbf{V}_{cm}^* - \omega \times M \mathbf{R}_{cm}^* = 0,$$

όπως προκύπτει από τις σχέσεις 3.62. ο.ε.δ.

Μηδενισμός περιστροφικής κίνησης:

Δεν υπάρχει περιστροφική κίνηση, τότε και μόνο τότε, αν η στροφορμή \mathbf{L}^{new} είναι μηδέν.

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^{new} &= \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i \times \mathbf{V}_i^{new} = \sum_{i=1}^N M_i (\mathbf{R}_i^* + \mathbf{R}_{cm}) \times (\mathbf{V}_i^* - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_i^*) = \\
&= \sum_{i=1}^N M_i (\mathbf{R}_i^* \times \mathbf{V}_i^* + \mathbf{R}_{cm}^* \times \mathbf{V}_i^* - \mathbf{R}_i^* \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{V}_i^*) - \mathbf{R}_{cm} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{V}_i^*)) = \\
&= \mathbf{L}^* + \mathbf{R}_{cm} \times M \mathbf{V}_{cm}^* - \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i^* \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_i^*) - M \mathbf{R}_{cm} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_{cm}^*) = \\
&= \mathbf{L}^* - \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i^* \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_i^*) = \mathbf{L}^* - \mathbf{I} \times \boldsymbol{\omega} = 0
\end{aligned}$$

ο.ε.δ.

Αυτό λοιπόν που κάνουμε στην πράξη είναι ότι μετά τον καθορισμό της αρχικής γεωμετρίας και των αρχικών ταχυτήτων, επαναπροσδιορίζουμε με βάση τον παραπάνω μετασχηματισμό τις τιμές των ταχυτήτων, ώστε να απαλειφθεί πιθανή περιστροφική ή μεταφορική κίνηση του συσσωματώματος. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, όπου χρειάστηκε να υπολογίσουμε θερμοδυναμικές ποσότητες, δε λάβαμε υπ' όψη μας τα πρώτα 2×10^6 βήματα της προσομοίωσης για επιπλέον ασφάλεια. Έτσι, αφού έχει περάσει ο χρόνος που αντιστοιχεί στα πρώτα 2×10^6 βήματα της προσομοίωσης, είναι βέβαιο ότι το σύστημα έχει φτάσει πλέον σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Έχοντας λοιπόν προσδιορίσει τις αρχικές συνθήκες, κάνοντας τις παραπάνω ενέργειες, δε μένει παρά να υπολογίσουμε τις δυνάμεις πάνω σε κάθε άτομο και να αφήσουμε στη συνέχεια τη μοριακή δυναμική να κάνει όλα τα υπόλοιπα.

3.10 Υπολογισμός της δύναμης στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης

Προκειμένου να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής, χρειάζεται να γνωρίζουμε τη δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο του υπό μελέτη συστήματος. Στο επίπεδο της κλασικής μηχανικής η δύναμη στο άτομο- q του συστήματος, του οποίου το διάνυσμα θέσης είναι το \mathbf{R}_q , δίνεται μέσω της ενέργειας U από τη σχέση

$$\mathbf{F}_q = -\nabla_{\mathbf{R}_q} U. \quad (3.66)$$

Αν γνωρίζουμε την αναλυτική έκφραση της ενέργειας U , τότε μπορούμε σχετικά εύκολα, να υπολογίσουμε τη δύναμη με μια απλή παραγωγή. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε κλασικά δυναμικά, όπου η ενέργεια δίνεται από μια αναλυτική έκφραση. Όταν όμως χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της ισχυρής δέσμησης, αναλυτική έκφραση για την ενέργεια μπορεί να βρεθεί μόνο σε κάποιες πολύ απλές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα

η περίπτωση του διμερούς Ni_2 (βλέπε σελίδα 370). Για πιο σύνθετες περιπτώσεις αναλυτική έκφραση δεν μπορεί να βρεθεί.

Υπενθυμίζουμε ότι στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης η ενέργεια δίνεται από τη σχέση

$$U = U_{atr} + U_{rep} + U_{bond} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \epsilon_{ij}^{(0)} \quad (3.67)$$

(βλέπε σελίδα 84). Έτσι η δύναμη \mathbf{F}_q σε κάθε άτομο $-q$ θα υπολογίζεται από τη σχέση

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_q &= -\nabla_{\mathbf{R}_q} U = -\nabla_{\mathbf{R}_q} U_{atr} - \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{rep} - \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{bond} + \nabla_{\mathbf{R}_q} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \epsilon_{ij}^{(0)} \\ &= -\sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{R}_q} \epsilon_i - \sum_{k=1}^N \sum_{k' > k}^N \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) - \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{bond}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Οι τελευταίος όρος της ενέργειας δέσμησης είναι μια σταθερά και επομένως μηδενίζεται κατά την παραγωγή. Το δυναμικό $U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k})$ και το δυναμικό U_{bond} δίνονται από αναλυτικές εκφράσεις και κατά συνέπεια ο υπολογισμός των παραπάνω παραγώγων είναι μια εύκολη υπόθεση. Όπως ξαναείπαμε όμως, αναλυτικές εκφράσεις για τις ιδιοτιμές ϵ_i είναι δύσκολο να βρεθούν και κατά συνέπεια δεν μπορεί να υπολογιστεί η παράγωγός τους. Στις περιπτώσεις αυτές, για να υπολογίσουμε τη δύναμη, επιστρατεύουμε το θεώρημα Hellman - Feynman [102], σύμφωνα με το οποίο, αν οι ιδιοτιμές ϵ_i της χαμιλτονιανής H του συστήματος εξαρτώνται από μια παράμετρο λ , τότε

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \lambda} = \langle \Phi_i | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Phi_i \rangle, \quad (3.69)$$

όπου $|\Phi_i\rangle$ η ιδιοκατάσταση $-i$ της χαμιλτονιανής H του συστήματος.

Η απόδειξη του θεωρήματος είναι πολύ απλή. Δεδομένου ότι

$$\epsilon_i \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle, \quad (3.70)$$

με απλή παραγωγή προκύπτει

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \lambda} \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle + \epsilon_i \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} | \Phi_i \rangle + \epsilon_i \langle \Phi_i | \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} \rangle = \langle \Phi_i | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Phi_i \rangle + \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} | H | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | H | \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} \rangle.$$

Επειδή $H|\Phi_i\rangle = \epsilon_i|\Phi_i\rangle$ και $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$, η παραπάνω σχέση θα γίνει

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \lambda} + \epsilon_i \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} | \Phi_i \rangle + \epsilon_i \langle \Phi_i | \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} \rangle = \langle \Phi_i | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Phi_i \rangle + \epsilon_i \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} | \Phi_i \rangle + \epsilon_i \langle \Phi_i | \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda} \rangle,$$

η οποία καταλήγει στην έκφραση 3.69.

Χρησιμοποιώντας λοιπόν το θεώρημα Hellman - Feynman, μπορούμε να υπολογίσουμε τις δυνάμεις στα άτομα, μέσω των $\nabla_{\mathbf{R}_q} \epsilon_i$, από τη σχέση

$$\nabla_{\mathbf{R}_q} \epsilon_i = \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle. \quad (3.71)$$

Ωστόσο επειδή ο τρόπος υπολογισμού των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων $|\Phi_i\rangle$ βασίζεται στο θεώρημα μεταβολών [47], ισχύει μεν η σχέση 3.70, χωρίς όμως να ισχύει πάντα ακριβώς και η σχέση $H|\Phi_i\rangle = \epsilon_i|\Phi_i\rangle$. Αυτό έχει σα συνέπεια να μην απαλείφονται πάντα στον υπολογισμό της δύναμης οι όροι που περιέχουν το $|\nabla\Phi_i\rangle$, οι οποίοι απαλείφθηκαν κατά την απόδειξη του θεωρήματος Hellman - Feynman. Έτσι για τον υπολογισμό της δύναμης θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη και οι όροι που περιέχουν το $|\nabla\Phi_i\rangle$, οι οποίοι είναι γνωστοί ως *δυνάμεις Pulay* [103, 104] και μπορούν να θεωρηθούν ως διορθώσεις στη δύναμη που υπολογίζεται μέσω του θεωρήματος Hellman - Feynman. Έτσι η δύναμη θα γράφεται ως

$$\nabla_{\mathbf{R}_q}\epsilon_i = \langle\Phi_i|\nabla_{\mathbf{R}_q}H|\Phi_i\rangle + \langle\Phi_i|(H - \epsilon_i)|\nabla_{\mathbf{R}_q}\Phi_i\rangle + \langle\nabla_{\mathbf{R}_q}\Phi_i|(H - \epsilon_i)|\Phi_i\rangle. \quad (3.72)$$

Παρ' όλα αυτά, στις περιπτώσεις που :

- (α) η βάση στην οποία αναπτύσσεται η χαμιλτονιανή είναι πλήρης (οπότε θα ισχύει η σχέση $H|\Phi_i\rangle = \epsilon_i|\Phi_i\rangle$),
- (β) η βάση της χαμιλτονιανής είναι ανεξάρτητη από τις θέσεις των ατόμων, όπως για παράδειγμα η βάση των επίπεδων κυμάτων, (οπότε $|\nabla_{\mathbf{R}_q}\Phi_i\rangle = 0$) και
- (γ) η χαμιλτονιανή δίνεται υπό τη μορφή μήτρας (όπου η χαμιλτονιανή είναι αναπτυγμένη σε κάποια συγκεκριμένη βάση), τα στοιχεία της οποίας έχουν μια προκαθορισμένη εξάρτηση από τις ενδοατομικές αποστάσεις,

οι δυνάμεις Pulay δεν εμφανίζονται κι έτσι οι δυνάμεις υπολογίζονται μόνο από το θεώρημα Hellman - Feynman.

Η χαμιλτονιανή στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης εμπίπτει στην κατηγορία (γ) των παραπάνω περιπτώσεων κι έτσι στον υπολογισμό των δυνάμεων δεν εμφανίζονται δυνάμεις Pulay. Ειδικότερα στην περίπτωση της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, αν θεωρήσουμε ότι

$$|\Phi_i\rangle = \sum_{n=1}^{N_{nb}} c_n^{(i)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad \text{και} \quad H_{nm} = \langle\Phi_n^{(0)}|H|\Phi_m^{(0)}\rangle,$$

όπου $|\Phi_i\rangle$ είναι η λύση της εξίσωσης ιδιοτιμών $H|\Phi_i\rangle = \epsilon_i|\Phi_i\rangle$ της χαμιλτονιανής μήτρας

H , η οποία είναι εκφρασμένη στη βάση $|\Phi_n^{(0)}\rangle$, θα έχουμε

$$\begin{aligned}
 \nabla_{\mathbf{R}_q} \epsilon_i &= \nabla_{\mathbf{R}_q} \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle = \nabla_{\mathbf{R}_q} \sum_{n=1}^{Nn_b} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_m^{(i)} \langle \Phi_n^{(0)} | H | \Phi_m^{(0)} \rangle \\
 &= \sum_{n=1}^{Nn_b} \nabla_{\mathbf{R}_q} c_n^{(i)*} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_m^{(i)} H_{nm} + \sum_{m=1}^{Nn_b} \nabla_{\mathbf{R}_q} c_m^{(i)} \sum_{n=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} H_{nm} + \sum_{n=1}^{Nn_b} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_m^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} H_{nm} \\
 &= \sum_{n=1}^{Nn_b} \left(\nabla_{\mathbf{R}_q} c_n^{(i)*} \right) \epsilon_i c_n^{(i)} + \sum_{m=1}^{Nn_b} \left(\nabla_{\mathbf{R}_q} c_m^{(i)} \right) \epsilon_i c_m^{(i)*} + \sum_{n=1}^{Nn_b} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_m^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} H_{nm} \\
 &= \epsilon_i \nabla_{\mathbf{R}_q} \left(\sum_{n=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_n^{(i)} \right) + \sum_{n=1}^{Nn_b} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_m^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} H_{nm} \\
 &= \epsilon_i \nabla_{\mathbf{R}_q} 1 + \sum_{n=1}^{Nn_b} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_m^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} H_{nm} \\
 &= \sum_{n=1}^{Nn_b} \sum_{m=1}^{Nn_b} c_n^{(i)*} c_m^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} H_{nm} = \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle.
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

Οπότε για τη δύναμη στο άτομο $-q$ θα έχουμε

$$\mathbf{F}_q = -\nabla_{\mathbf{R}_q} U = -\sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle - \sum_{k=1}^N \sum_{k' > k}^N \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) - \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{bond}. \tag{3.74}$$

Επειδή όλοι οι όροι των παραπάνω αθροισμάτων είναι συναρτήσεις του $\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$, αν $\mathbf{R}_{k'k} = \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k$, τότε θα έχουμε

$$\begin{aligned}
 \nabla_{\mathbf{R}_q} f(\mathbf{R}_{k'k}) &= \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial x_q} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial y_q} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial z_q} \hat{\mathbf{k}} \\
 &= \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial x_{k'k}} \frac{\partial x_{k'k}}{\partial x_q} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial y_{k'k}} \frac{\partial y_{k'k}}{\partial y_q} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial z_{k'k}} \frac{\partial z_{k'k}}{\partial z_q} \hat{\mathbf{k}} \\
 &= \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial x_{k'k}} (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial y_{k'k}} (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial z_{k'k}} (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \hat{\mathbf{k}} \\
 &= \left(\frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial x_{k'k}} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial y_{k'k}} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial f(\mathbf{R}_{k'k})}{\partial z_{k'k}} \hat{\mathbf{k}} \right) (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \\
 &= \nabla_{\mathbf{R}_{k'k}} f(\mathbf{R}_{k'k}) \cdot (\delta_{k'q} - \delta_{kq}).
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

Τη σχέση αυτή την αναφέρουμε, επειδή θα μας χρησιμεύσει στη συνέχεια. Ας δούμε τώρα ποια είναι η δύναμη που προέρχεται από τον κάθε όρο.

Δύναμη από τον όρο U_{bond}

Επειδή ο όρος U_{bond} είναι ένας διορθωτικός όρος, που εισάγεται “με το χέρι” και εξαρτάται μόνο από τον συνολικό αριθμό δεσμών ανά άτομο και τον αριθμό ατόμων, θεωρούμε ότι

η παράγωγός του ως προς τα διανύσματα θέσης είναι ίση με μηδέν. Στην πραγματικότητα βεβαίως μπορεί να υπολογιστεί κάποια δύναμη όταν σπάει ή όταν δημιουργείται ένας δεσμός, αφού η αρίθμηση των δεσμών γίνεται μέσω άθροισης των τιμών μιας συνάρτησης αποκοπής $f_{cut}(R_{k'k})$ πάνω σε όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις, η οποία εξαρτάται μόνο από τις ενδοατομικές αποστάσεις $R_{k'k}$ και μια απόσταση αποκοπής R_{cut} , μέσα στα πλαίσια των περιορισμών που είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Στην απλούστερη περίπτωση που $f_{cut}(R_{k'k}) = \theta(R_{cut} - R_{k'k})$, θα προέκυπτε μια δύναμη που θα ήταν η συνάρτηση $\delta(R_{ij} - R_{cut})$, η οποία θα ήταν τελείως αφύσικη. Για κάπως λιγότερο "απότομες" συναρτήσεις σε σχέση με τη συνάρτηση θ για τον όρο U_{bond} , θα προέκυπταν κάπως πιο μικρές και πιο εκτεταμένες χωρικά δυνάμεις, οι οποίες όμως θα εξαρτούνταν από την επιλογή της συνάρτησης f_{cut} και την τιμή της απόστασης αποκοπής R_{cut} . Αυτό ωστόσο δεν ενοχλεί τόσο πολύ στην περίπτωση υπολογισμών που αφορούν την κατάσταση ισορροπίας, γιατί, όπως ξαναείπαμε, συνήθως στην κατάσταση ισορροπίας υπάρχει ένας σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στις ενδοατομικές αποστάσεις, που μπορούν να χαρακτηριστούν δεσμοί και σ' αυτές που δεν μπορούν. Έτσι οι ενδοατομικές αποστάσεις, που μπορούν να χαρακτηριστούν δεσμοί, είναι αρκετά μικρότερες από την απόσταση αποκοπής και έτσι η τιμή της f_{cut} γι' αυτές τις περιπτώσεις είναι ίση με 1, ενώ οι ενδοατομικές αποστάσεις, που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν δεσμοί, είναι αρκετά μεγαλύτερες από την απόσταση αποκοπής και έτσι η τιμή της f_{cut} γι' αυτές τις περιπτώσεις είναι ίση με 0. Αν όμως οι υπολογισμοί μας σχετίζονται με τη δυναμική του συστήματος (π.χ. θερμοδυναμικές ιδιότητες), το τελικό αποτέλεσμα ενδέχεται να επηρεάζεται από την παρουσία αυτής της αφύσικης δύναμης, κάθε φορά που θα επαναδημιουργείται ή θα σπάει ένας δεσμός. Για το λόγο αυτό δεν υπολογίζουμε τέτοιες δυνάμεις, εν γνώσει μας ότι εισάγουμε ένα επιπλέον σφάλμα στους υπολογισμούς μας. Εκτιμούμε όμως ότι το σφάλμα που θα είχαμε αν εισαγάγαμε μια τέτοια δύναμη, που θα ήταν περίπου μια συνάρτηση δ , θα ήταν μεγαλύτερο από την περίπτωση που θα αγνοούσαμε αυτή τη δύναμη. Επειδή το σφάλμα αυτό εισάγεται μόνο κατά τη στιγμή που σπάει ή δημιουργείται ένας δεσμός, δεν περιμένει κανείς να είναι μεγάλο, αφού το σπάσιμο ή η δημιουργία ενός δεσμού δε συμβαίνει συχνά κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης και δεν περιμένει κανείς να συμβαίνει για όλα τα άτομα συγχρόνως. Επίσης κάτι τέτοιο δεν περιμένει κανείς να συμβαίνει σε μικρές θερμοκρασίες, μιας και οι ταλαντώσεις των ατόμων γύρω από τη θέση ισορροπίας τους θα είναι μικρές.

Δύναμη από τον όρο U_{rep}

Όπως είπαμε, ο όρος U_{rep} είναι ένα άθροισμα για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις, των τιμών ενός δυναμικού ζεύγους, που έχει την αναλυτική έκφραση

$$U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) = \Phi_0 e^{-4\alpha(R_{k'k}-d)} f_{cut}(R_{k'k}). \quad (3.76)$$

Έτσι, λαμβάνοντας υπ' όψη τη σχέση 3.75, η παραγωγή του $U_{rep}^{(k'k)}$ ως προς \mathbf{R}_q δίνει

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) &= \nabla_{\mathbf{R}_{k'k}} U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) \cdot (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \\ &= -4\alpha\Phi_0 e^{-4\alpha(R_{k'k}-d)} f_{cut}(R_{k'k}) \nabla_{\mathbf{R}_{k'k}} R_{k'k} \cdot (\delta_{k'q} - \delta_{kq}). \end{aligned} \quad (3.77)$$

Επειδή

$$\nabla_{\mathbf{R}_{k'k}} R_{k'k} = \frac{\mathbf{R}_{k'k}}{R_{k'k}}, \quad (3.78)$$

η παραπάνω σχέση γίνεται

$$\nabla_{\mathbf{R}_q} U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) = -4\alpha\Phi_0 e^{-4\alpha(R_{k'k}-d)} f_{cut}(R_{k'k}) \frac{\mathbf{R}_{k'k}}{R_{k'k}} (\delta_{k'q} - \delta_{kq}), \quad (3.79)$$

οπότε η δύναμη που προέρχεται από τον όρο U_{rep} της ενέργειας είναι

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_q^{(rep)} &= - \sum_{k=1}^N \sum_{k'>k}^N \nabla_{\mathbf{R}_q} U_{rep}^{(k'k)}(R_{k'k}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \neq k}}^N 4\alpha\Phi_0 e^{-4\alpha(R_{k'k}-d)} f_{cut}(R_{k'k}) \frac{\mathbf{R}_{k'k}}{R_{k'k}} (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N 4\alpha\Phi_0 e^{-4\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk}) \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \neq q}}^N 4\alpha\Phi_0 e^{-4\alpha(R_{k'q}-d)} f_{cut}(R_{k'q}) \frac{\mathbf{R}_{k'q}}{R_{k'q}} \\ &= \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N 4\alpha\Phi_0 e^{-4\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk}) \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Για τους ίδιους λόγους - όπως και στην περίπτωση του όρου U_{bond} - έχουμε θεωρήσει ότι η παραγωγή της συνάρτησης αποκοπής $f_{cut}(R_{k'k})$ είναι ίση με μηδέν.

Δύναμη από τον όρο U_{atr}

Όπως είδαμε η δύναμη που προέρχεται από τον όρο U_{atr}

$$\mathbf{F}_q^{(atr)} = -\nabla_{\mathbf{R}_q} U_{atr} = - \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{R}_q} \epsilon_i = - \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle. \quad (3.81)$$

Θα πρέπει επομένως να υπολογίσουμε το $\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle$. Λόγω της σχέσης 1.88 θα έχουμε

$$\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle = \sum_{k'=1}^N \sum_{l'=1}^{n_{k'}} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{l'k'}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} \langle \Phi_{l'k'}^{(0)} | H | \Phi_{lk}^{(0)} \rangle, \quad (3.82)$$

η οποία μέσω των σχέσεων 2.16 και 2.18 γράφεται

$$\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle = \sum_{k'=1}^N \sum_{l'=1}^{n_{k'}} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{l'k'}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_q} h_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k). \quad (3.83)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη τη σχέση 3.75, η παραπάνω σχέση 3.83 γράφεται

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle &= \sum_{k'=1}^N \sum_{l'=1}^{n_{k'}} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} c_{l'k'}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{k'k}} h_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'k}) \cdot (\delta_{k'q} - \delta_{kq}) \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} c_{l'q}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) - \sum_{k'=1}^N \sum_{l'=1}^{n_{k'}} \sum_{l=1}^{n_q} c_{l'k'}^{(i)*} c_{lq}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{k'q}} h_{l'l}^{k'q}(\mathbf{R}_{k'q}). \end{aligned} \quad (3.84)$$

Αν στο δεύτερο όρο της τελευταίας σχέσης εναλλάξουμε μεταξύ τους τους δείκτες l και l' και αν αντικαταστήσουμε το δείκτη k' με k παίρνουμε

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} c_{l'q}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} c_{lk}^{(i)*} c_{l'q}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{kq}} h_{ll'}^{kq}(\mathbf{R}_{kq}) \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} \left(c_{l'q}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) + c_{lk}^{(i)*} c_{l'q}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{kq}} h_{ll'}^{kq}(\mathbf{R}_{kq}) \right). \end{aligned} \quad (3.85)$$

Επειδή

$$h_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k) = h_{ll'}^{kk'}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}), \quad (3.86)$$

η σχέση 3.85 γίνεται

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} \left(c_{l'q}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) + c_{lk}^{(i)*} c_{l'q}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \right) \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} 2Re \left\{ c_{l'q}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \right\} \end{aligned} \quad (3.87)$$

Επειδή η χαμιλτονιανή μήτρα είναι ερμητιανή και τα στοιχεία της είναι πραγματικοί αριθμοί, θα είναι επίσης πραγματικοί αριθμοί και τα στοιχεία των ιδιοανυσμάτων της. Κατά συνέπεια η τελευταία σχέση γίνεται

$$\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle = 2 \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} \sum_{l'=1}^{n_q} c_{l'q}^{(i)*} c_{lk}^{(i)} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}). \quad (3.88)$$

Υπό μορφή γινομένου ιδιοανυσμάτων και πινάκων η παραπάνω σχέση γράφεται

$$\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle = 2 \sum_{k=1}^N \mathbf{c}_k^{(i)T} (\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \mathbf{H}_{qk}) \mathbf{c}_q^{(i)}, \quad (3.89)$$

όπου τα $\mathbf{c}_k^{(i)}$ και $\mathbf{c}_q^{(i)}$ ορίζονται από τη σχέση 1.94. Το μόνο που χρειάζεται λοιπόν να γίνει, είναι να υπολογιστούν οι πίνακες $\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \mathbf{H}_{qk}$ ή κατ' επέκταση τα στοιχεία μήτρας $\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk})$.

Επειδή, όπως προκύπτει από την εξίσωση 1.119 και τις σχέσεις των σελίδων 62 και 63, τα $h_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k)$ έχουν τη μορφή

$$h_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_k) = \epsilon_{lk}^{(0)} \delta_{k'k} \delta_{l'l} + (1 - \delta_{k'k}) \cdot \sum_m f_{l'm}(\lambda_{k'k}, \mu_{k'k}, \nu_{k'k}) V_{l'm}(R_{k'k}), \quad (3.90)$$

όπου $f_{l'm}(\lambda, \mu, \nu)$ είναι μια συνάρτηση των συνημιτόνων κατεύθυνσης λ , μ και ν και $V_{l'm}(R_{k'k})$ είναι οι παράμετροι Slater - Koster, θα έχουμε

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) &= (1 - \delta_{qk}) \sum_m \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} [f_{l'm}(\lambda_{qk}, \mu_{qk}, \nu_{qk}) V_{l'm}(R_{qk})] \\ &= (1 - \delta_{qk}) \sum_m f_{l'm}(\lambda_{qk}, \mu_{qk}, \nu_{qk}) \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} [V_{l'm}(d) e^{-\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk})] \\ &\quad + (1 - \delta_{qk}) \sum_m V_{l'm}(R_{qk}) \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} f_{l'm}(\lambda_{qk}, \mu_{qk}, \nu_{qk}). \end{aligned} \quad (3.91)$$

Για τους παράγοντες $\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} (V_{l'm}(d) e^{-\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk}))$ έχουμε

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} (V_{l'm}(d) e^{-\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk})) &= -\alpha V_{l'm}(d) e^{-\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk}) \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} R_{qk} \\ &= -\alpha V_{l'm}(d) e^{-\alpha(R_{qk}-d)} f_{cut}(R_{qk}) \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} \\ &= -\alpha V_{l'm}(R_{qk}) \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}}, \end{aligned} \quad (3.92)$$

όπου και πάλι έχουμε θεωρήσει ότι $\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} f_{cut}(R_{qk}) = 0$.

Σε ότι αφορά τους παράγοντες $\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} f_{l'm}(\lambda_{qk}, \mu_{qk}, \nu_{qk})$, επειδή οι συναρτήσεις $f_{l'm}(\lambda_{qk}, \mu_{qk}, \nu_{qk})$ είναι απλά γινόμενα των συνημιτόνων κατεύθυνσης λ_{qk} , μ_{qk} και ν_{qk} και

$$\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \lambda_{qk} = \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \frac{X_{qk}}{R_{qk}} = \frac{1}{R_{qk}} \left((1 - \lambda_{qk}^2) \hat{\mathbf{i}} - \lambda_{qk} \mu_{qk} \hat{\mathbf{j}} - \lambda_{qk} \nu_{qk} \hat{\mathbf{k}} \right), \quad (3.93)$$

$$\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \mu_{qk} = \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \frac{Y_{qk}}{R_{qk}} = \frac{1}{R_{qk}} \left(-\mu_{qk} \lambda_{qk} \hat{\mathbf{i}} + (1 - \mu_{qk}^2) \hat{\mathbf{j}} - \mu_{qk} \nu_{qk} \hat{\mathbf{k}} \right), \quad (3.94)$$

$$\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \nu_{qk} = \nabla_{\mathbf{R}_{qk}} \frac{Z_{qk}}{R_{qk}} = \frac{1}{R_{qk}} \left(-\nu_{qk} \lambda_{qk} \hat{\mathbf{i}} - \nu_{qk} \mu_{qk} \hat{\mathbf{j}} + (1 - \nu_{qk}^2) \hat{\mathbf{k}} \right), \quad (3.95)$$

οι διανυσματικές συναρτήσεις $\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} f_{l'm}(\lambda_{qk}, \mu_{qk}, \nu_{qk})$ θα είναι επίσης συναρτήσεις των λ_{qk} , μ_{qk} και ν_{qk} , πολλαπλασιασμένες με τον παράγοντα $1/R_{qk}$. Μπορούμε επομένως να ορίσουμε ένα πίνακα \mathbf{G} ίδιας διάστασης με τον πίνακα \mathbf{H} της χαμιλτονιανής, ο οποίος θα μπορεί να γραφεί με τη μορφή υποπινάκων $\mathbf{G}_{l'l}^{k'k}$ κατ' αναλογία με τον πίνακα \mathbf{H} (βλέπε εξίσωση 1.92), για τα στοιχεία μήτρας $\mathbf{G}_{l'l}^{k'k}$ του οποίου θα ισχύει

$$\sum_m V_{l'm}(R_{k'k}) \nabla_{\mathbf{R}_{k'k}} f_{l'm}(\lambda_{k'k}, \mu_{k'k}, \nu_{k'k}) = \frac{1}{R_{k'k}} \mathbf{G}_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'k}). \quad (3.96)$$

Έτσι η σχέση 3.91 μπορεί να γραφεί ως

$$\nabla_{\mathbf{R}_{qk}} h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) = (1 - \delta_{qk}) \left(-\alpha h_{l'l}^{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} + \frac{1}{R_{qk}} \mathbf{G}_{l'l}^{k'k}(\mathbf{R}_{k'l}) \right). \quad (3.97)$$

Επομένως η σχέση 3.89 γίνεται

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle &= 2 \sum_{k=1}^N (1 - \delta_{qk}) \mathbf{c}_k^{(i)T} \left(-\alpha \mathbf{H}_{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} + \frac{1}{R_{qk}} \mathbf{G}_{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \right) \mathbf{c}_q^{(i)} \\ &= -2\alpha \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N \mathbf{c}_k^{(i)T} \mathbf{H}_{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \mathbf{c}_q^{(i)} \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} + 2 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N \frac{1}{R_{qk}} \mathbf{c}_k^{(i)T} \mathbf{G}_{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \mathbf{c}_q^{(i)} \end{aligned} \quad (3.98)$$

Κατά συνέπεια η δύναμη από τον όρο U_{atr} στο άτομο q θα είναι

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_q^{atr} &= - \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle \\ &= 2\alpha \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N \mathbf{c}_k^{(i)T} \mathbf{H}_{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \mathbf{c}_q^{(i)} \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N \frac{1}{R_{qk}} \mathbf{c}_k^{(i)T} \mathbf{G}_{qk}(\mathbf{R}_{qk}) \mathbf{c}_q^{(i)}, \end{aligned} \quad (3.99)$$

όπου τα στοιχεία μήτρας $\mathbf{G}_{l'l}^{(k'k)}$ του πίνακα $\mathbf{G}_{k'l}$ δίνονται από τις σχέσεις

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{s,s} &= 0 \\ \mathbf{G}_{s,x} &= \left((1 - l^2) \hat{\mathbf{i}} - lm \hat{\mathbf{j}} - ln \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sp\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,y} &= \left(-m l \hat{\mathbf{i}} + (1 - m^2) \hat{\mathbf{j}} - mn \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sp\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,z} &= \left(-n l \hat{\mathbf{i}} - nm \hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2) \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sp\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,xy} &= \sqrt{3} \left(m(1 - 2l^2) \hat{\mathbf{i}} + l(1 - 2m^2) \hat{\mathbf{j}} - 2lmn \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sd\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,yz} &= \sqrt{3} \left(-2lmn \hat{\mathbf{i}} + n(1 - 2m^2) \hat{\mathbf{j}} + m(1 - 2n^2) \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sd\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,zx} &= \sqrt{3} \left(n(1 - 2l^2) \hat{\mathbf{i}} - 2lmn \hat{\mathbf{j}} + l(1 - 2n^2) \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sd\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,x^2-y^2} &= \sqrt{3} \left(l(1 - l^2 + m^2) \hat{\mathbf{i}} + m(1 - l^2 - m^2) \hat{\mathbf{j}} - n(l^2 - m^2) \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sd\sigma} \\ \mathbf{G}_{s,3z^2-r^2} &= 3n \left(-n l \hat{\mathbf{i}} - nm \hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2) \hat{\mathbf{k}} \right) V_{sd\sigma} \\ \mathbf{G}_{x,x} &= 2l \left((1 - l^2) \hat{\mathbf{i}} - lm \hat{\mathbf{j}} - ln \hat{\mathbf{k}} \right) (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ \mathbf{G}_{x,y} &= \left(m(1 - 2l^2) \hat{\mathbf{i}} + l(1 - 2m^2) \hat{\mathbf{j}} - 2lmn \hat{\mathbf{k}} \right) (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ \mathbf{G}_{x,z} &= \left(n(1 - 2l^2) \hat{\mathbf{i}} - 2lmn \hat{\mathbf{j}} + l(1 - 2n^2) \hat{\mathbf{k}} \right) (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ \mathbf{G}_{x,xy} &= (\sqrt{3} V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \left(lm(2 - 3l^2) \hat{\mathbf{i}} + l^2(1 - 3m^2) \hat{\mathbf{j}} - 3l^2 mn \hat{\mathbf{k}} \right) \\ &\quad + V_{pd\pi} \left(-m l \hat{\mathbf{i}} + (1 - m^2) \hat{\mathbf{j}} - mn \hat{\mathbf{k}} \right) \\ \mathbf{G}_{x,yz} &= (\sqrt{3} V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \left(mn(1 - 3l^2) \hat{\mathbf{i}} + nl(1 - 3m^2) \hat{\mathbf{j}} + lm(1 - 3n^2) \hat{\mathbf{k}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}_{x,xx} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \left(ln(2 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} - 3l^2mn\hat{\mathbf{j}} + l^2(1 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad + V_{pd\pi} \left(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{x,x^2-y^2} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \left[(l^2 - m^2) \left((1 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} - 3lm\hat{\mathbf{j}} - 3nl\hat{\mathbf{k}} \right) \right. \\
&\quad \left. + 2l(\hat{\mathbf{l}} + m\hat{\mathbf{j}}) \right] + V_{pd\pi} \left((1 - l^2)\hat{\mathbf{i}} - lm\hat{\mathbf{j}} - ln\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{x,3z^2-r^2} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \sqrt{3}n \left(n(1 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} - 3lmn\hat{\mathbf{j}} + l(2 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2}V_{pd\sigma} \left((1 - l^2)\hat{\mathbf{i}} - lm\hat{\mathbf{j}} - ln\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,y} &= 2(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})m \left(-ml\hat{\mathbf{i}} + (1 - m^2)\hat{\mathbf{j}} - mn\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,z} &= (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(-2lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,xy} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})m \left(m(1 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} + l(2 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} - 3lmn\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad + V_{pd\pi} \left((1 - l^2)\hat{\mathbf{i}} - lm\hat{\mathbf{j}} - ln\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,yz} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})m \left(-3lmn\hat{\mathbf{i}} + n(2 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(1 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad + V_{pd\pi} \left(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,zx} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \left(mn(1 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} + nl(1 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} + lm(1 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,x^2-y^2} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \left((l^2 - m^2)(-3lm\hat{\mathbf{i}} + (1 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} - 3mn\hat{\mathbf{k}}) \right. \\
&\quad \left. + 2m(\hat{\mathbf{l}} + m\hat{\mathbf{j}}) \right) - \frac{1}{R_{k'k}}V_{pd\pi} \left(-ml\hat{\mathbf{i}} + (1 - m^2)\hat{\mathbf{j}} - mn\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{y,3z^2-r^2} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \sqrt{3}n \left(-3lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(2 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad - \frac{1}{2}V_{pd\sigma} \left(-ml\hat{\mathbf{i}} + (1 - m^2)\hat{\mathbf{j}} - mn\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{z,z} &= 2(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})n \left(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{z,xy} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) \left(mn(1 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} + nl(1 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} + lm(1 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{z,yz} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})n \left(-3lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(2 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad + V_{pd\pi} \left(-ml\hat{\mathbf{i}} + (1 - m^2)\hat{\mathbf{j}} - mn\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{z,zx} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})m \left(m(1 - 3l^2)\hat{\mathbf{i}} + l(2 - 3m^2)\hat{\mathbf{j}} - 3lmn\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad + V_{pd\pi} \left((1 - l^2)\hat{\mathbf{i}} - lm\hat{\mathbf{j}} - ln\hat{\mathbf{k}} \right) \\
\mathbf{G}_{z,x^2-y^2} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}V_{pd\sigma} - V_{pd\pi} \right) \left((l^2 - m^2)(-3nl\hat{\mathbf{i}} - 3nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - 3n^2)\hat{\mathbf{k}}) + 2n(\hat{\mathbf{l}} + m\hat{\mathbf{j}}) \right) \\
\mathbf{G}_{z,3z^2-r^2} &= \left(\frac{9n^2 - 1}{2}V_{pd\sigma} + \sqrt{3}(3n^2 - 1)V_{pd\pi} \right) \left(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}_{xy,xy} &= 2lm(3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})(m(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} + l(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} - 2lmn\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad - 2n(V_{dd\pi} - V_{dd\delta})(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{xy,yz} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})m(mn(1 - 4l^2)\hat{\mathbf{i}} + 2nl(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} + lm(1 - 4n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad + (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})(n(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} - 2lmn\hat{\mathbf{j}} + l(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{xy,zx} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})l(2mn(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} + ln(1 - 4m^2)\hat{\mathbf{j}} + lm(1 - 4n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad + (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})(-2lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - m^2)\hat{\mathbf{i}} + m(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{xy,x^2-y^2} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) \left((l^2 - m^2) \left(\frac{m}{2}(1 - 4l^2)\hat{\mathbf{i}} + \frac{l}{2}(1 - 4m^2)\hat{\mathbf{j}} - 2lmn\hat{\mathbf{k}} \right) \right. \\
&\quad \left. + lm(\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}}) \right) \\
\mathbf{G}_{xy,3z^2-r^2} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})n \left(\frac{nm}{2}(1 - 4l^2)\hat{\mathbf{i}} + \frac{nl}{2}(1 - 4m^2)\hat{\mathbf{j}} + lm(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}} \right) \\
&\quad - \frac{\sqrt{3}}{2}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})(m(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} + l(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} - 2lmn\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{yz,yz} &= 2(3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})mn(-2lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad - 2(V_{dd\pi} - V_{dd\delta})l((1 - l^2)\hat{\mathbf{i}} - lm\hat{\mathbf{j}} - ln\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{yz,zx} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})n(nm(1 - 4l^2)\hat{\mathbf{i}} + nl(1 - 4m^2)\hat{\mathbf{j}} + 2lm(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad + (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})(m(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} + l(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} - 2lmn\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{yz,x^2-y^2} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) \left(\frac{l^2 - m^2}{2} (-4lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 4m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(1 - 4n^2)\hat{\mathbf{k}}) \right. \\
&\quad \left. + mn(\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}}) \right) - (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})(-2lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 2m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{yz,3z^2-r^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})n^2(-4lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - 4m^2)\hat{\mathbf{j}} + m(3 - 4n^2)\hat{\mathbf{j}}) \\
&\quad - \frac{\sqrt{3}}{2}(V_{dd\sigma} - 2V_{dd\pi} + V_{dd\delta})(-2lmn\hat{\mathbf{i}} + n(1 - m^2)\hat{\mathbf{i}} + m(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{zx,zx} &= 2(3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})nl(n(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} - 2lmn\hat{\mathbf{j}} + l(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad - 2(V_{dd\pi} - V_{dd\delta})m(-m\hat{l}\mathbf{i} + (1 - m^2)\hat{\mathbf{j}} - mn\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{zx,x^2-y^2} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})\frac{l^2 - m^2}{2}(n(1 - 4l^2)\hat{\mathbf{i}} - 4lmn\hat{\mathbf{j}} + l(1 - 4n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad + (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})(n(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} - 2lmn\hat{\mathbf{j}} + l(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{zx,3z^2-r^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})n^2(n(1 - 4l^2)\hat{\mathbf{i}} - 4lmn\hat{\mathbf{j}} + l(3 - 4n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad - \frac{\sqrt{3}}{2}(V_{dd\sigma} - 2V_{dd\pi} + V_{dd\delta})(n(1 - 2l^2)\hat{\mathbf{i}} - 2lmn\hat{\mathbf{j}} + l(1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{x^2-y^2,x^2-y^2} &= (3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})(l^2 - m^2)(-(l^2 - m^2)(\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}} + n\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad + (\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}})) - 2(V_{dd\pi} - V_{dd\delta})n(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}}) \\
\mathbf{G}_{x^2-y^2,3z^2-r^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(3V_{dd\sigma} - 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})n \left((l^2 - m^2)(-2nl\hat{\mathbf{i}} - 2nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - 2n^2)\hat{\mathbf{k}}) \right. \\
&\quad \left. + n(\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}}) \right) + \frac{\sqrt{3}}{2}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) \left((l^2 - m^2)(\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}} + n\hat{\mathbf{k}}) - (\hat{l}\mathbf{i} + m\hat{\mathbf{j}}) \right) \\
\mathbf{G}_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} &= 3 \left((3n^2 - 1)V_{dd\sigma} + 2(1 - 2n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}V_{dd\delta} \right) n(-nl\hat{\mathbf{i}} - nm\hat{\mathbf{j}} + (1 - n^2)\hat{\mathbf{k}})
\end{aligned}$$

Στις παραπάνω σχέσεις δεν εμφανίζονται οι δείκτες $k'k$ για απλότητα και τα l, m, n είναι

τα γνωστά συνημίτονα κατεύθυνσης.

3.10.1 Δύναμη στη γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμωσης

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε τη γενικευμένη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμωσης [62-67], η διαδικασία είναι ακριβώς η ίδια, με τη διαφορά ότι ο όρος $\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H | \Phi_i \rangle$ θα πρέπει να αντικατασταθεί από τον όρο $\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H - \epsilon_i \nabla_{\mathbf{R}_q} S | \Phi_i \rangle / \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} S | \Phi_i \rangle$, αφού στην περίπτωση που $S \neq I$ το θεώρημα Hellman - Feynman γίνεται

$$\nabla_{\mathbf{R}_q} \epsilon_i = \frac{\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} H - \epsilon_i \nabla_{\mathbf{R}_q} S | \Phi_i \rangle}{\langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_q} S | \Phi_i \rangle}. \quad (3.100)$$

3.10.2 Υπολογισμός της δύναμης υπό την παρουσία του όρου Hubbard

Όπως είπαμε, η παρουσία του όρου Hubbard στη χαμιλτονιανή, διαφοροποιεί τις ιδιοενέργειες της χαμιλτονιανής, μόνο ως προς ένα σταθερό όρο $\pm s_0$, του οποίου η παραγωγή ως προς τη θέση δίνει αποτέλεσμα μηδέν. Έτσι η παράγωγος κάθε ιδιοενέργειας ως προς τη θέση είναι η ίδια είτε υπάρχει, είτε δεν υπάρχει ο όρος Hubbard στη χαμιλτονιανή. Ωστόσο η μετατόπιση των ιδιοενεργειών, που θα επέλθει από την παρουσία του όρου Hubbard, κατά το σταθερό όρο $\pm s_0$, ενδέχεται να οδηγήσει σε εποικισμό διαφορετικών μονοηλεκτρονιακών σπιν-ιδιοκαταστάσεων της χαμιλτονιανής σε σχέση με αυτές που θα εποικίζονταν χωρίς την παρουσία του όρου Hubbard. Έτσι η δύναμη σε κάθε άτομο θα υπολογίζεται από την παραγωγή αυτών των ιδιοενεργειών, που θα αντιστοιχούν σε διαφορετικές ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής και επομένως θα είναι εν γένει διαφορετική από τη δύναμη που θα υπήρχε χωρίς την παρουσία του όρου Hubbard. Αυτό επομένως που συμβαίνει με την παρουσία του όρου Hubbard, είναι η με έμμεσο τρόπο επίδραση στον υπολογισμό των δυνάμεων, λόγω της διαφοροποίησης των κατειλημμένων ιδιοκαταστάσεων και όχι λόγω της διαφοροποίησης των τιμών των παραγώγων των ιδιοενεργειών.

3.10.3 Υπολογισμός της δύναμης υπό την παρουσία του όρου V_{SO}

Όπως και ο όρος Hubbard, έτσι και ο όρος της σύζευξης σπιν-τροχιάς είναι ένας όρος σταθερός και επομένως η παραγωγή του ως προς τη θέση θα δώσει μηδέν. Κατά συνέπεια η παράγωγος της χαμιλτονιανής ως προς τη θέση δεν αλλάζει. Εκείνο που αλλάζει όμως είναι η κυματοσυνάρτηση που συνοδεύει κάθε ιδιοτιμή της ενέργειας που μετέχει στον υπολογισμό της δύναμης, η οποία κυματοσυνάρτηση θα είναι διαφορετική από την κυματοσυνάρτηση της απλής χαμιλτονιανής που δεν περιέχει διορθώσεις, κάτι που δε συνέβαινε με την εισαγωγή μόνο του όρου Hubbard. Αυτό ωστόσο δε διαφοροποιεί σε τίποτα τον υπολογισμό της δύναμης μέσω του θεωρήματος Hellman - Feynman. Κατά συνέπεια η εισαγωγή, τόσο του όρου Hubbard, όσο και του όρου σύζευξης σπιν - τροχιάς, δεν επιφέρει απολύτως καμιά διαφοροποίηση στην παράγωγο της χαμιλτονιανής κι έτσι δε χρειάζεται να

γίνει καμιά αλλαγή στον τρόπο υπολογισμού της δύναμης μετά την εισαγωγή αυτών των διορθωτικών όρων.

3.11 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό δείξαμε τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη διαφόρων ιδιοτήτων, όταν είναι γνωστή η ενέργεια του προς μελέτη συστήματος. Ειδικότερα αναφερθήκαμε στις μεθόδους Monte - Carlo και στις μεθόδους μοριακής δυναμικής και εστίασαμε το ενδιαφέρον μας στις μεθόδους μοριακής δυναμικής τις οποίες χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Δείξαμε πώς από την κβαντομηχανική περιγραφή των πυρήνων πάμε στην μοριακή δυναμική με όρους κλασικής μηχανικής και γιατί οι εξισώσεις Nosé - Hoover είναι οι κατάλληλες για τη μελέτη συστημάτων υπό σταθερή θερμοκρασία. Παρουσιάσαμε επίσης τις εξισώσεις των Berendsen et al, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον ίδιο λόγο, χωρίς όμως να έχουν τη δυνατότητα να αναπαράγουν σωστά την κανονική συλλογή. Δείξαμε στη συνέχεια πώς η μοριακή δυναμική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της δομής ολικού ελαχίστου και προτείναμε μια νέα μέθοδο που βρίσκει το ολικό ελάχιστο, συνδυάζοντας τις εξισώσεις κίνησης που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη συστημάτων υπό σταθερή θερμοκρασία και τη μοριακή δυναμική με τριβή. Αναφερθήκαμε στη συνέχεια στους αλγόριθμους για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης και εστίασαμε το ενδιαφέρον μας στον αλγόριθμο Gear, τον οποίο χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Δείξαμε ακόμα πώς θα μηδενίσουμε πιθανή αρχική μεταφορική ή/και περιστροφική κίνηση του συσσωματώματος κατά την εκκίνηση της μοριακής δυναμικής, ώστε τα αποτελέσματα που θα πάρουμε να αφορούν μόνο την ταλαντωτική κίνηση, ενώ παράλληλα δείξαμε πώς θα επιλέξουμε τις αρχικές συνθήκες του προβλήματος, έτσι ώστε το σύστημα να φτάσει γρηγορότερα σε θερμοδυναμική ισορροπία, χωρίς να χρειάζεται να χαθεί άσκοπα υπολογιστικός χρόνος μέχρι το σύστημα να φτάσει σ' αυτή. Τέλος δείξαμε τη μορφή που πρέπει να έχει η δύναμη στην περίπτωση της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, προκειμένου να εφαρμοστεί στις εξισώσεις κίνησης της μοριακής δυναμικής.

Κεφάλαιο 4

Κλασικά Δυναμικά

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε τα κλασικά δυναμικά, τα οποία χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων Ni, και την αντίστοιχη μορφή που προκύπτει απ' αυτά για τη δύναμη σε κάθε άτομο. Τα κλασικά αυτά δυναμικά, βρίσκονται συγκεντρωμένα στον τόμο *Annual Reviews of Computational Physics IX* στο κεφάλαιο *Empirical Potential Energy Functions Used in the Simulations of Materials Properties* από το Şacir Erkoç [105].

4.1 Εισαγωγή

Όπως είδαμε νωρίτερα, για να βρούμε την ενέργεια στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης χρειάζεται να διαγωνοποιήσουμε την αντίστοιχη χαμιλτονιανή και αυτό είναι το λιγότερο που πρέπει να κάνουμε, αν αναλογιστούμε ότι σε ένα χαμηλότερο επίπεδο προσέγγισης θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου και να υπολογίσουμε αριθμητικά κάποια πολύπλοκα ολοκληρώματα, που καθιστούν την επίλυση του προβλήματος τάξεις μεγέθους πιο χρονοβόρα. Ωστόσο ακόμα και στο απλούστερο επίπεδο, της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, οι διαγωνοποιήσεις που απαιτείται να γίνουν για ένα σύστημα της τάξης των 1000 και πάνω ατόμων, καθιστούν το πρόβλημα αρκετά χρονοβόρο και πρακτικά μη επιλύσιμο, όπως δείχνουμε στο κεφάλαιο 9. Έτσι η μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τέτοιων συστημάτων δεν μπορεί πρακτικά να γίνει με τα σημερινά υπολογιστικά εργαλεία που διαθέτουμε. Μια διέξοδος σ' αυτό το πρόβλημα δίνουν τα λεγόμενα κλασικά δυναμικά.

Τα κλασικά δυναμικά είναι αναλυτικές εκφράσεις της ενέργειας και προκύπτουν ως ένα επιπλέον επίπεδο προσέγγισης της ενέργειας, πέρα από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης. Υπάρχουν κλασικά δυναμικά που προκύπτουν από κάποιες συγκεκριμένες προσεγγίσεις, υπάρχουν και κλασικά δυναμικά που προκύπτουν με εμπειρικό τρόπο. Η αναλυτική τους μορφή κάνει τους υπολογισμούς αρκετά πιο γρήγορους, χωρίς να χρειάζεται να επιλυθεί κάθε φορά η ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger, επιτρέποντας έτσι τη μελέτη μεγάλων συστημάτων. Το κόστος όμως αυτής της επιτάχυνσης των υπολογισμών αντανάκλα στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων, η οποία είναι σε αρκετές περιπτώσεις αμφισβητήσιμη. Τα κλασικά δυναμικά υστερούν σε ακρίβεια, δεδομένου ότι δε λαμβάνουν συνήθως υπ' όψη τους την κατευθυντικότητα των δεσμών και το ιδιαίτερο περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται κάθε φορά τα άτομα του μετάλλου. Παρ' όλα αυτά, αν ένας υπολογισμός δεν μπορεί να γίνει με ένα ακριβέστερο τρόπο, τότε δεν υπάρχει η δυνατότητα επιλογής και τα κλασικά δυναμικά αποτελούν μονόδρομο.

4.2 Κλασικά δυναμικά για το Νικέλιο

- Δυναμικό Lennard - Jones [106]

$$U = \sum_{i>j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

$$\text{Για το Ni } \sigma = 2.282 \text{ \AA} \quad \epsilon = 0.51965 \text{ eV}$$

- Δυναμικό Morse [107, 108]

$$U = \sum_{i>j} D \left[e^{-2a(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-a(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (4.2)$$

$$\text{Για το Ni } D = 0.4279 \text{ eV}, \quad a = 1.3917 \text{ \AA}^{-1}, \quad r_0 = 2.793 \text{ \AA}$$

- Δυναμικό Erκος I [109]

$$U = A \sqrt{\frac{\beta_1 N + \beta_2}{N}} \sum_{i>j} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} e^{-2a \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-a \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \right] \quad (4.3)$$

Για το Ni $A = 8.28eV$, $a = \ln 2$, $r_0 = 2.20\text{\AA}$, $n = 2.89247$, $\beta_1 = 0.081$, $\beta_2 = 1.523$ και N είναι ο αριθμός των ατόμων του συσσωματώματος.

- Δυναμικό Sutton - Chen [110]

$$U = \epsilon \left[\sum_{i>j} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \right)^{1/2} \right] \quad (4.4)$$

Για το Ni

- ◇ $\epsilon = 0.015707eV$, $a = 3.52 \text{\AA}$, $c = 39.432$, $n = 9$, $m = 6$ [110]
- ◇ $\epsilon = 1.1340480eV$, $a = 2.15281165\text{\AA}$, $c = 1.317017$, $n = 9$, $m = 6$ [111]
- ◇ $\epsilon = 0.0073767eV$, $a = 3.5157\text{\AA}$, $c = 84.745$, $n = 10$, $m = 5$ [112]

- Δυναμικό Cleri - Rosato [113]

$$U = \sum_{i>j} A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} - \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \xi^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Για το Ni $A = 0.0376eV$, $\xi = 1.070eV$, $p = 16.999$, $q = 1.189$, $a_0 = 3.523\text{\AA}$, $r_0 = a_0/\sqrt{2} = 2.491\text{\AA}$

- Δυναμικό Erκος II [114, 115]

$$U = \sum_{i>j} U_{ij} + \sum_{i>j>k} W_{ijk} \quad (4.6)$$

$$U_{ij} = A \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} e^{-2a \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-a \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \right] \quad (4.7)$$

$$W_{ijk} = B(U_{ij}f_{ijk} + U_{jk}f_{jki} + U_{ki}f_{kij}) \quad (4.8)$$

$$f_{ijk} = e^{-(r_{ik}^2 + r_{jk}^2)/r_0^2} \quad (4.9)$$

Για το Ni $A = 8.28eV$, $a = \ln 2$, $r_0 = 2.20\text{\AA}$, $n = 2.892470$, $\beta = -1.290433$

- Δυναμικό Erκος III [116]

$$U = \sum_{i>j} U_{ij} + \sum_{i>j>k} W_{ijk} \quad (4.10)$$

$$U_{ij} = C_2 A \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} e^{-2a(r_{ij}/r_0)^2} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-a \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \right] \quad (4.11)$$

$$W_{ijk} = C_3 (U_{ij} f_{ijk} + U_{jk} f_{jki} + U_{ki} f_{kij}) \quad (4.12)$$

$$f_{ijk} = e^{-(r_{ik}^2 + r_{jk}^2)/r_0^2} \quad (4.13)$$

Για το Ni οι παράμετροι είναι ίδιες με αυτές του δυναμικού Erκος II και $C_2 = 0.2860750$ $C_3 = -0.1688664$

- Δυναμικό Uppenbrink - Wales [117]

$$U = \sum_{i>j} \frac{\epsilon}{4} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i>j>k} Z \frac{1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{(r_{ij} r_{jk} r_{ki})^3} \quad (4.14)$$

όπου θ_i είναι η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων \mathbf{R}_{ji} και \mathbf{R}_{ki} , δηλαδή

$$\cos \theta_i = \frac{\mathbf{R}_{ji} \cdot \mathbf{R}_{ki}}{R_{ji} R_{ki}} \quad (4.15)$$

Για το Ni

$$\diamond \epsilon = 1.136eV, \sigma = 2.225\text{\AA}, Z = Z^* \epsilon \sigma^9, Z^* = 0.393$$

$$\diamond \epsilon = 0.613eV, \sigma = 2.508\text{\AA}, Z = Z^* \epsilon \sigma^9, Z^* = -0.059$$

- Δυναμικό Johnson (EAM) [118]

$$U = \sum_i F(\rho_i) + \sum_{i>j} \phi_e e^{-\gamma(r/r_e-1)} \quad (4.16)$$

όπου

$$F(\rho) = -E_c \left(1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} \right) \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} - 6\phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\gamma/\beta} \quad (4.17)$$

και

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_e e^{-\beta(r_{ij}/r_e-1)} \quad (4.18)$$

Για το Ni $f_e = 0.41$, $\phi_e = 0.74eV$, $\alpha = 4.98$, $\beta = 6.41$, $\gamma = 8.86$, $E_c = 4.45eV$, $\rho_e = 12.6723049$.

Τα δυναμικά Lennard - Jones, Morse και Erκος I περιλαμβάνουν μόνο όρους αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο μόνο ατόμων (two-body term) και είναι εμπειρικά δυναμικά. Από τα δυναμικά αυτά δεν περιμένουμε να πάρουμε αξιόπιστα αποτελέσματα για τα συσσωματώματα των μεταβατικών μετάλλων, δεδομένου ότι σ' αυτά τα δυναμικά δεν περιέχεται καμιά πληροφορία για την κατευθυντικότητα των δεσμών και γενικότερα για αλληλεπιδράσεις πολλών σωμάτων, που είναι απολύτως απαραίτητη για ένα αξιόπιστο υπολογισμό σε

μικρά συστήματα μεταβατικών μετάλλων [119, 120]. Επίσης έχει βρεθεί ότι τα δυναμικά δύο σωμάτων δεν περιγράφουν σωστά τον εφηρετισμό των επιφανειών των μεταβατικών μετάλλων με δομή FCC [121] και επομένως είναι αναμενόμενο να μην περιγράφουν σωστά ούτε τη δομή ισορροπίας των συσσωματωμάτων. Κάνουμε όμως τους υπολογισμούς και με αυτά τα δυναμικά για πληρότητα.

Τα δυναμικά Sutton - Chen και Cleri - Rosato είναι δυναμικά προερχόμενα από τη θεωρία ισχυρής δέσμησης στην προσέγγιση της δεύτερης ροπής. Από την άλλη τα δυναμικά Erkoç II και III, καθώς και το δυναμικό Uppenbrink - Wales περιέχουν όρους αλληλεπίδρασης δύο και τριών σωμάτων. Ειδικότερα, στο δυναμικό Uppenbrink - Wales, ο όρος αλληλεπίδρασης δύο σωμάτων είναι ένα δυναμικό τύπου Lennard - Jones, ενώ ο όρος αλληλεπίδρασης τριών σωμάτων είναι ένα δυναμικό τύπου Axilrod - Teller [122-124]. Σύμφωνα με τους Uppenbrink και Wales το δυναμικό αυτό είναι κατάλληλο για υπολογισμούς σε συσσωματώματα. Όλα αυτά τα δυναμικά είναι προσαρμοσμένα σε δεδομένα του τρισδιάστατου συμπαγούς υλικού (bulk) εκτός από το δυναμικό Sutton - Chen στην παραμετροποίηση II, η οποία έχει γίνει από μας σε δεδομένα του διμερούς (βλέπε σελίδα 271). Ειδικότερα οι παράμετροι ϵ , a και c του δυναμικού Sutton - Chen II προέκυψαν από την προσαρμογή του δυναμικού στην ενέργεια, στο μήκος δεσμού και στη συχνότητα ταλάντωσης του διμερούς Ni_2 στην κατάσταση ισορροπίας.

Τέλος το δυναμικό Johnson είναι ένα δυναμικό βασιζόμενο στο μοντέλο του εμβυθισμένου ατόμου (Embedded Atom Model - (EAM)). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ενέργεια προκύπτει από δύο όρους (κατ' αναλογία με την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης). Ο ένας όρος είναι ένα απωστικό δυναμικό, που αποτελείται από ένα άθροισμα όρων δύο σωμάτων. Ο άλλος όρος είναι ένα άθροισμα από όρους, που παριστάνουν την απαραίτητη ενέργεια για να εμβαπτισθεί (embedding energy) το κάθε άτομο του συστήματος στο ηλεκτρονικό υπόβαθρο, που δημιουργούν όλα τα υπόλοιπα γειτονικά άτομα. Στο άθροισμα αυτό κάθε όρος εξαρτάται από την ηλεκτρονική πυκνότητα, η οποία με κάποιο τρόπο προσεγγίζεται με μια αναλυτική σχέση ως συνάρτηση των ενδοατομικών αποστάσεων.

4.3 Η δύναμη από κλασσικά δυναμικά

Στην περίπτωση των κλασικών δυναμικών οι δυνάμεις προσδιορίζονται άμεσα από τις παραγώγους της ενέργειας ως προς τις θέσεις \mathbf{R}_q των ατόμων, μέσω της σχέσης:

$$\mathbf{F}_q = -\nabla_{\mathbf{R}_q} U(\mathfrak{X}), \quad (4.19)$$

όπου \mathbf{F}_q είναι η δύναμη που ασκείται στο άτομο υπ' αριθ. $-q$ και \mathbf{R}_q η θέση αυτού του ατόμου. Όπως και στο κεφάλαιο 1, με \mathfrak{X} συμβολίζουμε όλες τις θέσεις των ατόμων του συστήματος.

Έτσι οι δυνάμεις για τα κλασσικά δυναμικά που χρησιμοποιούμε θα έχουν την ακόλουθη μορφή

- Δυναμικό Lennard-Jones

$$\mathbf{F}_q = 24\epsilon \sum_{k=1}^N \left[2 \left(\frac{\sigma}{R_{qk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{qk}} \right)^6 \right] \frac{1}{R_{qk}} \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} \quad (4.20)$$

- Δυναμικό Morse

$$\mathbf{F}_q = 2Da \sum_{k=1}^N \left[e^{-2a(R_{qk}-R_0)} - e^{-a(R_{qk}-R_0)} \right] \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} \quad (4.21)$$

- Δυναμικό Erkos I

$$\mathbf{F}_q = A \sqrt{\frac{\beta_1 N - \beta_2}{N}} \sum_{k=1}^N \left[2 \left(n \frac{1}{R_{qk}} + 2a \frac{R_{qk}}{R_0^2} \right) \left(\frac{R_0}{R_{qk}} \right)^{2n} e^{-2a \left(\frac{R_{qk}}{R_0} \right)^2} - \left(n \frac{1}{R_{qk}} + a \frac{R_{qk}}{R_0^2} \right) \left(\frac{R_0}{R_{qk}} \right)^n e^{-a \left(\frac{R_{qk}}{R_0} \right)^2} \right] \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}} \quad (4.22)$$

- Δυναμικό Sutton - Chen

$$\mathbf{F}_q = \epsilon \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq q}}^N \left[n \left(\frac{a}{R_{qk}} \right)^n - \frac{c}{2} \left[\frac{1}{V_q} - \frac{1}{V_k} \right] m \left(\frac{a}{R_{qk}} \right)^m \right] \frac{1}{R_{qk}} \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}}, \quad (4.23)$$

όπου

$$V_k = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \left(\frac{a}{R_{kj}} \right)^m \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

- Δυναμικό Cleri - Rosato

$$\mathbf{F}_q = \sum_{k=1}^N \left[\frac{Ap}{R_0} e^{-p \left(\frac{R_{qk}}{R_0} - 1 \right)} - \frac{2q' \xi^2}{R_0} e^{-2q' \left(\frac{R_{qk}}{R_0} - 1 \right)} \left[\frac{1}{V_k} - \frac{1}{V_q} \right] \right] \frac{\mathbf{R}_{qk}}{R_{qk}}, \quad (4.25)$$

όπου

$$V_k = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \xi^2 e^{-2q' \left(\frac{R_{qk}}{R_0} - 1 \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.26)$$

- Δυναμικό Erkos II

$$\mathbf{F}_q = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq q}}^N \left\{ V_{qi} + 2 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j > i, j \neq q}}^N f_{qij} \right) V_{qi} + \frac{2B}{R_0^2} \sum_{\substack{j=1 \\ j > i, j \neq q}}^N (U_{qj} f_{qji} + U_{ij} f_{ijq}) \right\} \mathbf{R}_{qi} \quad (4.27)$$

όπου

$$\begin{aligned} V_{qi} \mathbf{R}_{qi} &= -\nabla_{\mathbf{R}_{qi}} U_{qi} \\ &= A \left[2 \left(\frac{R_0}{R_{qi}} \right)^{2n} e^{-2a \left(\frac{R_{qi}}{R_0} \right)^2} - \left(\frac{R_0}{R_{qi}} \right)^n e^{-a \left(\frac{R_{qi}}{R_0} \right)^2} \right] \left(\frac{n}{R_{qi}^2} + 2 \frac{a}{R_0^2} \right) \mathbf{R}_{qi} \end{aligned} \quad (4.28)$$

• Δυναμικό Erkos III

$$\mathbf{F}_q = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq q}}^N \left\{ V_{qi} + 2 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j > i, j \neq q}} f_{qij} \right) V_{qi} + \frac{2C_3}{R_0^2} \sum_{\substack{j=1 \\ j > i, j \neq q}} (U_{qj} f_{qji} + U_{ij} f_{ijq}) \right\} \mathbf{R}_{qi} \quad (4.29)$$

όπου

$$\begin{aligned} V_{qi} \mathbf{R}_{qi} &= -\nabla_{\mathbf{R}_{qi}} U_{qi} \\ &= C_2 A \left[2 \left(\frac{R_0}{R_{qi}} \right)^{2n} e^{-2a \left(\frac{R_{qi}}{R_0} \right)^2} - \left(\frac{R_0}{R_{qi}} \right)^n e^{-a \left(\frac{R_{qi}}{R_0} \right)^2} \right] \left(\frac{n}{R_{qi}^2} + 2 \frac{a}{R_0^2} \right) \mathbf{R}_{qi} \end{aligned} \quad (4.30)$$

• Δυναμικό Uppenbrink - Wales

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_q &= 3\epsilon \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq q}}^N \left[\left(\frac{\sigma}{R_{qi}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{qi}} \right)^6 \right] \frac{1}{R_{qi}} \frac{\mathbf{R}_{qi}}{R_{qi}} + 3Z \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq q}}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, q}}^N \frac{1}{(R_{ij} R_{jq} R_{qi})^3} \\ &\cdot \left\{ \left(1 + \cos \theta_q \cos \theta_i \cos \theta_j \left(1 + \frac{1}{\cos \theta_q} \right) \right) \frac{\mathbf{R}_{qi}}{R_{qi}^2} \right. \\ &\left. + \cos \theta_q \cos \theta_i \cos \theta_j \frac{1}{R_{ij}} \left(\frac{1}{R_{qi} \cos \theta_i} - \frac{1}{R_{qj} \cos \theta_j} \right) \mathbf{R}_{qi} \right\} \end{aligned} \quad (4.31)$$

• Δυναμικό Johnson (EAM)

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_q &= \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq q}} \left\{ \frac{f_e}{r_e} e^{-\beta \left(\frac{R_{qi}}{r_e} - 1 \right)} \left[\frac{E_c \alpha}{\rho_i} \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} + 6\Phi_e \gamma \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^{\gamma/\beta} \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{E_c \alpha}{\rho_q} \ln \left(\frac{\rho_q}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} \left(\frac{\rho_q}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} + 6\Phi_e \gamma \left(\frac{\rho_q}{\rho_e} \right)^{\gamma/\beta} \right] + \frac{\gamma}{r_e} \Phi_e e^{-\gamma \left(\frac{R_{qi}}{r_e} - 1 \right)} \right\} \frac{\mathbf{R}_{qi}}{R_{qi}} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Κεφάλαιο 5

Θερμοδυναμικές Ποσότητες

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζουμε τις διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες, από την προσομοίωση της μοριακής δυναμικής. Μεταξύ αυτών παρουσιάζουμε τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων και δείχνουμε πώς μέσω αυτής μπορούμε να υπολογίσουμε τις διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες στα πλαίσια της κανονικής συλλογής.

5.1 Εισαγωγή

Λύνοντας τις εξισώσεις κίνησης Nosé - Hoover για ένα σύστημα N ατόμων, γίνεται ουσιαστικά μια προσομοίωση της τροχιάς (trajectory) του συστήματος στο χώρο των φάσεων. Όπως έχουμε πει, η τροχιά αυτή θα αντιστοιχούσε στην τροχιά που θα έκανε το σύστημα αν βρισκόταν σε αλληλεπίδραση με ένα λουτρό θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας. Ας υποθέσουμε ότι, κάτω απ' αυτές τις συνθήκες, η πιθανότητα, το σύστημα των N ατόμων (που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία T), να έχει ενέργεια από E ως $E + \Delta E$ ¹ είναι $P_T(E)$. Αν ο συνολικός αριθμός ενεργειακών καταστάσεων, από τις οποίες περνάει το σύστημα, κατά τη διάρκεια της τροχιάς του στο χώρο των φάσεων, είναι N_T , εκ των οποίων οι $n_T(E)$ είναι εκείνες που έχουν ενέργεια από E ως $E + \Delta E$, τότε χρησιμοποιώντας τον ορισμό της πιθανότητας, ως το άπειρο όριο του λόγου των επιτυχών ενδεχομένων ως προς το συνολικό πλήθος ενδεχομένων, η πιθανότητα $P_T(E)$ μπορεί να γραφεί ως

$$P_T(E) = \frac{n_T(E)}{N_T}. \quad (5.1)$$

Αν ο χρόνος της προσομοίωσης χωριστεί σε ίσα μικρά χρονικά διαστήματα δt , στα οποία η τιμή της ενέργειας να μπορεί να θεωρηθεί ως σταθερή σε καθένα απ' αυτά, τότε ο λόγος $n_T(E)/N_T$ θα είναι πρακτικά ίσος με το λόγο του πλήθους των χρονικών διαστημάτων δt για τα οποία η ενέργεια έχει τιμή που βρίσκεται στο διάστημα $[E, E + \delta E]$, προς το συνολικό αριθμό αυτών των χρονικών διαστημάτων. Η βολικότερη και απλούστερη επιλογή του χρόνου δt , σε μια προσομοίωση στην οποία οι εξισώσεις κίνησης επιλύονται αριθμητικά με ένα σταθερό χρονικό βήμα, είναι το ίδιο το χρονικό αυτό βήμα. Αυτή η επιλογή έχει γίνει κι εδώ.

Προφανώς, για να ισχύει η ισότητα αυτή μεταξύ των δύο λόγων, θα πρέπει το σύστημα να περάσει από όλα τα σημεία του χώρου των φάσεων, κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Παρ' ότι όμως αυτό δε συμβαίνει - λόγω του πεπερασμένου αριθμού χρονικών βημάτων που είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν σε μια προσομοίωση - η αξιοπιστία της μεθόδου δεν βλάπτεται αν ο χρόνος της προσομοίωσης είναι αρκετά μεγάλος, ώστε το σύστημα να περάσει τουλάχιστον από τις καταστάσεις εκείνες, για τις οποίες οι τιμές της πιθανότητας $P_T(E)$ δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Με άλλα λόγια αν το σύστημα τύχει να μην περάσει από καταστάσεις για τις οποίες η πιθανότητα εμφάνισής τους είναι αμελητέα, τότε πρακτικά δε θα αλλάξει τίποτα στο τελικό αποτέλεσμα. Αντιλαμβάνεται βεβαίως κανείς, ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος της προσομοίωσης, τόσο επιτυγχάνεται αυτό καλύτερα.

Στη συνέχεια, και για λόγους οικονομίας, με τα σύμβολα $n_T(E)$ θα συμβολίζουμε αντίστοιχα τον αριθμό των χρονικών βημάτων δt στα οποία η ενέργεια βρέθηκε να είναι μεταξύ E και $E + \Delta E$ και με N_T το συνολικό αριθμό χρονικών βημάτων της συγκεκριμένης προσομοίωσης.

Στα πλαίσια της κανονικής συλλογής η πιθανότητα αυτή είναι ίση με

$$P_T(E) = \frac{\Delta\Gamma(E)e^{-\beta E}}{Z} \quad (5.2)$$

¹το ΔE είναι μια σχετικά μικρή ποσότητα συγκρινόμενη με τη συνολική μέγιστη μεταβολή της ενέργειας κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης

όπου $\Delta\Gamma(E)$ είναι ο αριθμός ενεργειακών καταστάσεων του συστήματος με τιμές ενέργειας από E ως $E + \Delta E$, $\beta = 1/k_B T$ και Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού για την κανονική συλλογή

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{E_i} \Delta\Gamma(E_i) e^{-\beta E_i}. \quad (5.3)$$

Το πρώτο άθροισμα της Z , που εμφανίζεται στην παραπάνω σχέση, είναι πάνω σε όλες τις ενεργειακές καταστάσεις i του συστήματος (E_i είναι η ενέργεια της κατάστασης i) και το δεύτερο είναι πάνω στις καταστάσεις διαφορετικής ενέργειας E_i . $\Delta\Gamma$ είναι οι διαφορετικές καταστάσεις ίδιας ενέργειας E_i στις οποίες μπορεί να βρεθεί το σύστημα.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 5.1 και 5.2 παίρνουμε

$$P_T(E) = \frac{n_T(E)}{N_T} = \frac{\Delta\Gamma(E) e^{-\beta E}}{Z}. \quad (5.4)$$

Τις ποσότητες $n_T(E)$ μπορούμε πολύ εύκολα να τις βρούμε από τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής. Θα δούμε στη συνέχεια πώς μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες $\Delta\Gamma(E)$ και Z .

5.2 Εύρεση του $\Delta\Gamma(E)$

Προκειμένου να βρούμε τις διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες με όρους στατιστικής μηχανικής, θα πρέπει να γνωρίζουμε τη συνάρτηση επιμερισμού. Η γνώση ωστόσο της συνάρτησης επιμερισμού προϋποθέτει τη γνώση του παράγοντα $\Delta\Gamma(E)$, που συναντήσαμε στις παραπάνω εξισώσεις. Θα πρέπει λοιπόν να βρεθεί ένας τρόπος να προσδιοριστεί αυτός ο παράγοντας.

Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι κάνουμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για διάφορες (σταθερές κάθε φορά) θερμοκρασίες T , λύνοντας τις εξισώσεις κίνησης Nosé - Hoover για N_T χρονικά βήματα διάρκειας δt το κάθε ένα και ότι κατά τη διάρκεια κάθε τέτοιας προσομοίωσης η ενέργεια του συστήματος παίρνει τιμές ανάμεσα σε μια ελάχιστη ($E_{min}(T)$) και μια μέγιστη ($E_{max}(T)$) τιμή. Έστω ότι E_0 είναι η ελάχιστη τιμή της ενέργειας του συστήματος, (ολικό ελάχιστο της ενέργειας για $T = 0$) και ΔE ένα ενεργειακό εύρος πολύ μικρότερο από το εύρος των ενεργειών $E_{max}(T) - E_{min}(T)$, που μπορεί να πάρει το σύστημα κατά τη διάρκεια κάθε προσομοίωσης υπό σταθερή θερμοκρασία T . Χρησιμοποιώντας τις τιμές των E_0 και ΔE ορίζουμε τα διαστήματα ενεργειών $[E_i, E_{i+1})$, όπου $E_i = E_0 + i \cdot \Delta E$, $i = 0, 1, 2, \dots$. Αν $n_T(E_i)$ είναι ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων, που κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης υπό σταθερή θερμοκρασία T βρέθηκαν να έχουν ενέργεια στο διάστημα $[E_i, E_{i+1})$, τότε από τις σχέσεις 5.4 για όλα αυτά τα διαστήματα, προκύπτει ένα σύστημα $N_0(T)$ εξισώσεων με αγνώστους τις $N_0(T)$ τιμές των $\Delta\Gamma(E_i)$, όπου $N_0(T)$ ο αριθμός των διαστημάτων $[E_i, E_{i+1})$. Αντιλαμβάνεται κανείς ότι για να ισχύει αυτό πρέπει

$$E_{i_0(T)} \leq E_{min}(T) < E_{i_0(T)+1} < \dots < E_{i_0(T)+N_0(T)-1} < E_{max}(T) < E_{i_0(T)+N_0(T)}, \quad (5.5)$$

$$\text{όπου } i_0(T) = \left\lceil \frac{E_{min}(T) - E_0}{\Delta E} \right\rceil \quad \text{και} \quad N_0(T) = \left\lfloor \frac{E_{max}(T) - E_0}{\Delta E} \right\rfloor - i_0(T) + 1.$$

και εδώ το σύμβολο $[a]$ υποδηλώνει το ακέραιο μέρος του αριθμού a . Για τις ενεργειακές περιοχές από τις οποίες δεν πέρασε το σύστημα κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, (δηλαδή για $E < E_{min}$ και $E > E_{max}$) θα είναι $n_T(E_i) = 0$, με αποτέλεσμα η εξίσωση 5.4 να δίνει $\Delta\Gamma(E_i) = 0$ ². Αυτό βεβαίως δεν είναι σωστό και απλώς οφείλεται στο γεγονός ότι το σύστημα δεν πέρασε από τις καταστάσεις με ενέργεια E_i ούτε μία φορά από τις N_T της προσομοίωσης. Για τις περιπτώσεις αυτές λοιπόν θα μπορούσαμε να γράψουμε την ανισότητα

$$\frac{\Delta\Gamma(E_i)e^{-\beta E_i}}{Z} < \frac{1}{N_T}, \quad (5.6)$$

η οποία αντιστρέφοντας τα κλάσματα θα μπορούσε να γραφεί ως

$$\sum_j \frac{\Delta\Gamma(E_j)}{\Delta\Gamma(E_i)} e^{-\beta(E_j-E_i)} > N_T, \quad (5.7)$$

και απομονώνοντας το $\Delta\Gamma(E_i)$

$$\Delta\Gamma(E_i) < \frac{\sum_{j \neq i} \Delta\Gamma(E_j) e^{-\beta(E_j-E_i)}}{N_T - 1}. \quad (5.8)$$

Βεβαίως αυτό το αποτέλεσμα δε μπορεί να θεωρηθεί ότι μας ικανοποιεί, απλά δικαιολογεί ότι για E_i εκτός του διαστήματος $[E_{min}, E_{max}]$ οι τιμές των $\Delta\Gamma(E_i)$ δεν είναι κατ' ανάγκη μηδέν. Στη συνέχεια θα δούμε πώς θα βρούμε τα $\Delta\Gamma(E_i)$ και γι' αυτές τις περιπτώσεις. Ας δούμε όμως πρώτα πώς θα βρούμε τα $\Delta\Gamma(E_i)$ για $E_i \in [E_{min}, E_{max}]$.

Από τις εξισώσεις, που προκύπτουν από τις σχέσεις 5.4, προκύπτει το παρακάτω γραμμικό σύστημα εξισώσεων

$$\sum_{E_j \neq E_i} \Delta\Gamma(E_j) e^{-\beta(E_j-E_i)} + \Delta\Gamma(E_i) \left(1 - \frac{N_T}{n_T(E_i)}\right) = 0, \quad (5.9)$$

όπου $i = i_0 + 1, i_0 + 2, \dots, i_0 + N_T$. Το σύστημα αυτό όμως είναι ομογενές και επομένως δεν έχει μονοσήμαντη λύση³. Κατά συνέπεια η λύση του συστήματος θα περιέχει κάποια απροσδιοριστία.

Η λύση του παραπάνω συστήματος προκύπτει πολύ πιο εύκολα, αν από τις N_T εξισώσεις της μορφής 5.4, που θα βρούμε για κάθε διάστημα- i $[E_i, E_{i+1})$, επιλέξουμε αυθαίρετα μία (έστω αυτή που αναφέρεται στο διάστημα j) και διαιρέσουμε με αυτή όλες τις άλλες κατά μέλη. Προκύπτουν έτσι αμέσως οι λύσεις για τα $N_T - 1$ $\Delta\Gamma(E_i)$, ως συνάρτηση του $\Delta\Gamma(E_j)$

$$\Delta\Gamma(E_i) = \frac{n_T(E_i)}{n_T(E_j)} e^{\beta(E_i-E_j)} \Delta\Gamma(E_j), \quad (5.10)$$

²αυτό μπορεί να συμβεί και για κάποια διαστήματα ενέργειας εντός του διαστήματος $[E_{min}(T), E_{max}(T)]$, αν το διάστημα της προσομοίωσης δεν είναι επαρκές ώστε το σύστημα να περάσει από όλα τα σημεία του φασικού χώρου

³η ορίζουσα του συστήματος είναι ίση με μηδέν και κατά συνέπεια το σύστημα έχει και μη μηδενική, εκτός από την τετριμμένη μηδενική λύση

όπου $i = i_0 + 1, i_0 + 2, \dots, i_0 + N_T$, και $i \neq j$.

Ένα μειονέκτημα που έχει αυτός ο τρόπος εύρεσης των $\Delta\Gamma(E_i)$ είναι ότι περιορίζεται μόνο στα $\Delta\Gamma(E)$ για τα οποία $E \in [E_{min}(T), E_{max}(T)]$ και επιπλέον εξαρτάται από την αυθαίρετη επιλογή του $\Delta\Gamma(E_j)$. Ωστόσο αυτό το μειονέκτημα μπορεί να αρθεί, αν κάνουμε την ίδια δουλειά για μια άλλη θερμοκρασία T' . Θα προέκυπταν έτσι αντίστοιχες εξισώσεις με αυτές των εξισώσεων 5.10 για μια άλλη ενεργειακή περιοχή $[E'_{min}, E'_{max}]$, όπου E'_{min} και E'_{max} οι αντίστοιχες ελάχιστη και μέγιστη τιμή που παίρνει η ενέργεια κατά την προσομοίωση υπό θερμοκρασία T' . Κατ' αναλογία με τις εξισώσεις 5.10 θα προέκυπταν οι εξισώσεις

$$\Delta\Gamma(E_i) = \frac{n_{T'}(E_i)}{n_{T'}(E_{j'})} e^{\beta'(E_i - E_{j'})} \Delta\Gamma(E_{j'}), \quad (5.11)$$

όπου $i = i'_0 + 1, i'_0 + 2, \dots, i'_0 + N_{T'}$ και $i \neq j'$,

$$\text{με} \quad i'_0 = \left\lceil \frac{E'_{min} - E_0}{\Delta E} \right\rceil \quad \text{και} \quad N_{T'} = \left\lfloor \frac{E'_{max} - E_0}{\Delta E} \right\rfloor - i'_0 + 1.$$

Το μόνο πράγμα που θα έπρεπε να προσέξουμε σ' αυτή την περίπτωση θα ήταν, οι θερμοκρασίες T και T' να επιλεγθούν έτσι ώστε τα διαστήματα ενεργειών $[E_{min}(T), E_{max}(T)]$ και $[E_{min}(T'), E_{max}(T')]$ να έχουν κάποια επικάλυψη, ώστε τελικά η αντίστοιχη αυθαίρετη τιμή $\Delta\Gamma(E_{j'})$ της δεύτερης περίπτωσης να μπορεί να πάρει την τιμή που βρίσκουμε από την επίλυση των εξισώσεων 5.10. Με λίγα λόγια, θα λύσουμε πρώτα τις εξισώσεις 5.10 για μια αυθαίρετη τιμή της παραμέτρου $\Delta\Gamma(E_j)$ και μεταξύ των άλλων τιμών $\Delta\Gamma(E_i)$ θα βρούμε και την τιμή του $\Delta\Gamma(E_{j'})$. Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε αυτή την τιμή στις εξισώσεις 5.11 για να βρούμε και τα υπόλοιπα $\Delta\Gamma(E_i)$. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει κοινό διάστημα επικάλυψης ανάμεσα στα διαστήματα $[E_{min}(T), E_{max}(T)]$ και $[E_{min}(T'), E_{max}(T')]$, μπορούμε πάντα να βρούμε κάποια ενδιάμεση (ή ενδιάμεσες) θερμοκρασίες για τις οποίες να κάνουμε ακριβώς την ίδια διαδικασία με κάποια ενδιάμεση θερμοκρασία και τελικά τα διαστήματα ενεργειών $[E_{min}(T), E_{max}(T)]$ που θα προκύψουν θα έχουν, τουλάχιστον ανά δύο, κάποιο διάστημα επικάλυψης.

Το πρόβλημα που προκύπτει με αυτό τον τρόπο είναι ότι θα προκύψουν τόσες λύσεις για την τιμή του $\Delta\Gamma(E_i)$, όσες είναι και οι προσομοιώσεις υπό διαφορετική θερμοκρασία T που έχουν κοινό διάστημα ενεργειών. Οι τιμές αυτές του $\Delta\Gamma(E_i)$, που θα προκύψουν από διαφορετικές προσομοιώσεις, δε θα είναι κατ' ανάγκη ίσες μεταξύ τους. Ας πάρουμε για παράδειγμα τις δύο προσομοιώσεις που είδαμε παραπάνω υπό θερμοκρασίες T και T' αντίστοιχα και ας υποθέσουμε ότι οι ενέργειες που προκύπτουν απ' αυτές έχουν κοινό διάστημα επικάλυψης. Ας επιλέξουμε και για τις δύο περιπτώσεις να εκφράσουμε τις λύσεις $\Delta\Gamma(E_i)$ των εξισώσεων 5.10 και 5.11 ως συναρτήσεις της κοινής και για τις δύο περιπτώσεις τιμής $\Delta\Gamma(E_j)$. Στην περίπτωση αυτή, για το κοινό διάστημα $[E_i, E_{i+1})$ θα έχουμε συγχρόνως τη λύση

$$\Delta\Gamma(E_i) = \frac{n_T(E_i)}{n_T(E_j)} e^{\beta(E_i - E_j)} \Delta\Gamma(E_j) \quad \text{και} \quad \Delta\Gamma(E_i) = \frac{n_{T'}(E_i)}{n_{T'}(E_j)} e^{\beta'(E_i - E_j)} \Delta\Gamma(E_j). \quad (5.12)$$

Για να ισχύει όμως αυτό θα πρέπει

$$\frac{n_T(E_i)}{n_T(E_j)} e^{\beta(E_i - E_j)} = \frac{n_{T'}(E_i)}{n_{T'}(E_j)} e^{\beta'(E_i - E_j)}, \quad (5.13)$$

το οποίο θα έπρεπε να ισχύει για άπειρο αριθμό χρονικών βημάτων, αλλά για τις προσομοιώσεις που κάνουμε, οι οποίες έχουν πεπερασμένο αριθμό χρονικών βημάτων, αυτό κατά κανόνα δεν ισχύει. Έτσι τα $\Delta\Gamma(E_i)$, που υπολογίζονται από μια προσομοίωση υπό σταθερή θερμοκρασία, έχουν ένα σφάλμα που οφείλεται στον πεπερασμένο χρόνο της προσομοίωσης. Αν κάποιο απ' αυτά τα $\Delta\Gamma(E_i)$, που προκύπτει από μια προσομοίωση, το χρησιμοποιήσουμε ως αυθαίρετη παράμετρο ενός άλλου σετ εξισώσεων, που θα προκύψουν από μια άλλη προσομοίωση υπό διαφορετική θερμοκρασία T' , για τον υπολογισμό των $\Delta\Gamma(E_i)$ στο διάστημα ενεργειών που θα σχετίζεται μ' αυτή την προσομοίωση, τότε το σφάλμα αυτό μεταφέρεται στις λύσεις και αν αυτό γίνει πολλές φορές, το σφάλμα πολλαπλασιάζεται. Έτσι η διαδικασία αυτή δεν πρόκειται να μας δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα. Τι μπορούμε να κάνουμε λοιπόν, για να λύσουμε αυτό το πρόβλημα; Την απάντηση τη δίνει η μέθοδος των πολλαπλών ιστογραμμάτων (Multiple Histogram Method - (MHM)), που θα δούμε στη συνέχεια.

5.3 Μέθοδος Πολλαπλών Ιστογραμμάτων

Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι κάνουμε M προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής υπό σταθερή θερμοκρασία T , για M διαφορετικές θερμοκρασίες T_j , $j = 1, 2, \dots, M$. Ας υποθέσουμε ακόμα ότι οι τιμές της ενέργειας του συστήματος, για όλες αυτές τις προσομοιώσεις, εκτείνονται ανάμεσα σε μια μέγιστη E_{max} και μια ελάχιστη E_{min} τιμή. Το ενεργειακό αυτό εύρος $E_{max} - E_{min}$ το διαμερίζουμε σε N^4 ίσα ενεργειακά διαστήματα εύρους ΔE , ($\Delta E = (E_{max} - E_{min})/N$). Τα ενεργειακά αυτά διαστήματα είναι τα $[E_i, E_{i+1}]$, όπου $E_i = E_{min} + i \cdot \Delta E$, $i = 0, 1, 2, \dots, N$ και για καθένα απ' αυτά μπορούμε να υπολογίσουμε τις αντίστοιχες πιθανότητες $P_{T_j}(E_i)$, από τη σχέση 5.4. Προκύπτουν έτσι $N \times M$ εξισώσεις με N αγνώστους τα $\Delta\Gamma(E_i)$.

Λογαριθμίζοντας τις εξισώσεις 5.4 για τις M τιμές της θερμοκρασίας και τα N ενεργειακά διαστήματα παίρνουμε

$$\ln \frac{n_{T_j}(E_i)}{N_{T_j}} = \ln \Delta\Gamma(E_i) - \ln Z_j - \beta_j E_i. \quad (5.14)$$

Για να απλοποιήσουμε τα πράγματα, θα υιοθετήσουμε στη συνέχεια ένα πιο απλουστευμένο συμβολισμό. Θα έχουμε

$$n_{T_j}(E_i) = n_{ij}, \quad N_{T_j} = N_j \quad \text{και} \quad \Delta\Gamma(E_i) = \Delta\Gamma_i, \quad (5.15)$$

οπότε σ' αυτό το συμβολισμό η παραπάνω εξίσωση γράφεται

$$\ln \frac{n_{ij}}{N_j} = \ln \Delta\Gamma_i - \ln Z_j - \beta_j E_i. \quad (5.16)$$

⁴εδώ το N δεν παριστάνει τον αριθμό των ατόμων

Αν δούμε τους όρους $\ln Z_j$ ως ανεξάρτητες μεταβλητές, τότε από την παραπάνω εξίσωση δημιουργούνται $N \times M$ εξισώσεις με $N + M$ αγνώστους. Το σύστημα είναι επομένως υπερ-ορισμένο (overdetermined) και κατά συνέπεια δεν επιδέχεται λύσης, εκτός αν κάποιες εξισώσεις είναι εξαρτώμενες από τις υπόλοιπες. Θεωρητικά αυτό έπρεπε να συμβαίνει. Στην πράξη όμως τα στατιστικά σφάλματα που είναι ενσωματωμένα στους όρους n_{ij} λόγω του πεπερασμένου χρόνου της κάθε προσομοίωσης, δεν επιτρέπουν, όπως είπαμε, την εμφάνιση αυτής της εξάρτησης. Θεωρώντας όμως ως δεδομένο ότι αυτή υπάρχει, αλλά παράλληλα υπάρχουν και στατιστικά σφάλματα στους όρους n_{ij} , το καλύτερο που μπορούμε να κάνουμε είναι να θεωρήσουμε ως σωστή λύση του συστήματος εκείνη που ελαχιστοποιεί την επίδραση των σφαλμάτων αυτών στις τιμές των $\Delta\Gamma_i$. Για το λόγο αυτό ορίζουμε τις ποσότητες

$$R_{ij} = \ln \frac{n_{ij}}{N_j} - \ln \Delta\Gamma_i + \ln Z_j + \beta_j E_i. \quad (5.17)$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις 5.16, θα έπρεπε $R_{ij} = 0$. Όμως αυτό στην πράξη δε συμβαίνει. Για να προσδιορίσουμε λοιπόν τις τιμές των $\Delta\Gamma_i$ θα ελαχιστοποιήσουμε την ποσότητα [125-130]

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M n_{ij} R_{ij}^2. \quad (5.18)$$

Η ποσότητα χ^2 γίνεται ελάχιστη όταν

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \ln \Delta\Gamma_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.19)$$

και

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \ln Z_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, M. \quad (5.20)$$

Δημιουργούνται έτσι $N + M$ εξισώσεις με $N + M$ αγνώστους, οι οποίες μπορούν να λυθούν και να δώσουν τις N τιμές των $\Delta\Gamma(E_i)$. Οι εξισώσεις που προκύπτουν από τις παραπάνω παραγωγίσεις είναι οι

$$\sum_{j=1}^M n_{ij} \left(\ln \frac{n_{ij}}{N_j} - \ln \Delta\Gamma_i + \ln Z_j + \beta_j E_i \right) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.21)$$

και

$$\sum_{i=1}^N n_{ij} \left(\ln \frac{n_{ij}}{N_j} - \ln \Delta\Gamma_i + \ln Z_j + \beta_j E_i \right) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, M. \quad (5.22)$$

Από την εξίσωση 5.22 λύνοντας ως προς $\ln Z_j$ βρίσκουμε

$$\ln Z_j = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^N n_{ij} \left[\ln \Delta\Gamma_i - \beta_j E_i - \ln \frac{n_{ij}}{N_j} \right]. \quad (5.23)$$

Ορίζουμε την ποσότητα Z_{ij} από την εξίσωση

$$Z_{ij} = \ln \Delta\Gamma_i - \beta_j E_i - \ln \frac{n_{ij}}{N_j}. \quad (5.24)$$

Έτσι η εξίσωση 5.23 γράφεται

$$\ln Z_j = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^N n_{ij} \ln Z_{ij} \quad (5.25)$$

και η εξίσωση 5.21

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^M n_{ij} (\ln Z_j - \ln Z_{ij}) &= \sum_{j=1}^M n_{ij} \left(\frac{1}{N_j} \sum_{k=1}^N n_{kj} \ln Z_{kj} - \ln Z_{ij} \right) = \\ &= \sum_{j=1}^M \frac{n_{ij}}{N_j} \left(\sum_{k=1}^N n_{kj} (\ln Z_{kj} - \ln Z_{ij}) \right) = \\ &= \sum_{j=1}^M \frac{n_{ij}}{N_j} \left(\sum_{k=1}^N n_{kj} \left(\ln \frac{\Delta\Gamma_k}{\Delta\Gamma_i} - \ln \frac{n_{kj}}{n_{ij}} - \beta_j (E_k - E_i) \right) \right) = 0 \end{aligned}$$

από την οποία προκύπτει

$$\sum_{k=1}^N \left(\sum_{j=1}^M \frac{n_{ij}}{N_j} n_{kj} \right) \ln \frac{\Delta\Gamma_k}{\Delta\Gamma_i} = \sum_{j=1}^M \frac{n_{ij}}{N_j} \left(\sum_{k=1}^N n_{kj} \left(\ln \frac{n_{kj}}{n_{ij}} + \beta_j (E_k - E_i) \right) \right). \quad (5.26)$$

Από την εξίσωση αυτή είναι φανερό ότι όταν $k = i$, τότε οι όροι $E_k - E_i$, $\ln(n_{kj}/n_{ij})$ και $\ln(\Delta\Gamma_i/\Delta\Gamma_k)$ μηδενίζονται. Επομένως τα αθροίσματα πάνω στα k δε χρειάζεται να περιλαμβάνουν και τον όρο για $k = i$. Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς μετά απ' αυτή τη διαπίστωση, ότι οι ανεξάρτητες εξισώσεις είναι $N - 1$ και ότι τα $\Delta\Gamma_k$ προσδιορίζονται με την απροσδιοριστία του πολλαπλασιαστικού παράγοντα $\Delta\Gamma_i$. Θα μπορούσαμε επομένως χωρίς βλάβη της γενικότητας να θεωρήσουμε ότι οι $N - 1$ άγνωστες ποσότητες είναι τα $\Delta\Gamma'_k = \Delta\Gamma_k/\Delta\Gamma_i$, που έχει ως συνέπεια $\Delta\Gamma'_i = 1$. Έτσι αν εναλλάξουμε μεταξύ τους τους δείκτες i και k για βολικότητα και αν απαλείψουμε την περίπτωση $k = i$ στα σχετικά αθροίσματα, η εξίσωση γίνεται

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \left(\sum_{j=1}^M \frac{n_{kj}}{N_j} n_{ij} \right) \ln \Delta\Gamma'_i = \sum_{j=1}^M \frac{n_{kj}}{N_j} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N n_{ij} \left(\ln \frac{n_{ij}}{n_{kj}} + \beta_j (E_i - E_k) \right) \right), \quad (5.27)$$

που δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα σύστημα $N - 1$ εξισώσεων, του οποίου οι λύσεις είναι οι $N - 1$ άγνωστες ποσότητες $\Delta\Gamma'_i$, με $\Delta\Gamma'_k = 1$. Όπως ήταν φυσικό η εξάρτηση των $\Delta\Gamma'_i$ από μια αυθαίρετη πολλαπλασιαστική παράμετρο επανήλθε, όπως την είχαμε δει και νωρίτερα.

Όπως επίσης είναι προφανές από την παραπάνω εξίσωση, για τον υπολογισμό των $\Delta\Gamma'_i$, μόνο η διαφορά των ενεργειών $E_i - E_k$ παίζει ρόλο και όχι οι απόλυτες τιμές τους. Κατά

συνέπεια μια προσθετική σταθερά στις ενέργειες E_i δε θα επηρεάσει τις τιμές των $\Delta\Gamma_i$. Επίσης επειδή στην τελευταία εξίσωση εμφανίζεται ο λόγος $\Delta\Gamma_i/\Delta\Gamma_k$, μια πολλαπλασιαστική σταθερά που θα πολλαπλασιάζει όλα τα $\Delta\Gamma_i$, δε θα αλλοιώσει τη μορφή της εξίσωσης. Στην πράξη αυτό είναι ισοδύναμο με την ελευθερία επιλογής του πολλαπλασιαστικού παράγοντα $\Delta\Gamma_k$. Η δυνατότητα ελεύθερης επιλογής του πολλαπλασιαστικού παράγοντα $\Delta\Gamma_k$ είναι πολύ βολικό που υπάρχει, από την υπολογιστική οπτική γωνία, επειδή τα $\Delta\Gamma_i$ είναι συνήθως μεγάλοι αριθμοί, οπότε η διαίρεσή τους με κάποιο επίσης μεγάλο αριθμό θα δώσει κάποιες τιμές που θα είναι ευκολότερο να τις χειριστούμε υπολογιστικά. Επίσης επειδή οι λύσεις του τελευταίου συστήματος εξισώσεων είναι τα $\ln \Delta\Gamma_i$ και όχι τα $\Delta\Gamma_i$, η απροσδιοριστία αυτού του πολλαπλασιαστικού παράγοντα στα $\Delta\Gamma_i$ μετατρέπεται σε απροσδιοριστία ενός προσθετικού όρου στα $\ln \Delta\Gamma_i$. Ωστόσο η ύπαρξη ενός προσθετικού όρου E_0 στις ενέργειες E_i αλλάζει την τιμή της συνάρτησης επιμερισμού κατά τον παράγοντα $e^{-\beta E_0}$, πράγμα που είναι ισοδύναμο με πολλαπλασιασμό του παράγοντα $\Delta\Gamma_i$ κατά τον ίδιο παράγοντα. Επομένως η ύπαρξη ενός προσθετικού όρου E_0 στις ενέργειες E_i είναι ισοδύναμη με την αυθαίρετη επιλογή του πολλαπλασιαστικού παράγοντα $\Delta\Gamma(E_k)$.

Έχοντας βρει τις τιμές των $\Delta\Gamma_i$ με την αυθαίρεσία ενός πολλαπλασιαστικού παράγοντα, μπορούμε στη συνέχεια να βρούμε τη συνάρτηση επιμερισμού Z χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$Z = \sum_{i=1}^N \Delta\Gamma_i e^{-\beta E_i} \quad (5.28)$$

για οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας T και όχι μόνο για τις M τιμές της θερμοκρασίας, για τις οποίες έχουν γίνει οι προσομοιώσεις. Έτσι το Z γίνεται μια συνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας T , η οποία μπορεί να παραγωγισθεί για να δώσει όποιες θερμοδυναμικές ποσότητες μας ενδιαφέρουν. Αυτή είναι η λεγόμενη μέθοδος των πολλαπλών ιστογραμμάτων (*Multiple Histogram Method - MHM*), μέσω της οποίας καταφέρνουμε να βρούμε μια ομαλή καμπύλη για τη συνάρτηση επιμερισμού Z .

5.3.1 Αδυναμίες της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων

Η ακρίβεια της μεθόδου πολλαπλών ιστογραμμάτων στις πολύ χαμηλές και στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες της προσομοίωσης είναι περιορισμένη. Ας λάβουμε υπ' όψη μας ότι οι συναρτήσεις κατανομής πιθανότητας $P_T(E)$ είναι πολύ "στενές" σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ γίνονται πολύ "πλατιές" στις μεγάλες θερμοκρασίες. Σε ότι αφορά λοιπόν τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες της προσομοίωσης, η ακρίβεια της μεθόδου περιορίζεται (α) λόγω της περιορισμένης αλληλεπικάλυψης των συναρτήσεων κατανομής πιθανότητας (μιας και αυτές είναι "στενές" σ' αυτές τις θερμοκρασίες), αλλά και (β) λόγω της περιορισμένης λεπτομέρειας με την οποία αναγκάζομαστε να τις περιγράψουμε αριθμητικά σ' αυτή την περιοχή, ώστε να μη χρειαζόμαστε ένα τεράστιο αριθμό δεδομένων για τις περιγράψουμε στις "μεγάλες" θερμοκρασίες, δεδομένου ότι χρησιμοποιούμε ένα σταθερό ενεργειακό βήμα. Αν (α) το ενεργειακό εύρος της κατανομής πιθανότητας $P_{T_j}(E_i)$ για τη μικρότερη μη μηδενική θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση, είναι $\delta\epsilon_{low}$, (β) το αντίστοιχο

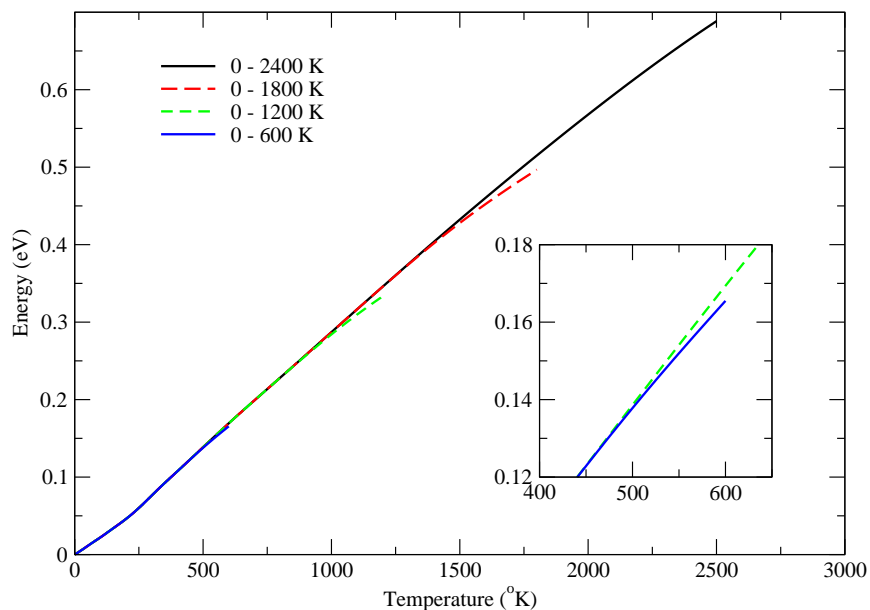
ενεργειακό εύρος για τη μέγιστη θερμοκρασία είναι $\delta\epsilon_{high}$ και N_{low} είναι το πλήθος των διακριτών τιμών $P_{T_j}(E_i)$ από το οποίο περιγράφεται αριθμητικά η κατανομή στη χαμηλότερη μη μηδενική θερμοκρασία, ($N_{low} = \delta\epsilon_{high}/\Delta E$), τότε το αντίστοιχο πλήθος διακριτών τιμών N_{high} , από το οποίο περιγράφεται αριθμητικά η κατανομή για τη μέγιστη θερμοκρασία, θα είναι $N_{high} = (\delta\epsilon_{high}/\delta\epsilon_{low})N_{low}$. Επειδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο πλαταιώνει το εύρος της κατανομής, αν το N_{low} είναι μεγάλο, θα είναι πολύ μεγαλύτερο το N_{high} , με αποτέλεσμα να προκύψει ένα τεράστιο προς επίλυση γραμμικό σύστημα εξισώσεων με τη μέθοδο πολλαπλών ιστογραμμάτων, το οποίο ενδεχομένως να μην μπορεί να λυθεί ούτε αριθμητικά, λόγω της μεγάλης διάστασης που θα έχει. Και οι δύο παραπάνω αυτοί λόγοι, που περιορίζουν την ακρίβεια της μεθόδου και εισάγουν σφάλματα στο αποτέλεσμα, μπορούν να μειωθούν, χωρίς όμως να εξαλείφονται. Αυτό όμως δε γίνεται χωρίς κάποιο κόστος. Επειδή, όπως είπαμε, στις χαμηλές θερμοκρασίες οι κατανομές πιθανότητας είναι αρκετά "στενές", για να επιτύχουμε μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη μεταξύ τους θα πρέπει να πάρουμε περισσότερες τέτοιες κατανομές σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες. Σε πρακτικό επίπεδο αυτό σημαίνει περισσότερες προσομοιώσεις για τις ενδιαμέσες θερμοκρασίες και επομένως περισσότερο υπολογιστικό χρόνο. Επίσης αν περιγράψουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια⁵ τις κατανομές πιθανότητας $P_T(E)$ στις χαμηλές θερμοκρασίες, αυτό αντανακλά όπως είδαμε και στις υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα αρκετά μεγάλο σύστημα εξισώσεων, που να μην είναι εφικτή η αριθμητική επίλυσή του.

Σε ότι αφορά τις υψηλές θερμοκρασίες της προσομοίωσης η ακρίβεια της μεθόδου περιορίζεται (α) λόγω της εκτεταμένης ταλάντωσης των ατόμων του συσσωματώματος, που τα αναγκάζει να απομακρυνθούν κατά πολύ από τις θέσεις ισορροπίας τους, και έτσι να μετακινηθούν σε αποστάσεις στις οποίες η χαμιλιονιανή δεν περιγράφει με καλή ακρίβεια το συσσωμάτωμα⁶ και (β) λόγω του γεγονότος ότι η μέθοδος των πολλαπλών ιστογραμμάτων δεν λαμβάνει την πληροφορία των κατανομών πιθανότητας, που θα εισάγονταν στη μέθοδο πολλαπλών ιστογραμμάτων, αν λαμβάναμε υπ' όψη και άλλες προσομοιώσεις για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη μέγιστη που λαμβάνουμε υπ' όψη μας. Οι κατανομές πιθανότητας αυτών των μεγαλύτερων θερμοκρασιών θα είχαν σημαντική επικάλυψη με τις κατανομές πιθανοτήτων των θερμοκρασιών που λαμβάνουμε υπ' όψη μας και κατά συνέπεια θα επηρέαζαν και θα βελτίωναν το τελικό αποτέλεσμα. Επομένως χωρίς την ύπαρξη αυτών θα εισάγεται κάποιο σφάλμα στο τελικό αποτέλεσμα.

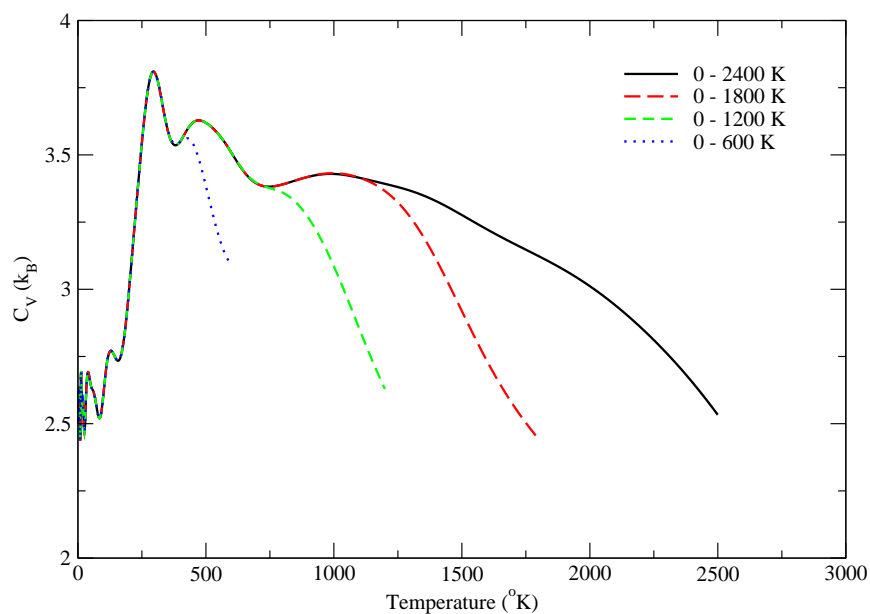
Το σφάλμα αυτό μπορούμε να το δούμε πολύ καλά στις εικόνες 5.1 και 5.2. Στις εικόνες αυτές δείχνουμε αντίστοιχα την ενέργεια ανά άτομο και την ειδική θερμότητα ανά άτομο ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας, που προκύπτουν με τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων για το Ni_{13} υπό το δυναμικό Uppenbrink - Wales I, χρησιμοποιώντας κατανομές πιθανότητας από διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες εκτείνονται από 0K μέχρι 600, 1200, 1800 και 2400K αντίστοιχα. Όπως βλέπουμε, το σφάλμα που γίνεται, λόγω της ανεπαρκούς αλληλεπικάλυψης μεταξύ των κατανομών πιθανότητας, περιορίζεται μόνο στην περιοχή που δεν υπάρχει αυτή η αλληλεπικάλυψη, δηλαδή στην περιοχή των εκάστοτε πολύ μεγάλων θερμοκρασιών της προσομοίωσης. Αν επομένως για να υπο-

⁵δηλαδή να χρησιμοποιήσουμε μεγαλύτερη διαμέριση στην ενέργεια

⁶γι' αυτό βεβαίως δεν ευθύνεται η μέθοδος των πολλαπλών ιστογραμμάτων



Σχήμα 5.1: Ενέργεια ανά άτομο όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο πολλαπλών ιστογραμμάτων για διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Το εσωτερικό γράφημα δείχνει τη λεπτομέρεια στην περιοχή των $500K$.



Σχήμα 5.2: Ειδική θερμότητα ανά άτομο όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο πολλαπλών ιστογραμμάτων για διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές

λογίσουμε μια θερμοδυναμική ποσότητα, χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων, μπορούμε πολύ απλά να αγνοήσουμε το αποτέλεσμα που θα παίρνουμε σ' αυτές τις περιοχές.

5.4 Θερμοδυναμικές ποσότητες

Έχοντας πλέον τη γνώση της συνάρτησης επιμερισμού $Z(T)$, ως αναλυτικής συνάρτησης για κάθε θερμοκρασία T , μπορούμε να υπολογίσουμε όλες τις θερμοδυναμικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν.

Οι σχέσεις που συνδέουν τις θερμοδυναμικές ποσότητες με τη συνάρτηση επιμερισμού δίνονται σε όλα τα βιβλία στατιστικής φυσικής (π.χ. το βιβλίο της αναφοράς [;]). Παρόλα αυτά, για λόγους πληρότητας, θα αναφέρουμε αυτές που μας απασχόλησαν στην παρούσα διατριβή. Παράλληλα θα δώσουμε και τις εκφράσεις που προκύπτουν από τους μέσους χρονικούς όρους, τους οποίους μπορούμε να πάρουμε κατευθείαν από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, χωρίς όμως να μπορούμε να αποφύγουμε τις διακυμάνσεις αυτών των ποσοτήτων. Έτσι μέσω της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων στα πλαίσια της κανονικής συλλογής οι εκφράσεις των θερμοδυναμικών ποσοτήτων είναι οι παρακάτω.

- Ενέργεια

$$U(T) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N E_i \Delta \Gamma_i e^{-\beta E_i} \quad (5.29)$$

- Ειδική θερμότητα

$$C_V(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - U^2 \right) = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N E_i^2 \Delta \Gamma_i e^{-\beta E_i} - U^2 \right) \quad (5.30)$$

- Ελεύθερη ενέργεια

$$F(T) = U - TS = -k_B T \ln Z \quad (5.31)$$

- Εντροπία

$$S(E) = k_B \ln \Delta \Gamma(E) \quad (\text{μικροκανονική συλλογή}) \quad (5.32)$$

ή

$$S(T) = \frac{U - F}{T} = \frac{1}{T} \left(-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta} \ln Z \right) \quad (5.33)$$

Αν U_i είναι η ενέργεια του συστήματος στο χρονικό βήμα t_i επίλυσης των εξισώσεων κίνησης, τότε από τους χρονικούς μέσους όρους θα έχουμε

- Ενέργεια

$$U(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} U_i \quad (5.34)$$

- Ειδική θερμότητα

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} \frac{\partial U_i}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} U_i^2 - \left(\frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} U_i \right)^2 \right) \quad (5.35)$$

- Μαγνητική ροπή

$$\mu = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \mu_i \quad (5.36)$$

όπου N_t ο συνολικός αριθμός χρονικών βημάτων κάθε προσομοίωσης.

Αλλαγή φάσης

Αυτό που επίσης μας ενδιαφέρει είναι η μελέτη της αλλαγής φάσης από τη στερεή στην υγρή μορφή. Οι διαφορές που εμφανίζονται στην αλλαγή φάσης από τη στερεή στην υγρή μορφή ανάμεσα σε πεπερασμένα συστήματα ατόμων και στο συμπαγές στερεό (bulk) είναι κυρίως οι εξής [131, 132]: (α) Το σημείο τήξης μικραίνει, όσο μικραίνει η διάσταση του συστήματος, (β) η αλλαγή φάσης σε ένα πεπερασμένο σύστημα λαμβάνει χώρα σε μια περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει στο συμπαγές στερεό, (γ) η λανθάνουσα θερμότητα μειώνεται στα πεπερασμένα συστήματα συγκρινόμενη με αυτή του συμπαγούς στερεού και (δ) η ειδική θερμότητα μπορεί να γίνει αρνητική.

Η μείωση του σημείου τήξης ενός πεπερασμένου συστήματος είναι αναμενόμενη, αν αναλογιστεί κανείς ότι η αλλαγή φάσης από τη στερεή στην υγρή φάση λαμβάνει χώρα κατ' αρχήν στην επιφάνεια. Ο λόγος όμως των επιφανειακών ατόμων ως προς τα συνολικά άτομα του συστήματος είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση πεπερασμένων συστημάτων. Κατά συνέπεια σε ένα πεπερασμένο σύστημα περισσότερα, αναλογικά, άτομα απ' ότι στο στερεό θα κάνουν μεγάλες ταλαντώσεις, με αποτέλεσμα να σπάσουν οι δεσμοί τους με τα γειτονικά τους άτομα, να αποσπασθούν από άλλα άτομα του συστήματος και επομένως να περάσουν στην υγρή φάση. Αυτό παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Pawlow το 1909 [133, 134] και έκτοτε έχει επιβεβαιωθεί αρκετές φορές τόσο σε θεωρητικό [126, 128, 135–141], όσο και σε πειραματικό [142–146] επίπεδο. Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία τήξης T_{melt} μειώνεται γραμμικά ως συνάρτηση του αντιστρόφου της ακτίνας R του συσσωματώματος, με μια σχέση της μορφής

$$T_{melt}(R) = T_{melt}^{(bulk)} \left(1 - \frac{\sigma}{R} \right), \quad (5.37)$$

όπου $T_{melt}^{(bulk)}$ η θερμοκρασία τήξης του συμπαγούς στερεού και σ μια θετική σταθερά η οποία δεν μεταβάλλεται πάρα πολύ από μέταλλο σε μέταλλο (βλέπε αναφορά [132] και τις αναφορές που αναφέρονται εκεί). Δεδομένου ότι σε ένα περίπου σφαιρικό συσσωμάτωμα η ακτίνα R είναι ανάλογη του $N^{1/3}$, όπου N ο αριθμός ατόμων του συσσωματώματος, η παραπάνω σχέση μετατρέπεται στη σχέση

$$T_{melt}(N) = T_{melt}^{(bulk)} - \delta N^{-1/3}, \quad (5.38)$$

όπου $T_{melt}(N)$ η θερμοκρασία τήξης του συσσωματώματος N ατόμων και δ μια σταθερά. Η σχέση αυτή έχει επίσης δειχθεί από τους Qi et al [147], με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής υπό το δυναμικό Sutton - Chen III για συσσωματώματα Ni με αριθμό ατόμων μέχρι και 8007.

Επίσης, για την πρόβλεψη της θερμοκρασίας τήξης, οι Valkealathi και Manninen [148] πρότειναν την εξίσωση

$$T_{melt}(N) = \frac{C_N}{C_{bulk}} T_{melt}^{(bulk)}, \quad (5.39)$$

όπου C_N και C_{bulk} ο μέσος αριθμός πρώτων γειτόνων (coordination number) των ατόμων του συσσωματώματος και του συμπαγούς στερεού αντίστοιχα. Η σχέση αυτή προέκυψε από τη μελέτη τους πάνω στη θερμοκρασία τήξης των συσσωματωμάτων Cu.

Η μείωση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης έχει προβλεφθεί θεωρητικά [126] και μόλις το 1996 παρατηρήθηκε πειραματικά σε συσσωματώματα Sn [145] και το 1997 στο Na_{139} [131]. Μια ιστορική αναδρομή που αφορά τη μελέτη της τήξης των συσσωματωμάτων μπορεί να βρει κανείς στην αναφορά [132].

Στην περίπτωση ενός στερεού η αλλαγή φάσης συμβαίνει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, στην οποία εμφανίζεται ασυνέχεια του C_v ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση συσσωματωμάτων όμως η αλλαγή φάσης συμβαίνει σε μια μικρή περιοχή θερμοκρασιών, η οποία στενεύει όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων. Έτσι στην περίπτωση συσσωματωμάτων η ειδική θερμότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δεν παρουσιάζει ασυνέχεια κατά την αλλαγή φάσης, αλλά εμφανίζει συνήθως μια κορυφή (τοπικό μέγιστο), η οποία θα μπορούσε να εκληφθεί ως θερμοκρασία τήξης.

Έχει δειχθεί [149, 150] ότι ένας κατάλληλος δείκτης (αν και όχι ο μοναδικός), που δείχνει την αλλαγή φάσης είναι ο δείκτης Lindemann [149], ο οποίος ορίζεται ως

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N \frac{\sqrt{\langle R_{ij}^2 \rangle - \langle R_{ij} \rangle^2}}{\langle R_{ij} \rangle}, \quad (5.40)$$

όπου εδώ το N συμβολίζει τον αριθμό ατόμων του συσσωματώματος, R_{ij} είναι οι ενδοατομικές αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα i και j και το σύμβολο " $\langle \cdot \rangle$ " υποδηλώνει χρονικό μέσο όρο. Σύμφωνα με το λεγόμενο κριτήριο Lindemann, στα στερεά η αλλαγή φάσης συμβαίνει για τη θερμοκρασία εκείνη για την οποία ο δείκτης Lindemann δ γίνεται μεγαλύτερος από 0.1. Το κριτήριο αυτό δεν έχει αποδειχθεί θεωρητικά, αλλά φαίνεται να είναι πολύ λογικό και λειτουργεί πολύ καλά στα συμπαγή στερεά. Το ίδιο κριτήριο δεχόμαστε και στην περίπτωση των συσσωματωμάτων, αν και δεν υπάρχει απόλυτη συμφωνία στην επιστημονική κοινότητα αν θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η τιμή 0.1 ή κάποια μεγαλύτερη ή αν θα πρέπει το κριτήριο αυτό αν αντικατασταθεί με κάτι άλλο. Όπως φαίνεται όμως το κριτήριο Lindemann δουλεύει αρκετά καλά και στα πεπερασμένα συστήματα και μπορεί να προσδιορίσει τη θερμοκρασία τήξης με ικανοποιητική ακρίβεια, αν λάβει κανείς υπ' όψη ότι στα συσσωματώματα η θερμοκρασία τήξης δεν είναι μία, αλλά πρόκειται για περιοχή θερμοκρασιών στην οποία λαμβάνει χώρα η αλλαγή φάσης.

Μέρος ΙΙΙ
Συστήματα s - p

Κεφάλαιο 6

Δομικές και Ηλεκτρονιακές ιδιότητες Φουλλερινών του Άνθρακα

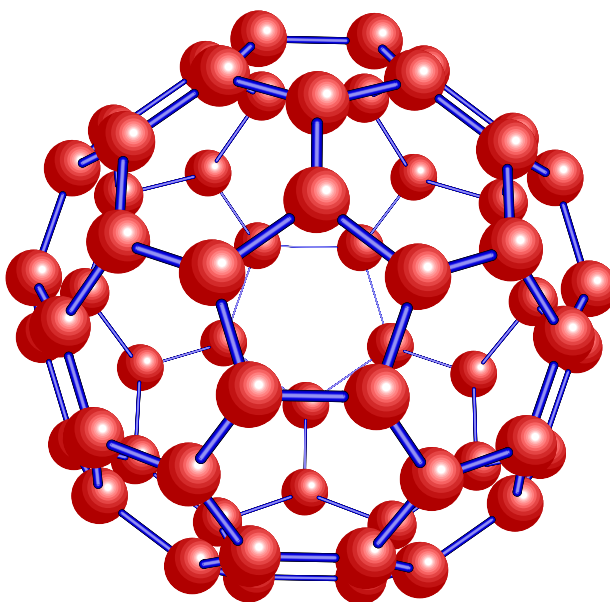
Στο κεφάλαιο αυτό μελετούμε με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, τη γεωμετρική δομή και την ενέργεια όλων των ισομερών των κατώτερων φουλλερινών του άνθρακα, που προκύπτουν από μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων που τις απαρτίζουν. Ειδικότερα στη μελέτη αυτή βρήκαμε τη γεωμετρία, την κατανομή των γωνιών των δεσμών, την κατανομή του αθροίσματος των τριών γωνιών που κατασκευάζονται από τους τρεις δεσμούς κάθε ατόμου, τον επανυβριδισμό και την ενέργεια όλων των ισομερών των φουλλερινών C_N με $20 \leq N \leq 42$ και των φουλλερινών IPR- C_N , που έχουν απομονωμένα μεταξύ τους πεντάγωνα, με $60 \leq N \leq 80$. Όλες αυτές οι δομές είναι συνολικά 155 δομές.

Αν και η μελέτη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών έχει ξαναγίνει με άλλες μεθόδους, με τη συγκεκριμένη μελέτη επιβεβαιώσαμε την γραμμική εξάρτηση (που είχε βρεθεί νωρίτερα για τα ισομερή των φουλλερινών C_{40}) της ενέργειας των ισομερών των φουλλερινών C_N , με τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών των πενταγώνων τους και για πρώτη φορά δείξαμε ότι στη γραμμική αυτή σχέση η κλίση ως προς N_p παραμένει η ίδια για όλες τις φουλλερίνες, ενώ η τετμημένη (σημείο τομής με τον άξονα y) εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των ατόμων με μια σχέση της μορφής $b_1 N^{-1} + b_2$ ή $b_1 N^{-5/6} + b_2$, όπου b_1 και b_2 κάποιες σταθερές.

Βρήκαμε επίσης μια γραμμική σχέση εξάρτησης ανάμεσα στην ενέργεια συνοχής και στη μέση γωνία παραμόρφωσης του επίπεδου γραφίτικού φύλλου. Η σχέση αυτή είναι ισοδύναμη με τη σχέση που είχε βρεθεί νωρίτερα ανάμεσα στην θερμότητα σχηματισμού ανά άτομο και στη μέση γωνία πυραμιδαλοποίησης της θεωρίας POAV. Μέσω των δύο αυτών σχέσεων γίνεται φανερό ότι η εξάρτηση από τον αριθμό N_p είναι αποτέλεσμα της παραμόρφωσης της επίπεδης δομής των πενταγώνων και των εξαγώνων των φουλλερινών.

6.1 Ιστορική αναδρομή

Το 1985, οι H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl και R.E.Smalley, στην προσπάθειά τους να ερμηνεύσουν την εμφάνιση σε μεγάλες ποσότητες του συσσωματώματος C_{60} , στα πειράματα εξάχνωσης με λέιζερ που έκαναν, πρότειναν μια γεωμετρία για το C_{60} , σύμφωνα με την οποία το συγκεκριμένο συσσωμάτωμα εμφανιζόταν υπό τη μορφή κλειστής κοιλότητας με εικοσαεδρική συμμετρία, τα άτομα του οποίου βρισκόταν στις κορυφές δώδεκα απομονωμένων μεταξύ τους πεντάγωνων, ανάμεσα στα οποία παρεμβαλλόταν είκοσι εξάγωνα (βλέπε εικόνα 6.1). Η δομή αυτή πήρε το όνομα *Buckminsterfullerene* και η εργασία δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Nature [1].



Σχήμα 6.1: Η δομή της εικοσαεδρικής φουλλερίνης C_{60} .

Εκτός απ' αυτή τη δομή, ανακαλύφθηκε ότι ο άνθρακας εμφανίζει και άλλες δομές με τη μορφή κλειστής κοιλότητας, οι οποίες επίσης αποτελούνται μόνο από πεντάγωνα και εξάγωνα και όλες μαζί ονομάστηκαν *φουλλερίνες*¹. Η προτεινόμενη δομή του C_{60} επαληθεύθηκε πειραματικά το 1990, όταν οι Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos και Huffman παρουσίασαν μια μέθοδο, που δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Nature [151], για την μαζική παραγωγή του C_{60} σε ένα τόξο άνθρακα (carbon-arc) και απέδειξαν με χρήση της φασματοσκοπίας υπεριώδους, ότι η δομή του C_{60} είναι αυτή, που προτάθηκε απ' τον Kroto και τους άλλους.

Μετά την εμφάνιση των δύο αυτών δημοσιεύσεων, η ερευνητική δραστηριότητα σε παγκόσμιο επίπεδο πάνω στη νέα αυτή μορφή του άνθρακα, πήρε τη μορφή επιδημίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι την πρώτη δεκαετία (1985-1996) μετά την ανακάλυψη των φουλλερινών δημοσιεύτηκαν πάνω από 8000 επιστημονικές εργασίες πάνω στις φουλλερίνες [152] και

¹το όνομα το αντλούν από τον αρχιτέκτονα Fuller, που είχε προτείνει τέτοιες γεωμετρικές κατασκευές σε κτήρια

επίσης δημιουργήθηκε το περιοδικό Fullerene Science and Technology αποκλειστικά για αυτές τις δομές.

Η μεγάλη σημασία των φουλλερινών και ιδιαίτερα της εικοσαεδρικής δομής του C_{60} (που όπως είπαμε εμφανίζεται σε μεγαλύτερη αφθονία σε σχέση με τις υπόλοιπες), έγκειται στο γεγονός ότι ο άνθρακας φτιάχνει τις δομές αυτές από μόνος του. Το μόνο που χρειάζεται για την κατασκευή τους σε εργαστηριακό επίπεδο, είναι να εξαχνωθούν τα άτομα του άνθρακα και να αφεθούν να στερεοποιηθούν παρουσία ηλίου [153].² Αν μάλιστα η στερεοποίηση αυτή γίνει παρουσία και μικρής ποσότητας Ni ή Co, τότε δημιουργούνται οι νανοσωλήνες του άνθρακα [153], οι οποίοι έχουν δομή παρόμοια με αυτή των φουλλερινών και αναμένεται να παίξουν σημαίνοντα ρόλο, στη νανοτεχνολογία.

Η ανακάλυψη αυτή των Kroto και Smalley τους χάρισε το βραβείο Nobel χημείας το 1996. Ωστόσο η θεωρητική προσέγγιση των φουλλερινών είχε ήδη γίνει μια δεκαετία πριν, από τον Ιάπωνα E.G.Osawa και από τους Ρώσους D.A.Bochvar και E.G.Gal'pern. Ο Osawa [155, 156], από το 1970, είχε αντιληφθεί ότι η δομή του C_{60} θα μπορούσε να είναι αρωματική και κατά συνέπεια θα μπορούσε να είναι σταθερή. Η δημοσίευση της εργασίας αυτής όμως έγινε σε ένα Ιαπωνικό επιστημονικό περιοδικό και μάλλον ποτέ δεν έγινε γνωστή στην Ευρώπη και στην Αμερική. Από την άλλη, η ιδέα ότι το C_{60} θα μπορούσε να είναι κλειστός φλοιός με πολύ μεγάλο χάσμα HOMO - LUMO³, ανήκει στους Bochvar και Gal'pern [157], οι οποίοι είχαν κάνει το θεωρητικό υπολογισμό Hückel ήδη από το 1973. Στους θεωρητικούς αυτούς υπολογισμούς όλοι αναγνώριζαν ότι είχαν να κάνουν με μια καινούρια δομή που θα μπορούσε να έχει μεγάλη σταθερότητα. Παρ' όλα αυτά κανείς τους δεν είχε πειραματικές αποδείξεις για την ύπαρξή της και θεώρησαν ότι τα αποτελέσματά τους δεν ήταν αρκετά σημαντικά ώστε να συνεχίσουν την έρευνά τους πάνω σ' αυτές. Από πειραματικής πλευράς, το 1984 μια ερευνητική ομάδα από το Exxon είδε πειραματικά το C_{60} μαζί με άλλες δομές φουλλερινών [158]. Απέτυχαν όμως στο να καθορίσουν το σχήμα τους και δεν αναγνώρισαν τη μεγάλη σημασία τους. Αντιθέτως οι Kroto και Smalley, χωρίς να ψάχνουν αυτό που ανακάλυψαν, αξιολόγησαν σωστά τη σπουδαιότητα της ανακάλυψής τους και έδωσαν το έναυσμα στη διεθνή επιστημονική κοινότητα να στρέψει το ενδιαφέρον της προς αυτές τις δομές και τα παράγωγά τους, το οποίο αμείωτο συνεχίζεται μέχρι και σήμερα.

6.2 Η τοπολογία των φουλλερινών

Το δεδομένο ότι οι φουλλερίνες είναι κλειστές δομές αποτελούμενες από πεντάγωνα και εξαγωνα, μας επιτρέπει να τις δούμε και ως γεωμετρικά αντικείμενα. Μπορούμε να ορίσουμε λοιπόν τις φουλλερίνες σαν τις γεωμετρικές δομές (πολύεδρα), των οποίων οι έδρες

²όπως είπε και ο Smalley στη διάλεξή του κατά την απονομή σ' αυτόν του βραβείου Νόμπελ το 1996, "αν το βραβείο δινόταν για την ανακάλυψη ότι η εικοσαεδρική δομή του C_{60} είναι σταθερή δομή, τότε το βραβείο Νόμπελ έπρεπε να δοθεί στους Αρχιμήδη, Osawa, Jones κ.α. [153]". Το βραβείο Νόμπελ όμως δόθηκε στους Kroto και Smalley για την ανακάλυψη ότι η δομή αυτή υπάρχει και κατασκευάζεται από μόνη της [154].

³που θεωρείται σημαντικός παράγοντας σταθερότητας των μοριακών δομών

αποτελούνται μόνο από πεντάγωνα και εξάγωνα⁴. Στην πράξη βέβαια οι φουλλερίνες, ως χημικές δομές, δεν είναι ακριβώς γεωμετρικά πολυέδρα, με την έννοια ότι οι έδρες τους (πεντάγωνα και εξάγωνα) δεν είναι ακριβώς επίπεδες. Αυτό όμως δε μας ενοχλεί, προς το παρόν, για τη συζήτηση που κάνουμε παρακάτω.

Μια από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυέδρων δίνεται από το θεώρημα του Euler [159], σύμφωνα με το οποίο, αν ένα σφαιρικό πολυέδρο έχει v κορυφές, e ακμές και f έδρες, τότε

$$v + f = e + 2. \quad (6.1)$$

Σε μια φουλλερίνη n ατόμων, ο αριθμός των κορυφών του πολυέδρου που της αντιστοιχεί, είναι ίσος με τον αριθμό των ατόμων που την απαρτίζει ($v = N$) και ο αριθμός των ακμών του θα είναι ίσος με τον αριθμό των χημικών δεσμών των ατόμων της με τα γειτονικά τους άτομα (δηλ. $e = 3N/2$). Σύμφωνα λοιπόν με το θεώρημα του Euler, ο αριθμός f των εδρών μιας φουλλερίνης N ατόμων είναι $f = N/2 + 2$. Αν υποθέσουμε ότι ο αριθμός των πενταγώνων αυτής της φουλλερίνης είναι p και ο αριθμός των εξαγώνων h , τότε

$$f = p + h \Rightarrow p + h = \frac{N}{2} + 2. \quad (6.2)$$

Δεδομένου ότι κάθε κορυφή είναι σημείο τομής τριών εδρών και ότι σε κάθε πεντάγωνο αντιστοιχούν πέντε κορυφές, ενώ σε κάθε εξάγωνο έξι, προκύπτει ότι ο συνολικός αριθμός κορυφών θα είναι

$$\frac{5p + 6h}{3} = N. \quad (6.3)$$

Το σύστημα των δύο τελευταίων αυτών εξισώσεων έχει ως λύση την

$$p = 12 \quad \text{και} \quad h = \frac{N}{2} - 10 \quad (6.4)$$

Οι συνέπειες αυτής της λύσης είναι οι παρακάτω:

- Κάθε φουλλερίνη N -ατόμων αποτελείται από ακριβώς 12 πεντάγωνα και $N/2 - 10$ εξάγωνα.
- Οι δομές των φουλλερινών έχουν άρτιο αριθμό ατόμων. Αυτό οφείλεται στον όρο $N/2$, που εμφανίζεται στον αριθμό των εξαγώνων (αλλά και στη σχέση $e = 3N/2$, που είδαμε νωρίτερα), που οφείλει να είναι ακέραιος.
- Η μικρότερη δυνατή φουλλερίνη αποτελείται από 20 άτομα και είναι το γνωστό δωδεκάεδρο. Η δομή αυτή αποτελείται μόνο από τα 12 πεντάγωνα, χωρίς να περιέχει εξάγωνα. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την προφανή απαίτηση $N/2 - 10 \geq 0$.

Οι φουλλερίνες λοιπόν αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων μεγαλύτερο ή ίσο του 20. Μοναδική εξαίρεση σ' αυτό αποτελεί η περίπτωση 22 ατόμων, που θα περιείχε ένα μόνο

⁴μπορούν ακόμα να ιδωθούν και ως κλειστά δίκτυα από κολλημένα μεταξύ τους πεντάγωνα και εξάγωνα

εξάγωνο. Η δομή αυτή όμως (C_{22}) δεν μπορεί να κατασκευαστεί γεωμετρικά για άλλους λόγους και πειραματικά δεν ανιχνεύεται [159].

Μια δομή που θα αποτελούνταν μόνο από εξάγωνα, δε θα είχε τη δυνατότητα να καμπυλωθεί για να δώσει κλειστή κοιλότητα. Η γεωμετρική δομή που αποτελείται μόνο από εξάγωνα είναι η δομή του γραφίτη, που ως γνωστόν είναι επίπεδη δομή. Η καμπύλωση μια τέτοιας δομής ώστε να δώσει κλειστή κοιλότητα, επιτυγχάνεται με την παρουσία των πενταγώνων. Αυτό μπορεί να το δει κανείς πολύ καθαρά σε μεγάλες φουλλερίνες με εικοσαεδρική συμμετρία, όπου η καμπυλότητα των φουλλερινών εμφανίζεται στη θέση των πεντάγωνων, ενώ τα ενδιάμεσα εξάγωνα που παρεμβάλλονται, είναι σχεδόν συνεπίπεδα με τα διπλανά τους [159–161]. Η παρουσία των πενταγώνων αυξάνει βεβαίως την ενέργεια των φουλλερινικών δομών. Ωστόσο αυτή η αύξηση, εξισορροπείται από τη μείωση της ενέργειας λόγω των δεσμών που σχηματίζονται κατά το κλείσιμο της κοιλότητας. Έτσι τελικά οι φουλλερινικές δομές που προκύπτουν έχουν ως επί το πλείστον σταθερότητα.

Με μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων προκύπτουν πολλά ισομερή των φουλλερινών, ο αριθμός των οποίων αυξάνει πολύ γρήγορα σε σχέση με τον αριθμό των ατόμων που τις απαρτίζουν (βλέπε σελίδα 32 του βιβλίου *An atlas of fullerenes* [159]). Το εύλογο ερώτημα που προκύπτει είναι ποίο απ' τα ισομερή αυτά αποτελεί τη σταθερότερη δομή μεταξύ των φουλλερινών με τον ίδιο αριθμό ατόμων και πώς εξαρτάται η ενέργεια συνοχής από τον αριθμό των ατόμων. Το ερώτημα αυτό θα το εξετάσουμε αναλυτικά παρακάτω.

Τοπική επιπεδότητα

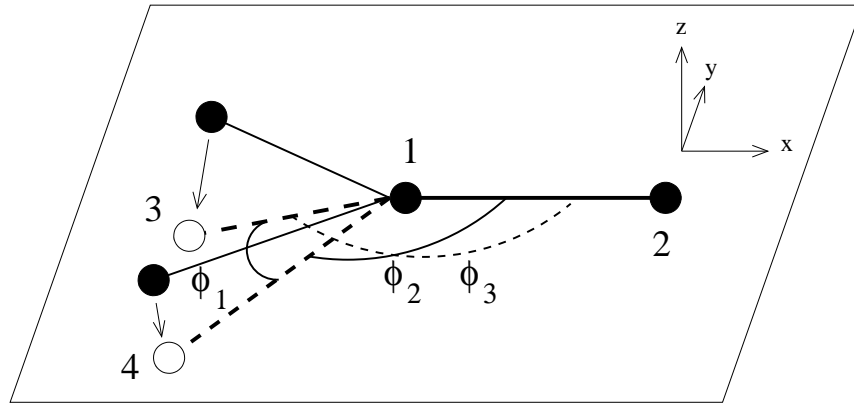
Ένα μέτρο που δείχνει πόσο επίπεδη είναι μια δομή, τοπικά, γύρω από ένα άτομο, είναι το άθροισμα των τριών γωνιών ϕ_1 , ϕ_2 και ϕ_3 , που σχηματίζονται από τους άξονες των τριών δεσμών του ατόμου (βλέπε εικόνα 6.2). Επειδή σε κάθε άτομο της δομής αντιστοιχεί ένα τέτοιο άθροισμα γωνιών, ας ονομάσουμε για βολικότητα αυτό το άθροισμα “ατομική γωνιά” και ας το συμβολίσουμε ως ϕ_a . Θα έχουμε δηλαδή

$$\phi_a = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3. \quad (6.5)$$

Αν έχουμε να κάνουμε με μια απόλυτα επίπεδη δομή γύρω από ένα άτομο, τότε η ατομική του γωνιά θα είναι ίση με 360° . Όσο όμως η τιμή της γωνίας αυτής είναι μικρότερη από 360° , τόσο η δομή θα αποκλίνει από την επίπεδη δομή. Στην ιδανική περίπτωση που μια φουλλερίνη κατασκευάζεται από κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα, η κάθε ατομική γωνιά θα εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από τον αριθμό των πενταγώνων και των εξαγώνων, που θα έχουν ως κοινή κορυφή το συγκεκριμένο άτομο. Αν για κάποιο άτομο ο αριθμός αυτών των πενταγώνων είναι n_p , ($n_p = 0, 1, 2, 3$), τότε ο αριθμός των αντίστοιχων εξαγώνων θα είναι $3 - n_p$ και δεδομένου ότι η τιμή των γωνιών των κανονικών εξαγώνων και πενταγώνων είναι 120° και 108° αντίστοιχα, η τιμή της ατομικής γωνιάς του ατόμου αυτού θα είναι

$$\phi_a^{(ideal)} = n_p 108^\circ + (3 - n_p) 120^\circ = 360^\circ - 12^\circ n_p. \quad (6.6)$$

Επομένως, αν υπάρχουν 0, 1, 2 ή 3 πεντάγωνα γύρω από ένα άτομο, η τιμή της ατομικής



Σχήμα 6.2: Θέσεις των ατόμων 2, 3 και 4 που σχηματίζουν δεσμούς με το άτομο 1 που βρίσκεται στη θέση $(0, 0, 0)$. Οι μαύροι κύκλοι παριστάνουν τα άτομα στην επίπεδη γραφική δομή, η οποία κάμπτεται. Οι γωνίες ϕ_1 , ϕ_2 και ϕ_3 είναι οι γωνίες μεταξύ των τριών δεσμών που σχηματίζονται μετά την κάμψη του επίπεδου γραφτικού φύλλου.

του γωνίας θα είναι 360° , 348° , 336° ή 324° αντίστοιχα. Για σύγκριση αναφέρουμε ότι η ατομική γωνία που αντιστοιχεί στην ιδανική τετραεδρική δομή (δομή διαμαντιού) είναι 328.41° .

Εναλλακτικά για τη μελέτη της τοπικής επιπεδότητας θα μπορούσαμε, αντί την ατομική γωνία, να χρησιμοποιήσουμε την *γωνία παραμόρφωσης (defect angle)* ϕ_d [162], η οποία εξ ορισμού είναι η διαφορά της γωνίας των 360° , που αντιστοιχεί στην επίπεδη γεωμετρία, από την ατομική γωνία. Δηλαδή

$$\phi_d = 360^\circ - \phi_a \quad (\text{σε μοίρες}) \quad \text{ή} \quad \phi_d = 2\pi - \phi_a \quad (\text{σε rad}). \quad (6.7)$$

Στην ιδανική περίπτωση επομένως που η φουλλερίνη κατασκευάζεται από κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα, η γωνία παραμόρφωσης θα είναι

$$\phi_d^{(ideal)} = 360^\circ - 360^\circ + 12^\circ n_p = 12^\circ n_p. \quad (6.8)$$

Σύμφωνα με θεώρημα του Descartes⁵ [162, 163] το άθροισμα των γωνιών ϕ_d ενός πολύεδρου είναι ίσο με 4π , ή

$$\sum_{i=1}^N \phi_{d_i} = 4\pi, \quad (6.9)$$

όπου το άθροισμα αναφέρετε σε όλα τα άτομα⁶.

⁵όπως αναφέρετε στο παράρτημα D της αναφοράς [162], το θεώρημα αυτό είχε σημειωθεί από τον Descartes σε ένα χαμένο και αδημοσίευτο κείμενο, το οποίο διεσώθη χάρη σε χειρόγραφες σημειώσεις που κράτησε ο Leibnitz το 1676. Το κείμενο παρέμεινε για πολλά χρόνια στην αφάνεια, αλλά τελικά δημοσιεύθηκε το 1860.

⁶Επειδή όπως έχουμε δείξει κάθε φουλλερίνη έχει ακριβώς 12 πεντάγωνα, θα έχει και $12 \times 5 = 60$ γωνίες πενταγώνων και επομένως $\sum_{i=1}^N n_{p_i} = 60$. Μέσω αυτού του αποτελέσματος η σχέση 6.8, οδηγεί απ' ευθείας στη σχέση 6.9 του θεωρήματος του Descartes

Επειδή όμως οι δομές των πραγματικών φουλλερινών δεν αποτελούνται από επίπεδες επιφάνειες πενταγώνων και εξαγώνων, η παραπάνω σχέση ισχύει κατά προσέγγιση και όπως θα δούμε, αυτή η διαφοροποίηση του αθροίσματος από τη γωνία 4π μπορεί να καθορίσει την ενέργεια της κάθε φουλλερίνης.

6.3 Σταθερότητα των φουλλερινικών δομών του C

Μετά την πρόταση του Kroto και των υπολοίπων συνεργατών του για τη δομή της φουλλερίνης C_{60} , δημοσιεύθηκαν αρκετοί υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής των φουλλερινών. Μεταξύ αυτών των πρώτων δημοσιεύσεων ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η δημοσίευση των Schmalz et al [162], στην οποία οι συγγραφείς χρησιμοποιώντας ημειμπειρικά μοντέλα, συνέκριναν (από ενεργειακής άποψης) κλειστές κοιλότητες του άνθρακα με διάφορες άλλες δομές του άνθρακα όπως αλυσίδες, δακτυλίους, τόρους και κλάσματα της δομής διαμαντιού και της δομής του γραφιτικού πλέγματος. Το συμπέρασμα, στο οποίο κατέληξαν απ' αυτή τη μελέτη, ήταν ότι οι πιο σταθερές δομές του άνθρακα με αριθμό ατόμων μεγαλύτερο από 25 είναι κλειστές κοιλότητες και επίσης ότι η παρουσία μόνο πενταγώνων και εξαγώνων στις κλειστές αυτές δομές (αντί για παράδειγμα και επταγώνων) και η απουσία συνορευόντων πενταγώνων αποτελούσαν επιπλέον κριτήρια για τη σταθερότητα των δομών αυτών. Η ιδέα αυτή, ότι οι προτιμητέες ενεργειακά φουλλερίνες είναι αυτές με τα λιγότερα συνορευόμενα πεντάγωνα, είχε ήδη συζητηθεί από τον Kroto [164] το 1987. Και οι δύο αυτές δημοσιεύσεις ανέφεραν πολύ σωστά, ότι η εικοσαεδρική φουλλερίνη C_{60} είναι η μικρότερη δυνατή φουλλερίνη που μπορεί να κατασκευαστεί χωρίς να έχει συνορευόμενα πεντάγωνα και υπέθεσαν εξίσου πολύ σωστά ότι η αμέσως επόμενη φουλλερίνη με αυτή την ιδιότητα θα ήταν η φουλλερίνη C_{70} .

6.3.1 Κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων

Μέσα από τις παραπάνω μελέτες προέκυψε ο επονομαζόμενος *Κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων* (*Isolated Pentagon's rule - IPR*) [159, 162, 164, 165]. Σύμφωνα με αυτόν, μεταξύ των ισομερών τους οι σταθερότερες φουλλερίνες είναι εκείνες που έχουν όλα τα πεντάγωνα απομονωμένα μεταξύ τους⁷ και μεταξύ τους παρεμβάλλονται τα εξαγώνια.

Αξίζει να σημειωθεί πάντως, ότι ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων δεν είναι παρά ένας γενικός κανόνας, που (ως κανόνας) έχει εξαιρέσεις. Έτσι για παράδειγμα οι Slanina et al [166] έδειξαν ότι το μοναδικό ισομερές της φουλλερίνης C_{72} , που ακολουθεί τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, έχει μεγαλύτερη ενέργεια δέσμησης (binding energy) από ένα ισομερές με συμμετρία C_{2v} , που έχει δύο μόνο γειτνιάζοντα μεταξύ τους πεντάγωνα με μια κοινή πλευρά. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων, ως παράγοντας ενεργειακής σταθερότητας, παραβιάζεται, παρ' ότι απ' τα ισομερή που μελέτησαν οι Slanina et al, το ισομερές με τα απομονωμένα πεντάγωνα είναι το δεύτερο καλύτερο ισομερές από πλευράς ενεργειακής σταθερότητας.

⁷δηλ. τα πεντάγωνα δεν έχουν κοινές πλευρές

Η δημοφιλέστερη φουλλερίνη, που όπως είπαμε παραπάνω, είναι η Buckminsterfullerene (C_{60} με εικοσαεδρική I_h συμμετρία), είναι η μικρότερη δυνατή φουλλερίνη που ακολουθεί τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων. Μεταξύ των ισομερών της είναι η μοναδική που έχει απομονωμένα πεντάγωνα.

6.3.2 Κανόνας του αντιτίμου των γειτνιαζόντων πενταγώνων

Δεδομένου ότι η φουλλερίνη C_{60} είναι η μικρότερη δυνατή φουλλερίνη που ακολουθεί τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, ο κανόνας αυτός δεν μπορεί να εφαρμοστεί για φουλλερίνες με αριθμό ατόμων μικρότερων του 60. Βρέθηκε όμως ότι για τις μικρές φουλλερίνες $C_{N \leq 70}$, ισχύει ένας γενικότερος κανόνας από τον IPR, ο επονομαζόμενος *κανόνας του αντιτίμου των γειτνιαζόντων πενταγώνων* (*pentagon adjacency penalty rule (PAPR)*) σύμφωνα με τον οποίο, μεταξύ δύο ισομερών η σταθερότερη δομή είναι εκείνη, που έχει το μικρότερο αριθμό δεσμών N_p , που ανήκουν συγχρόνως σε συνορεύοντα πεντάγωνα⁸.

Ειδικότερα οι Albertazzi et al. [167], χρησιμοποιώντας δώδεκα διαφορετικές μεθόδους, από τις απλούστερες (μοριακή μηχανική), μέχρι τις πιο περίπλοκες (ab initio SCF και DFT), έδειξαν για όλες τις μεθόδους ότι όσο μικρότερος είναι ο αριθμός N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων, τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερότητα των φουλλερινών και μάλιστα η ενέργεια των φουλλερινών αυξάνει γραμμικά με τον αριθμό N_p [167–169]. Θα είναι δηλαδή

$$E = aN_p + b. \quad (6.10)$$

Είναι προφανές, ότι για τις μεγαλύτερες φουλλερίνες, που έχουν όλα τα πεντάγωνα τους απομονωμένα, θα είναι $N_p = 0$ και κατά συνέπεια, ο γενικότερος αυτός κανόνας ανάγεται στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων.

6.3.3 Η ενέργεια μεγάλων φουλλερινών ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων της

Για την πρόβλεψη της ενέργειας των μεγάλων φουλλερινών ($N \geq 60$), που δεν έχουν γειτνιαζόντα πεντάγωνα, αναπτύχθηκαν διάφορα μοντέλα, στηριζόμενα σε κάποιες λογικές αιτιάσεις. Εξ όσων γνωρίζουμε τα μοντέλα αυτά είναι τα παρακάτω:

Μοντέλο των Adams et al

Το μοντέλο των Adams et al [170] είναι ένα από τα πρώτα μοντέλα που εμφανίστηκαν και δημοσιεύθηκε το 1992. Οι Adams et al υποθέτοντας την ύπαρξη σφαιρικής συμμετρίας στις φουλλερίνες και λαμβάνοντας υπ' όψη την τοπολογία τους, οδηγήθηκαν σε μια σχέση της μορφής

$$E_{coh} = \frac{a}{N} + \frac{b}{N^2}, \quad (6.11)$$

⁸με άλλα λόγια, N_p είναι ο αριθμός των ακμών της δομής, που αποτελούν κοινές πλευρές γειτνιαζόντων πενταγώνων

για την ενέργεια συνοχής τους. Αυτή η μορφή αναμένεται να δίνει τόσο καλύτερες προβλέψεις, όσο πιο σφαιρικές είναι οι φουλλερίνες, καθώς στις βασικές υποθέσεις του μοντέλου δε χρησιμοποιείται καμιά υπόθεση περί ύπαρξης πενταγωνικών ή εξαγωνικών εδρών. Οι Adams et al υπολόγισαν τις ενέργειες φουλλερινών με αριθμό ατόμων μικρότερο από 240 χρησιμοποιώντας μεθόδους πρώτων αρχών και βρήκαν ότι η εξίσωση 6.11 προέβλεπε καλά τις ενέργειες των φουλλερινών, ακόμα και για μη εικοσαεδρικές δομές.

Μοντέλο του Tersoff

Την ίδια χρονιά ο Tersoff [171] πρότεινε ένα άλλο μοντέλο, το οποίο το χρησιμοποίησε για να προβλέψει την ενέργεια μεγάλων εικοσαεδρικών φουλλερινών με αριθμό ατόμων από 60 μέχρι 2160 άτομα. Ο Tersoff χρησιμοποιώντας τη θεωρία της ελαστικότητας έδειξε ότι η ενέργεια συνοχής των μεγάλων εικοσαεδρικών φουλλερινών εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των ατόμων N της φουλλερίνης με μια σχέση της μορφής

$$E_{coh} = \frac{a}{N} + b \frac{\ln N}{N}. \quad (6.12)$$

Η σχέση αυτή προκύπτει αν θεωρήσει κανείς ότι οι φουλλερίνες είναι παραμορφωμένα γραφιτικά φύλλα και ότι η ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας ϵ , για να λυγίσει κανείς ένα γραφιτικό φύλλο, είναι ίση με $\epsilon = c_0 k^2 / 2$, όπου c_0 είναι η ελαστική σταθερά και k είναι η καμπυλότητα της επιφάνειας. Για να προκύψει η σχέση 6.12, ο Tersoff θεώρησε ότι η κάθε εικοσαεδρική φουλλερίνη είναι μια διάταξη από 12 disclinations στο γραφιτικό φύλλο. Καθένα απ' αυτά τα disclinations δημιουργείται αν αποκόψουμε από το γραφιτικό φύλλο μια σφήνα 60° , που ως κορυφή θα έχει το κέντρο ενός εξαγώνου και οι πλευρές της θα εκτείνονται κατά μήκος των ευθειών που ενώνουν το κέντρο του εξαγώνου με μια κορυφή του εξαγώνου (θέση ατόμου), αποκόπτοντας μόνο τα άτομα που βρίσκονται στη μία από τις δύο πλευρές της σφήνας. Όταν στη συνέχεια ενωθούν τα εναπομείναντα άτομα κατά μήκος των δύο ακμών της αφαιρεθείσας σφήνας, τότε το εξαγώνο γίνεται πεντάγωνο και δημιουργείται ένας κώνος. Όταν η διαδικασία αυτή επαναληφθεί 12 συνολικά φορές⁹ στις θέσεις που θέλουμε να εμφανιστούν τα πεντάγωνα, τότε δημιουργείται η αντίστοιχη φουλλερίνη. Υπολογίζοντας την ενέργεια που προκύπτει απ' αυτή τη διαδικασία, βρήκε τη σχέση 6.12.

Πρόσφατα ο Šiber [172], επεξέτεινε το μοντέλο του Tersoff για να προβλέψει μεταξύ άλλων και την ενέργεια των μεγάλων επιμήκων (enlogated) και "συμπυκνωμένων" (contracted) φουλλερινών Παράλληλα αναπαρήγαγε τα αποτελέσματα του Tersoff χρησιμοποιώντας το δυναμικό Brenner [173].

Μοντέλο των Maiti et al

Ένα διαφορετικό μοντέλο απ' αυτό του Tersoff πρότειναν οι Maiti et al [174], λίγους μήνες μετά τη δημοσίευση του Tersoff (1993). Οι Maiti et al χρησιμοποιώντας το δυναμικό Brenner [173] υπολόγισαν την ενέργεια συνοχής των μεγάλων εικοσαεδρικών φουλλερινών,

⁹όσα δηλαδή και τα πεντάγωνα

οι οποίες έχουν αριθμό ατόμων ίσο με $N = 20(b^2 + bc + c^2)$, όπου b και c δύο μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί. Σύμφωνα με την εργασία τους αυτή, οι ενέργειες συνοχής αυτών των φουλλερινών προσαρμόζονται με ένα πολύ ακριβή τρόπο στην καμπύλη της μορφής

$$E_{Coh} = E_{graphene} + 4.6164N^{-(0.561+0.0022 \ln N)}, \quad (6.13)$$

όπου $E_{graphene} = -7.3768eV$ είναι η ενέργεια συνοχής του άπειρου γραφιτικού φύλλου και η ενέργεια συνοχής της παραπάνω σχέσης δίνεται σε eV . Σύμφωνα με όσα αναφέρουν οι Maiti et al στη δημοσίευσή τους αυτή, η προσαρμογή των ενεργειών στην παραπάνω καμπύλη είναι ιδιαίτερα ακριβής στην περιοχή $200 < N < 10000$ και ενώ αφορά εικοσαεδρικές φουλλερίνες, φουλλερίνες με χαμηλότερη συμμετρία έχουν ενέργεια συνοχής πολύ κοντά σ' αυτή που προβλέπεται από την παραπάνω σχέση. Το συμπέρασμά τους είναι ότι η παραπάνω σχέση περιγράφει με ακρίβεια μικρότερη από 0.2% την ενέργεια συνοχής των φουλλερινών C_N με $N > 200$.

Μοντέλο των Witten και Li

Την ίδια χρονιά οι Witten και Li [161], βασιζόμενοι στη θεωρία τη ελαστικότητας έδειξαν ότι για τις μεγάλες σφαιρικές φουλλερίνες, των οποίων η δομή ασυμπτωτικά τείνει να είναι πολυέδρο με σχεδόν επίπεδες επιφάνειες, η ενέργεια είναι ανάλογη του $R^{1/3}$, όπου R η ακτίνα της σφαιρικής επιφάνειας. Επειδή ο αριθμός των ατόμων είναι ανάλογος του R^2 , η ενέργεια θα είναι ανάλογη του $N^{1/6}$. Κατά συνέπεια η ενέργεια συνοχής θα είναι ανάλογη του $N^{1/6}/N$ και επομένως σύμφωνα με το μοντέλο των Witten και Li η ενέργεια συνοχής θα έχει τη μορφή

$$E_{coh} = AN^{-5/6}. \quad (6.14)$$

Μοντέλο των Morán-López et al

Ένα χρόνο αργότερα (1994) οι Morán-López et al [175], μελέτησαν τις φουλλερίνες C_N με $N = 60(\nu + 1)^2$ και έδειξαν ότι η ενέργεια συνοχής των φουλλερινών αυτών σε σχέση με αυτή του φύλλου γραφίτη, αναπαράγεται πολύ καλά με μια σχέση της μορφής

$$\Delta E_{coh} = \frac{12E_p + 10(3\nu^2 + 3\nu + 2)E_{PH} + 30\nu E_{FH}}{60(\nu + 1)^2} - E_{graphene}, \quad (6.15)$$

όπου E_p , E_{PH} , E_{FH} είναι αντίστοιχα οι ενέργειες που σχετίζονται με τα πεντάγωνα, τα "επίπεδα" εξάγωνα (που εμφανίζονται στις έδρες των κολοβών (truncated) εικοσαέδρων) και τα "διπλωμένα" (folded) εξάγωνα (που εμφανίζονται στις ακμές των κολοβών εικοσαέδρων και μοιράζονται μεταξύ των εδρών του) αντίστοιχα και $E_{graphene}$ είναι η ενέργεια συνοχής του γραφιτικού φύλλου. Η παραπάνω σχέση προκύπτει αν λάβει κανείς υπ' όψη ότι η φουλλερίνη διαθέτει 12 πεντάγωνα, $10(3\nu^2 + 3\nu + 2)$ "επίπεδα" εξάγωνα και 30ν "διπλωμένα" εξάγωνα. Πολύ εύκολα μπορεί να δείξει κανείς ότι η σχέση αυτή ανάγεται σε μια σχέση της μορφής

$$\Delta E_{coh} = \frac{A}{N} + \frac{B}{\sqrt{N}} + C. \quad (6.16)$$

Μοντέλο των Itoh et al

Τέλος, το 1996, οι Itoh et al [176] συνέκριναν μεταξύ τους τα μοντέλα (α) Adams et al, (β) Tersoff και (γ) Witten και Li για τις μεγάλες εικοσαεδρικές φουλλερίνες με αριθμό ατόμων μέχρι 3840. Την ενέργεια των φουλλερινών αυτών την υπολόγισαν χρησιμοποιώντας μια εμπειρική μέθοδο ισχυρής δέσμευσης και μια μέθοδο ισχυρής δέσμευσης στηριζόμενη σε πρώτες αρχές. Στα πλαίσια αυτής της σύγκρισης, συνέκριναν για πληρότητα και την περίπτωση ενός μοντέλου, όπου η ενέργεια συνοχής έχει τη μορφή

$$E_{coh} = AN^{-B}. \quad (6.17)$$

Μέχρι σήμερα έχουν γίνει κι άλλοι υπολογισμοί πάνω στις μεγάλες εικοσαεδρικές φουλλερίνες, στις οποίες είτε δεν προτείνετε κανένα νέο μοντέλο για την ενέργεια αυτών των δομών (π.χ. βλέπε τις αναφορές [160, 177, 178]), είτε επεκτείνονται τα παλιότερα μοντέλα για τη μελέτη ειδικότερων περιπτώσεων (π.χ. βλέπε τις αναφορές [172, 179]).

6.3.4 Επανυβριδισμός και γωνία πυραμιδαλοποίησης ως παράγοντες σταθερότητας

Όπως είπαμε παραπάνω, μια δομή που θα αποτελούσαν μόνο από εξάγωνα, δε θα μπορούσε να καμπυλωθεί για να δώσει τις κλειστές φουλλερινικές κοιλότητες. Η καμπύλωση επιτυγχάνεται από την παρουσία των πενταγώνων. Η καμπύλωση όμως αυτή έχει σα συνέπεια να διαταράσσεται ο υβριδισμός sp^2 του απλού γραφιτικού φύλλου. Στο άπειρο γραφιτικό φύλλο υπάρχει ένας σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στους ισχυρούς δεσμούς σ (μεταξύ των sp^2 υβριδισμένων τροχιακών), από τους απεντοπισμένους δεσμούς π (μεταξύ των κάθετων στην επιφάνεια, ανυβριδιστων τροχιακών p). Στις φουλλερίνες όμως με τις καμπυλωμένες επιφάνειες ο διαχωρισμός αυτός παύει πλέον να είναι τόσο σαφής. Όσο μικρότερη είναι η φουλλερίνη, τόσο μεγαλύτερη είναι η καμπύλωση της επιφάνειάς της και επομένως όσο μικρότερες είναι οι φουλλερίνες, τόσο ο διαχωρισμός ανάμεσα στους ισχυρούς σ δεσμούς από τους π είναι λιγότερο εφικτός. Για παράδειγμα στη μικρότερη δυνατή φουλλερίνη, τη C_{20} , ο υβριδισμός των τροχιακών της μοιάζει περισσότερο με τον υβριδισμό sp^3 , παρά με τον υβριδισμό sp^2 .

Για να μπορέσουμε να δούμε αυτές τις μεταβολές στον υβριδισμό χρησιμοποιούμε την προσέγγιση του διανύσματος του άξονα του p τροχιακού (p-orbital axis vector (POAV2)) του Haddon (βλέπε παράρτημα Γ στη σελίδα 407). Ο Haddon έδειξε ότι η προσέγγιση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί πολύ καλά για σχετικά μεγάλες παραμορφώσεις της επίπεδης δομής [180]. Στα πλαίσια της προσέγγισης αυτής, από το s και τα τρία p τροχιακά κατασκευάζονται τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά, υπό τις προϋποθέσεις να είναι ορθοκανονικά μεταξύ τους και τα τρία εξ αυτών να έχουν την κατεύθυνση των δεσμών. Έτσι κάθε υβριδισμένο τροχιακό $|h_i\rangle$ γράφεται με τη μορφή $|h_i\rangle = \sqrt{1-n_i}|s\rangle + \sqrt{n_i}|p_i\rangle$, $n_i \in [0, 1]$, όπου $|p_i\rangle = m_x^{(i)}|p_x\rangle + m_y^{(i)}|p_y\rangle + m_z^{(i)}|p_z\rangle$ είναι το τροχιακό p στην κατεύθυνση $\hat{m}_i = m_x^{(i)}\hat{i} + m_y^{(i)}\hat{j} + m_z^{(i)}\hat{k}$, $((m_x^{(i)})^2 + (m_y^{(i)})^2 + (m_z^{(i)})^2 = 1)$. Για τρία εκ των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών η κατεύθυνση \hat{m}_i είναι η κατεύθυνση των δεσμών, ενώ το τέταρτο κατασκευάζεται με μοναδικό τρόπο, όταν επιβληθούν οι συνθήκες της μεταξύ τους ορθοκανονικότητας.

Κάθε ένα από τα τρία τροχιακά, που έχει την κατεύθυνση ενός δεσμού, κάνει ένα ισχυρό δεσμό σ με το αντίστοιχο επανυβριδισμένο τροχιακό του γειτονικού του ατόμου. Θα συμβολίζουμε κάθε τέτοιο τροχιακό ως τροχιακό σ . Το τέταρτο τροχιακό κάνει ασθενείς δεσμούς π με τα αντίστοιχα "τέταρτα" επανυβριδισμένα τροχιακά των τριών γειτονικών του ατόμων και θα το συμβολίζουμε ως τροχιακό π . Σε μία ακόμα απλούστερη θεώρηση (POAV1) το τέταρτο τροχιακό κατασκευάζεται έτσι ώστε οι γωνίες που σχηματίζει η κατεύθυνσή του με τους άξονες των σ δεσμών να είναι ίσες μεταξύ τους.

Κάθε υβριδισμένο τροχιακό $|h\rangle = \sqrt{1-n}|s\rangle + \sqrt{n}|p\rangle$, μπορεί να γραφεί σε μια συμπαγή μορφή ως $s^{1-n}p^n$, όπου $n/(1-n)$ είναι ο υβριδισμός. Η τιμή του n που αντιστοιχεί στα υβριδισμένα τροχιακά sp^1 , sp^2 και sp^3 είναι 0.5, 0.666 και 0.75 αντίστοιχα. Επίσης οι τιμές $n = 0$ και $n = 1$ αντιστοιχούν στα αμιγή τροχιακά $|s\rangle$ και $|p\rangle$ αντίστοιχα.

Αν θεωρήσουμε ότι οι φουλλερινικές δομές αποτελούνται από κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα¹⁰, τότε κάθε άτομο θα μπορεί να ανήκει είτε: (α) σε τρία εξάγωνα, (β) σε δύο εξάγωνα και ένα πεντάγωνο, (γ) σε ένα εξάγωνο και δύο πεντάγωνα, (δ) σε τρία πεντάγωνα. Στη βάση αυτής της θεώρησης, κάθε άτομο μιας φουλλερίνης θα βρίσκεται σε ένα από αυτά τα τέσσερα τοπικά περιβάλλοντα και κατά συνέπεια ο υβριδισμός των τροχιακών του, στη βάση της προσέγγισης POAV2, θα είναι αυτός που φαίνεται στον πίνακα 6.1.

Τροχιακά	hhh	hhp	hpp	ppp
$\sigma_1 =$	$s^{0.333}p^{0.667}$	$s^{0.447}p^{0.553}$	$s^{0.160}p^{0.840}$	$s^{0.236}p^{0.764}$
$\sigma_2 =$	$s^{0.333}p^{0.667}$	$s^{0.236}p^{0.764}$	$s^{0.333}p^{0.667}$	$s^{0.236}p^{0.764}$
$\sigma_3 =$	$s^{0.333}p^{0.667}$	$s^{0.236}p^{0.764}$	$s^{0.333}p^{0.667}$	$s^{0.236}p^{0.764}$
$\pi =$	$s^{0.000}p^{1.000}$	$s^{0.081}p^{0.919}$	$s^{0.173}p^{0.827}$	$s^{0.292}p^{0.708}$

Πίνακας 6.1: Επανυβριδισμένα τροχιακά ατόμου που ανήκει σε: (α) τρία εξάγωνα (hhh), (β) δύο εξάγωνα και ένα πεντάγωνο (hhp), (γ) ένα εξάγωνο και δύο πεντάγωνα (hpp) και (δ) τρία πεντάγωνα (ppp)

Από τον πίνακα 6.1 είναι φανερό ότι η διαφοροποίηση από τον υβριδισμό sp^2 είναι τόσο μεγαλύτερη, όσα περισσότερα πεντάγωνα βρίσκονται γύρω από το άτομο. Επίσης είναι φανερό ότι στην ιδανική περίπτωση, που η φουλλερίνη κατασκευάζεται από κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα, τα υβριδισμένα τροχιακά σ της δομής μπορούν να είναι μόνο κάποια από τα παρακάτω τέσσερα: (α) $s^{0.333}p^{0.666}$ (ή sp^2), (β) $s^{0.447}p^{0.553}$ (ή $sp^{1.24}$), (γ) $s^{0.160}p^{0.840}$ (ή $sp^{5.25}$) και (δ) $s^{0.236}p^{0.764}$ (ή $sp^{3.24}$). Τα δε υβριδισμένα τροχιακά π μπορούν να είναι μόνο κάποια από τα παρακάτω τέσσερα: (α) s^0p^1 (ή sp^∞), (β) $s^{0.081}p^{0.919}$ (ή $sp^{11.35}$), (γ) $s^{0.173}p^{0.827}$ (ή $sp^{4.78}$) και (δ) $s^{0.292}p^{0.708}$ (ή $sp^{2.42}$).

Από τις τρεις γωνίες $\theta_{\sigma\pi_i}$ ανάμεσα στο τροχιακό π και σε καθένα από τα τρία τροχιακά σ , ορίζονται οι αντίστοιχες γωνίες πυραμιδαλοποίησης (pyramidalization angle) θ_{p_i} , από τη σχέση

$$\theta_{p_i} = \theta_{\sigma\pi_i} - 90^\circ, \quad i = 1, 2, 3. \quad (6.18)$$

Στα πλαίσια της προσέγγισης POAV1, όπου όλες οι γωνίες πυραμιδαλοποίησης που αντιστοιχούν σε ένα άτομο είναι ίσες, μπορεί εύκολα να δείξει κανείς [162, 181] ότι η γωνία

¹⁰ στην πραγματικότητα υπάρχουν μικρές παραμορφώσεις των πενταγώνων και των εξαγώνων

παραμόρφωσης ϕ_d είναι ανάλογη του τετραγώνου της γωνίας πυραμιδαλοποίησης θ_p ,

$$\phi_d \propto \theta_p^2. \quad (6.19)$$

Όπως είναι φυσικό, λόγω της καμπύλωσης της δομής των φουλλερινών, θα πρέπει να εμφανίζεται μια τάση σε σχέση με την επίπεδη γραφική δομή, η οποία θα αυξάνει την ενέργεια της δομής. Την τάση αυτή μπορούμε να τη δούμε ως τάση στους δεσμούς σ και ως τάση στους δεσμούς π . Οι Schmalz et al [162] αναφέρουν ότι η τάση που οφείλεται στους δεσμούς σ έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια σε κάθε άτομο κατά ένα όρο της μορφής $1/2k\theta_p^2$, όπου k μια σταθερά, και θ_p η αντίστοιχη γωνία πυραμιδαλοποίησης του συγκεκριμένου ατόμου, με αποτέλεσμα η συνολική αύξηση της ενέργειας ΔE_σ λόγω της τάσης από τους δεσμούς σ για όλη τη φουλλερίνη να είναι

$$\Delta E_\sigma = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k \theta_{p_i}^2. \quad (6.20)$$

Όμως λόγω της αναλογίας 6.19 και του θεωρήματος του Descartes (σχέση 6.9), το παραπάνω άθροισμα είναι σταθερό και επομένως η τάση λόγω των δεσμών σ είναι ανεξάρτητη της φουλλερινικής δομής και των ατόμων που την απαρτίζουν και επομένως είναι ίδια για όλες τις φουλλερίνες. Αυτό θα ήταν απολύτως σωστό, αν η δομή κατασκευάζονταν από επίπεδα πεντάγωνα και εξάγωνα. Όμως λόγω του ότι αυτό δε συμβαίνει, το άθροισμα της σχέσης 6.20 δεν είναι απολύτως σταθερό. Επειδή λόγω αυτής της ανισοτροπίας η τάση αυξάνεται, η δομή θα είναι τόσο πιο σταθερή, όσο πιο ομοιόμορφη είναι η καμπυλότητα της δομής στα πεντάγωνα και τα εξάγωνα, όπως παρατήρησαν οι Schmalz et al [162].

Οι Schmalz et al [162] αναφέρουν επίσης ότι η μεταβολή του στοιχείου μήτρας $V_{\pi\pi}$ της χαμιλτονιανής ανάμεσα σε δύο π επανυβριδισμένα τροχιακά γειτονικών ατόμων, θα είναι για κάθε άτομο [162] ανάλογο του παράγοντα $1 - c\theta_p^2$, όπου c μια σταθερά. Οπότε κατά μέσο όρο αυτό το στοιχείο μήτρας θα έχει τη μορφή

$$V_{\pi\pi} = V_0 \left(1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c\theta_{p_i}^2 \right) = V_0 \left(1 - \frac{const.}{N} \right), \quad (6.21)$$

όπου V_0 το στοιχείο μήτρας ανάμεσα σε δύο p τροχιακά στο επίπεδο γραφικό φύλλο. Κατά συνέπεια, κατά μέσο όρο η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των π τροχιακών αλλάζει κατά τον παράγοντα που δείχνει η παραπάνω σχέση.

Πλέον αυτών, οι Bakowies και Thiel [182] υπολόγισαν τη θερμότητα σχηματισμού (heat of formation) ανά άτομο ΔH_f^c σε 30 φουλλερινικές δομές από 20 μέχρι 540 ατόμων η καθεμία, χρησιμοποιώντας στην προσέγγιση MNDO. Η θερμότητα σχηματισμού ανά άτομο είναι μια ποσότητα που καθορίζει τη θερμοδυναμική σταθερότητα συσσωματωμάτων διαφορετικής διάστασης. Από την άποψη ότι στα μεγάλα συσσωματώματα υπάρχει μια τάση αποφυγής της καμπύλωσης της δομής και μια προτίμηση στην επίπεδη δομή [182], οι Bakowies και Thiel θεώρησαν ότι θα ήταν λογικό η θερμότητα σχηματισμού ανά άτομο να έχει κάποια συσχέτιση με τη μέση καμπύλωση του συσσωματώματος, η οποία θα μπορούσε σύμφωνα με τους Schmalz et al [162] να χαρακτηρίζεται από τον παράγοντα $\sum_i \theta_{p_i}^2 / N$.

6.4. Η ΔΙΚΗ ΜΑΣ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΟΥΛΛΕΡΙΝΩΝ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 167

Έτσι έδειξαν χρησιμοποιώντας ανάλυση παλινδρόμησης ότι για τις 30 φουλλερινικές δομές που μελέτησαν η θερμότητα σχηματισμού ανά άτομο φαίνεται να έχει μια γραμμική εξάρτηση από τον παράγοντα $\sum_i \theta_{p_i}^2/N$, δηλαδή

$$\Delta H_f^c = a \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_{p_i}^2 \right) + b. \quad (6.22)$$

6.4 Η δική μας συνεισφορά στη μελέτη των φουλλερίνων του άνθρακα

Στην παρούσα διατριβή υπολογίζουμε τις γεωμετρικές δομές και τις ενέργειες όλων των ισομερών των φουλλερινών με αριθμό ατόμων μέχρι και 42 και των ισομερών όλων των κατώτερων φουλλερινών που ακολουθούν τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων (IPR)¹¹, με αριθμό ατόμων μέχρι και 80. Όλα αυτά τα ισομερή συνθέτουν συνολικά 155 δομές. Οι υπολογισμοί γίνονται με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης, που περιγράψαμε νωρίτερα.

Όπως ξαναείπαμε, οι φουλλερίνες του Άνθρακα έχουν ήδη μελετηθεί εκτενώς. Μια εκ νέου μελέτη λοιπόν των δομών αυτών, χρησιμοποιώντας τη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά, που θα έδινε ξανά απαντήσεις σε ερωτήματα που είχαν απαντηθεί νωρίτερα, θα ήταν ίσως περιττή ή εν πάσει περιπτώσει δε θα προσέφερε και πάρα πολλά πράγματα. Ωστόσο η μελέτη με τη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά, και η σύγκριση των αποτελεσμάτων της με άλλες μεθόδους, μας δίνει (εκτός των άλλων) τη δυνατότητα να αντιληφθούμε τα όρια της μεθόδου στη μελέτη συστημάτων του άνθρακα με τρισθενή δεσμικότητα (three-fold coordinated systems). Είναι γνωστό ότι για τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά υπάρχουν προβλήματα μεταφερσιμότητας (transferability problems). Ειδικά για τις περιπτώσεις του Άνθρακα και του Πυριτίου, τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής, όπως αυτά προκύπτουν από το σχήμα του Harrison, προέρχονται από προσαρμογή στις αντίστοιχες τετραεδρικές δομές του συμπαγούς στερεού (δομή διαμαντιού). Δεδομένων λοιπόν των προβλημάτων μεταφερσιμότητας, δεν μπορεί να περιμένει κανείς να έχουν την καλύτερη δυνατή εφαρμογή σε συστήματα με διαφορετική δεσμικότητα. Πέρα λοιπόν των άλλων συμπερασμάτων, που θα δούμε στη συνέχεια, μας δίνετε με την παρούσα μελέτη η δυνατότητα να δούμε πόσο καλά μπορεί να προβλεφθούν με την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά στα πλαίσια του σχήματος του Harrison οι γεωμετρικές, ηλεκτρονικές και άλλες ιδιότητες συστημάτων του άνθρακα με τρισθενή δεσμικότητα.

Εκτός από την εύρεση των γεωμετρικών δομών, υπολογίζουμε την κατανομή των γωνιών μεταξύ των δεσμών κάθε ατόμου των ισομερών αυτών, ώστε να δούμε πώς μεταβάλλονται οι γωνίες αυτές σε σχέση με τις ιδανικές τιμές των 120° των γωνιών του κανονικού εξαγώνου και των 108° των γωνιών του κανονικού πενταγώνου. Επίσης βρίσκουμε την τοπική επιπεδότητα των δομών αυτών, υπολογίζοντας το άθροισμα των τριών γωνιών που σχηματίζουν μεταξύ

¹¹ Θα συμβολίζουμε αυτές τις φουλλερίνες ως IPR-C_n

τους οι άξονες των δεσμών γύρω από κάθε άτομο (νωρίτερα ονομάσαμε αυτό το άθροισμα “ατομική γωνία”) και δείχνουμε ποια είναι η απόκλιση από τις προβλέψεις του θεωρήματος του Descartes, που είδαμε νωρίτερα. Υπολογίζουμε τέλος τον επανυβριδισμό κάθε ατόμου του άνθρακα στα ισομερή αυτά και βρίσκουμε πόσο διαφέρει από την ιδανική περίπτωση, που η φουλλερίνη αποτελείται από κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα, η οποία περιγράφεται στον πίνακα 6.1.

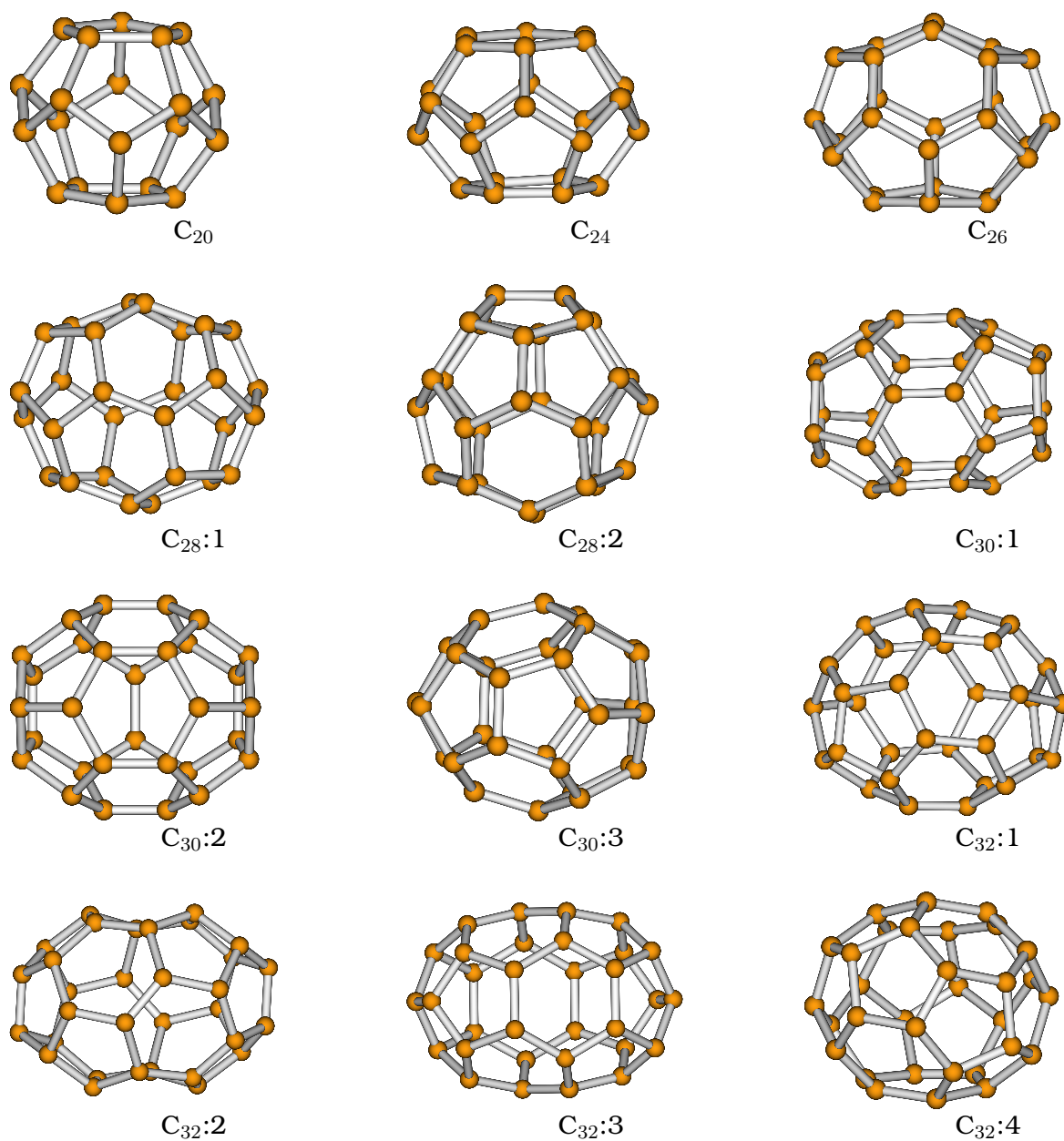
Τέλος δείχνουμε μια γενική σχέση πρόβλεψης της ενέργειας συνοχής των φουλλερινών, που συνδυάζει τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων με τον αριθμό N των ατόμων της φουλλερίνης. Όπως είδαμε παραπάνω, το μόνο που είναι γνωστό από τις μέχρι σήμερα μελέτες, είναι ότι η ενέργεια των ισομερών των φουλλερινών με τον ίδιο αριθμό ατόμων εξαρτάται γραμμικά από τον αριθμό N_p των δεσμών που αποτελούν κοινές πλευρές των πενταγώνων της δομής. Από την άλλη, για τις μεγάλες φουλλερίνες με εικοσαεδρική συμμετρία έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα πρόβλεψης της ενέργειάς τους, τα οποία προβλέπουν πολύ καλά την ενέργεια συνοχής αυτών των δομών. Παρ’ όλα αυτά δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια σχέση, που να προβλέπει την ενέργεια ενός τυχαίου ισομερούς μιας φουλλερίνης C_N με ένα τυχαίο αριθμό ατόμων N . Στο μέρος αυτό της παρούσας διατριβής δείχνουμε για πρώτη φορά ότι η ενέργεια συνοχής των μικρών φουλλερινών μπορεί να προβλεφθεί από μια σχέση που ενοποιεί τα συμπεράσματα για την εξάρτηση της ενέργειας των μικρών φουλλερινών από τον αριθμό N_p (των κοινών πλευρών των πενταγώνων του κάθε ισομερούς) και την εξάρτηση της ενέργειας των μεγάλων φουλλερινών από τον αριθμό N των ατόμων της κάθε φουλλερίνης.

Επίσης χρησιμοποιώντας τις γωνίες παραμόρφωσης ϕ_d , αντί για τα τετράγωνα των γωνιών πυραμιδαλοποίησης, επαληθεύουμε τη σχέση 6.22, δείχνοντας με μια νέα σχέση ότι υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση της ενέργειας συνοχής των φουλλερινών από τη μέση γωνία παραμόρφωσης. Δείχνουμε επίσης ότι το άθροισμα των γωνιών παραμόρφωσης αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων και επομένως υπάρχει κάποια συσχέτιση ανάμεσα στη μέση γωνία παραμόρφωσης και στον αριθμό N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων.

6.5 Αποτελέσματα

6.5.1 Γεωμετρική Δομή

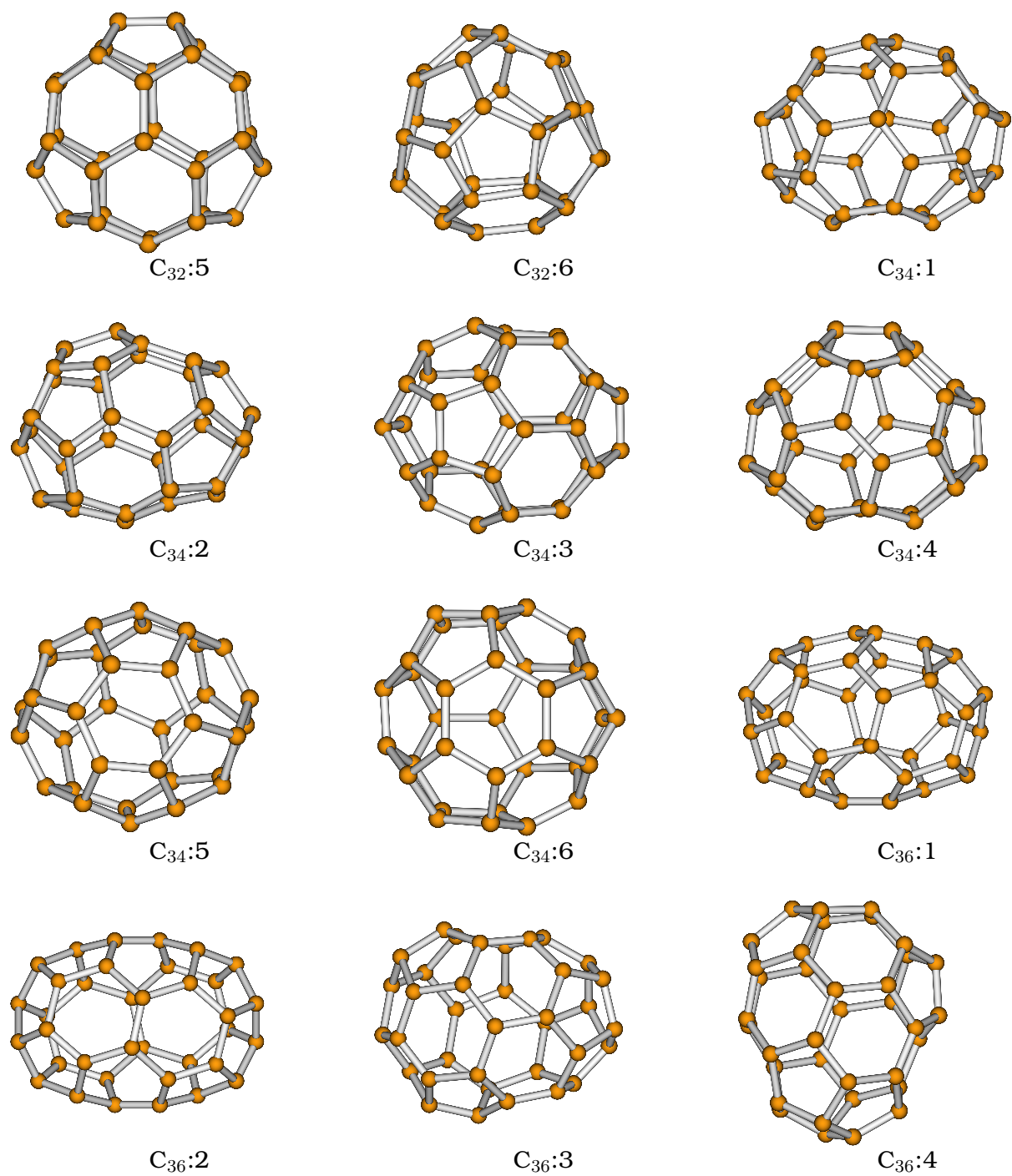
Στις επόμενες εικόνες φαίνονται οι δομές όλων των φουλλερινικών δομών, που περιγράψαμε παραπάνω στην κατάσταση ισορροπίας τους. Οι γεωμετρικές αυτές δομές βρέθηκαν μετά από εφησυχασμό χρησιμοποιώντας (όπως έχουμε πει), μοριακή δυναμική στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης με ορθογώνια τροχιακά s και p με το σχήμα του Harrison. Η αρίθμηση των ισομερών για $n \leq 42$ είναι η ίδια μ’ αυτή που υπάρχει στις σελίδες 180 - 193 του βιβλίου *An atlas of fullerenes* [159]. Από τις εικόνες των δομών αυτών, μπορεί κανείς να δει ξεκάθαρα ότι σε πολλά ισομερή υπάρχει μια καμπύλωση των πενταγώνων και των εξαγώνων, ώστε οι έδρες των δομών αυτών να μην είναι επίπεδες.



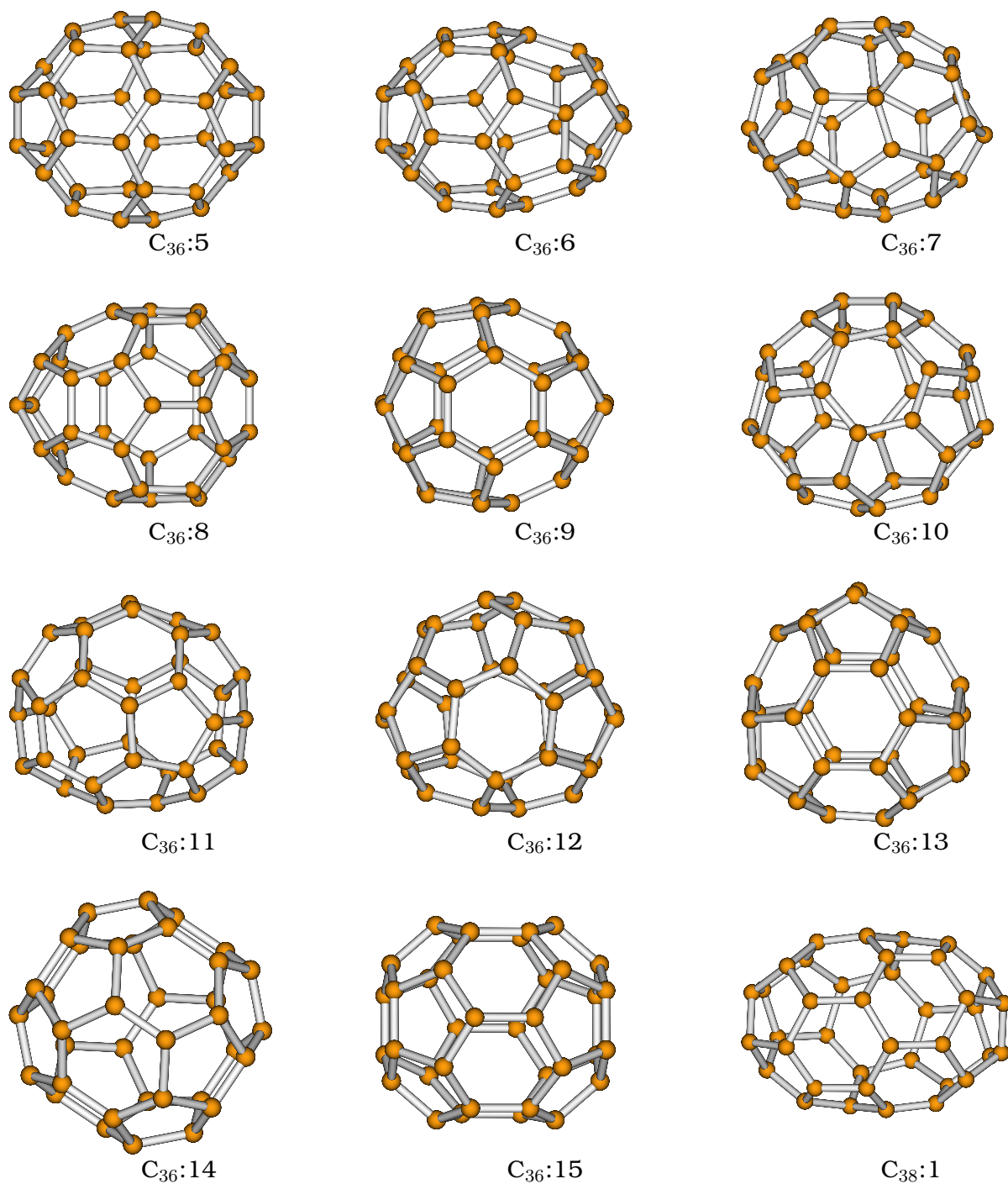
Σχήμα 6.3: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα

6.5.2 Ενέργεια συνοχής

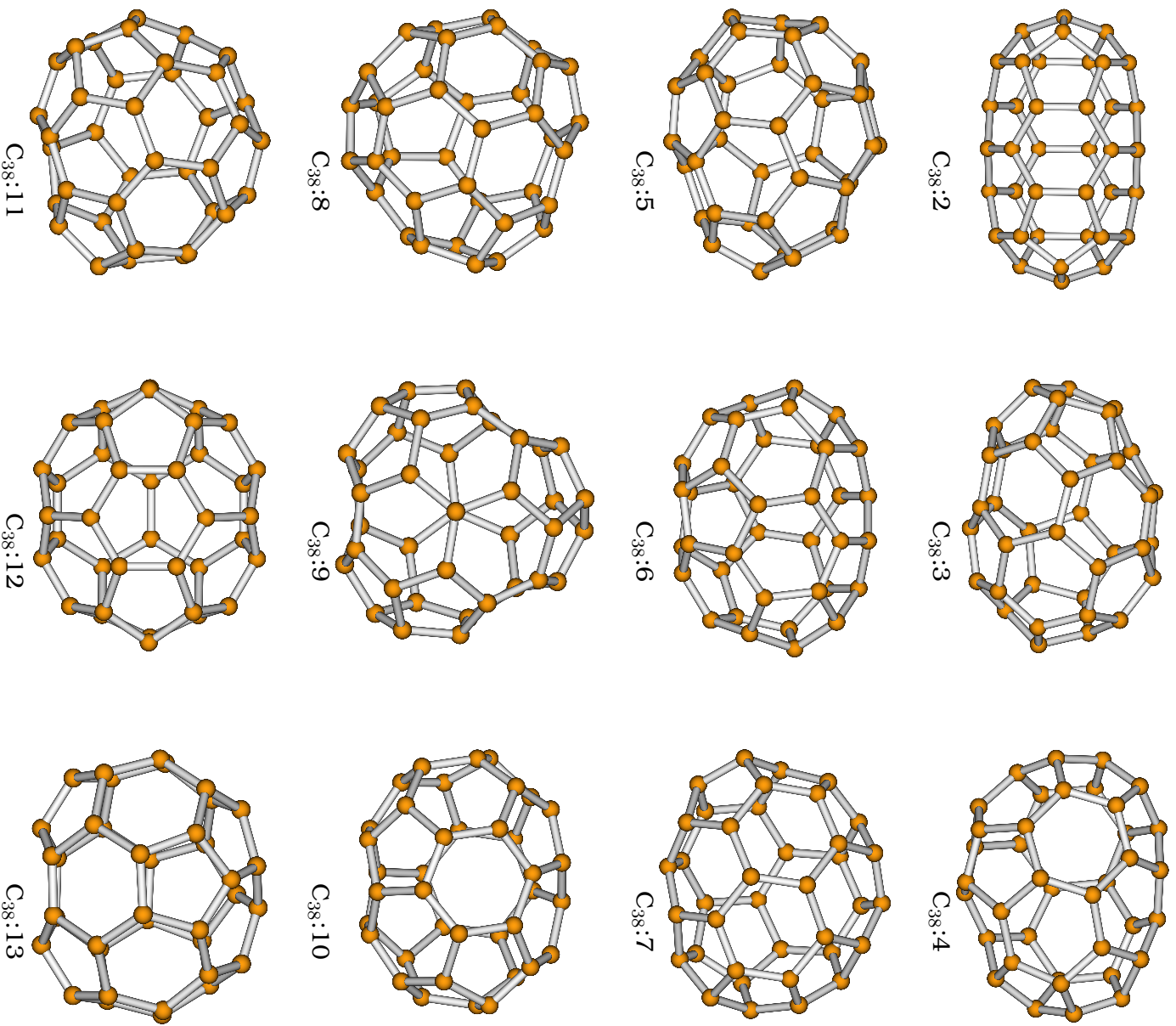
Όπως αναφέραμε παραπάνω, οι Albertazzi et al. [167], χρησιμοποιώντας δώδεκα διαφορετικές μεθόδους, έδειξαν ότι η ενέργεια δέσμευσης των ισομερών της φουλλερίνης C_{40} έχει μια γραμμική εξάρτηση από τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών γειτνιαζόντων πενταγώνων. Για κάθε μία από τις δώδεκα αυτές μεθόδους βρήκαν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων την κλίση της ευθείας, που αντιστοιχεί στην ενέργεια των 40 ισομερών της φουλλερίνης C_{40} ως συνάρτηση του αριθμού N_p .



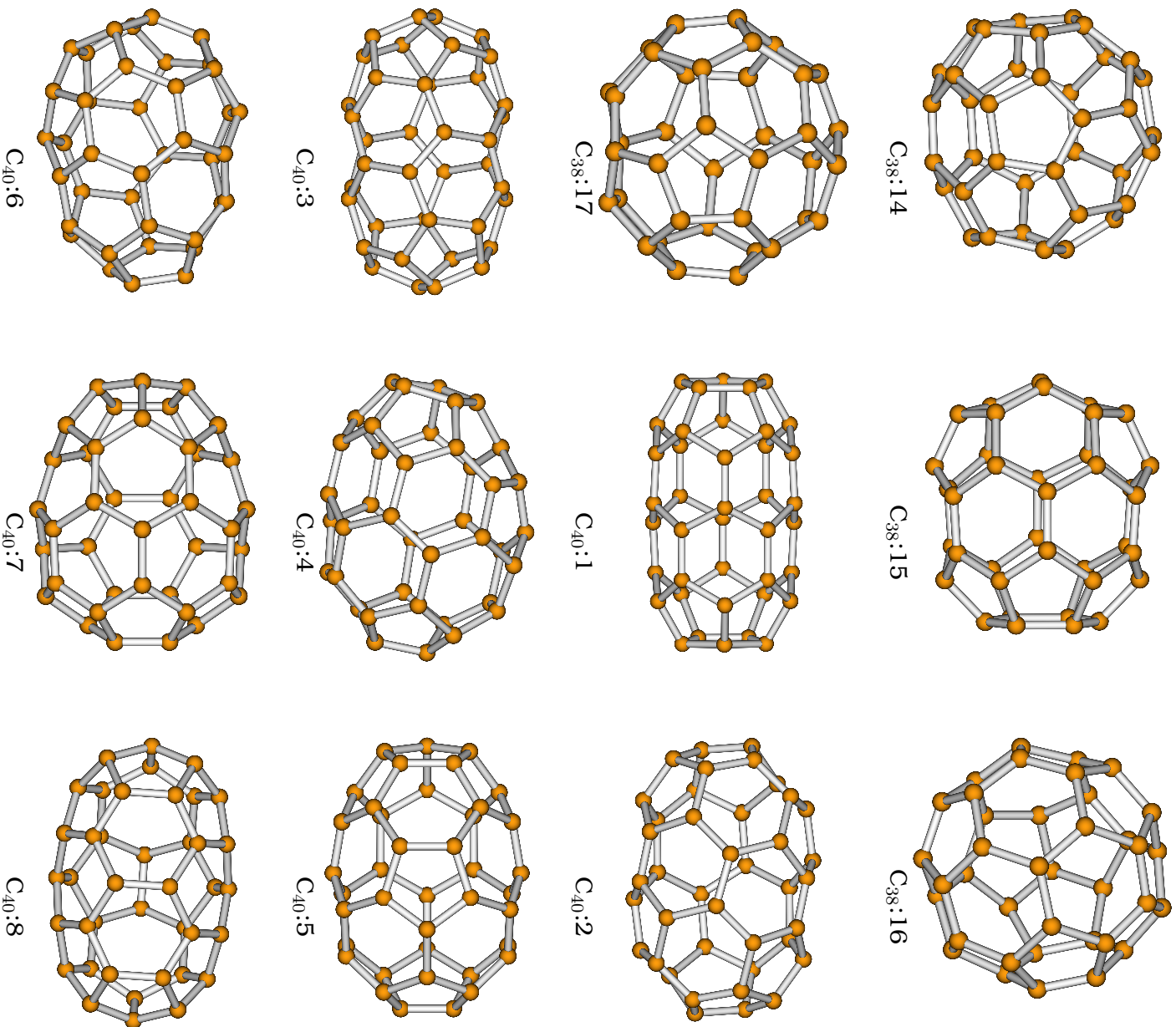
Σχήμα 6.4: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα



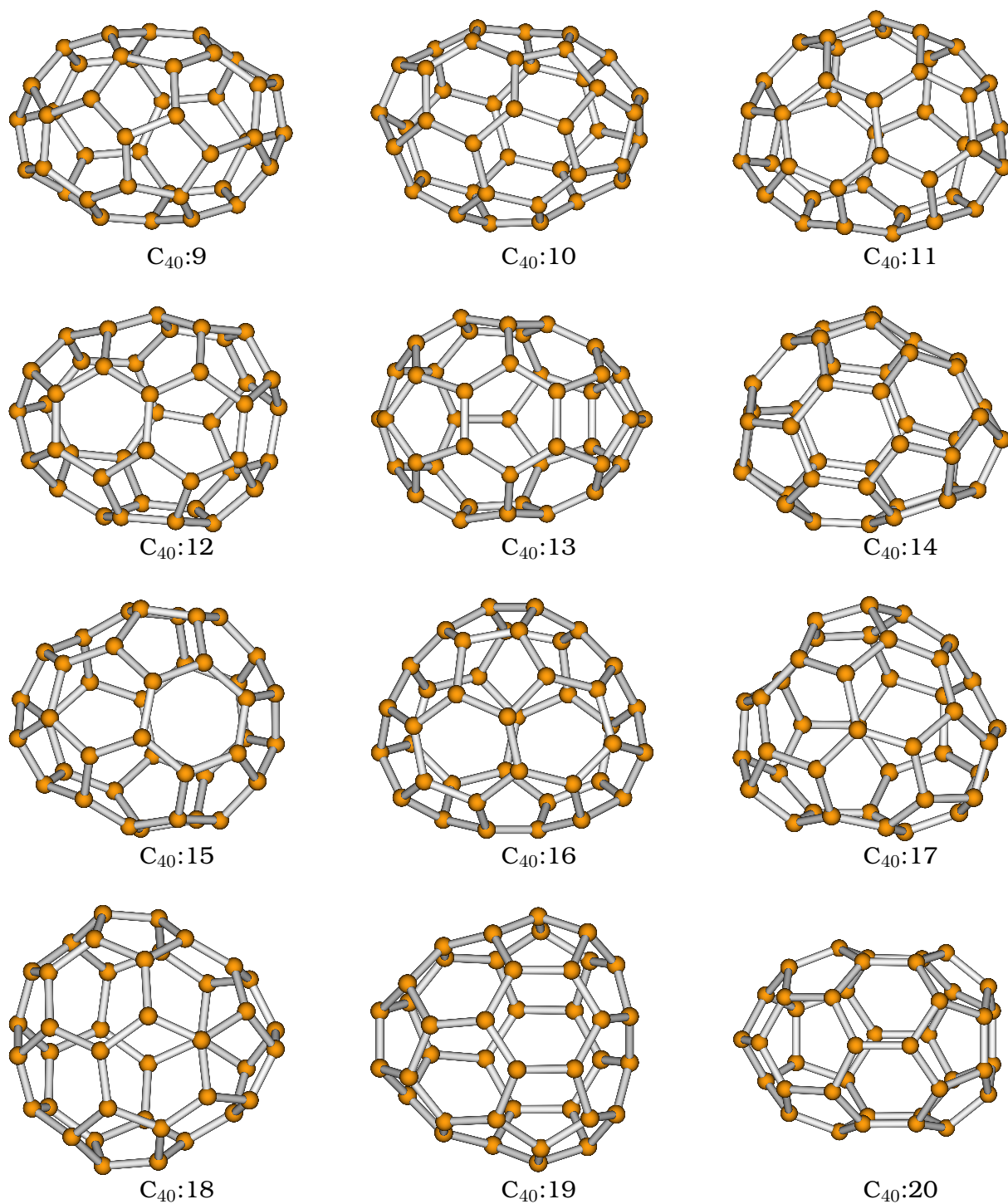
Σχήμα 6.5: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα



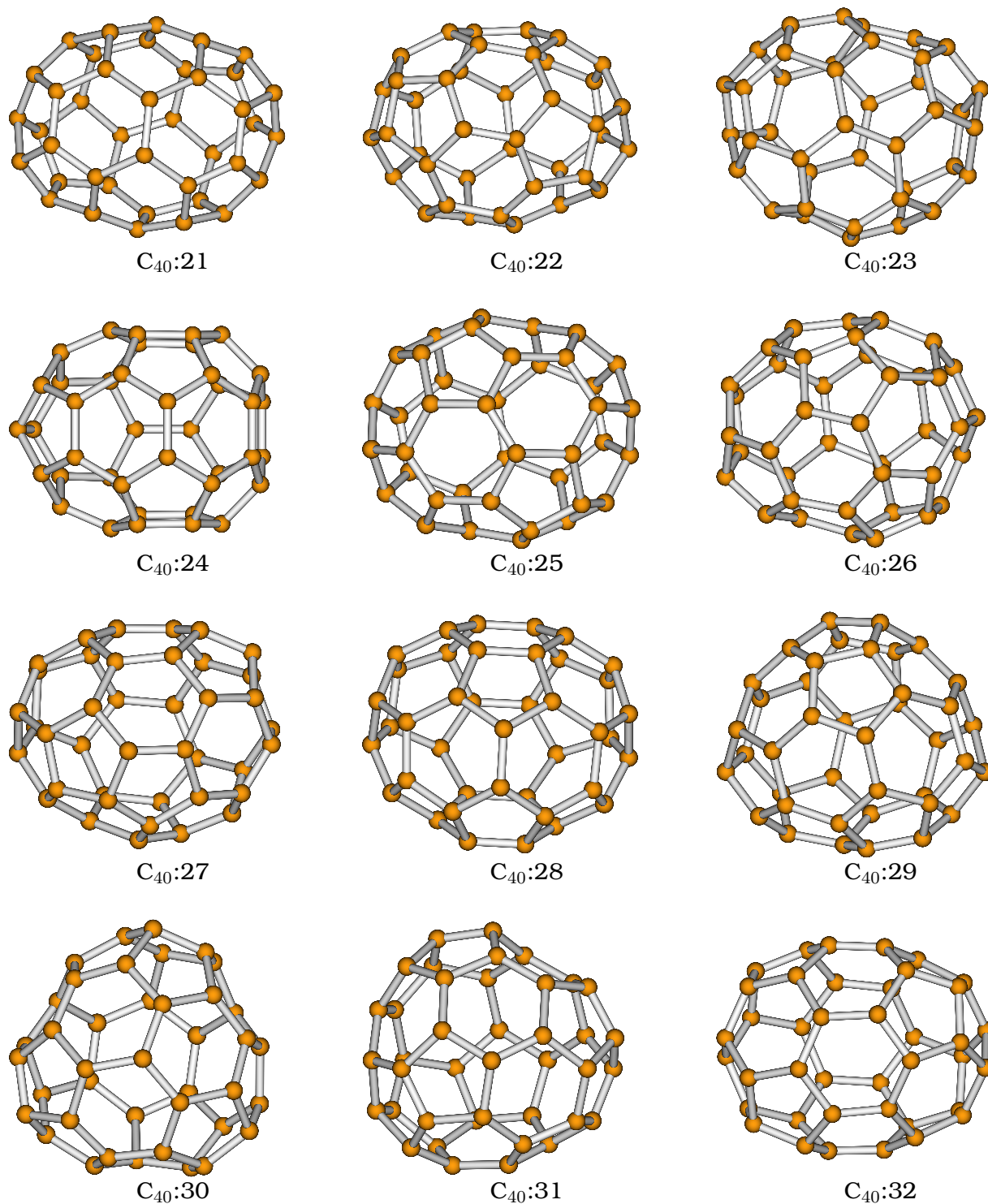
Σχήμα 6.6: Οι μικρότερες πουλλαεπίτες του άνθρακα



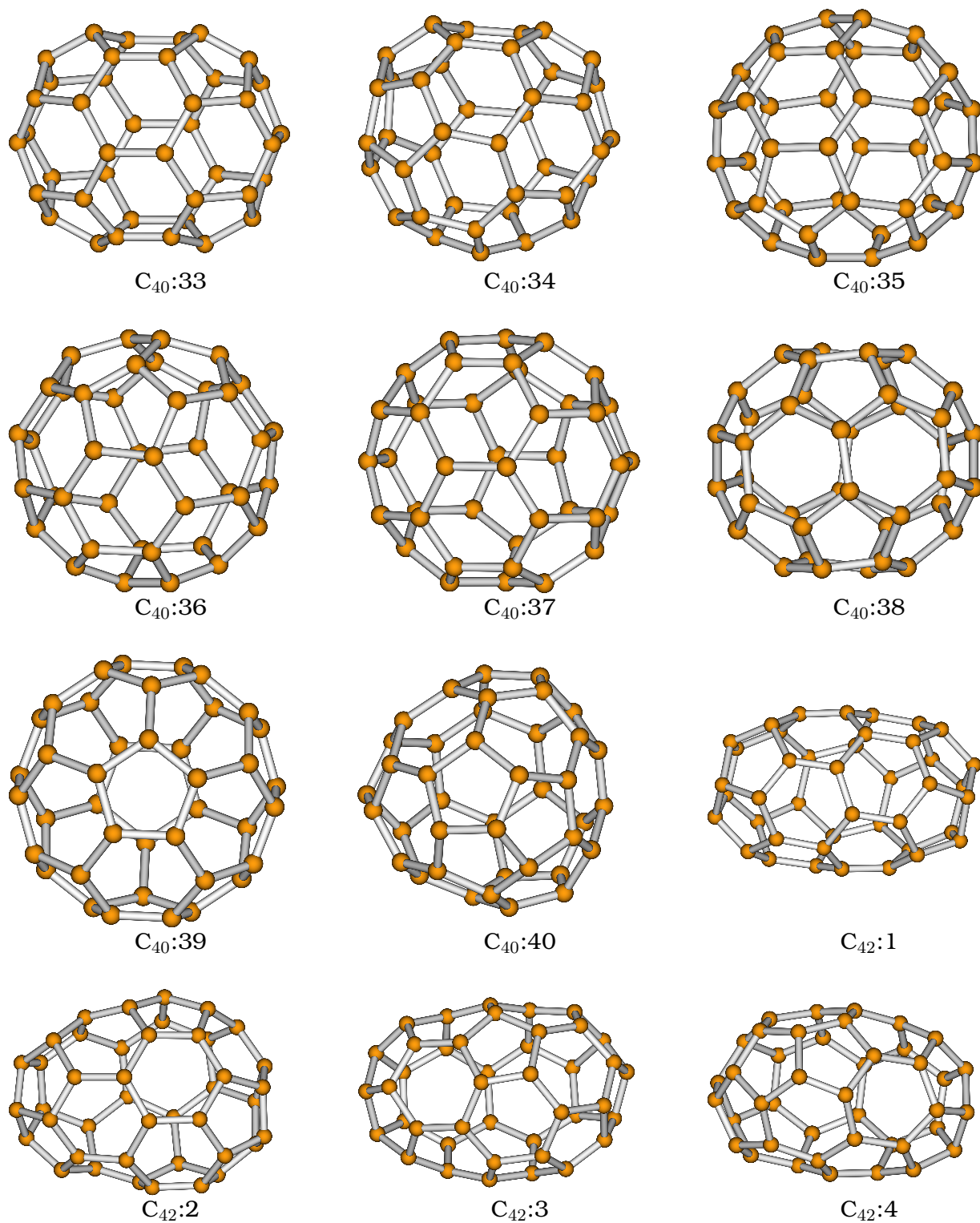
Σχήμα 6.7: Οι μικρότερες πουλλαεπίτες του άνθρακα



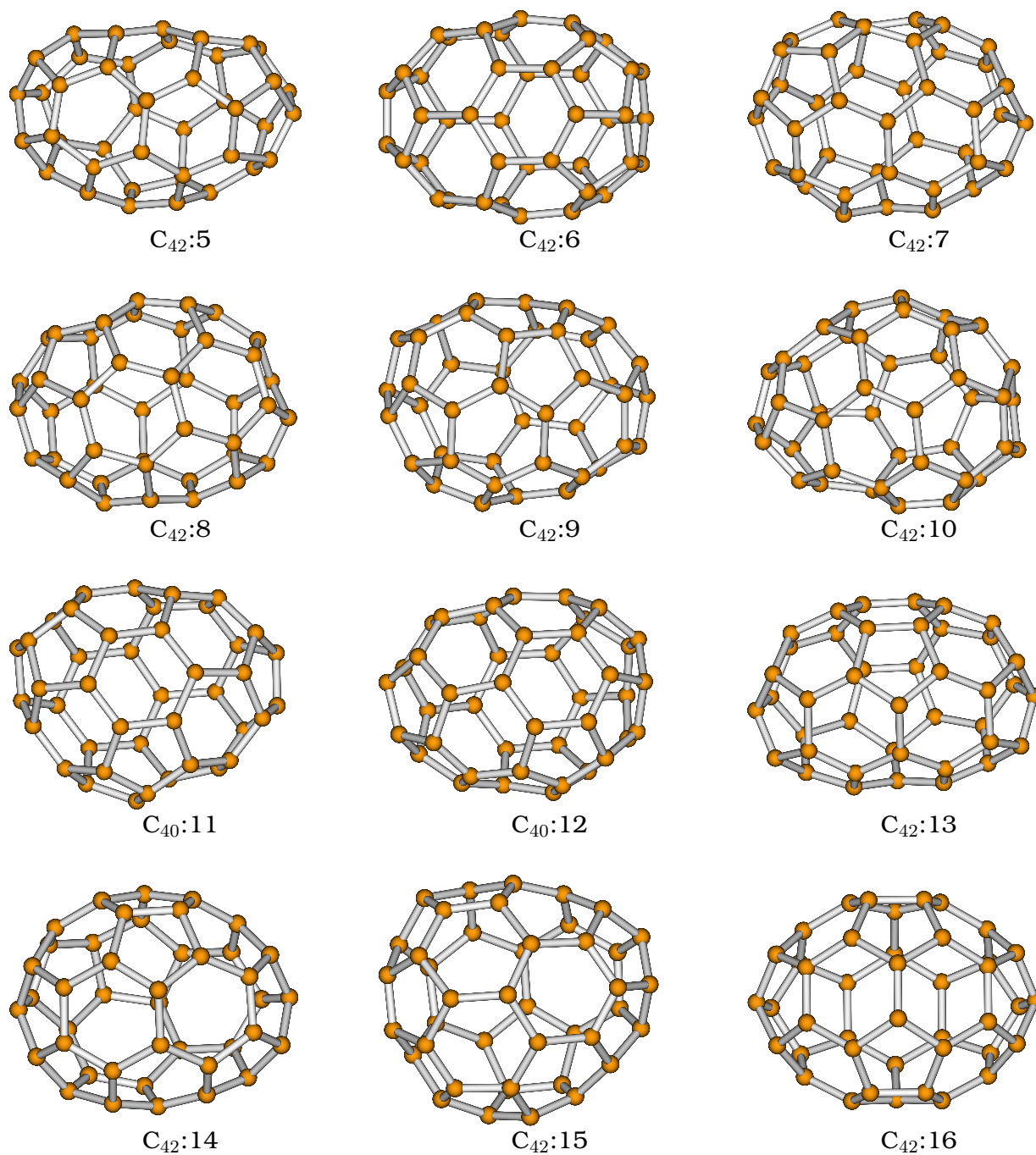
Σχήμα 6.8: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα



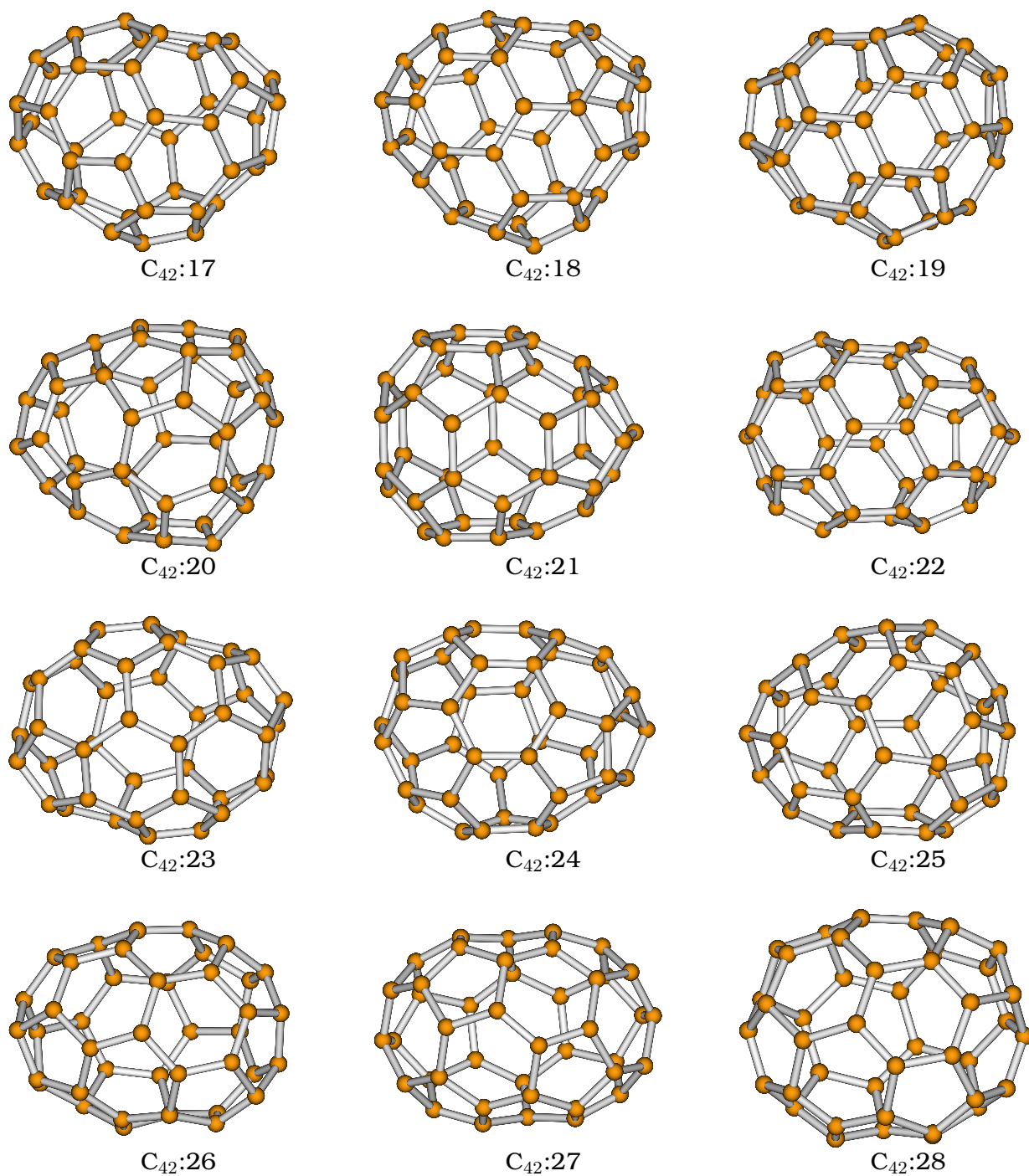
Σχήμα 6.9: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα



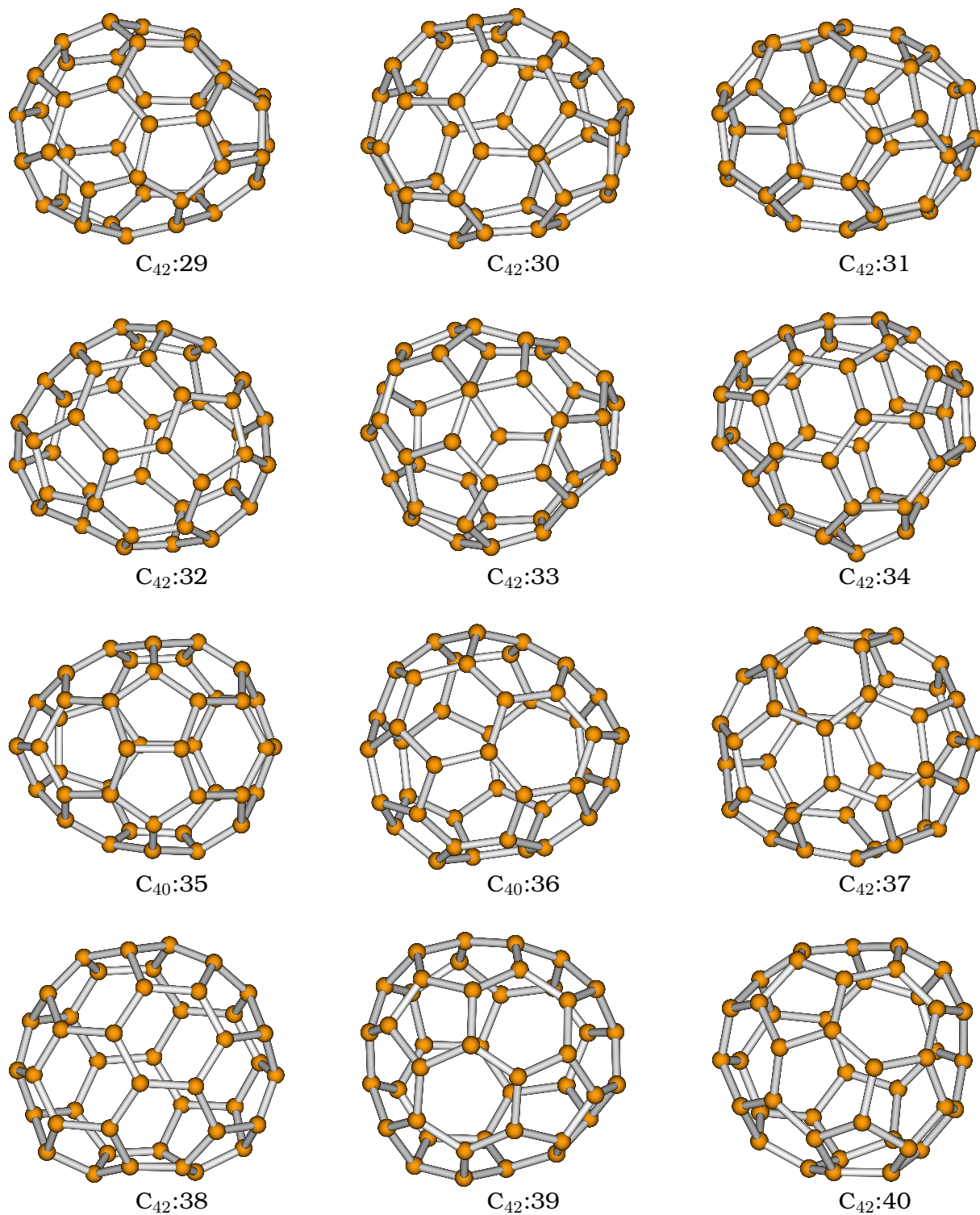
Σχήμα 6.10: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα



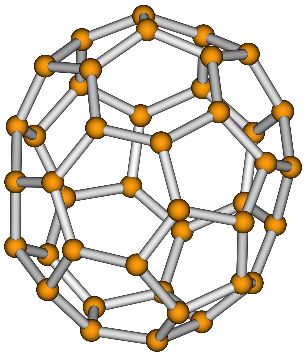
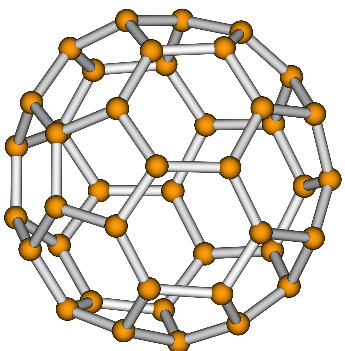
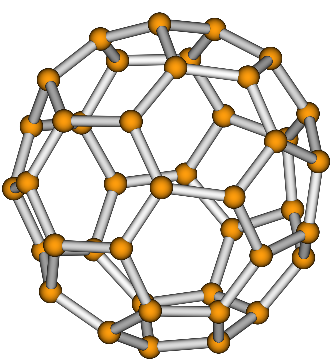
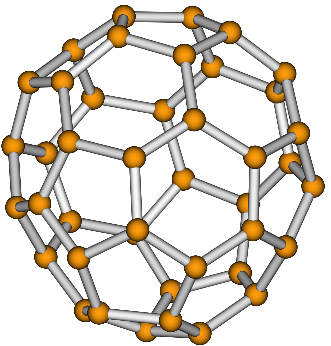
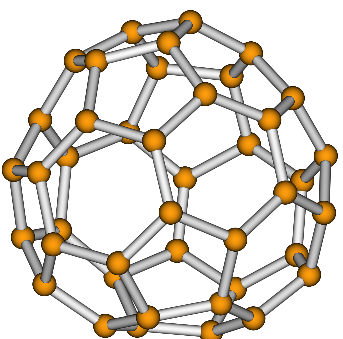
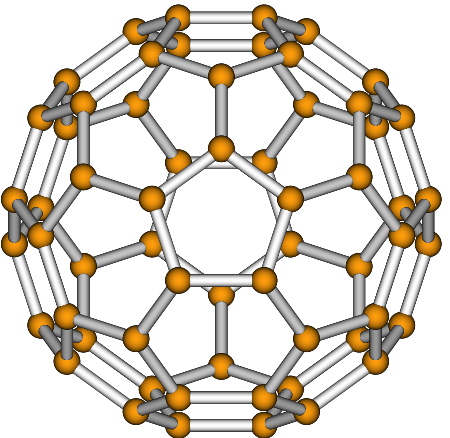
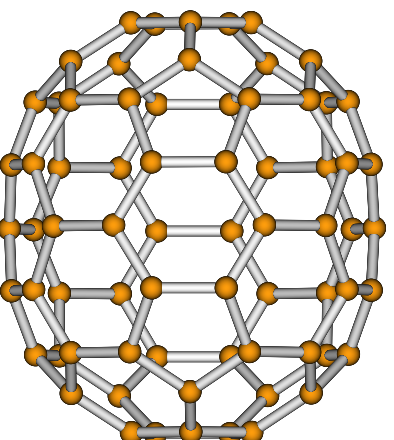
Σχήμα 6.11: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα

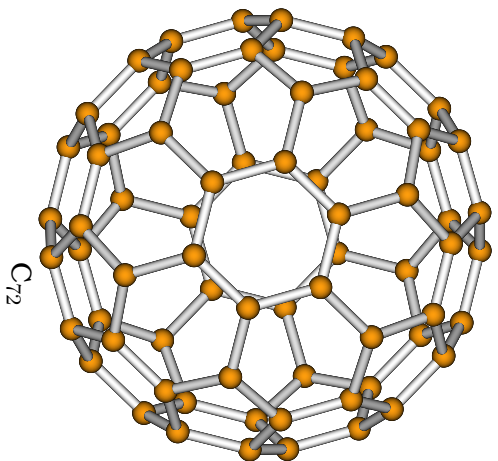
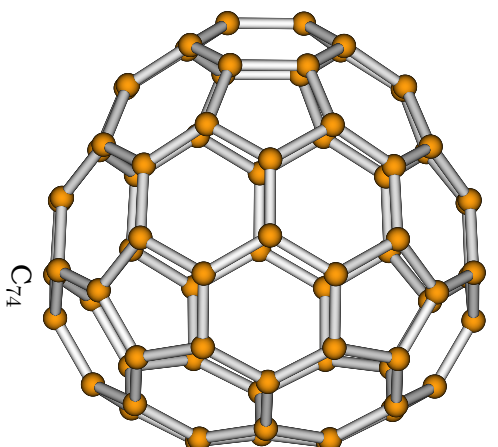
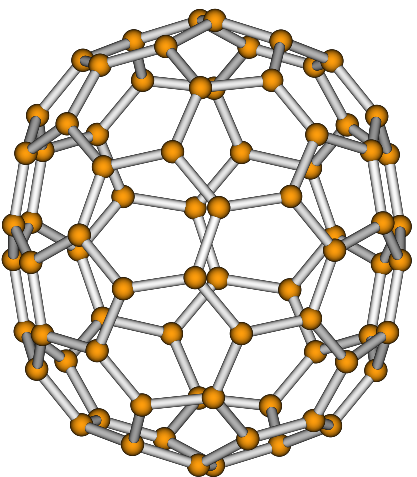
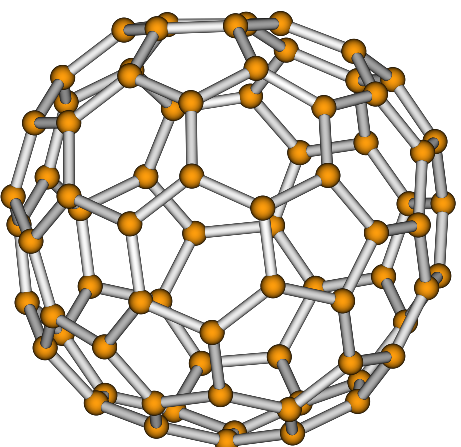
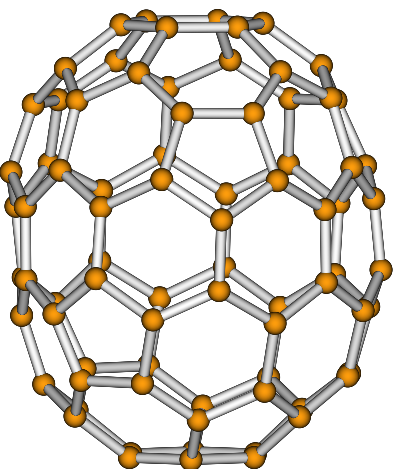
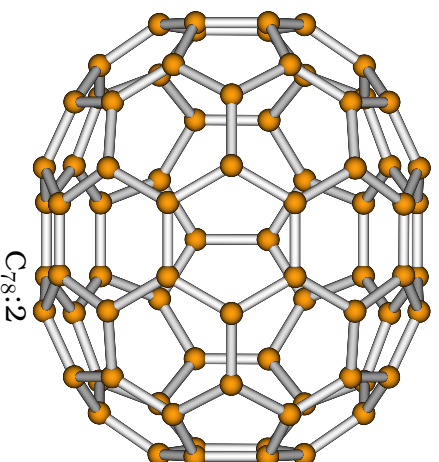


Σχήμα 6.12: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα

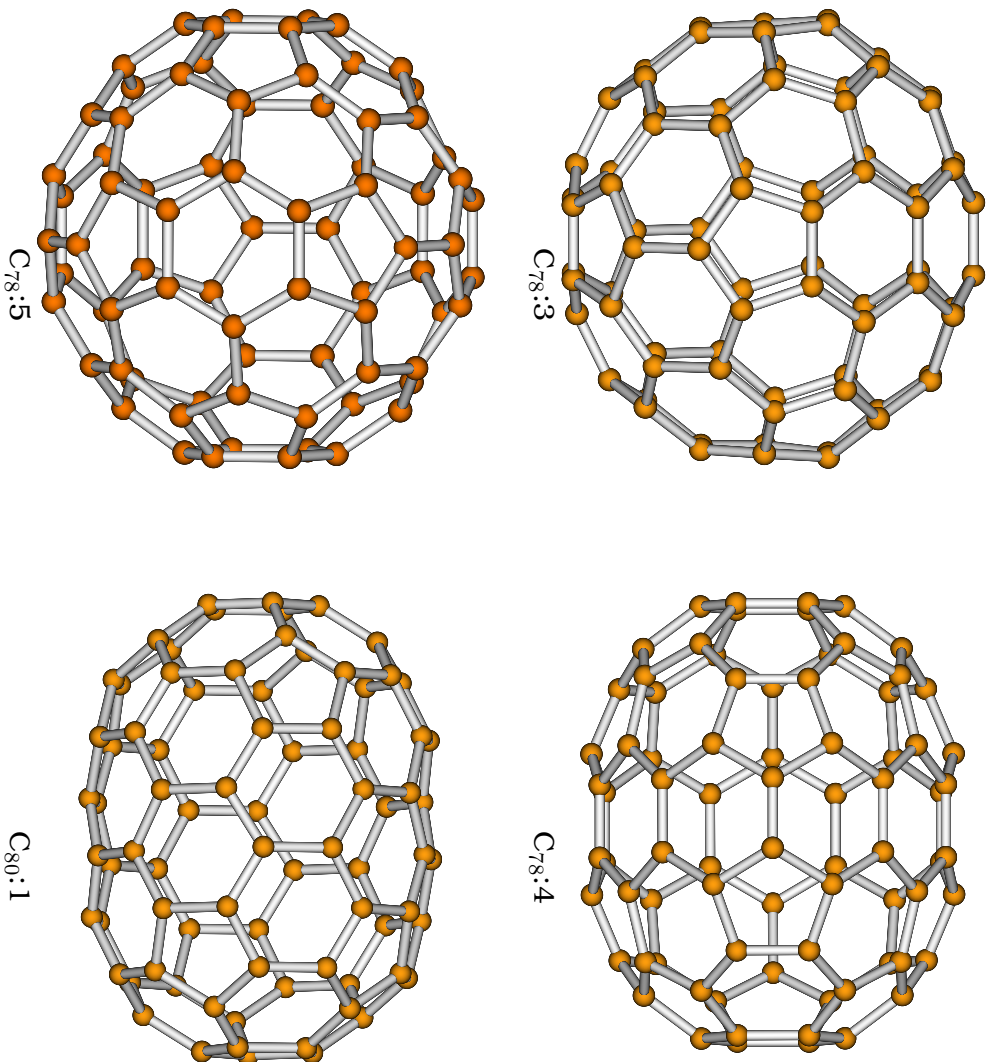


Σχήμα 6.13: Οι μικρότερες φουλλερίνες του Άνθρακα

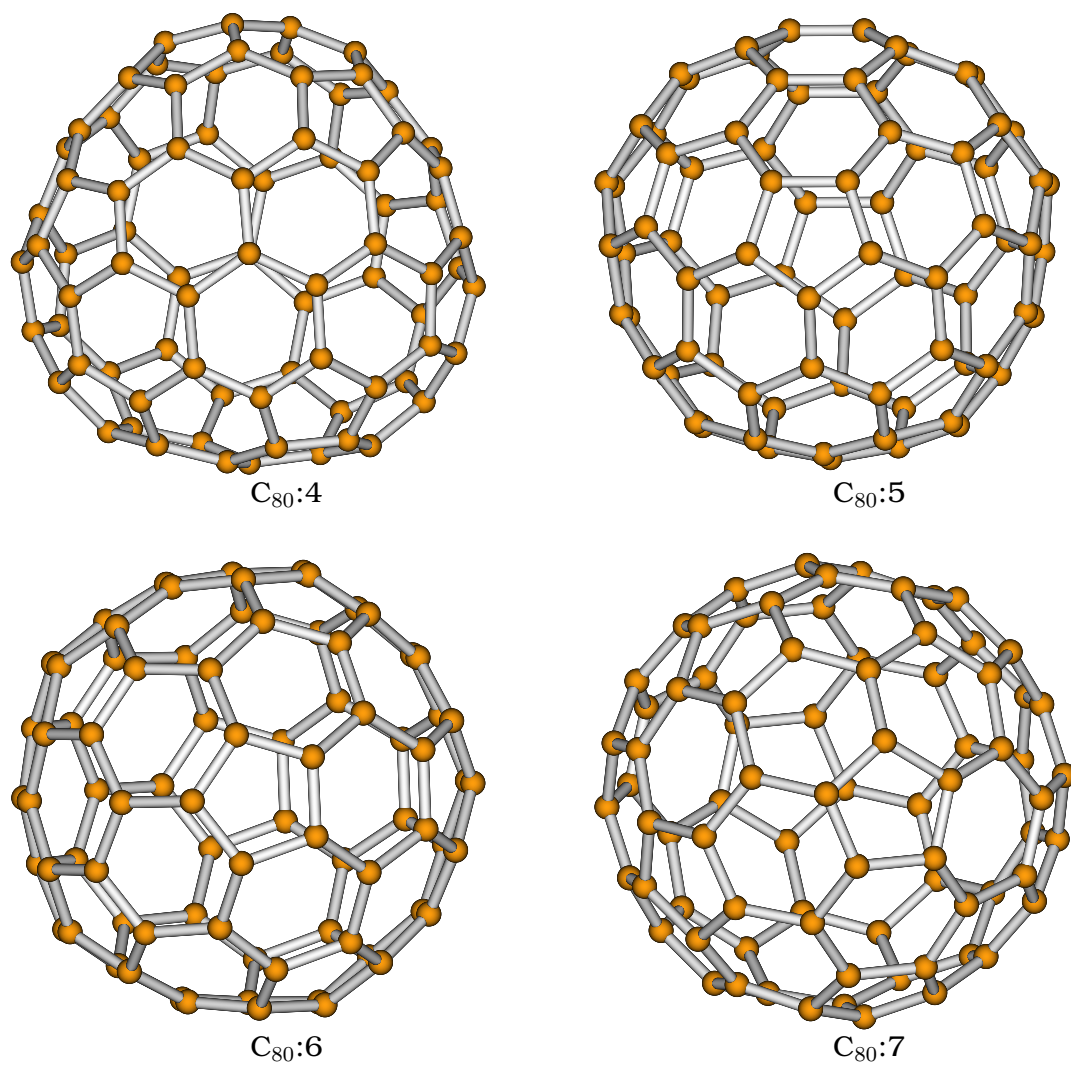
C₄₂:41C₄₂:42C₄₂:43C₄₂:44C₄₂:45**Σχήμα 6.14:** Οι μικρότερες φουλλερίνες του ΆνθρακαC₆₀C₇₀**Σχήμα 6.15:** Οι μικρότερες IPR φουλλερίνες του Άνθρακα

 C_{72}  C_{74}  $C_{76}:1$  $C_{76}:2$  $C_{78}:1$  $C_{78}:2$

Σχήμα 6.16: Οι μικρότερες IPR φουλλερίνες του Άνθρακα



Σχήμα 6.17: Οι μικρότερες IPR φουλλερίνες του άνθρακα



Σχήμα 6.18: Οι μικρότερες IPR φουλλερίνες του Άνθρακα

Σ' αυτό το μέρος της παρούσας διατριβής επαναλαμβάνουμε την ίδια εργασία για τα ισομερή των κατώτερων φουλλερινών του άνθρακα, για να δούμε (α) κατά πόσο προκύπτουν τα ίδια αποτελέσματα, με αυτά των Albertazzi et al, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά και (β) πώς τα συμπεράσματά των Albertazzi et al. επεκτείνονται στα ισομερή με αριθμό ατόμων διαφορετικό από 40.

Στους παρακάτω πίνακες 6.2, 6.3 και 6.4 παρουσιάζουμε τη διαφορά της ενέργειας συνοχής κάθε μιας από τις 155 δομές φουλλερινών (ισομερών) C_N που αναφέραμε νωρίτερα, από την ενέργεια συνοχής της φουλλερίνης IPR - C_{60} , χρησιμοποιώντας την ίδια αρίθμηση όπως και πριν. Υπενθυμίζουμε ότι ενέργεια συνοχής είναι η ενέργεια δέσμησης ανά άτομο. Στους ίδιους πίνακες παρουσιάζουμε επίσης την αρχική συμμετρία κάθε φουλλερίνης και τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών των πενταγώνων κάθε δομής.

6.5.3 Η ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση των N_p και N

Τα στοιχεία των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4 παριστάνονται γραφικά στην εικόνα 6.19. Η εικόνα αυτή απαρτίζεται από τρία γραφήματα. Τα διάφορα σημεία που εμφανίζονται στα γραφήματα αυτά, παριστάνουν την ενέργεια συνοχής καθενός από τα παραπάνω ισομερή ως συνάρτηση του αριθμού N_p των γειτνιαζόντων πενταγώνων. Το πρώτο γράφημα αφορά τις φουλλερίνες C_N με $N \leq 32$, και το δεύτερο τις φουλλερίνες C_N με $34 \leq N \leq 42$. Η παρουσίαση στα δύο αυτά γραφήματα γίνεται για να μπορούμε να δούμε τις λεπτομέρειες κάθε περίπτωσης, οι οποίες χάνονται όταν παρουσιάζονται όλα μαζί τα αποτελέσματα στο ίδιο γράφημα. Προκειμένου όμως να έχουμε και τη συνολική εικόνα από όλα αυτά τα σημεία, παρουσιάζουμε όλα τα αποτελέσματα μαζί στο τρίτο γράφημα της ίδιας εικόνας. Στο γράφημα αυτό δε δείχνουμε τα σημεία που προκύπτουν από τις φουλλερίνες IPR - C_N με $70 \leq N \leq 78$, τα οποία δε θα προσέφεραν κάποια επιπλέον πληροφορία, αφού βρίσκονται ανάμεσα σε αυτά των C_{60} και C_{80} . Οι ευθείες που φαίνονται στα γραφήματα αυτά, θα εξηγήσουμε παρακάτω τι αντιπροσωπεύουν.

Από τις ενέργειες συνοχής, που αντιστοιχούν στις δομές με ίδιο αριθμό ατόμων (ισομερή), βρίσκουμε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων τις ευθείες της μορφής,

$$E_{coh} = aN_p + b, \quad (6.23)$$

που σχετίζουν την ενέργεια συνοχής με τον αριθμό N_p των γειτνιαζόντων πενταγώνων. Στον πίνακα 6.5 δίνουμε τις τιμές της κλίσης (a) και της τομής με τον άξονα y (b), το συντελεστή συσχέτισης (r^2), το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (Standard Error of Estimate, (SEE)) και τη μέγιστη διαφοράς της ενέργειας συνοχής που βρήκαμε με την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, από την πρόβλεψη της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων (ΔE_{max}) για τις ευθείες αυτές, καθεμία εκ των οποίων αφορά διαφορετικό αριθμό ατόμων n .

Συγκρίνοντας την κλίση της ευθείας για $N = 40$ με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Albertazzi et al. [167] βρίσκουμε ότι η τιμή της είναι μεγαλύτερη απ' αυτές που προκύπτουν από τα κλασικά δυναμικά Brenner και Tersoff και από ένα δυναμικό μοριακής

Ισομερές υπ' αριθ.	Συμ.	N_p	$E_{coh}(eV)$	$\phi_a(^{\circ})$	Ισομερές υπ' αριθ.	Συμ.	N_p	$E_{coh}(eV)$	$\phi_a(^{\circ})$
20	I_h	30	0.604969	323.73	36:7	C_1	14	0.291340	338.65
24	D_{6d}	24	0.540829	329.22	36:8	C_s	14	0.283711	338.78
26	D_{3h}	21	0.489233	331.45	36:9	C_{2v}	13	0.259904	338.98
28:1	D_2	20	0.443295	332.87	36:10	C_2	14	0.299576	338.60
28:2	T_d	18	0.442555	333.89	36:11	C_2	13	0.268369	338.96
30:1	D_{5h}	20	0.411628	333.77	36:12	C_2	13	0.267802	339.07
30:2	C_{2v}	17	0.379687	334.90	36:13	D_{3h}	15	0.285188	338.22
30:3	C_{2v}	18	0.384343	335.36	36:14	D_{2d}	12	0.244289	339.29
32:1	C_2	17	0.355774	336.01	36:15	D_{6h}	12	0.260741	338.92
32:2	D_2	18	0.370431	335.62	38:1	C_2	16	0.318472	338.57
32:3	D_{3d}	18	0.378498	335.51	38:2	D_{3h}	18	0.328010	337.80
32:4	C_2	16	0.337695	336.51	38:3	C_1	14	0.283522	339.23
32:5	D_{3h}	18	0.395141	335.71	38:4	C_1	15	0.294114	338.85
32:6	D_3	15	0.315385	337.00	38:5	C_1	13	0.263086	339.65
34:1	C_2	17	0.360949	336.78	38:6	C_2	14	0.272561	339.40
34:2	C_s	15	0.312272	337.38	38:7	C_1	14	0.286674	339.27
34:3	C_s	15	0.322723	337.58	38:8	C_1	13	0.253836	339.59
34:4	C_2	15	0.303032	337.60	38:9	D_3	15	0.275928	338.99
34:5	C_2	14	0.292731	337.91	38:10	C_2	12	0.254225	339.79
34:6	C_{3v}	15	0.329015	337.51	38:11	C_1	13	0.265586	339.63
36:1	C_2	16	0.335366	337.90	38:12	C_{2v}	14	0.300051	339.22
36:2	D_2	18	0.354988	337.16	38:13	C_2	12	0.248020	340.00
36:3	C_1	15	0.310741	338.17	38:14	C_1	12	0.245499	339.96
36:4	C_s	16	0.320126	337.82	38:15	C_{2v}	13	0.276582	339.41
36:5	D_2	16	0.344626	337.84	38:16	C_{3v}	12	0.246765	340.01
36:6	D_{2d}	14	0.299935	338.70	38:17	C_2	11	0.228569	340.37

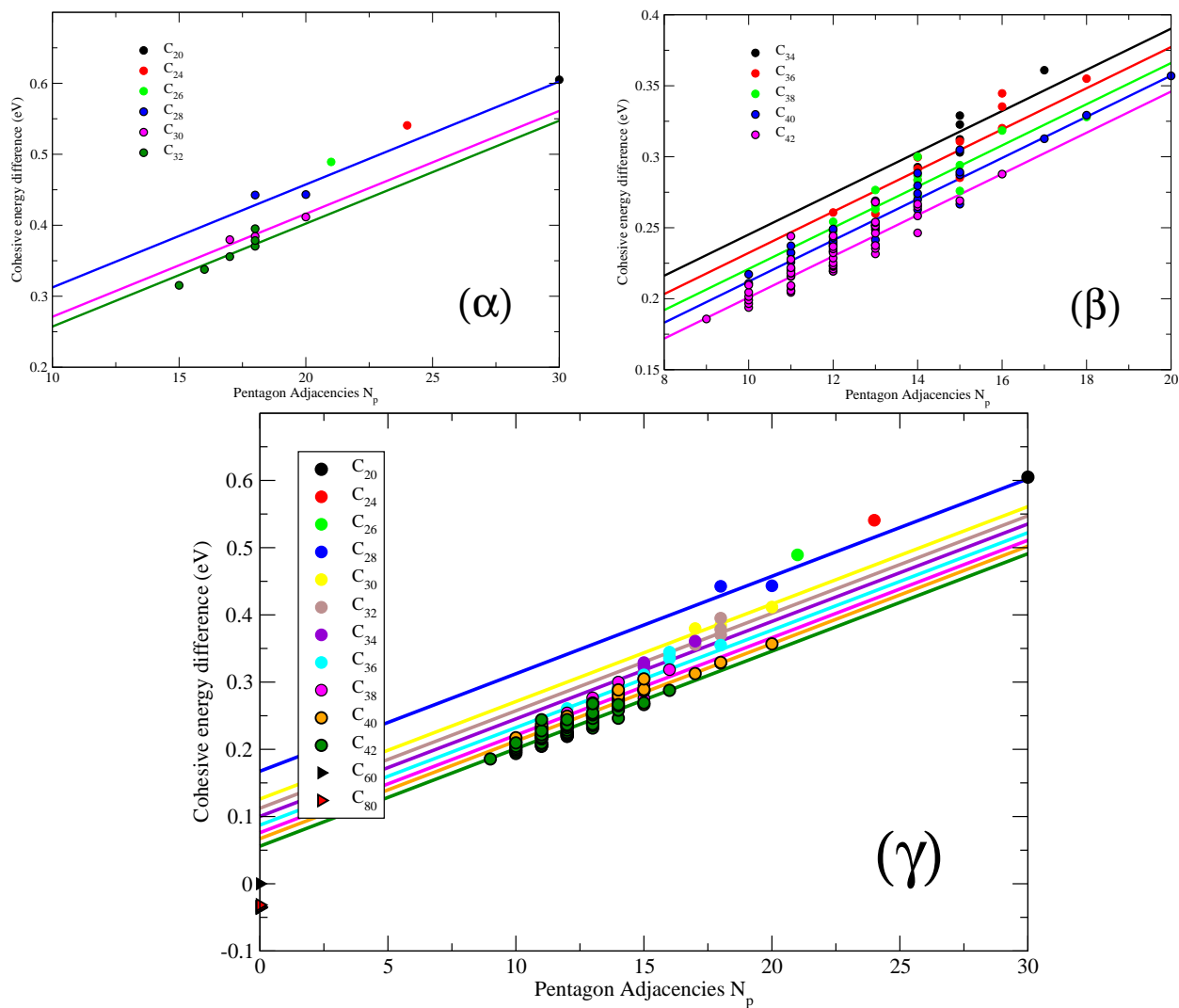
Πίνακας 6.2: Μέγιστη δυνατή συμμετρία, ενέργεια συνοχής E_{coh} (σε eV), αριθμός κοινών πλευρών πενταγώνων N_p και μέση ατομική γωνία ϕ_a (σε $^{\circ}$) των διάφορων ισομερών των φουλλερινών του άνθρακα. Η ενέργεια συνοχής έχει μετατοπιστεί έτσι ώστε η τιμή της για τη φουλλερίνη IPR- C_{60} να είναι ίση με μηδέν. Η αρίθμηση των ισομερών είναι ίδια με αυτή που υπάρχει το βιβλίο *An atlas of fullerenes* [159].

Ισομερές υπ' αριθ.	Συμ.	N_p	$E_{coh}(eV)$	$\phi_a(^{\circ})$	Ισομερές υπ' αριθ.	Συμ.	N_p	$E_{coh}(eV)$	$\phi_a(^{\circ})$
40:1	D_{5d}	20	0.356958	337.60	40:27	C_2	12	0.237709	340.66
40:2	C_2	16	0.312693	339.11	40:28	C_s	12	0.248635	340.54
40:3	D_2	18	0.329233	338.52	40:29	C_2	11	0.220469	340.86
40:4	C_1	15	0.289161	339.49	40:30	C_3	12	0.233630	340.60
40:5	C_s	14	0.279602	339.82	40:31	C_s	11	0.219567	341.05
40:6	C_1	14	0.262728	339.90	40:32	D_2	14	0.274146	339.90
40:7	C_s	15	0.287237	339.41	40:33	D_{2h}	14	0.288465	339.71
40:8	C_{2v}	15	0.266613	339.50	40:34	C_1	12	0.243183	340.55
40:9	C_2	13	0.251969	340.35	40:35	C_2	11	0.232283	340.73
40:10	C_1	13	0.249908	340.32	40:36	C_2	11	0.237243	340.94
40:11	C_2	15	0.304850	339.48	40:37	C_{2v}	11	0.232473	340.99
40:12	C_1	13	0.250963	340.27	40:38	D_2	10	0.210880	341.41
40:13	C_s	13	0.252088	340.26	40:39	D_{5d}	10	0.217205	341.31
40:14	C_s	12	0.236926	340.67	40:40	T_d	12	0.233215	340.64
40:15	C_2	12	0.240834	340.35	42:1	C_2	16	0.287769	339.78
40:16	C_2	13	0.241495	340.27	42:2	C_1	14	0.264914	340.30
40:17	C_1	13	0.237884	340.34	42:3	C_1	14	0.258310	340.40
40:18	C_2	14	0.269818	339.82	42:4	C_1	14	0.246340	340.52
40:19	C_2	13	0.248483	340.23	42:5	C_2	15	0.269089	339.96
40:20	C_{3v}	12	0.249096	340.38	42:6	C_{2v}	13	0.253997	340.54
40:21	C_2	12	0.240062	340.57	42:7	C_2	14	0.266657	340.43
40:22	C_1	12	0.239673	340.64	42:8	C_1	13	0.251318	340.68
40:23	C_2	13	0.268917	340.15	42:9	C_1	12	0.228624	341.06
40:24	C_s	11	0.225798	340.96	42:10	C_1	13	0.237477	340.88
40:25	C_2	12	0.238268	340.53	42:11	C_s	13	0.235445	340.78
40:26	C_1	11	0.221588	340.90	42:12	C_s	12	0.223674	341.22

Πίνακας 6.3: Μέγιστη δυνατή συμμετρία, ενέργεια συνοχής E_{coh} (σε eV), αριθμός κοινών πλευρών πενταγώνων N_p και μέση ατομική γωνία ϕ_a (σε $^{\circ}$) των διάφορων ισομερών των φουλλερινών του άνθρακα. Η ενέργεια συνοχής έχει μετατοπιστεί έτσι ώστε η τιμή της για τη φουλλερίνη IPR- C_{60} να είναι ίση με μηδέν. Η αρίθμηση των ισομερών είναι ίδια με αυτή που υπάρχει το βιβλίο *An atlas of fullerenes* [159].

Ισομερές υπ' αριθ.	Συμ.	N_p	$E_{coh}(eV)$	$\phi_a(^{\circ})$	Ισομερές υπ' αριθ.	Συμ.	N_p	$E_{coh}(eV)$	$\phi_a(^{\circ})$
42:13	C_{2v}	12	0.235136	341.03	42:39	C_1	10	0.193816	341.75
42:14	C_1	11	0.205694	341.45	42:40	C_2	11	0.216021	341.52
42:15	C_1	13	0.246168	340.73	42:41	C_2	10	0.204497	341.65
42:16	C_{2v}	12	0.219377	341.09	42:42	C_s	11	0.244051	341.31
42:17	C_1	12	0.223180	341.20	42:43	C_2	11	0.227681	341.53
42:18	C_1	13	0.231600	340.85	42:44	C_1	10	0.209625	341.87
42:19	C_s	11	0.205626	341.53	42:45	D_3	9	0.185732	342.25
42:20	C_1	12	0.220982	341.26	60	I_h	0	0.000000	348.00
42:21	C_{2v}	11	0.204424	341.66	70	D_{5h}	0	-0.026702	349.41
42:22	C_s	13	0.253656	340.77	72	D_{6d}	0	-0.014824	349.21
42:23	C_2	12	0.236698	341.05	74	D_{3h}	0	-0.028368	349.91
42:24	C_1	11	0.217976	341.43	76:1	D_2	0	-0.031947	349.95
42:25	C_1	11	0.215606	341.54	76:2	T_d	0	-0.024749	350.11
42:26	C_1	12	0.222701	341.23	78:1	D_3	0	-0.033674	350.12
42:27	C_2	12	0.219393	341.19	78:2	C_{2v}	0	-0.036105	350.14
42:28	C_2	12	0.232342	340.91	78:3	C_{2v}	0	-0.037118	350.29
42: 29	C_1	11	0.221808	341.44	78:4	D_{3h}	0	-0.030482	349.91
42:30	C_1	12	0.225321	341.12	78:5	D_{3h}	0	-0.032342	350.38
42:31	C_2	11	0.208821	341.48	80:1		0	-0.034733	350.28
42:32	C_1	10	0.196559	341.78	80:2		0	-0.036026	350.28
42:33	C_1	10	0.199080	341.91	80:3		0	-0.034696	350.39
42:34	C_1	11	0.209309	341.48	80:4		0	-0.034590	350.37
42:35	C_s	10	0.201553	341.80	80:5		0	-0.035454	350.50
42:36	C_1	11	0.218115	341.54	80:6		0	-0.034666	350.57
42:37	C_1	12	0.244228	340.93	80:7		0	-0.031518	350.49
42:38	C_2	13	0.268028	340.66					

Πίνακας 6.4: Μέγιστη δυνατή συμμετρία, ενέργεια συνοχής E_{coh} (σε eV), αριθμός κοινών πλευρών πενταγώνων N_p και μέση ατομική γωνία ϕ_a (σε $^{\circ}$) των διάφορων ισομερών των φουλλερινών του άνθρακα. Η ενέργεια συνοχής έχει μετατοπιστεί έτσι ώστε η τιμή της για τη φουλλερίνη IPR-C₆₀ να είναι ίση με μηδέν. Η αρίθμηση των ισομερών είναι ίδια με αυτή που υπάρχει το βιβλίο *An atlas of fullerenes* [159].



Σχήμα 6.19: Η ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση του αριθμού N_p των γειτνιαζόντων πενταγώνων για (α) $N \leq 32$, (β) $34 \leq N \leq 42$ και (γ) $N \leq 42$ και για τις IPR - C_{60} και IPR - C_{80} .

N	$a(eV)$	$b(eV)$	r^2	$\Delta E_{max}(eV)$
28	0.00037	0.435895	1.000	0.000
30	0.0110793	0.188846	0.980	0.004
32	0.0219506	-0.014340	0.960	0.014
34	0.0225614	-0.022061	0.928	0.013
36	0.0186716	0.027488	0.947	0.022
38	0.0144732	0.076364	0.936	0.021
40	0.0147164	0.063971	0.965	0.020
42	0.0145274	0.055595	0.918	0.029

Πίνακας 6.5: Η κλίση (a), η τομή με τον άξονα y (b), ο συντελεστής συσχέτισης (r^2) και η μέγιστη διαφορά της ενέργειας από την ευθεία πρόβλεψης (ΔE_{max}), για το σύνολο των ισομερών κάθε φουλλερίνης. (Η ευθεία για $N = 28$ κατασκευάζεται από δύο μόνο σημεία.)

μηχανικής και μικρότερη από αυτές που προκύπτουν με τις ημιεμπειρικές μεθόδους MN-DO, AM1, PM3, QCFF/PI και DFTB και τις μεθόδους ab-initio SCF, LDA, DFT/BLYP και DFT/B3LYP. Ας σημειωθεί ότι οι τιμές των κλίσεων αυτών των ευθειών, που βρήκαν οι Albertazzi et al., κυμαίνονται από 24.4 μέχρι 99.5 *kJoule/mole*, ενώ η τιμή που βρίσκουμε με την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης είναι 56.7 *kJoule/mole*.

Όπως μπορεί να δει κανείς η κλίση των παραπάνω ευθειών με τον άξονα y παίρνουν περίπου την ίδια τιμή για $N = 38, 40$ και 42 , ενώ αυτό φαίνεται να διαφοροποιείται στις περιπτώσεις που $N = 28, 30, 32$ και 34 . Παρ' όλα αυτά οι διαφορές αυτές δεν είναι τραγικά μεγάλες¹², πράγμα που μας επιτρέπει να υποπτευθούμε ότι ίσως οι διαφοροποιήσεις αυτές της κλίσης για τις φουλλερίνες με $N = 28, 30, 32$ και 34 να οφείλονται στο ενδεχόμενο η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων να μην αποδίδει πολύ καλά την εξάρτηση της ενέργειας των φουλλερινών αυτών από τον αριθμό N_p . Σε αυτή την άποψη συνηγορεί και ο μικρός αριθμός ισομερών, που έχουν αυτές οι φουλλερίνες, ο οποίος ίσως δεν είναι επαρκής για την κατασκευή της βέλτιστης ευθείας, που θα ελαχιστοποιήσει "σωστά" τις αποκλίσεις. Για παράδειγμα τα ισομερή της φουλλερίνης C_{28} είναι μόνο δύο και κατά συνέπεια η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων είναι η ευθεία που ενώνει τα δύο σημεία της γραφικής παράστασης. Έτσι αν θεωρήσουμε ως σωστή την ευθεία αυτή, τότε οι διάφοροι άλλοι παράγοντες εκτός από τον αριθμό N_p , που εισάγουν κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις στην ενέργεια συνοχής, εσφαλμένα συγχωνεύονται στην εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό N_p , δίνοντας τελικά λάθος αποτελέσματα για την εξάρτηση από το N_p . Στην περίπτωση δηλαδή που θα δεχτούμε ως σωστή αυτή την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων, το μοντέλο μας θα προβλέπει με απόλυτη ακρίβεια την ενέργεια συνοχής, αλλά δε θα αποδίδει σωστά την εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό N_p . Εξ άλλου η εξάρτηση από τον αριθμό N_p θα πρέπει να ληφθεί ως κάποιος μέσος όρος, δεδομένου ότι δεν είναι δυνατό να αποδοθεί μια συγκεκριμένη ενεργειακή αύξηση για κάθε κοινή πλευρά πενταγώνων, αφού η ιδιαίτερη γεωμετρία κάθε ισομερούς παίζει σημαντικό ρόλο στην τιμή αυτής της

¹²με εξαίρεση την περίπτωση για $n = 28$, η οποία όμως προέκυψε από την ευθεία που ενώνει τα δύο σημεία και επομένως δεν έχει και πολύ μεγάλη αξία, ως ευθεία ελαχίστων τετραγώνων

ενεργειακής αύξησης [183].

Επίσης αν δεχτούμε ως σωστές τις τιμές των κλίσεων, όπως αυτές προκύπτουν από τις αντίστοιχες ευθείες των ελαχίστων τετραγώνων, τότε οι αντίστοιχες σταθερές b παίρνουν διάφορες τιμές, οι οποίες σκαμπανεβάζουν, χωρίς να φαίνεται καμιά ενδεχόμενη εξάρτησή τους από τον αριθμό των ατόμων κάθε φουλλερίνης.

n	b (eV)	n	b (eV)	N	b (eV)
20	0.16997	34	0.10020	70	-0.00267
24	0.19275	36	0.08728	72	-0.01482
26	0.18743	38	0.07600	74	-0.02837
28	0.16743	40	0.06714	76	-0.02835
30	0.12605	42	0.05592	78	-0.03394
32	0.11232	60	0.00000	80	-0.03453

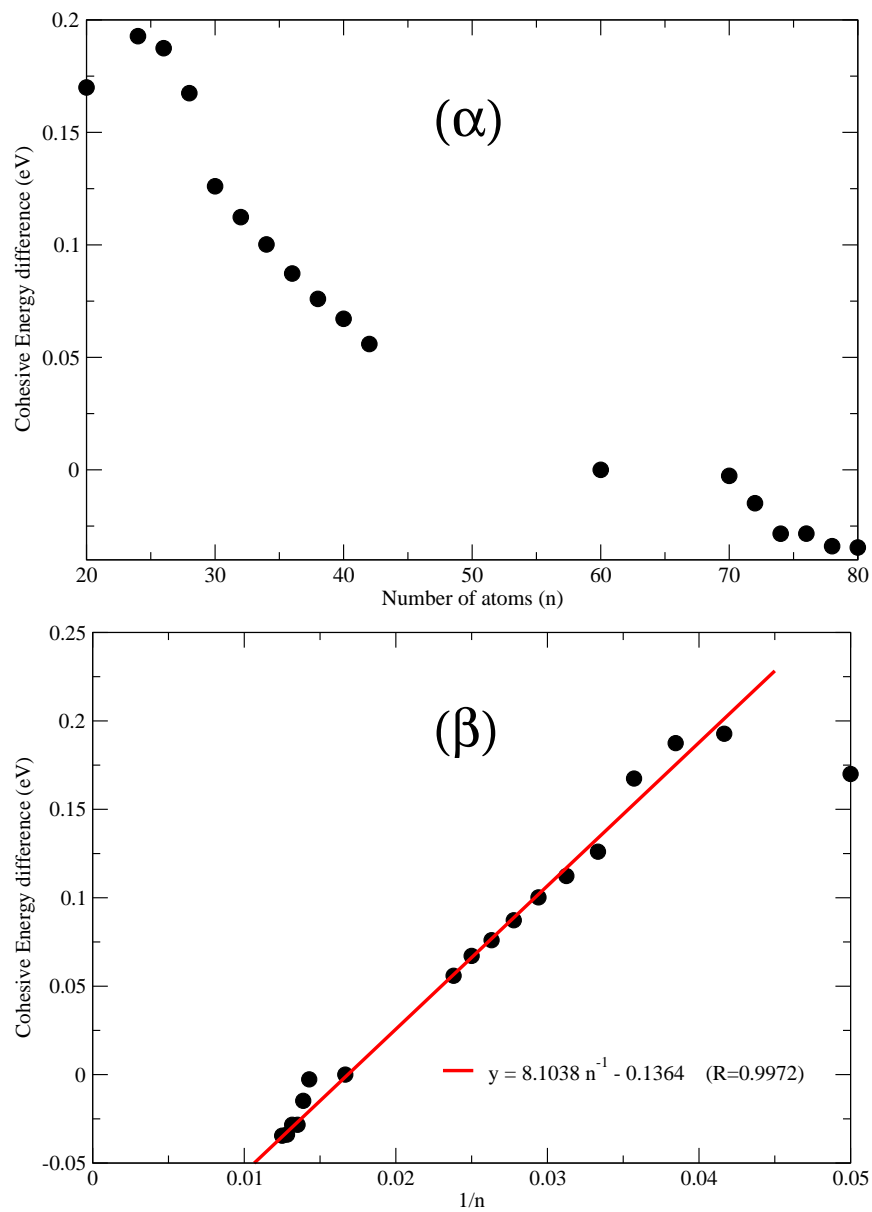
Πίνακας 6.6: Η τομή b με τον άξονα y των ευθειών $E_{coh} = aN_p + b$, που προκύπτουν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων όταν $a = 0.0145eV$, ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων N των ισομερών.

Για τους λόγους αυτούς δοκιμάσαμε να θεωρήσουμε ότι η κλίση των ευθειών $E_{coh} = aN_p + b$, είναι σταθερή και ανεξάρτητη από τον αριθμό των ατόμων κάθε φουλλερίνης και ίση περίπου με την τιμή $0.0145eV$, που προέκυψε από τις περιπτώσεις των ισομερών των φουλλερινών C_N με $N = 38, 40$ και 42 . Στη συνέχεια δοκιμάσαμε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων να προσδιορίσουμε την τιμή της σταθεράς b , υπό σταθερό a και ίσο με $a = 0.0145eV$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.6 και στην εικόνα 6.20. Όπως μπορεί να δει κανείς στην πρώτη γραφική παράσταση της εικόνας αυτής, η σταθερά b φαίνεται να έχει μια εξάρτηση αντιστρόφως ανάλογη από τον αριθμό ατόμων N .

Συμπερασματικά λοιπόν:

- Η ενέργεια συνοχής των φουλλερινών φαίνεται να έχει την ίδια σταθερή γραμμική εξάρτηση από τον αριθμό N_p του πλήθους των κοινών πλευρών των πενταγώνων κάθε δομής, για όλες τις μικρές φουλλερίνες, ανεξάρτητα από τον αριθμό ατόμων τους και
- Η ενέργεια συνοχής των φουλλερινών έχει μια εξάρτηση αντιστρόφως ανάλογη από τον αριθμό N των ατόμων τους.

Το ερώτημα επομένως που θα μας απασχολήσει στη συνέχεια, είναι να βρούμε ποια είναι η ακριβής εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό ατόμων κάθε φουλλερίνης, θεωρώντας ότι η ενέργεια συνοχής έχει την ίδια γραμμική εξάρτηση από τον αριθμό N_p για όλες τις φουλλερίνες ανεξάρτητα από τον αριθμό ατόμων N , που την απαρτίζουν. Ξεκινώντας αυτή τη διερεύνηση, κατασκευάζουμε τη δεύτερη γραφική παράσταση της εικόνας 6.20, στην οποία παρουσιάζουμε τα b ως συνάρτηση του $1/N$. Από τη γραφική παράσταση αυτή βλέπουμε μια περίπου γραμμική εξάρτηση των b από το $1/N$ με κάποιες αποκλίσεις. Η περίπτωση $N = 20$ φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη απόκλιση, ενώ επίσης μικρότερες αποκλίσεις φαίνεται να έχουν οι περιπτώσεις $N = 24, 26, 28, IPR - 72$ και $IPR - 74$.



Σχήμα 6.20: Η σταθερά b της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων (βλέπε εξ. 6.23) με σταθερή κλίση $a = 0.0145eV$ ως συνάρτηση (α) του αριθμού ατόμων n και (β) του $1/n$.

Αν εξαιρέσουμε την περίπτωση $N = 20$ του πίνακα 6.6, που βρίσκεται καταφανώς εκτός ευθείας, η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων που μπορεί να κατασκευαστεί από τα υπόλοιπα δεδομένα φαίνεται στην ίδια γραφική παράσταση και είναι η

$$b = \frac{8.1038}{N} - 0.1364, \quad (6.24)$$

με συντελεστή συσχέτισης $R = 0.9972$. Όπως βλέπουμε η καμπύλη αυτή φαίνεται να προσαρμόζεται σχετικά καλά στις τιμές των b του πίνακα 6.6, χωρίς αυτό όμως να αποκλείει το ενδεχόμενο να υπάρχει μια άλλη καμπύλη που να προσαρμόζεται ακόμα καλύτερα σ' αυτά τα δεδομένα. Δεδομένου μάλιστα ότι έχουν αναπτυχθεί τα διάφορα μοντέλα, που αναφέραμε νωρίτερα, για την πρόβλεψη της ενέργειας συνοχής των μεγάλων εικοσαεδρικών φουλλερινών, είναι σκόπιμο να ελέγξουμε, αν και κατά πόσο αυτά τα μοντέλα προσαρμόζονται καλύτερα στην ενέργεια συνοχής των μικρών φουλλερινών, απ' ότι το απλό μοντέλο με εξάρτηση $1/N$. Αυτό είναι απολύτως λογικό, αν σκεφτούμε ότι το ζητούμενό μας είναι να βρούμε τη μορφή ενός όρου, που θα προστίθεται στον όρο που περιλαμβάνει το N_p , ο οποίος θα εξαρτάται μόνο από τον αριθμό N των ατόμων, όπως φαίνεται από τη γραφική παράσταση 6.20, ενώ για $N_p = 0$ θα οδηγούν στις σχέσεις που αντιστοιχούν στις μεγάλες φουλλερίνες, για τις οποίες αυτά τα μοντέλα αναπτύχθηκαν. Έτσι οι σχέσεις που θα προκύψουν θα μπορούσαν να έχουν μια καθολική ισχύ, αφού θα ισχύουν για κάθε φουλλερίνη. Θα προσαρμόσουμε λοιπόν στη συνέχεια με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων τις ενέργειες συνοχής των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4 σε καμπύλες που θα έχουν γραμμική εξάρτηση από τον αριθμό N_p και θα έχουν την ίδια εξάρτηση από τον αριθμό N των ατόμων, όπως τα μοντέλα των Adams et al, Tersoff, Witten and Li, Morán-López et al, Itoh et al καθώς και το μοντέλο της μορφής $b_1/N + b_2$ ¹³, που είδαμε προηγουμένως.

Επίσης επειδή υπάρχουν αυτές οι αποκλίσεις που είδαμε προηγουμένως και προκειμένου να δούμε πώς αυτές επηρεάζουν την προσαρμογή των διάφορων καμπυλών, θα πραγματοποιήσουμε τέσσερις διαφορετικές προσαρμογές καμπύλης για κάθε μοντέλο, χρησιμοποιώντας κάθε φορά ένα διαφορετικό δείγμα από τις ενέργειες των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4. Τα δείγματα αυτά θα είναι τα ακόλουθα: (α) όλες οι ενέργειες των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4, (β) όλες οι ενέργειες των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4, εκτός την περίπτωση $N = 20$, (γ) οι ενέργειες των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4, για τις οποίες $30 \leq N \leq 42$ και (δ) οι ενέργειες του πίνακα 6.4, για τις οποίες $N = 60, 76, 78, 80$. Ο λόγος που γίνεται αυτός ο συγκεκριμένος διαχωρισμός θα γίνει αντιληπτός παρακάτω.

• **Προσαρμογή καμπυλών στο σύνολο των τιμών των ενεργειών συνοχής (155 τιμές)**

Οι εξισώσεις που προκύπτουν για κάθε μοντέλο είναι οι ακόλουθες:

- Μοντέλο Adams et al

$$E_{coh} = 0.0145N_p + \frac{11.1802}{N} - \frac{73.2737}{N^2} - 0.1664, \quad R^2 = 0.99136 \quad (6.25)$$

¹³εφ' εξής και για βολικότητα και συντομία θα ονομάζουμε αυτό το μοντέλο ως "μοντέλο n^{-1} "

- Μοντέλο Tersoff

$$E_{coh} = 0.01457N_p - \frac{2.0081}{N} + 3.4524 \frac{\ln N}{N} - 0.2019, \quad R^2 = 0.99101 \quad (6.26)$$

- Μοντέλο n^{-1}

$$E_{coh} = 0.01576N_p + \frac{6.4213}{N} - 0.1108, \quad R^2 = 0.98975 \quad (6.27)$$

- Μοντέλο Mórán-López et al

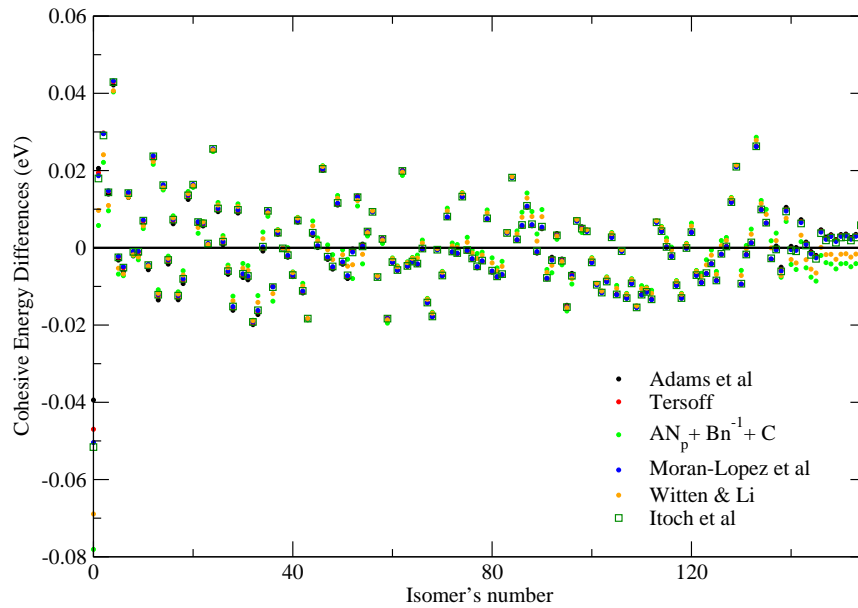
$$E_{coh} = 0.01462N_p + \frac{0.6837}{N} + \frac{2.0466}{\sqrt{N}} - 0.2750, \quad R^2 = 0.99085 \quad (6.28)$$

- Μοντέλο Witten and Li

$$E_{coh} = 0.01522N_p + 4.4362N^{-5/6} - 0.1482, \quad R^2 = 0.99045 \quad (6.29)$$

- Μοντέλο Itoh et al

$$E_{coh} = 0.01464N_p + 2.5523N^{-0.56597} - 0.25108 \quad (6.30)$$



Σχήμα 6.21: Αποκλίσεις των προβλέψεων της ενέργειας συνοχής των διαφόρων μοντέλων από τις αντίστοιχες υπολογισθείσες τιμές. (Χρήση όλων των δεδομένων)

Στην εικόνα 6.21 μπορούμε να δούμε τις διαφορές ανάμεσα στις προβλέψεις των παραπάνω μοντέλων και στις τιμές που υπολογίσθηκαν από τις εφησυχασμένες δομές στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης. Στην εικόνα αυτή ο άξονας x παριστάνει τον αύξοντα αριθμό του κάθε ισομερούς, ο οποίος είναι ίδιος με τη σειρά που αυτά

εμφανίζονται στους πίνακες 6.2, 6.3 και 6.4. Όπως βλέπουμε στην εικόνα αυτή, σε γενικές γραμμές όλα τα μοντέλα προβλέπουν με ικανοποιητική ακρίβεια την υπολογισθείσα ενέργεια συνοχής, με διαφορές που στο σύνολο σχεδόν των περιπτώσεων δεν υπερβαίνουν τα $0.02eV$. Εξαιρέση αποτελεί η φουλλερίνη C_{20} , για την οποία η διαφορά μεταξύ προβλεφθείσας και υπολογισθείσας τιμής ξεκινάει κατ' απόλυτη τιμή από $0.04eV$ (στο μοντέλο των Adams et al) και φθάνει μέχρι $0.08eV$ (στο μοντέλο n^{-1}).

Αυτό που επίσης βλέπουμε στην εικόνα αυτή είναι ότι στην περιοχή ενδιαφέροντός μας για τα N και N_p , εξαιρουμένου του C_{20} , τα μοντέλα Adams et al, Tersoff, Mórán-López et al και Itoh et al δίνουν πρακτικώς τα ίδια αποτελέσματα, με τις μεταξύ τους διαφορές να είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες διαφορές ανάμεσα στις προβλεφθείσες και τις υπολογισθείσες τιμές των ενεργειών συνοχής. Εξαιρουμένου του C_{20} , οι μέγιστες διαφορές ανάμεσα στις προβλεφθείσες τιμές μεταξύ των μοντέλων δεν ξεπερνά τα $0.0075eV$ περίπου.

Συμπερασματικά :

- ◇ Από την προσαρμογή των παραπάνω καμπυλών στο σύνολο των ενεργειών συνοχής των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4, προκύπτει ότι η ενέργεια συνοχής του C_{20} δεν μπορεί να προβλεφθεί "σωστά"¹⁴ από κανένα από τα παραπάνω μοντέλα. Είναι επομένως σκόπιμο να εξαιρέσουμε από το δείγμα μας την περίπτωση $N = 20$, με την ελπίδα ότι οι καμπύλες που δοκιμάζουμε να προσαρμόσουμε στις υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής, θα προσαρμόζονται καλύτερα στις υπόλοιπες τιμές.
 - ◇ Οι διαφορές ανάμεσα στις προβλεφθείσες από τα μοντέλα τιμές της ενέργειας συνοχής και τις υπολογισθείσες δεν ξεπερνούν στο σύνολο σχεδόν των περιπτώσεων τα $0.02eV$ περίπου. Επομένως όλα τα μοντέλα προβλέπουν την ενέργεια συνοχής με ικανοποιητική ακρίβεια.
- **Προσαρμογή καμπυλών σε όλες τις ενέργειες εκτός αυτής του C_{20} (154 τιμές)**
Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω διαδικασία χωρίς την ενέργεια συνοχής του C_{20} , προέκυψαν οι παρακάτω εξισώσεις πρόβλεψης για την ενέργεια συνοχής.

- Μοντέλο Adams et al

$$E_{coh} = 0.01521N_p + \frac{6.7906}{N} + \frac{13.54785}{N^2} - 0.1214, \quad R^2 = 0.9929 \quad (6.31)$$

- Μοντέλο Tersoff

$$E_{coh} = 0.0152N_p + \frac{9.1688}{N} - 0.6230 \frac{\ln N}{N} - 0.1149, \quad R^2 = 0.9929 \quad (6.32)$$

¹⁴"σωστά", με την έννοια ότι η πρόβλεψη έχει αρκετά μεγαλύτερη διαφορά από την υπολογισθείσα τιμή, συγκρινόμενη με τις άλλες περιπτώσεις

- Μοντέλο n^{-1}

$$E_{coh} = 0.01504N_p + \frac{7.5657}{N} - 0.1299, \quad R^2 = 0.9929 \quad (6.33)$$

- Μοντέλο Mórán-López et al

$$E_{coh} = 0.0152N_p + \frac{8.6682}{N} - \frac{0.3674}{\sqrt{N}} - 0.1017, \quad R^2 = 0.9929 \quad (6.34)$$

- Μοντέλο Witten and Li

$$E_{coh} = 0.01477N_p + 4.9528N^{-5/6} - 0.16585, \quad R^2 = 0.9927 \quad (6.35)$$

- Μοντέλο Itoh et al

$$E_{coh} = 0.01520N_p + 9.4305N^{-1.084375} - 0.1158 \quad (6.36)$$

Αυτό που μπορεί να δει κανείς απ' αυτές τις εξισώσεις είναι ότι αυξήθηκε ελαφρά ο συντελεστής συσχέτισης για όλα τα μοντέλα. Επίσης για τα μοντέλα Adams et al, Tersoff, Mórán-López et al και Itoh et al, αυξήθηκαν οι συντελεστές του N_p κατά 0.007 περίπου, ενώ οι συντελεστές των όρων που περιέχουν το n άλλαξαν τελείως και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις άλλαξαν και πρόσημο.

Αντιθέτως στο μοντέλο με την εξάρτηση $1/N$ ο συντελεστής του N_p μειώθηκε κατά 0.007 περίπου, ενώ ο συντελεστής του όρου $1/N$ αυξήθηκε κατά 1 περίπου.

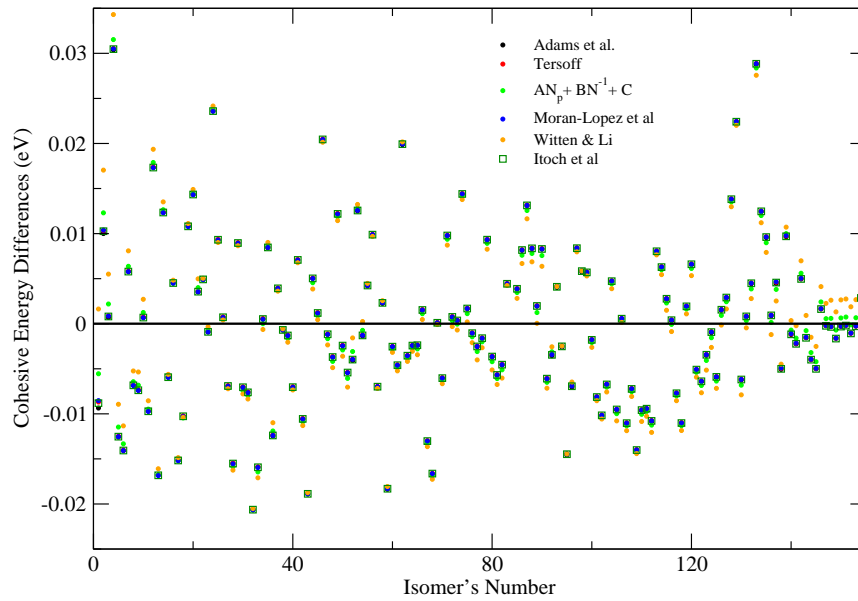
Αυτό που επίσης μπορούμε να δούμε, συγκρίνοντας το μοντέλο των Itoh et al με αυτό με την εξάρτηση $1/N$, είναι ότι ενώ και στα δύο μοντέλα η δύναμη του N είναι σχεδόν η ίδια, οι συντελεστές του όρου αυτού των δύο εξισώσεων διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής αυτός είναι πολύ ευαίσθητος σε μικρές αλλαγές της τιμής της δύναμης.

Τέλος στο μοντέλο των Witten and Li οι διαφορές είναι πολύ μικρότερες, με το συντελεστή του N_p να μειώνεται μόνο κατά 0.004 περίπου και ο συντελεστής του $N^{-5/6}$ να αυξάνεται μόνο κατά 0.5 περίπου.

Κατ' αναλογία με την εικόνα 6.21, στην εικόνα 6.22 βλέπουμε τις διαφορές ανάμεσα στις προβλεφθείσες και υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής. Όπως μπορεί να δει κανείς, το εύρος των αποκλίσεων μεταξύ των δύο τιμών περιορίζεται μεν, αλλά όχι αισθητά.

Όπως φαίνεται απ' αυτή την εικόνα, οι ομοιότητες μεταξύ των προβλέψεων των μοντέλων είναι πρακτικά ίδιες με αυτές που σχολιάσαμε νωρίτερα. Μάλιστα οι διαφορές μεταξύ των προβλέψεων των μοντέλων γίνονται τώρα μικρότερες. Όπως μπορεί να δει κανείς οι μεγαλύτερες διαφορές εμφανίζονται στις πολύ μικρές φουλλερίνες με αριθμό ατόμων μικρότερο από 30.

Συμπερασματικά λοιπόν, η εξαίρεση του C_{20} από τους υπολογισμούς μας, δημιούργησε μια μικρή διαφοροποίηση στους συντελεστές της εξίσωσης του μοντέλου των



Σχήμα 6.22: Αποκλίσεις των προβλέψεων της ενέργειας συνοχής των διάφορων μοντέλων, από τις αντίστοιχες υπολογισθείσες τιμές. (Χρήση όλων των δεδομένων εκτός της περίπτωσης $N = 20$.)

Witten and Li, κάπως μεγαλύτερες στο μοντέλο n^{-1} και μεγάλες διαφοροποιήσεις στους συντελεστές των εξισώσεων των άλλων μοντέλων. Το συμπέρασμα λοιπόν που προκύπτει είναι ότι τα υπόλοιπα μοντέλα εκτός αυτό των Witten and Li και το n^{-1} , είναι πολύ ευαίσθητα σε μικρές διαφοροποιήσεις του υπό εξέταση δείγματος και επομένως ίσως να μην είναι τα πλέον κατάλληλα για την περιγραφή της ενέργειας συνοχής των μικρών φουλλερίνων.

Ένας τρόπος που θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε για να δούμε ποιο είναι το καταλληλότερο μοντέλο, είναι να κατασκευάσουμε την εξίσωση πρόβλεψης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, χρησιμοποιώντας ένα μέρος μόνο του δείγματος των ενεργειών συνοχής που έχουμε στη διάθεσή μας. Στη συνέχεια να εφαρμόσουμε την εξίσωση αυτή για να δούμε κατά πόσο μπορεί να προβλέψει σωστά τις ενέργειες συνοχής του υπολοίπου δείγματος, που δε λάβαμε υπό όψη μας για την κατασκευή της εξίσωσης. Η εξίσωση που προβλέπει τις υπολογισθείσες τιμές με τις μικρότερες αποκλίσεις, θα μπορούσε να θεωρηθεί η καταλληλότερη εξίσωση.

Προκειμένου να εφαρμόσουμε λοιπόν αυτό το κριτήριο, υπολογίζουμε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων τους συντελεστές των εξισώσεων των παραπάνω μοντέλων, χρησιμοποιώντας μόνο τις τιμές των ενεργειών συνοχής, για τις οποίες $30 \leq N \leq 42$. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας αυτές τις εξισώσεις, βρίσκουμε πόσο καλά προβλέπονται οι τιμές των ενεργειών των IPR-φουλλερινών του αρχικού δείγματός μας, τις οποίες δε χρησιμοποιήσαμε για την κατασκευή των εξισώσεων. Μετά κάνουμε το ίδιο, κατασκευάζοντας τις εξισώσεις πρόβλεψης από τις τιμές των IPR-φουλλερινών και βρίσκουμε πόσο καλά προβλέπονται οι τιμές της ενέργειας συνοχής των μικρότερων φουλλερινών.

• **Προσαρμογή καμπυλών στις ενέργειες των φουλλερινών με αριθμό ατόμων n , $30 \leq N \leq 42$ (132 τιμές)**

Από την προσαρμογή των παραπάνω μοντέλων στις ενέργειες συνοχής των φουλλερινών με αριθμό ατόμων N , $30 \leq N \leq 42$, βρίσκουμε τις παρακάτω εξισώσεις πρόβλεψης με τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης:

- Μοντέλο Adams et al

$$E_{coh} = 0.01542N_p + \frac{13.89973}{N} - \frac{126.39465}{N^2} - 0.21401, \quad R^2 = 0.95945 \quad (6.37)$$

- Μοντέλο Tersoff

$$E_{coh} = 0.01542N_p - \frac{11.41535}{N} + 7.07094 \frac{\ln N}{N} - 0.31219, \quad R^2 = 0.95946 \quad (6.38)$$

- Μοντέλο n^{-1}

$$E_{coh} = 0.01541N_p + \frac{6.96332}{N} - 0.11972, \quad R^2 = 0.95946 \quad (6.39)$$

- Μοντέλο Mórán-López et al

$$E_{coh} = 0.01542N_p - \frac{7.3172}{N} + \frac{4.71907}{\sqrt{N}} - 0.50868, \quad R^2 = 0.95946 \quad (6.40)$$

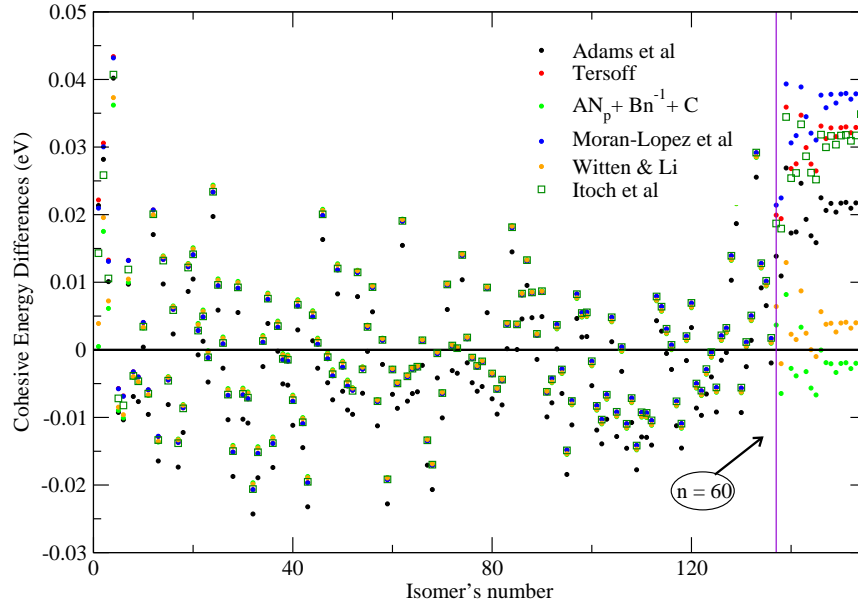
- Μοντέλο Witten and Li

$$E_{coh} = 0.01541N_p + 4.58907N^{-5/6} - 0.15774, \quad R^2 = 0.95955 \quad (6.41)$$

- Μοντέλο Itoh et al

$$E_{coh} = 0.01545N_p + 1.9114N^{-0.22609} - 0.7761 \quad (6.42)$$

Αυτό που μπορεί να δει κανείς σ' αυτές τις εξισώσεις είναι ότι ο συντελεστής του N_p είναι περίπου σταθερός σε όλα τα μοντέλα με σχετικές διαφορές μεταξύ τους της τάξης του $10^{-4}eV$. Οι υπόλοιποι συντελεστές όμως, συγκρινόμενοι με τους συντελεστές που βρήκαμε νωρίτερα για τα ίδια μοντέλα, έχουν αξιοσημείωτες διαφορές σε όλα τα μοντέλα με εξαίρεση τα μοντέλα n^{-1} και Whitten and Li. Ιδιαίτερα οι συντελεστές του μοντέλου Whitten and Li παρουσιάζουν τις μικρότερες διαφοροποιήσεις. Στην εικόνα 6.23 βλέπουμε τις διαφορές ανάμεσα στις προβλεφθείσες και τις υπολογισθείσες τιμές της ενέργειας, κατ' αναλογία με τις εικόνες 6.21 και 6.22. Αυτό που βλέπουμε σ' αυτή την εικόνα, είναι ότι οι προβλέψεις του μοντέλου Morán-López et al για τις IPR-φουλλερίνες είναι οι χειρότερες. Ακολουθούν οι προβλέψεις του μοντέλου Tersoff και στη συνέχεια, με μικρή διαφορά, οι προβλέψεις του μοντέλου Itoh et al. Στη συνέχεια ακολουθεί το μοντέλο των Adams et al. Τέλος τα μοντέλα που προσεγγίζουν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την ενέργεια συνοχής είναι τα μοντέλα n^{-1} και Witten and Li.



Σχήμα 6.23: Αποκλίσεις των προβλέψεων της ενέργειας συνοχής των διάφορων μοντέλων, από τις αντίστοιχες υπολογισθείσες τιμές. (Χρήση των δεδομένων για τα οποία $30 \leq N \leq 42$.)

Ακολουθώντας τώρα την αντίστροφη πορεία, θα προσπαθήσουμε να δούμε ποιοι είναι οι συντελεστές των εξισώσεων πρόβλεψης, που προκύπτουν από τις τιμές των ενεργειών συνοχής μόνο των IPR-φουλλερινών.

• **Προσαρμογή καμπυλών στις ενέργειες των IPR-φουλλερινών με αριθμό ατόμων $60 \leq N \leq 80$ (18 τιμές)**

Από την προσαρμογή των παραπάνω μοντέλων στις ενέργειες συνοχής των IPR-φουλλερινών, που έχουμε στη διάθεσή μας, εκτός των C_{70} και C_{72} , βρίσκουμε τις παρακάτω εξισώσεις πρόβλεψης:

- Μοντέλο Adams et al

$$E_{coh} = \frac{5.88468}{N} + \frac{84.52596}{N^2} - 0.12178, \quad R^2 = 0.8383 \quad (6.43)$$

- Μοντέλο Tersoff

$$E_{coh} = \frac{15.93761}{N} - 2.34858 \frac{\ln N}{N} - 0.10559, \quad R^2 = 0.8383 \quad (6.44)$$

- Μοντέλο n^{-1}

$$E_{coh} = \frac{8.31507}{N} - 0.13903, \quad R^2 = 0.8482 \quad (6.45)$$

- Μοντέλο Mórán-López et al

$$E_{coh} = \frac{12.94263}{N} - \frac{1.10686}{\sqrt{N}} - 0.07305, \quad R^2 = 0.8383 \quad (6.46)$$

- Μοντέλο Witten and Li

$$E_{coh} = 4.9162N^{-5/6} - 0.1627, \quad R^2 = 0.8480 \quad (6.47)$$

- Μοντέλο Itoh et al

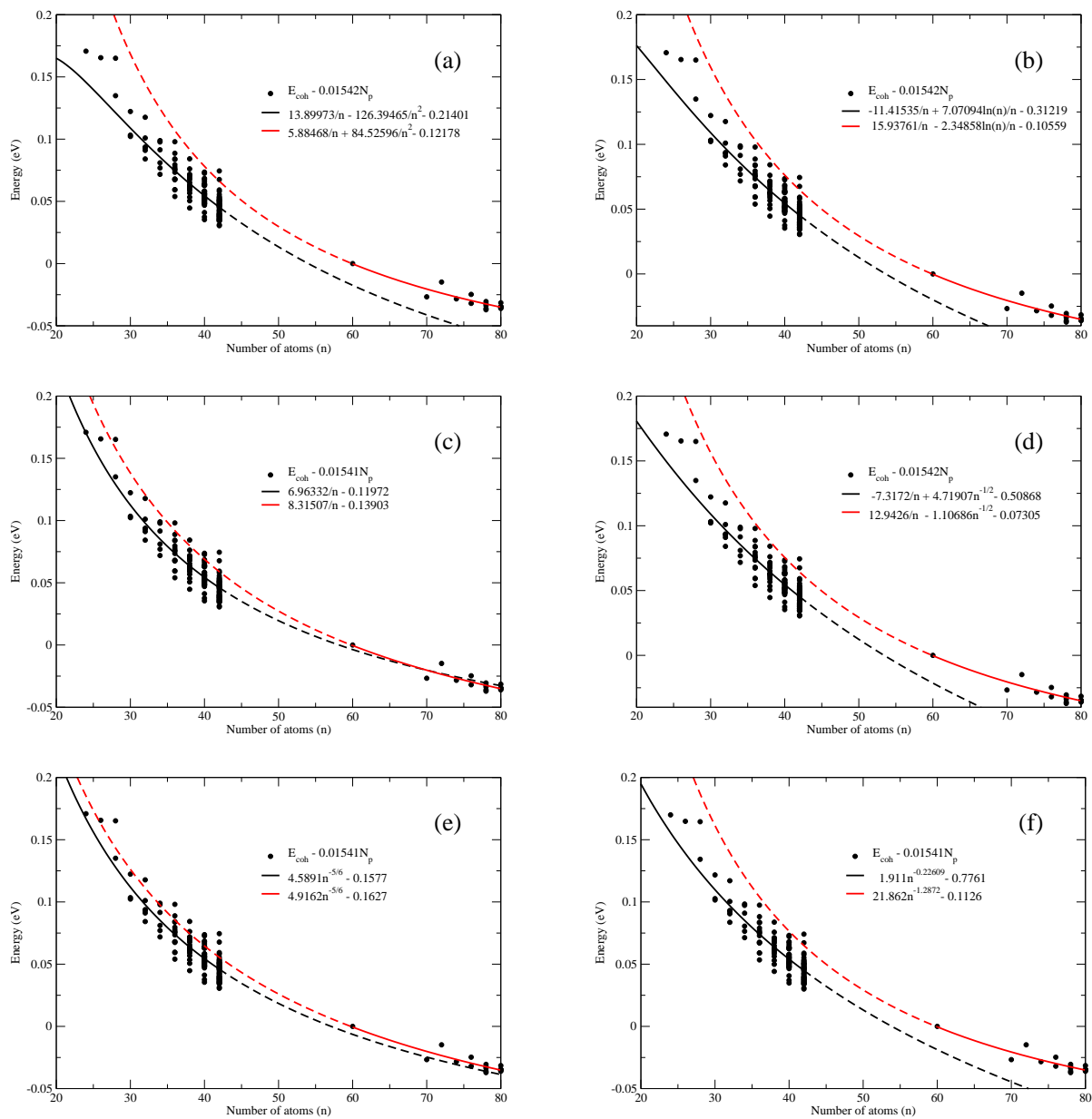
$$E_{coh} = 21.862N^{-1.2872} - 0.112635 \quad (6.48)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω εξισώσεις πρόβλεψης δεν περιέχουν κάποιο όρο που να εξαρτάται από το N_p , προφανώς επειδή στις IPR-φουλλερίνες (από τις οποίες προέκυψαν οι παραπάνω εξισώσεις), δεν υπάρχουν γειτνιάζοντα πεντάγωνα, και επομένως $N_p = 0$. Κατά συνέπεια οι εξισώσεις αυτές είναι συναρτήσεις μόνο του αριθμού ατόμων N κάθε φουλλερίνης.

Συγκρίνοντας τις τελευταίες αυτές εξισώσεις με τις αντίστοιχες που βρήκαμε με προσαρμογή των μοντέλων στις ενέργειες συνοχής των φουλλερινών με $30 \leq N \leq 42$, βλέπουμε ότι σε όλα τα μοντέλα, με εξαίρεση το μοντέλο Witten and Li και το μοντέλο n^{-1} , συνεχίζουν να εμφανίζονται πολύ μεγάλες διαφορές στους συντελεστές κάθε όρου αυτών των εξισώσεων. Κατά συνέπεια, όποια και αν ήταν η εξάρτηση των μοντέλων αυτών από το N_p , θα υπήρχαν μεγάλες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις προβλέψεις των δύο αντίστοιχων εξισώσεων του ίδιου μοντέλου. Αυτό μπορούμε να το δούμε πολύ καλά στην εικόνα 6.24, στην οποία δείχνουμε για τα παραπάνω έξι μοντέλα τα εξής:

- α τις ενέργειες συνοχής ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων, αν αφαιρέσουμε απ' αυτές τον όρο που περιέχει το N_p , των εξισώσεων 6.37, 6.38, 6.39, 6.40, 6.41 και 6.42 (μαύροι κύκλοι)
- β τις καμπύλες των εξισώσεων 6.37, 6.38, 6.39, 6.40, 6.41 και 6.42, χωρίς τον όρο που περιέχει το N_p (μαύρη γραμμή) και
- γ τις καμπύλες των εξισώσεων 6.43, 6.44, 6.45, 6.46, 6.47 και 6.48 (κόκκινη γραμμή).

Υπενθυμίζουμε ότι οι εξισώσεις 6.37, 6.38, 6.39, 6.40, 6.41 και 6.42 (μαύρες γραμμές) προέκυψαν με προσαρμογή σ' αυτές (με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων) των ενεργειών συνοχής των φουλλερινών με $30 \leq N \leq 42$, ενώ οι αντίστοιχες εξισώσεις 6.43, 6.44, 6.45, 6.46, 6.47 και 6.48 (κόκκινη γραμμή) προέκυψαν με παρόμοιο τρόπο από τις IPR-φουλλερίνες με $60 \leq N \leq 80$. Στην εικόνα αυτή οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε επέκταση (extrapolation) της αντίστοιχης καμπύλης, στις τιμές N οι οποίες δε χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της εξίσωσης πρόβλεψης. Όπως βλέπουμε λοιπόν, με εξαίρεση τα μοντέλα Witten and Li και n^{-1} , υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στις προβλέψεις των εξισώσεων του ίδιου μοντέλου, που



Σχήμα 6.24: Ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων. Σύγκριση μεταξύ της εξίσωσης πρόβλεψης που κατασκευάζεται από τις ενέργειες συνοχής των φουλλερινών με $30 \leq N \leq 42$ (μαύρη γραμμή) και της αντίστοιχης εξίσωσης που κατασκευάζεται από τις ενέργειες συνοχής των IPR-φουλλερινών με $60 \leq N \leq 80$ (κόκκινη γραμμή). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε επέκταση (extrapolation) των εξισώσεων πρόβλεψης σε περιοχές n που δε συμμετείχαν στην κατασκευή τους. Από τις υπολογισθείσες τιμές των ενεργειών συνοχής έχει αφαιρεθεί ο όρος που περιέχει το N_p . (a) Μοντέλο Adams et al, (b) Μοντέλο Tersoff, (c) Μοντέλο n^{-1} , (d) Μοντέλο Morán-López et al, (e) Μοντέλο Witten and Li και (f) Μοντέλο Itoh et al.

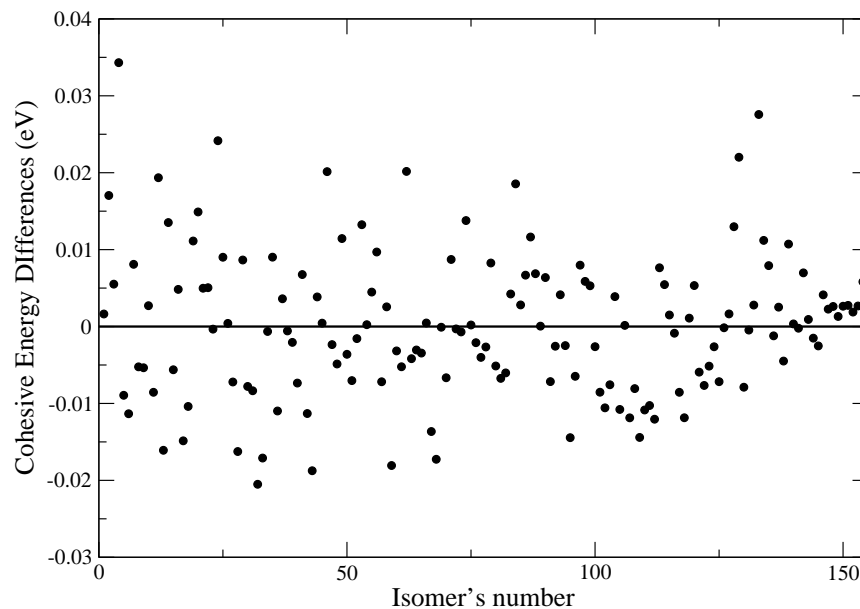
έχουν κατασκευαστεί από διαφορετική ομάδα τιμών των ενεργειών συνοχής. Κατά συνέπεια τα μοντέλα αυτά δεν είναι κατάλληλα για την περιγραφή των ενεργειών συνοχής των μικρών φουλλερινών.

Επομένως το μοντέλο των Witten and Li είναι ίσως το καταλληλότερο για την πρόβλεψη των ενεργειών συνοχής των μικρών φουλλερινών. Κατά συνέπεια η καλύτερη δυνατή προσαρμογή του μοντέλου αυτού στις υπολογισθείσες τιμές της ενέργειας συνοχής, δίνεται από την εξίσωση 6.35, η οποία έχει υπολογισθεί χωρίς να ληφθεί υπ' όψη στη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων η τιμή της ενέργειας για $N = 20$, για τους λόγους που ήδη εξηγήσαμε. Έτσι η καταλληλότερη εξίσωση πρόβλεψης για την ενέργεια συνοχής θα είναι η:

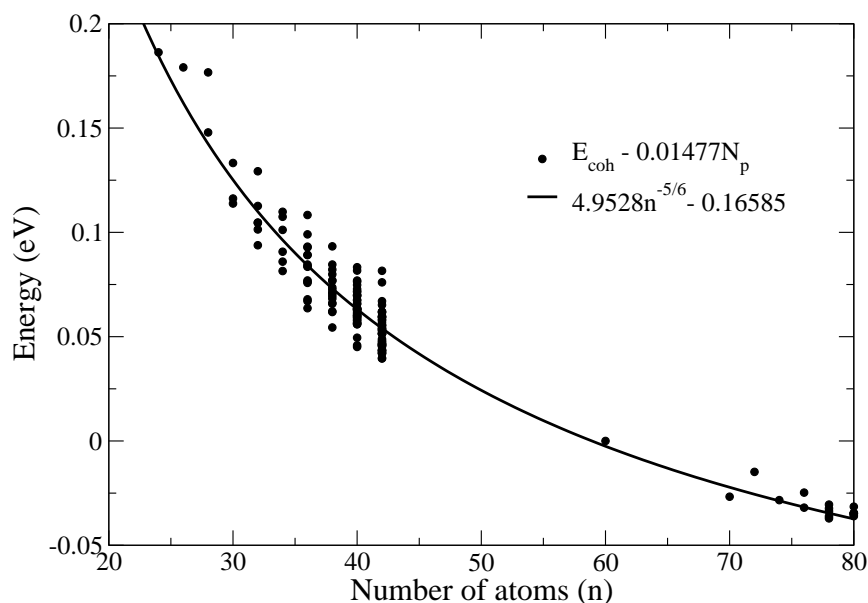
$$E_{coh} = 0.01477N_p + 4.9528N^{-5/6} - 0.16585, \quad R^2 = 0.9927. \quad (6.49)$$

Ας σημειωθεί ότι η τιμή του συντελεστή του N_p ($a = 0.01477$) προκύπτει να είναι πολύ κοντά στην τιμή που αρχικά θεωρήσαμε ότι έχει ($a = 0.0145$), όταν προσπαθούσαμε να βρούμε μια σχέση εξάρτησης των b της αρχικής εξίσωσης $E_{coh} = aN_p + b$ από τον αριθμό N των ατόμων κάθε φουλλερίνης.

Στην εικόνα 6.25 δείχνουμε τις διαφορές ανάμεσα στις υπολογισθείσες τιμές της ενέργειας συνοχής από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, που βρίσκονται στους πίνακες 6.2, 6.3 και 6.4 από τις αντίστοιχες προβλεφθείσες από την εξίσωση 6.49. Επίσης στην εικόνα 6.26 δείχνουμε την εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό ατόμων n , έχοντας αφαιρέσει τον όρο που περιέχει το N_p και από την εξίσωση 6.49 και από τις ενέργειες των πινάκων 6.2, 6.3 και 6.4.



Σχήμα 6.25: Αποκλίσεις των προβλέψεων της ενέργειας συνοχής του μοντέλου των Witten and Li (εξίσωση 6.49), από τις αντίστοιχες υπολογισθείσες τιμές.



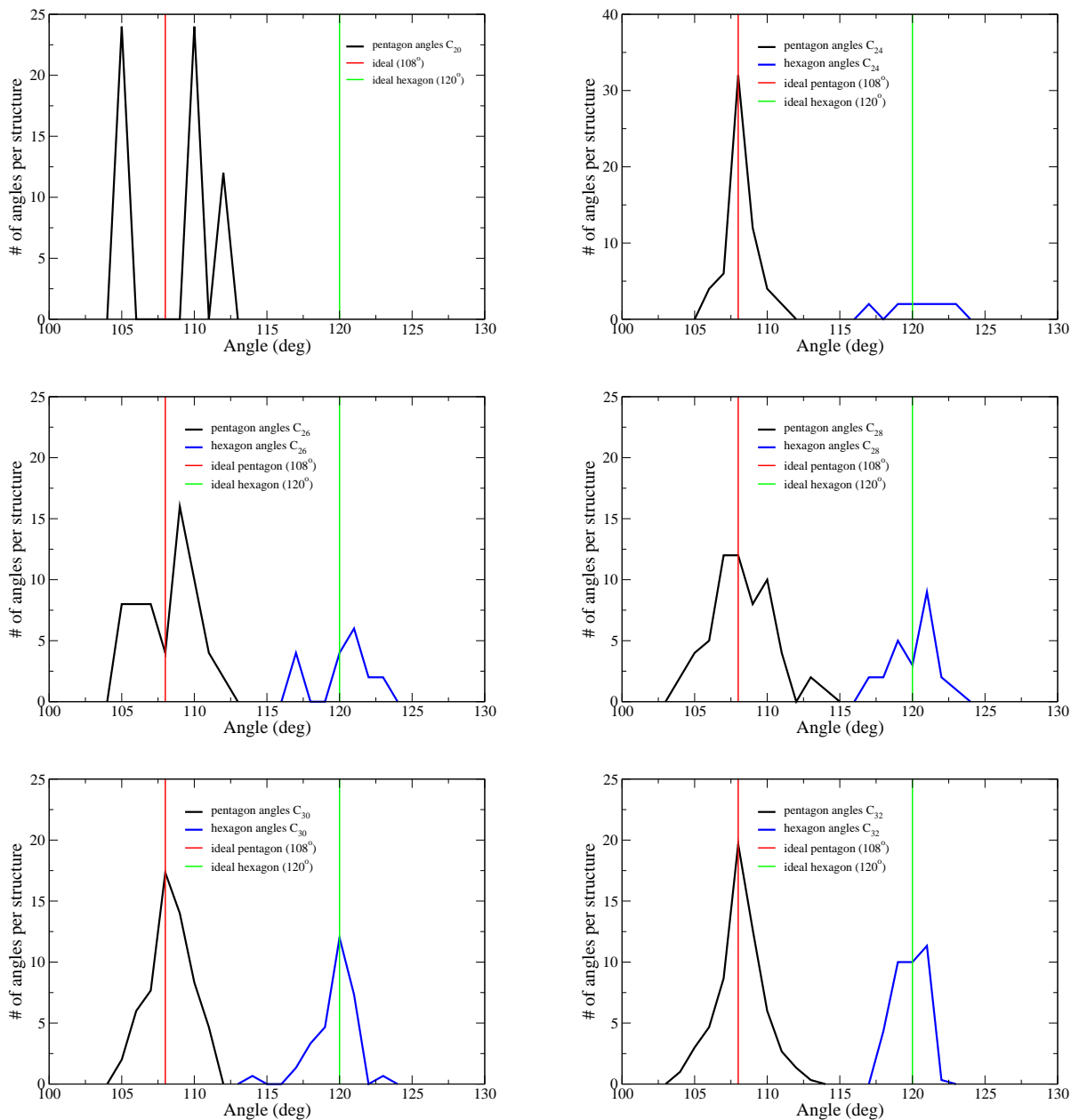
Σχήμα 6.26: Εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό ατόμων n . Οι κύκλοι παριστάνουν τις υπολογισθείσες τιμές από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης και η καμπύλη γραμμή την τιμή της ενέργειας που προβλέπεται από την εξίσωση 6.49 του μοντέλου των Witten and Li. Και στις δύο περιπτώσεις έχει αφαιρεθεί ο όρος $0.01477N_p$.

6.5.4 Κατανομή των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων

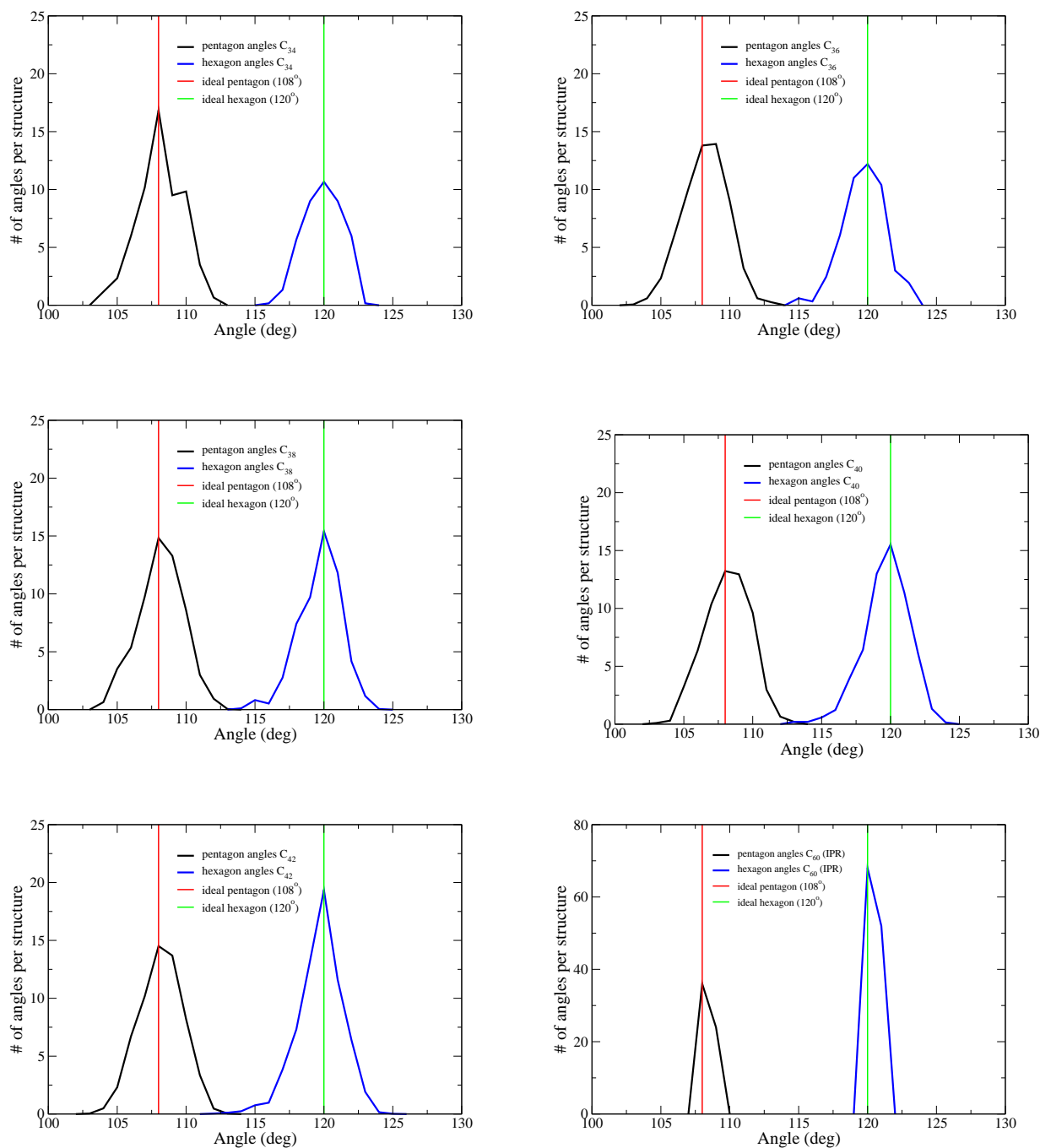
Σύμφωνα με όσα έχουμε πει, στην ιδανική περίπτωση, οι φουλλερίνες (ιδωμένες ως γεωμετρικές δομές) θα κατασκευάζονταν από κανονικά πεντάγωνα και εξαγωνα, των οποίων οι γωνίες θα ήταν ίσες με 108° και 120° αντίστοιχα. Ωστόσο μια τέτοια γεωμετρική δομή μπορεί να κατασκευαστεί μόνο στις περιπτώσεις υψηλής συμμετρίας της δωδεκαεδρικής φουλλερίνης C_{20} και της κολοβής εικοσαεδρικής φουλλερίνης C_{60} . Σε κάθε άλλη περίπτωση μια τέτοια κατασκευή που θα διατηρούσε αυτές τις γωνίες θα προϋπέθετε μια διαφοροποίηση στα μήκη των ακμών του πολύεδρου. Προκειμένου, στις πραγματικές δομές των φουλλερινών του Άνθρακα, να μελετήσουμε τις διαφοροποιήσεις των γωνιών αυτών από τις ιδανικές τους τιμές, βρίσκουμε την κατανομή των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων όλων των ισομερών των μικρών φουλλερινών στην κατάσταση ισορροπίας τους. (Με τον όρο *κατανομή γωνιών* εννοούμε το πλήθος των γωνιών που βρέθηκαν να έχουν τιμή μέσα στα διαστήματα $[\theta, \theta + \delta\theta]$. Στην περίπτωση μας πήραμε το $\delta\theta = 1^\circ$, οπότε η κατανομή των γωνιών προκύπτει από το πλήθος των γωνιών οι τιμές των οποίων βρίσκονται στα διαστήματα $[0^\circ, 1^\circ)$, $[1^\circ, 2^\circ)$, $[2^\circ, 3^\circ)$, ..., $[359^\circ, 360^\circ)$.)

Στις εικόνες 6.27, 6.28 και 6.29 παρουσιάζουμε τις κατανομές αυτές για το σύνολο των ισομερών των φουλλερινών C_N του άνθρακα για $N = 20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42$ και για τα ισομερή των φουλλερινών IPR με αριθμό ατόμων $n = 60, 70, 72, 74, 76, 78$ και 80 ¹⁵. Ανάμεσα στις φουλλερίνες με αριθμό ατόμων $N = 60$ και $N = 70$ δεν υπάρχουν

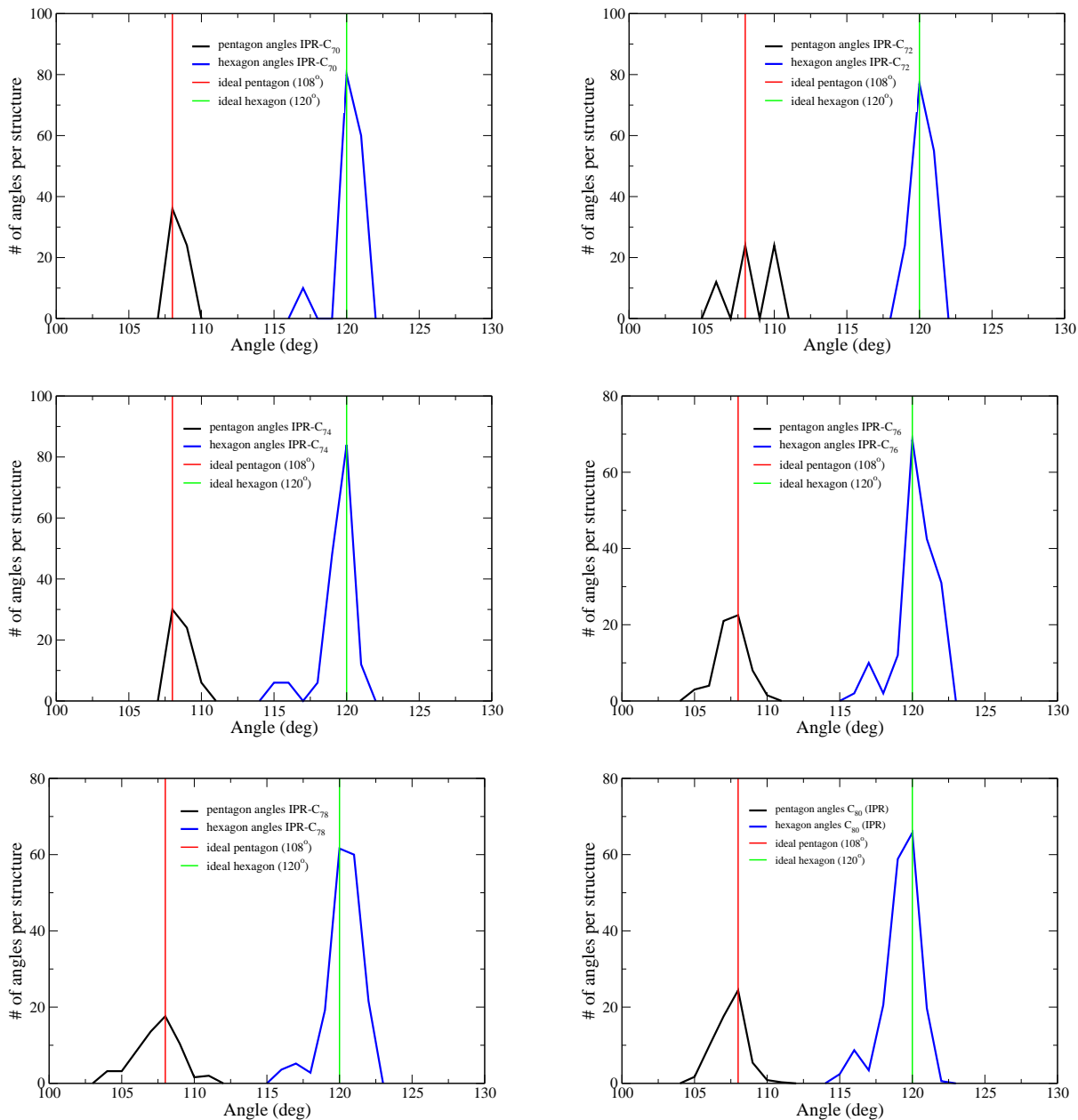
¹⁵υπενθυμίζουμε ότι οι φουλλερίνες IPR είναι οι φουλλερίνες, που ακολουθούν τον κανόνα των απομονω-



Σχήμα 6.27: Κατανομή των γωνιών πενταγώνων και εξαγώνων των φουλλερινών C_n με $20 \leq n \leq 32$.



Σχήμα 6.28: Κατανομή των γωνιών πενταγώνων και εξαγώνων για τις φουλλερίνες C_n με $34 \leq n \leq 42$ και για την IPR-φουλλερίνη C_{60}



Σχήμα 6.29: Κατανομή των γωνιών πενταγώνων και εξαγώνων για τις IPR-φουλλερίνες C_n με $70 \leq n \leq 80$.

τέτοιες φουλλερίνες και γι αυτό δεν αναφέρονται. Κάθε γραφική παράσταση των εικόνων αυτών αντιστοιχεί στην κατανομή όλων μαζί των γωνιών, που προέρχονται από το σύνολο των ισομερών των φουλλερινών με συγκεκριμένο αριθμό ατόμων και έχει αναχθεί στην κατανομή του ενός ισομερούς. Η κάθε κατανομή δηλαδή, που παρουσιάζουμε, παριστάνει τη μέση κατανομή των γωνιών ανά δομή.

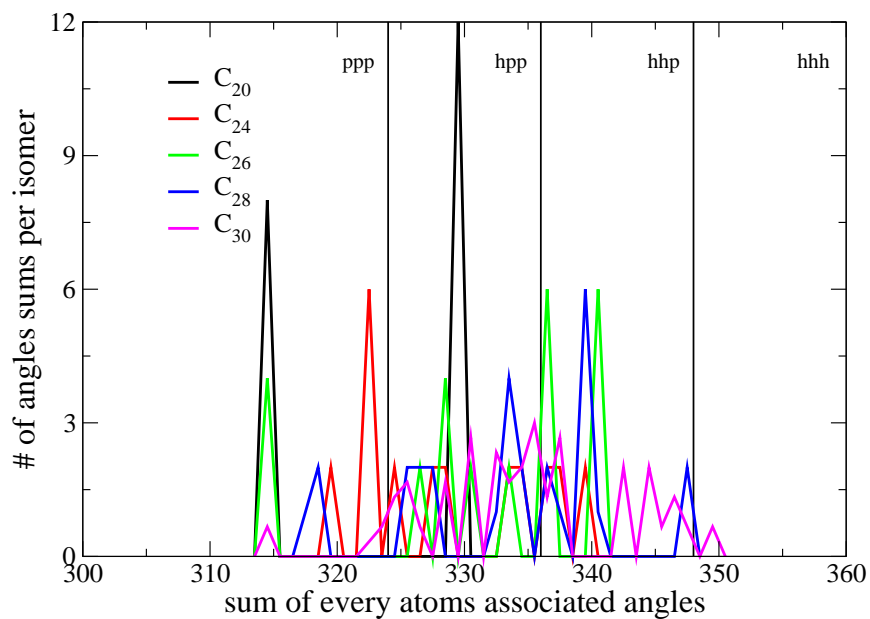
Όπως μπορεί να δει κανείς από τις εικόνες αυτές, για όλες τις φουλλερίνες του άνθρακα οι γωνίες των πενταγώνων κατανέμονται γύρω από την ιδανική γωνία των 108° και παίρνουν τιμές από 104° ως 115° περίπου. Η μορφή των κατανομών των γωνιών των πενταγώνων είναι περίπου η ίδια για όλες τις περιπτώσεις. Εξαιρέση αποτελούν οι περιπτώσεις $n = 20, 24, 26$ και 28 . Ειδικά η μορφή της κατανομής των γωνιών της φουλλερίνης C_{20} είναι τελείως διαφορετική από τις άλλες. Συγκεκριμένα η φουλλερίνη C_{20} έχει $2/5$ των γωνιών των πενταγώνων της ίσα με 105° περίπου, άλλα $2/5$ ίσα με 110° περίπου και $1/5$ ίσο με 112° , ενώ αν η δομή αποτελούνταν από κανονικά πεντάγωνα, όλες οι γωνίες θα έπρεπε να ήταν ίσες με 108° . Από την άλλη πλευρά, οι μισές και πλέον γωνίες πενταγώνων του C_{24} είναι ίσες με περίπου 108° , και οι υπόλοιπες κατανέμονται γύρω απ' αυτή την τιμή, μέσα στο διάστημα από 106° μέχρι 111° περίπου. Οι διαφοροποιήσεις αυτές της κατανομής των γωνιών των πενταγώνων της φουλλερίνης C_{20} από τις υπόλοιπες, ίσως να είναι μια από τις πηγές των αποκλίσεων που βρήκαμε από τις εξισώσεις πρόβλεψης για τη φουλλερίνη C_{20} .

Σε ότι αφορά τις γωνίες των εξαγώνων, αυτές κατανέμονται αντίστοιχα γύρω από την ιδανική γωνία των 120° και παίρνουν τιμές από 116° ως 122° περίπου. Δεδομένου ότι τα μέγιστα των δύο κατανομών βρίσκονται πάνω στις ιδανικές τιμές των 108° και 120° αντίστοιχα και δεδομένου του μικρού εύρους που έχουν οι γωνιακές κατανομές, συμπεραίνουμε ότι υπάρχουν κάποιες μικρές εν γένει διαφοροποιήσεις των γωνιών των εξαγώνων και των πενταγώνων από τις γωνίες που θα αντιστοιχούσαν σε κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα.

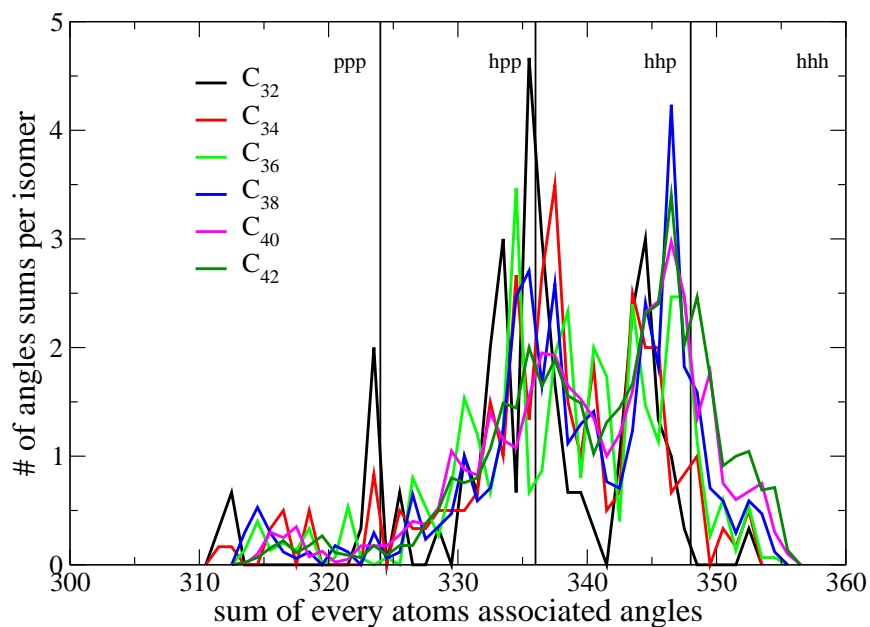
6.5.5 Κατανομή των ατομικών γωνιών

Στις εικόνες 6.30, 6.31 και 6.32 δείχνουμε την κατανομή των "ατομικών γωνιών" ανά δομή. Δείχνουμε επίσης τις θέσεις που εμφανίζονται οι ατομικές γωνίες 360° , 348° , 336° και 324° , οι οποίες αντιστοιχούν στα τέσσερα δυνατά τοπικά περιβάλλοντα κάθε ατόμου, στην ιδανική περίπτωση που οι φουλλερίνες κατασκευάζονταν από κανονικά πεντάγωνα και εξάγωνα (βλέπε σελίδα 158).

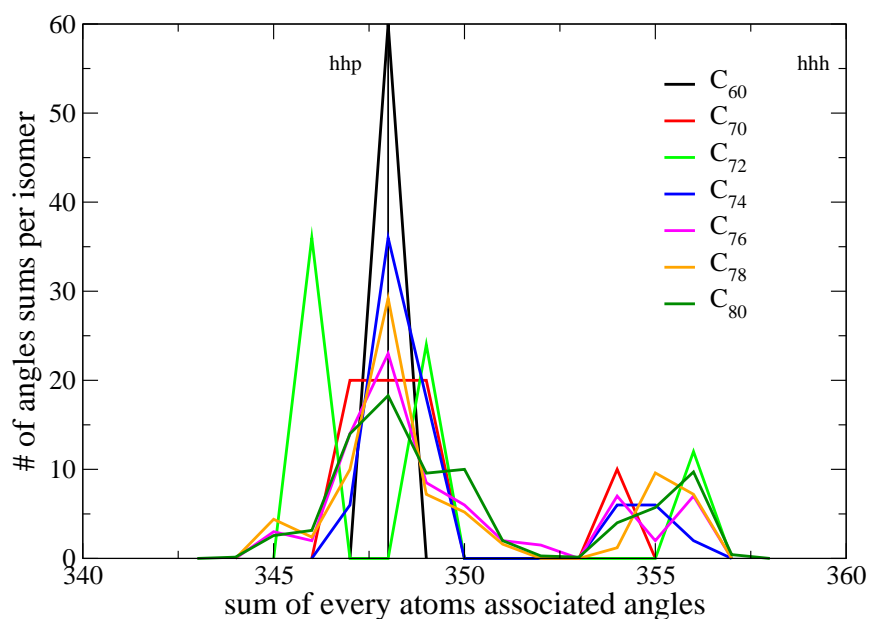
Όπως μπορεί να δει κανείς οι ατομικές γωνίες της φουλλερίνης C_{20} , που κατασκευάζεται μόνο από πεντάγωνα, παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική τιμή των 324° . 12 από τις 20 ατομικές γωνίες έχουν τιμή περίπου 329.8° (πολύ κοντά δηλαδή στην τιμή των 328.41° , που αντιστοιχεί στη δομή διαμαντιού), ενώ οι υπόλοιπες 8 έχουν τιμή 314.6° . Όπως φαίνεται δηλαδή, περισσότερα από τα μισά τροχιακά της φουλλερίνης C_{20} έχουν την τάση να δημιουργήσουν υβριδισμό sp^3 , ενώ τα υπόλοιπα αποκλίνουν ακόμα περισσότερο από την ιδανική διάταξη που θα είχαν, αν η δομή ήταν κατασκευασμένη από κανονικά πεντάγωνα. Σε καμιά άλλη φουλλερίνη δεν υπάρχουν τόσες πολλές ατομικές γωνίες στην περιοχή των 328° με 340° . Στις υπόλοιπες φουλλερίνες με αριθμό ατόμων $n \leq 42$, οι ατομικές γωνίες



Σχήμα 6.30: Κατανομή των ατομικών γωνιών ανά δομή για τις φουλλερίνες C_n , $n = 20, 24, 26, 28$ και 30.



Σχήμα 6.31: Κατανομή των ατομικών γωνιών ανά δομή για τις φουλλερίνες C_n , $n = 32, 34, 36, 38, 40$ και 42.



Σχήμα 6.32: Κατανομή των ατομικών γωνιών ανά δομή για τις φουλλερίνες IPR-C_n, $n = 60, 70, 72, 74, 76, 78$ και 80 .

παίρνουν τιμές στο διάστημα $[310^\circ, 357^\circ]$. Στις κατανομές αυτές δεν εμφανίζονται ατομικές γωνίες με τιμή 360° , η οποία θα αντιστοιχούσε στην απόλυτα επίπεδη γεωμετρία, τοπικά. Αυτό σημαίνει ότι σύμφωνα με τις προβλέψεις της ισχυρής δέσμευσης, οι δομές των μικρών φουλλερινών προτιμούν να καμπυλώνουν την επιφάνειά τους ακόμα και όταν ένα άτομο αποτελεί κοινή κορυφή τριών εξαγώνων. Αυτό όμως που είναι άξιο παρατήρησης, είναι ότι όσο αυξάνει ο αριθμός των ατόμων των φουλλερινών, τόσο εμφανίζονται μεγαλύτερες τιμές στις ατομικές γωνίες. Αυτό φαίνεται από τη μετατόπιση που υπάρχει στο δεξιό άκρο των κατανομών, προς τη γωνία των 360° , όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων των φουλλερινών, μειώνεται η καμπυλότητα των επιφανειών τους, και κατά συνέπεια υπάρχει μια τάση η δομή να γίνεται τοπικά πιο επίπεδη, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων της δομής.

Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων, τόσο πιο ξεκάθαρο γίνεται ένα συγκεκριμένο μοτίβο κατανομής, το οποίο εμφανίζει μια κορυφή γύρω από την ιδανική γωνία των 338° (που θα σχηματιζόταν από δύο πεντάγωνα και ένα εξαγώνο) και γύρω από την τιμή των 346° , η οποία είναι ελαφρώς μικρότερη από την ιδανική γωνία των 348° (που θα σχηματιζόταν από δύο εξαγώνω και ένα πεντάγωνο). Μάλιστα η κορυφή αυτή για $n = 32$ και 34 είναι ελαφρώς μετατοπισμένη αριστερά στην τιμή των $343^\circ - 344^\circ$ περίπου, για $n = 36$ εμφανίζει δύο κορυφές - μία στις 343° και μια στις 346° , ενώ για $n = 38, 40$ και 42 η κορυφή εμφανίζεται στην τιμή των 346° . Ωστόσο, όπως βλέπουμε από τις κατανομές της εικόνας 6.31, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων, μειώνεται ο αριθμός των ατομικών γωνιών γύρω απ' αυτές τις δύο κορυφές, ενώ αυξάνεται ο αριθμός των ατομικών γωνιών ανάμεσά τους. Στην ίδια εικόνα βλέπουμε ότι γύρω από την τιμή των 324° ελάχιστες ατομικές γωνίες εμφανίζονται, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν άτομα που αποτελούν κοινή κορυφή πενταγώνων. Αυτό

δείχνει ότι η καμπύλωση της επιφάνειας, γύρω από τα άτομα που αποτελούν κοινή κορυφή πενταγώνων, δεν ακολουθεί κατ' ανάγκη την καμπύλωση που θα επέβαλε η παρουσία τριών κανονικών πενταγώνων. Η καμπύλωση σ' αυτά τα σημεία είναι μεγαλύτερη.

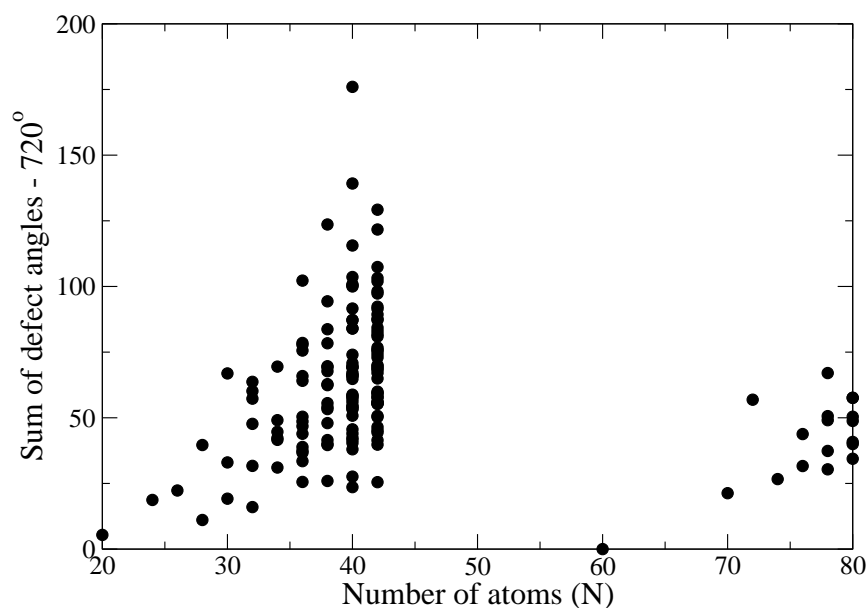
Η εικόνα, που βρίσκουμε όμως για τις φουλλερίνες -IPR, είναι διαφορετική. Όπως μπορεί να δει κανείς στην εικόνα 6.32, με εξαίρεση την κατανομή που αντιστοιχεί στη φουλλερίνη IPR-C₇₂, οι κατανομές των ατομικών γωνιών των φουλλερινών -IPR εμφανίζουν μια κορυφή ακριβώς πάνω στην ιδανική γωνία των 348°, που αντιστοιχεί σε περιβάλλον δύο εξαγώνων και ενός πενταγώνου. Εκτός από τη φουλλερίνη IPR-C₆₀, οι κατανομές αυτές των υπολοίπων φουλλερινών -IPR εμφανίζουν μια επέκταση στην περιοχή 354° – 356°, από τις ατομικές γωνίες που αντιστοιχούν σε άτομα που αποτελούν κοινή κορυφή τριών εξαγώνων. Ειδικά για τη φουλλερίνη IPR-C₆₀, οι ατομικές γωνίες είναι όλες ίσες με την ιδανική τιμή των 348°, ενώ οι κατανομές των υπολοίπων εμφανίζουν μια διασπορά γύρω από αυτή την ιδανική τιμή η οποία αυξάνεται, όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι στην περιοχή των 354° – 356°, η κατανομή μετακινείται προς μεγαλύτερες γωνίες, όσο αυξάνει ο αριθμός των ατόμων, ενώ καμιά ατομική γωνιά δεν παίρνει την τιμή των 360°. Όπως λοιπόν και στις μικρότερες φουλλερίνες, υπάρχει μια τάση επιπεδοποίησης τοπικά της δομής όπου εμφανίζονται κοινές κορυφές εξαγώνων, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων της.

6.5.6 Η ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση της μέσης γωνίας παραμόρφωσης

Είχαμε πει νωρίτερα ότι για τη μελέτη της τοπικής επιπεδότητας, θα μπορούσαμε εναλλακτικά να χρησιμοποιήσουμε τις γωνίες παραμόρφωσης (βλέπε σελ. 158), τις οποίες ορίσαμε μέσω της σχέσης 6.7 και για τις οποίες (βάσει του σχετικού θεωρήματος του Descartes) θα ίσχυε η σχέση 6.9, εφ' όσον οι έδρες των φουλλερινών ήταν επίπεδα πεντάγωνα και εξάγωνα. Επειδή όμως, όπως είδαμε, οι έδρες των φουλλερινών δεν είναι στην πραγματικότητα επίπεδα πεντάγωνα και εξάγωνα, η σχέση 6.9 εμφανίζει κάποιες αποκλίσεις οι οποίες όπως θα δείξουμε ευθύνονται κατά κύριο λόγο για τις διαφοροποιήσεις στην τιμή της ενέργειας των φουλλερινών.

Στην γραφική παράσταση 6.33 δείχνουμε τη διαφορά $\sum_{i=1}^n \phi_{di} - 4\pi$ σε μοίρες, ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων των διάφορων ισομερών των φουλλερινών, όπου φαίνεται καθαρά ότι υπάρχει μεγάλη απόκλιση του αθροίσματος των γωνιών παραμόρφωσης από τη γωνία των 720°, που προβλέπει το θεώρημα του Descartes. Οι τιμές των αθροισμάτων των γωνιών παραμόρφωσης, μπορούν να βρεθούν μέσω των μέσων τιμών των ατομικών γωνιών, οι οποίες για τις 155 φουλλερινικές δομές που μελετήσαμε, δίνονται στους πίνακες 6.2, 6.3 και 6.4. Όπως μπορούμε να δούμε σε αυτό το γράφημα, η διαφορά $\sum_{i=1}^n \phi_{di} - 4\pi$ γίνεται ίση με μηδέν μόνο στην περίπτωση της φουλλερίνης IPR-C₆₀. Σε κάθε άλλη περίπτωση από τα 155 ισομερή που μελετήσαμε, η διαφορά αυτή είναι μεγαλύτερη από μηδέν. Επομένως η φουλλερίνη IPR-C₆₀ είναι η μόνη ανάμεσα στα 155 ισομερή, που έχει επίπεδα πεντάγωνα και εξάγωνα.

Στην εικόνα 6.34 βλέπουμε την ενέργεια συνοχής E_{coh} των φουλλερινών αυτών, ως



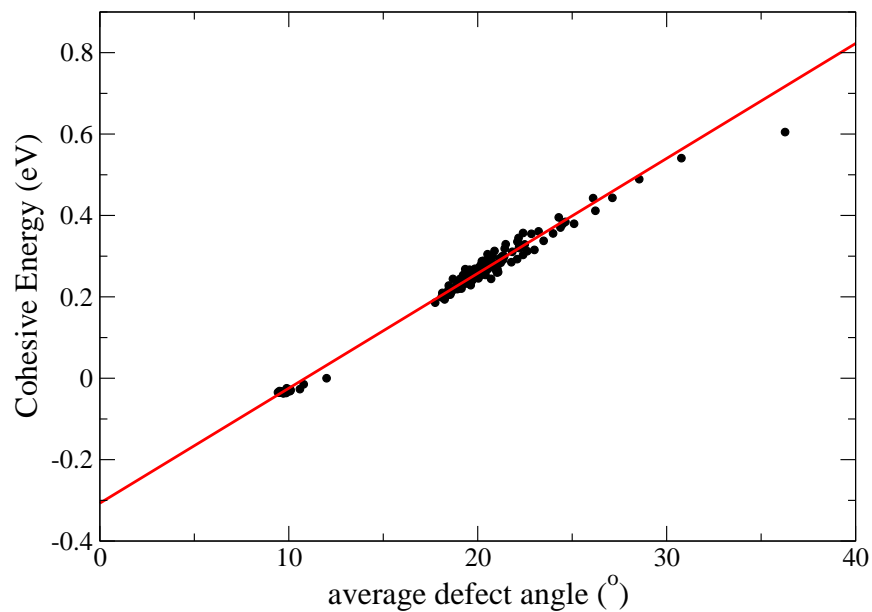
Σχήμα 6.33: Η διαφορά $\sum_{i=1}^n \phi_{di} - 4\pi$ ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων.

συνάρτηση της μέσης τιμής των γωνιών παραμόρφωσης τους $\langle \phi_d \rangle$. Όπως μπορούμε να δούμε η ενέργεια συνοχής φαίνεται να έχει μια γραμμική εξάρτηση από τη μέση τιμή της γωνίας παραμόρφωσης $\langle \phi_d \rangle$. Από τη γραμμικότητα αυτή ξεφεύγει η φουλλερίνη C₂₀. Αν δε λάβουμε υπ' όψη την τιμή που αντιστοιχεί στη μέση γωνία παραμόρφωσης της φουλλερίνης C₂₀, τότε η ευθεία που προκύπτει με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων από τις υπόλοιπες 154 τιμές ενέργειας συνοχής - μέσης γωνίας παραμόρφωσης, είναι η ευθεία

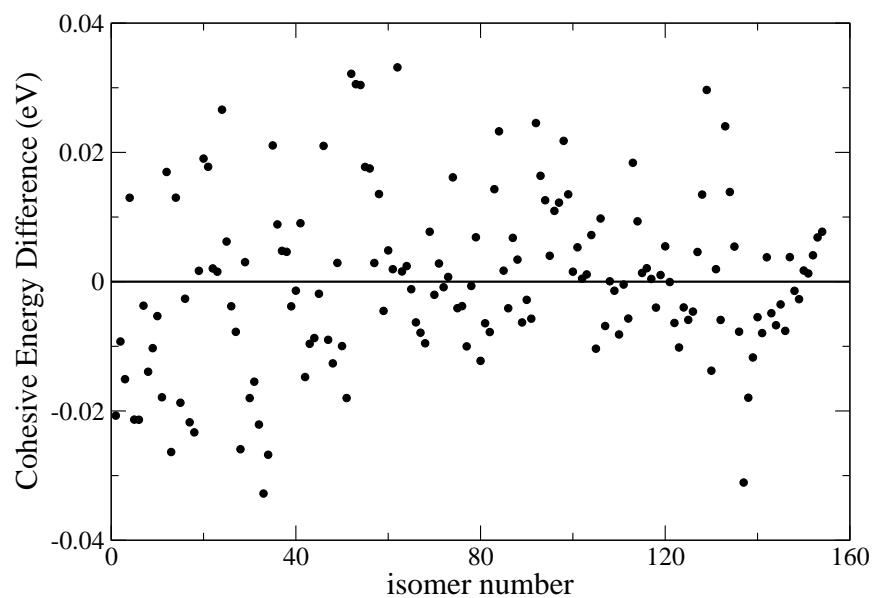
$$E_{coh} = 0.02824 \langle \phi_d \rangle - 0.30783 (eV), \quad (6.50)$$

η οποία επίσης φαίνεται στην εικόνα 6.34. Ο συντελεστής συσχέτισης γι αυτή την ευθεία είναι $r = 0.9932$. Στην εικόνα 6.35 δείχνουμε τη διαφορά της ενέργειας συνοχής που προβλέπεται από την εξίσωση 6.50, από την ενέργεια που υπολογίσαμε με την προσέγγιση της ισχυρή δέσμευσης. Όπως μπορεί να δει κανείς οι αποκλίσεις των προβλέψεων είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μικρότερες από $0.02eV$, ενώ η μέγιστη απόκλιση δεν ξεπερνά την τιμή των $0.033eV$. Συγκρίνοντας τις αποκλίσεις αυτές με τις αντίστοιχες αποκλίσεις της εξίσωσης 6.49, βλέπουμε ότι οι αποκλίσεις είναι παρόμοιες και επομένως το επίπεδο αξιοπιστίας της εξίσωσης 6.50 είναι το ίδιο με το επίπεδο αξιοπιστίας της εξίσωσης 6.49.

Στην εικόνα 6.36 δείχνουμε τη μέση γωνία παραμόρφωσης $\langle \phi_d \rangle$ ως συνάρτηση του αριθμού των κοινών πλευρών πενταγώνων N_p για τα ισομερή με $N = 32, 34, 36, 38, 40$ και 42 . Αυτό που βλέπουμε είναι ότι για τις δομές με τον ίδιο αριθμό ατόμων η μέση τιμή της γωνίας παραμόρφωσης είναι μια αύξουσα συνάρτηση του αριθμού N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων. Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία κοινών πλευρών πενταγώνων οδηγεί σε αύξηση της ανισοτροπίας της γεωμετρίας της δομής, δηλαδή τα πεντάγωνα και τα εξάγωνα είναι λιγότερο επίπεδα, με αποτέλεσμα την αύξηση της γωνίας παραμόρφωσης. Αυτό που επίσης βλέπουμε είναι ότι για τον ίδιο αριθμό N_p η μέση γωνία παραμόρφωσης είναι μεγαλύτερη,

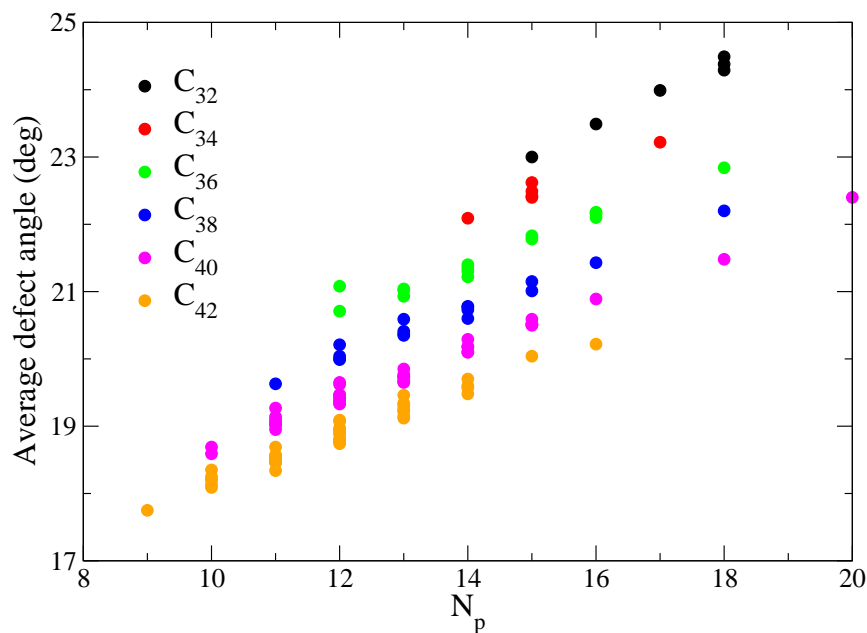


Σχήμα 6.34: Ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση της μέσης τιμής της γωνίας παραμόρφωσης ϕ . Οι ενέργειες συνοχής είναι μετατοπισμένες ώστε η ενέργεια συνοχής της φουλλερίνης IPR-C₆₀ να παίρνει την τιμή 0.



Σχήμα 6.35: Αποκλίσεις των προβλέψεων της ενέργειας συνοχής της εξίσωσης 6.50 από τις αντίστοιχες υπολογισθείσες τιμές με την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης.

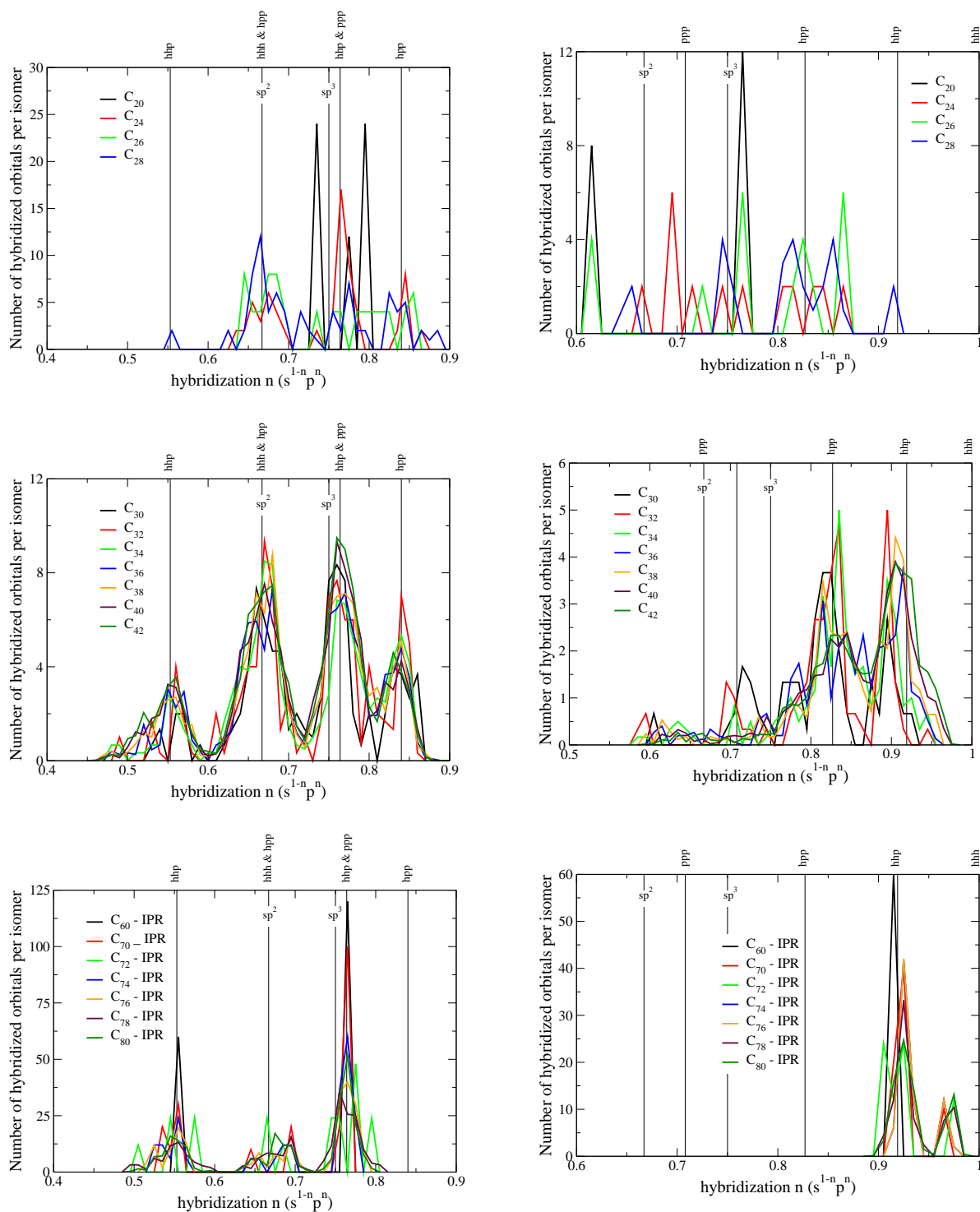
όσο μικρότερη είναι η δομή. Αυτά τα δύο συμπεράσματα θα μπορούσαν επίσης να προκύψουν, αν συνδύαζε κανείς τη σχέση που δίνει την ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση του N_p και του N και τη σχέση που δίνει την ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση της $\langle \phi_d \rangle$. Τέλος ένα ακόμα συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι ότι η εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό N_p φαίνεται να είναι αποτέλεσμα των παραμορφώσεων της επίπεδης δομής των πενταγώνων και των εξαγώνων. Αν δεν υπήρχαν αυτές οι παραμορφώσεις, τότε σύμφωνα με το θεώρημα του Descartes το άθροισμα των γωνιών παραμορφώσεων πάνω σε όλα τα άτομα των δομών θα ήταν σταθερό και ίσο με 4π . Κατά συνέπεια, με βάση τη σχέση 6.50 η ενέργεια συνοχής θα εξαρτούνταν κατά κύριο λόγο μόνο από τον αριθμό των ατόμων N και από τίποτα άλλο. Όμως η εμφάνιση των παραμορφώσεων της επίπεδης δομής των πενταγώνων και των εξαγώνων διαταράσσει αυτό το αποτέλεσμα, το οποίο όμως διορθώνεται από την παρουσία του όρου που περιέχει το N_p . Ωστόσο μπορεί να δείξει κανείς ότι η διαφορά του αθροίσματος των γωνιών παραμόρφωσης από το 4π δεν αιτιολογείται αποκλειστικά και μόνο από την παρουσία του όρου N_p , αφού η σχέση μεταξύ του N_p και της διαφοράς αυτής εξαρτάται και από το N .



Σχήμα 6.36: Η μέση γωνία παραμόρφωσης $\langle \phi_d \rangle$ ως συνάρτηση του αριθμού των κοινών πλευρών πενταγώνων N_p .

6.5.7 Επανυβριδισμός

Στις εικόνες 6.37 δείχνουμε την κατανομή των επανυβριδισμένων στο επίπεδο POAV2 τροχιακών των παραπάνω φουλλερινών ανά ισομερές. Στις ίδιες εικόνες δείχνουμε με κατακόρυφες γραμμές τον “ιδανικό” επανυβριδισμό, στην περίπτωση κατά την οποία οι γεωμετρικές δομές των φουλλερινών κατασκευάζονταν από κανονικά πεντάγωνα και εξαγωνα. Όπως



Σχήμα 6.37: Κατανομή των υβριδισμένων τροχιακών ανά ισομερές. Οι εικόνες στα αριστερά αφορούν τα τροχιακά σ και οι εικόνες δεξιά τα τροχιακά π .

μπορεί να παρατηρήσει κανείς στις γραφικές παραστάσεις που αφορούν τις φουλλερίνες με αριθμό ατόμων $N \geq 30$, ο επανυβριδισμός των τροχιακών των φουλλερινών αυτών είναι περίπου ίδιος με τον “ιδανικό” επανυβριδισμό. Στις περιπτώσεις αυτές ο επανυβριδισμός των τροχιακών εμφανίζει μια κατανομή γύρω από την “ιδανική” τιμή του. Αυτό είναι λιγότερο εμφανές στις μικρότερες φουλλερίνες, αν και ισχύει το ίδιο πράγμα, με εξαίρεση ίσως τη φουλλερίνη C_{20} . Σε ότι αφορά τις φουλλερίνες - IPR, ο επανυβριδισμός των τροχιακών των ατόμων που αποτελούν κοινές κορυφές τριών εξαγώνων, δεν είναι ο “ιδανικός” επανυβριδισμός. Για τα άτομα αυτά ο “ιδανικός” επανυβριδισμός θα ήταν ο υβριδισμός sp^2 . Όπως φαίνεται όμως ο επανυβριδισμός είναι κατά μέσο όρο λίγο μεγαλύτερος από τον υβριδισμό sp^2 . Έτσι τα τροχιακά σ επανυβριδίζονται με υβριδισμό μέσα στο διάστημα από $sp^{1.7}$ μέχρι $sp^{2.3}$ περίπου, ενώ τα τροχιακά π από $sp^{1.9}$ (ή $s^{0.052}$) μέχρι $sp^{5.0}$ (ή $s^{0.020}$) περίπου. Αυτό οφείλεται στην καμπύλωση της δομής, η οποία δεν επιτρέπει στα εξάγωνα της δομής, που έχουν κοινή κορυφή, να είναι ομοεπίπεδα.

6.6 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήσαμε τα ισομερή των φουλλερινών του άνθρακα C_n , που κατασκευάζονται με μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων τους, με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης. Ειδικότερα, μελετήσαμε όλα αυτά τα ισομερή με αριθμό ατόμων $n = 20, 24, 26, \dots, 42$ και επιπλέον όλα τα ισομερή με αριθμό ατόμων $n = 60 - 80$, που έχουν απομονωμένα πεντάγωνα. Συνολικά όλες αυτές οι δομές είναι 155.

Παρά το γεγονός ότι η προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά εμφανίζει προβλήματα μεταφοσιμότητας (transferability problems), σε ότι αφορά τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής, είδαμε ότι στην περίπτωση των φουλλερινών του άνθρακα - τουλάχιστον ως προς τις ιδιότητες τις οποίες μελετήσαμε - δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και οι προβλέψεις της συμφωνούν με προβλέψεις ακριβέστερων μεθόδων.

Ειδικότερα:

- Βρήκαμε τις γεωμετρικές δομές ισορροπίας όλων των παραπάνω ισομερών και είδαμε ότι οι δομές αυτές έχουν τα ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά με τις αντίστοιχες γεωμετρικές δομές που προκύπτουν από ακριβέστερες μεθόδους.
- Επαληθεύσαμε τον κανόνα του αντιτίμου των γειτνιαζόντων πενταγώνων, που έχει βρεθεί να ισχύει σε φουλλερίνες του άνθρακα με αριθμό ατόμων $n \leq 70$. Σε σχέση με τη δουλειά των Albertazi et al, που έδειξαν την ύπαρξη μιας γραμμικής σχέσης ανάμεσα στην ενέργεια δέσμησης και τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων με δώδεκα διαφορετικές μεθόδους για τα ισομερή της φουλλερίνης C_{40} , βρήκαμε τη γραμμική σχέση που προβλέπει η μέθοδος της ισχυρής δέσμησης για τα ισομερή της φουλλερίνης C_{40} και υπολογίσαμε την κλίση της ευθείας με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Έτσι μπορέσαμε να έχουμε μια εκτίμηση της κλίσης αυτής της ευθείας σε σχέση με τις δώδεκα άλλες μεθόδους των Albertazi et al.

- Επεκτείναμε την παραπάνω γραμμική σχέση των Albertazi et al, και δείξαμε για πρώτη φορά ότι η ενέργεια συνοχής των φουλλερινών του άνθρακα μπορεί να προβλεφθεί με ικανοποιητική ακρίβεια από μια σχέση που είναι γραμμική ως προς τον αριθμό των κοινών πλευρών πενταγώνων και έχει μια εξάρτηση της μορφής N^{-1} ή $N^{-5/6}$ από τον αριθμό N των ατόμων της φουλλερίνης.
- Προκειμένου να καταλήξουμε στο παραπάνω συμπέρασμα, δοκιμάσαμε να προσαρμόσουμε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων τα διάφορα μοντέλα που έχουν προταθεί για την ενέργεια των μεγάλων φουλλερίνων με απομονωμένα πεντάγωνα ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων τους. Από τις δοκιμές αυτές καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι κανένα απ' αυτά τα μοντέλα δεν έχει τόσο καλή εφαρμογή στις μικρές φουλλερίνες, όσο τα μοντέλα που προβλέπουν την εξάρτηση της μορφής N^{-1} ή $N^{-5/6}$.
- Σε κάθε περίπτωση δείξαμε ότι η ενέργεια της φουλλερίνης C_{20} έχει κατά πολύ τη μεγαλύτερη απόκλιση από όλες τις υπόλοιπες φουλλερίνες και έτσι θα ήταν προτιμότερο να μη ληφθεί υπ' όψη κατά την κατασκευή των εξισώσεων πρόβλεψης της ενέργειας συνοχής.
- Υπολογίσαμε την κατανομή των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων των φουλλερινών του άνθρακα και είδαμε ότι κατανέμονται γύρω από τις ιδανικές τιμές τους των 108° και 120° αντίστοιχα, παρουσιάζοντας μια κορυφή πάνω σ' αυτές τις ιδανικές τιμές. Φαίνεται ωστόσο να υπάρχει μια διαφοροποίηση στην κατανομή των γωνιών για τη φουλλερίνη C_{20} , που ενδεχομένως αποτελεί παράγοντα για τη μεγάλη απόκλιση που εμφανίζει η ενέργειά της σε σχέση με τις προβλέψεις των σχέσεων που βρήκαμε.
- Υπολογίσαμε την κατανομή του αθροίσματος των τριών γωνιών των δεσμών γύρω από κάθε άτομο, το οποίο χρησιμοποιήσαμε ως μέτρο της τοπικής επιπεδότητας και δείξαμε ότι τα αθροίσματα αυτά (τα οποία ονομάσαμε *ατομικές γωνίες*) κατανέμονται γύρω από κάποιες συγκεκριμένες κορυφές της κατανομής, οι οποίες εμφανίζονται στις 338° (που θα αντιστοιχούσε στην ατομική γωνία που κατασκευάζεται από δύο πεντάγωνα και ένα εξάγωνο), στην περιοχή από 343° μέχρι 346° (που είναι γωνίες ελαφρώς μικρότερες από τη γωνία των 348° , που θα αντιστοιχούσε στην ατομική γωνία που κατασκευάζεται από ένα πεντάγωνο και δύο εξάγωνα) και στην περιοχή από 350° μέχρι 357° (που είναι λίγο μικρότερες από τη γωνία των 360° , που θα αντιστοιχούσε στην ατομική γωνία που κατασκευάζεται από τρία εξάγωνα). Η κατανομή των ατομικών γωνιών επεκτείνεται και στην περιοχή γύρω από την ιδανική ατομική γωνία που θα κατασκεύαζαν τρία κανονικά πεντάγωνα, αλλά εκεί είναι λιγότερο εμφανής η παρουσία κορυφής (τουλάχιστον σε όλες τις περιπτώσεις) και υπάρχει μια μεγαλύτερη διασπορά των γωνιών γύρω από την ιδανική τιμή.

Από τις κατανομές αυτές συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων, τόσο οι κορυφές στις περιοχές των $343^\circ - 346^\circ$ και $350^\circ - 357^\circ$ μετατοπίζονται προς τα δεξιά. Αυτή η παρατήρηση αποτελεί αποχρώσα ένδειξη ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων, τόσο η επιφάνεια της φουλλερίνης γύρω από τα άτομα που αποτελούν

κοινή κορυφή δύο ή τριών εξαγώνων προσπαθεί να γίνει περισσότερο επίπεδη, ενώ η δομή δεν είναι απολύτως επίπεδη ούτε στην περίπτωση που το άτομο αποτελεί κοινή κορυφή εξαγώνων. Από την άλλη, η καμπύλωση γύρω από τα άτομα που αποτελούν κοινή κορυφή πενταγώνων είναι κατά μέσο όρο μικρότερη από την καμπύλωση που θα υπήρχε αν τα πεντάγωνα ήταν κανονικά πεντάγωνα. Έτσι η καμπύλωση αυξάνεται σε σχέση με την ιδανική κατάσταση γύρω από τα άτομα που αποτελούν κοινή κορυφή πενταγώνων και μειώνεται όταν το άτομο αποτελεί κοινή κορυφή τουλάχιστον δύο εξαγώνων, ενώ υπάρχει η τάση η δομή να γίνεται τόσο πιο επίπεδη, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων.

Ειδικά για τη φουλλερίνη C_{20} οι 12 εκ των 20 ατομικών γωνιών της παίρνουν τιμή 329.8° (πολύ κοντά στην ατομική γωνία της δομής διαμαντιού, που είναι 328.41°) και οι υπόλοιπες 8 παίρνουν τιμή 314.6° . Η ιδανική τους τιμή θα ήταν 324° . Επομένως η φουλλερίνη C_{20} βρίσκεται πιο κοντά στον υβριδισμό sp^3 , παρά στον υβριδισμό sp^2 , πράγμα που θα μπορούσε να αποτελεί παράγοντα αποκλίσεων της συμπεριφοράς της συγκεκριμένης φουλλερίνης από τις υπόλοιπες.

- Δείξαμε ότι η ενέργεια συνοχής των φουλλερινών του άνθρακα έχει μια γραμμική εξάρτηση από τη μέση γωνία παραμόρφωσης, κάτι που είχε περίπου δειχθεί χρησιμοποιώντας τη γωνία πυραμιδαλοποίησης. Δείξαμε επίσης ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στη μέση γωνία παραμόρφωσης και στον αριθμό των κοινών πλευρών πενταγώνων, κάτι που θα ήταν αναμενόμενο, αν συνδύαζε κανείς τη σχέση που δίνει την ενέργεια συνοχής ως συνάρτηση του αριθμού N_p και την αντίστοιχη σχέση ως συνάρτηση της μέσης γωνίας παραμόρφωσης.
- Υπολογίσαμε τον επανυβριδισμό των τροχιακών κάθε ατόμου στο επίπεδο POAV2, των ισομερών των φουλλερινών του άνθρακα που μελετήσαμε και είδαμε ότι τα επανυβριδισμένα τροχιακά κατανέμονται γύρω από τον ιδανικό επανυβριδισμό, τον οποίο θα είχαμε αν τα πεντάγωνα και τα εξάγωνα, που απαρτίζουν τη δομή, ήταν κανονικά. Αποκλίσεις απ' αυτή την εικόνα υπήρξαν στις μικρές φουλλερίνες και κυρίως στη φουλλερίνη C_{20} .

Κεφάλαιο 7

Δομικές και Ηλεκτρονιακές ιδιότητες Φουλλερινών του Πυριτίου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε μια συστηματική μελέτη των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των ισομερών των φουλλερινών του Si, που κατασκευάζονται από μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων της ιδεατής φουλλερινικής δομής. Η μελέτη αυτή γίνεται μέσω των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si₃₈ και της φουλλερίνης Si₂₀ [72, 73]. Δεδομένου ότι οι φουλλερινικές δομές του πυριτίου δεν αποτελούν τις δομές που αντιστοιχούν στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, χρησιμοποιούμε μια εναλλακτική μέθοδο μοριακής δυναμικής, που επιτρέπει τη διατήρηση του φουλλερινικού πλέγματος κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Αρχικά οι φουλλερινικές δομές βελτιστοποιούνται με χρήση της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης με ορθογώνια τροχιακά και στη συνέχεια βελτιστοποιούνται περαιτέρω με χρήση (α) της μεθόδου μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της γενικευμένης χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης και (β) της μεθόδου του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο επίπεδο GGA με το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης B3LYP. Από τις δομές ισορροπίας που προκύπτουν, μελετούμε τη γεωμετρική δομή, τα μήκη δεσμών, τις κατανομές των γωνιών που σχηματίζουν οι δεσμοί, την τοπική επιπεδότητα των δομών γύρω από τα άτομα, τον επανυβριδισμό των τροχιακών τους και την ενέργεια συνοχής, και προσπαθούμε να συνάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για αυτές τις δομές. Προσπαθούμε επίσης να συστηματοποιήσουμε τα μέχρι σήμερα συμπεράσματα γι' αυτές τις δομές και να επαληθεύσουμε ή να διαψεύσουμε μοντέλα και εικασίες σχετικά με αυτές.

7.1 Εισαγωγή

Δεδομένου ότι το Πυρίτιο είναι το αμέσως επόμενο στοιχείο του περιοδικού πίνακα που βρίσκεται στην ίδια στήλη ακριβώς κάτω από τον άνθρακα, είναι προφανές ότι η ανακάλυψη των φουλλερινών του Άνθρακα θα έδινε το έναυσμα, για να τεθούν μια σειρά από ερωτήματα σχετικά με τις φουλλερίνες του Πυριτίου. Έτσι ερωτήματα όπως

- Αν μπορεί το Πυρίτιο να κάνει φουλλερίνες,
- Αν υπάρχουν αυτές, πώς μπορεί να μοιάζουν,
- Αν είναι το ίδιο σταθερές με τις φουλλερίνες του Άνθρακα,
- Αν υπάρχει κάτι ανάλογο με τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, που να προσδιορίζει τη σταθερότητα των φουλλερινών του Πυριτίου,

ετέθησαν πολύ νωρίς. Στις πρώτες απαντήσεις που δόθηκαν στα ερωτήματα αυτά, αναφέρθηκε ότι οι φουλλερίνες του Πυριτίου είναι σταθερές δομές (βλέπε αναφορές που περιέχονται στην αναφορά [184]). Ωστόσο οι πιο πρόσφατες μελέτες βρίσκουν ότι είναι θερμοδυναμικά ασταθείς [185], πράγμα που οφείλεται στη διαφορετική συμπεριφορά του Πυριτίου σε σχέση με τον Άνθρακα, στη δημιουργία χημικών δεσμών.

Ο Άνθρακας προτιμά να κάνει δεσμούς τύπου sp^2 , αν και μπορεί να κάνει και δεσμούς sp^3 και sp^1 . Από την άλλη το Πυρίτιο προτιμά ισχυρά να κάνει δεσμούς sp^3 ή να κάνει αιωρούμενους (dangling) δεσμούς, η παρουσία των οποίων αυξάνει την ενέργεια των δομών του, κάνοντάς τις θερμοδυναμικά ασταθείς, ενώ οι δεσμοί sp^2 και sp^1 είναι μάλλον λιγότερο προτιμητέοι για το Πυρίτιο. Η διαφορετική χημική συμπεριφορά του Άνθρακα από το Πυρίτιο αντικατοπτρίζεται στις τελείως διαφορετικές γεωμετρικές δομές των συσσωματωμάτων τους, όπως επίσης και στις πιο σταθερές στερεές δομές τους.

Παρ' όλα αυτά όμως, οι Z. Chen et al. [186], χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης στο επίπεδο DFT (density functional tight binding molecular dynamics), ανέφεραν ότι η φουλλερίνη Si_{60} είναι σταθερή σε αυθόρμητη διάσπαση μέχρι τους $700^\circ C$. Αυτό το αποτέλεσμα είναι πολλά υποσχόμενο σε ότι αφορά τη (σχετική) σταθερότητα και άλλων φουλλερινών του Si, οι οποίες (με βάση αυτό το αποτέλεσμα) μπορούν να ειπωθούν ως μετασταθείς δομές με δυνατότητα να ανιχνευθούν πειραματικά.

Δεδομένης αυτής της εν γένει θερμοδυναμικά ασταθούς δομής των φουλλερινών του Πυριτίου, έγιναν αρκετές προσπάθειες για τη σταθεροποίησή τους. Σε κάποιες εργασίες [187–191] είχε αναφερθεί ότι η φουλλερίνη Si_{60} μπορεί να σταθεροποιηθεί, αν μια φουλλερίνη C_{60} χρησιμοποιούνταν ως πυρήνας, πάνω στον οποίο θα μπορούσε να δομηθεί η φουλλερίνη Si_{60} . Παρ' όλα αυτά δεν υπήρξε εφικτή καμιά πειραματική παρατήρηση της δομής $C_{60}@Si_{60}$, που να επιβεβαιώνει αυτό το γεγονός. Πρόσφατα οι Q. Sun et al. [192] πραγματοποιώντας κάποιους υπολογισμούς DFT στο επίπεδο GGA βρήκαν ότι η δομή $C_{60}@Si_{60}$ είναι ασταθής, αλλά η φουλλερίνη Si_{60} μπορεί να σταθεροποιηθεί αν μέσα στην κοιλότητα του Si_{60} τοποθετηθεί κάποιο “μαγικό” συσσωμάτωμα όπως το $Al_{12}X$, ($X=Si, Ge, Sn, Pb$) ή το $Ba@Si_{20}$. Επίσης οι Q. Sun et al [193] ανέφεραν ότι η φουλλερίνη

Si_{20} (δωδεκάεδρο) μπορεί να σταθεροποιηθεί κλείνοντας μέσα στην κοιλότητά της ένα άτομο Ba, Sr, Ca, Zr ή Pb, αλλά βρήκαν ότι αυτό δεν μπορεί να γίνει με τις φουλλερίνες Si_{24} ή Si_{28} λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, που δε βολεύει το εσωτερικό άτομο να κάνει δεσμούς με τα άτομα του Si της επιφάνειας. Τα ίδια αποτελέσματα, σχετικά με την αδυναμία σταθεροποίησης της φουλλερίνης Si_{28} , είχαν ληφθεί νωρίτερα και από τον X. G. Gong [194], στην προσπάθειά του να τοποθετήσει κάποια τετρασθενή άτομα, όπως C, Si, Ge, Ti και Zr, στο κέντρο της φουλλερίνης Si_{28} . Εκείνο που διαπίστωσε ο Gong, ήταν ότι αυτά τα άτομα δεν μπορούν να σταθεροποιήσουν τη φουλλερίνη Si_{28} λόγω του μεγάλου μεγέθους της. Παρ' όλα αυτά προσπάθησε να προσδιορίσει τη δομή ισορροπίας της υπολογίζοντας τις ενέργειες δέσμευσης για διαφορετικές τιμές τριών ανεξάρτητων μηκών δεσμών, θεωρώντας ότι μόνο αυτά τα τρία ανεξάρτητα (διαφορετικά) μήκη δεσμών μπορούν να εμφανιστούν στη φουλλερίνη Si_{28} , κατ' αντιστοιχία με τη φουλλερίνη C_{28} . Όμως (όπως θα δείξουμε και παρακάτω) στην περίπτωση των φουλλερινών του Si, υπάρχει ποικιλία μηκών δεσμών και όχι τρία μόνο ανεξάρτητα μεταξύ τους μήκη δεσμών και κατά συνέπεια η δομή ισορροπίας που βρέθηκε από τον X. G. Gong δεν αντιπροσωπεύει τη δομή ολικού ελάχιστου της ενέργειας.

Παρ' όλα αυτά οι φουλλερίνες του Πυριτίου συνεχίζουν να είναι πολύ ενδιαφέρουσες δομές, όχι μόνο ως συστήματα που επιτρέπουν τη μελέτη για μια καλύτερη κατανόηση της τρισθενούς δεσμικότητας του Πυριτίου, αλλά και ως πιθανές υποψήφιες δομές για την κατασκευή νέων υλικών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Ας σημειωθεί ότι η τρισθενής δεσμικότητα του Πυριτίου και η φουλλερινική δομή δεν εμφανίζεται μόνο στις φουλλερίνες του, αλλά επίσης και σε κάποιες νέες νανοδομές όπως τα νανοκαλώδια και οι νανοσωλήνες του Πυριτίου (βλέπε για παράδειγμα τις αναφορές [195–205]), στα ενδοεδρικά (endohedral) συσσωματώματά του [196, 206, 207], στα clathrates που είναι περιοδικά στερεά με δομικές μονάδες φουλλερίνες [208–214], στις επιφάνειες (βλέπε για παράδειγμα την αναφορά [215]), στις ετεροφουλλερίνες (βλέπε για παράδειγμα την αναφορά [216]) κ.α. Κάποιες από αυτές τις δομές περιμένουμε να έχουν ένα δυναμικό ρόλο στη νανοτεχνολογία.

Απ' ό,τι γνωρίζουμε, οι μέχρι σήμερα εργασίες που σχετίζονται με τις φουλλερίνες του Si είναι εστιασμένες στα εξής:

- (α) Στις φουλλερίνες του Si που περικλείουν ένα πυρήνα από μερικά άτομα Si [192, 194, 217–225], με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη δομή του Si_{45} [217–224], η οποία αποτελείται από ένα εξωτερικό φλοιό με φουλλερινική δομή και ένα πυρήνα μερικών ατόμων.
- (β) Στις φουλλερίνες του Si που περικλείουν ένα πυρήνα από
 - (i) ένα μεταλλικό συσσωμάτωμα (όπως τα Al_{12}X , X = Si, Ge, Sn, Pb ή το Ba@Si_{20} μέσα στη φουλλερίνη Si_{60} [192]),
 - (ii) ένα άτομο μετάλλου (όπως τα Ba, Sr, Ca, Zr, Pb μέσα σε Si_{20} [193, 206, 226, 227] ή τα Zn και Zn^{+2} [228], ή Pd [229], ή Be και Be^{+2} [230] μέσα σε Si_{60}), ή ένα άλλο ενδοκεντρωμένο άτομο (όπως τα C, Ge, Sn, O, Se [227] μέσα σε Si_{20} , ή τα X = Ne, F^- , Na^+ μέσα σε Si_{60} [231]),
 - (iii) μια φουλλερίνη C_{60} [187–191, 232] ή C_{20} [193],

- (γ) Στις υδρογονομένες φουλλερίνες του Si για τον κορεσμό (saturation) των αιωρούμενων δεσμών του Si από τα άτομα H, όπως το $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ [193, 233],
- (δ) Στις ετεροφουλλερίνες (π.χ. Si_nN_m με $n+m = 20$ και $m = 2, 4, 6, 8$ [234] ή SiC [216]) και στα συνδιμερή (codimer) (π.χ. $\text{C}_{58}\text{Si}_{58}$ [235]),
- (ε) Σε εκτεταμένα (extended) συστήματα βασισμένα σε δομές φουλλερίνων πυριτίου, όπως τα clathrates (δες για παράδειγμα τις αναφορές [208–214]), τα νανοκαλώδια ή οι νανοσωλήνες [195–205] και τα ολιγομερή [190, 236] και
- (στ) Στις “άδειες” φουλλερίνες του Si [184–186, 192, 194, 195, 221, 225, 226, 228, 231, 232, 236–253] με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην εικοσαεδρική φουλλερίνη Si_{60} [184–186, 192, 228, 231, 232, 236, 240–252], η οποία, όπως φαίνεται, είναι η πιο δημοφιλής, κατ’ αναλογία με τις φουλλερίνες του C, αν και επικρατεί ακόμα μια σύγχυση σχετικά με το ποια είναι η δομή της. Σε ότι αφορά τις υπόλοιπες φουλλερίνες του Si υπάρχουν μερικές μελέτες για τη Si_{20} [226, 237–240], τη Si_{24} [195], τη Si_{26} και τη Si_{28} [194, 237, 238], τη Si_{30} και τη Si_{32} [238], τη Si_{36} [225], τη Si_{44} [221], τη Si_{50} [241, 242] και τη Si_{70} [242, 253].

Μια πρόσφατη εργασία από τους Ju-Guang Han et al [254] παρουσιάζει μια συστηματική θεωρητική μελέτη πάνω σε κάποιες φουλλερινοειδείς δομές Si_n , ($n = 26 - 36, 60$). Στις περισσότερες απ’ αυτές τις δομές τα άτομα του Πυριτίου σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά τους. Αυτές επομένως οι δομές δεν είναι πραγματικές φουλλερίνες υπό την έννοια του ορισμού που δώσαμε νωρίτερα (βλέπε σελίδα 156), αφού δεν υπάρχει άτομο φουλλερινικής δομής που να σχηματίζει τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά του ¹. Στις φουλλερινοειδείς δομές αυτές των Ju-Guang Han et al τα «πεντάγωνα» και τα «εξάγωνα» είναι αρκετά παραμορφωμένα και δεν έχουν τα χαρακτηριστικά των επιπέδων (ή κατά προσέγγιση επιπέδων) πενταγώνων και εξαγώνων των φουλλερινών. Η παραμόρφωση αυτή επιτρέπει στα άτομα να κάνουν και τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά τους. Αν δεν υπήρχαν αυτές οι παραμορφώσεις, δε θα μπορούσαν να κατασκευαστούν τέτοιες δομές. Κατά συνέπεια όντως οι δομές των Ju-Guang Han et al δεν είναι φουλλερίνες, με την αυστηρή έννοια του ορισμού που έχουμε δώσει παραπάνω.

Το ενδιαφέρον, στις προηγούμενες αναφερθείσες εργασίες για τις φουλλερίνες του Si, εστιάστηκε κυρίως σε αρχικές δομές υψηλής συμμετρίας, οι οποίες συνήθως αναγόταν σε δομές χαμηλότερης συμμετρίας μετά τον εφησυχασμό τους. Ωστόσο είναι προφανές ότι δεν υπήρχε κάποιος ιδιαίτερος λόγος που θα έκανε τις αρχικές δομές υψηλής συμμετρίας (όπως τις εικοσαεδρικές Si_{60} και Si_{20}) να έχουν κάποιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον, εκτός ίσως από τη σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες δομές του Άνθρακα. Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται απ’ αυτές τις εργασίες (παρά το γεγονός ότι εστιάζονται κατά κύριο λόγο στις δομές

¹ Αν ένα άτομο μιας φουλλερίνης σχημάτιζε τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά του, τότε θα ήταν κοινό σημείο τεσσάρων εδρών (πενταγώνων ή εξαγώνων). Το άθροισμα των γωνιών που θα σχημάτιζαν διαδοχικά ανά δύο οι δεσμοί αυτοί θα ήταν κατ’ ελάχιστο ίσο με το άθροισμα τεσσάρων γωνιών πενταγώνων, δηλ. $4 \times 108^\circ = 432^\circ$. Αυτό όμως δεν μπορεί να συμβαίνει, αφού το άθροισμα οποιωνδήποτε τέτοιων γωνιών δεν μπορεί να υπερβαίνει τις 360° .

υψηλής συμμετρίας), είναι ότι: (α) Οι φουλλερίνες του Si είναι θερμοδυναμικά ασταθείς δομές ², οι οποίες αντιπροσωπεύουν τοπικά ελάχιστα της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας. Κατά συνέπεια, υπό κάποιες συνθήκες, είναι αναμενόμενο να καταρρεύσουν σε μια πιο συμπαγή μορφή, καταστρέφοντας τη δομή της φουλλερινικής κοιλότητας και (β) στην κατάσταση ισορροπίας, τα άτομα των μη εφησυχασμένων αρχικών φουλλερινικών δομών, τα οποία βρίσκονται στις κορυφές των πενταγώνων και των εξαγώνων, θα αναδιαταχθούν μετακινούμενα ακτινικά προς τα μέσα και προς τα έξω, με αποτέλεσμα τα πεντάγωνα και τα εξαγώνια να παραμορφωθούν κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η φουλλερίνη να έχει την εικόνα μιας «ζαρωμένης» μπάλας [242].

Τα συμπεράσματα αυτά είναι λογικά, αν αναλογιστεί κανείς τις προτιμήσεις του Πυριτίου σε χημικούς δεσμούς. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η δημιουργία μιας φουλλερίνης απαιτεί «καμπυλωμένους» δεσμούς τύπου sp^2 , που δεν είναι και πρώτη προτίμηση για το Πυρίτιο. Έτσι σε αντιστάθμισμα αυτής της έλλειψης προτίμησης του Πυριτίου σε δεσμούς τύπου sp^2 και προκειμένου να μπορέσουν να δημιουργηθούν φουλλερινικές δομές, τα άτομα του Πυριτίου αναδιατάσσονται μετακινούμενα ακτινικά προς τα μέσα και προς τα έξω. Εκείνο που πίστευαν μέχρι πρότινος είναι ότι αυτή η αναδιάταξη γίνεται προκειμένου τα άτομα του Si να προσεγγίσουν την τετραεδρική γεωμετρία. Όμως όπως θα δείξουμε παρακάτω, αυτό που συμβαίνει είναι ότι τα άτομα αναδιατάσσονται, έτσι ώστε εναλλάξ τα άτομα της φουλλερινικής δομής να κάνουν είτε δεσμούς τύπου sp^2 , είτε να μένουν σχεδόν ανυβρίδιστα, αφήνοντας παράλληλα ένα αιωρούμενο (dangling) δεσμό για κάθε άτομο Si.

Η παρουσία των αιωρούμενων δεσμών (οι οποίοι εμφανίζονται κυρίως στα επιφανειακά άτομα), όπως επίσης και των ανυβρίδιστων τροχιακών έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια του συσσωματώματος. Όπως είναι αναμενόμενο, μια πιο συμπαγής δομή με τον ίδιο αριθμό ατόμων, θα είχε λιγότερα επιφανειακά άτομα και επομένως λιγότερους αιωρούμενους δεσμούς και κατά συνέπεια θα ήταν πιο σταθερή από μια φουλλερινική δομή. Αυτό έχει δειχθεί θεωρητικά και από τους Menon et al. [185], οι οποίοι έδειξαν ότι ένα συσσωμάτωμα Si_{60} τύπου δικτύου (network cluster), είναι ενεργειακά προτιμότερο από τη φουλλερίνη Si_{60} . Επίσης έχει δειχθεί ότι οι βασικές καταστάσεις (ground state) των Si_{20} και Si_{28} έχουν μια επιμήκη (prolate) δομή, αποτελούμενες η πρώτη από δύο μονάδες Si_{10} [240, 255] και η δεύτερη από μονάδες tricapped τριγωνικών πρισμάτων, αν και δεν είναι ακόμα απολύτως ξεκάθαρο αν οι δύο μονάδες είναι αυτές που αναφέρονται εδώ ή αν είναι κάποιες άλλες [256].

Τέλος οι Marsen και Sattler [195] μελετώντας πειραματικά τα νανοκαλώδια του Πυριτίου πρότειναν ένα μοντέλο για τις φουλλερίνες του Πυριτίου, σύμφωνα με το οποίο οι μικρότερες φουλλερίνες του Si είναι οι περισσότερο σταθερές, καθώς επίσης και ότι για τις φουλλερίνες του Si ένας κανόνας κολλημένων (fused) πενταγώνων, μπορεί να αντικαταστήσει τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων. Παρ' όλο που οι υποθέσεις αυτές φαίνονται κατ' αρχήν λογικές, όπως θα δείξουμε παρακάτω δεν ευσταθούν.

Στις παραπάνω αναφερόμενες μελέτες των φουλλερινών του Si δεν υπάρχει καμία αναφορά - μελέτη σχετικά με τα διάφορα ισομερή που μπορούν να κατασκευαστούν με

²οι ενέργειες δέσμευσής τους είναι υψηλότερες συγκρινόμενες με τις ενέργειες δέσμευσης των αντίστοιχων συσσωματωμάτων Si με τον ίδιο αριθμό ατόμων

μεταθέσεις των πενταγώνων και των εξαγώνων μεταξύ τους, όπως συμβαίνει και με τις φουλλερίνες του C. Για πρώτη φορά αυτό το κενό επιδιώξαμε να το καλύψουμε με μια λεπτομερή μελέτη των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} [72, 73]. Χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές μεθόδους (α) τη μέθοδο μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης με ορθογώνια τροχιακά (Orthogonal Tight Binding Molecular Dynamics - (OTBMD), (β) τη γενικευμένη μέθοδο μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης (Generalized Tight Binding Molecular Dynamics - (GTBMD) και (γ) τη μέθοδο του συναρτησοειδούς της πυκνότητας με χρήση του συναρτησοειδούς B3LYP και μια βάση DZP, όπως χρησιμοποιείται από το πακέτο προγραμμάτων GAMESS - UK [257], βρήκαμε τις γεωμετρικές δομές των ισομερών αυτών, την ενέργειά τους, τη συμμετρία τους, το μήκος των δεσμών τους, την κατανομή των γωνιών τους, την κατανομή των γωνιών των τριών δεσμών κάθε ατόμου και τον επανυβριδισμό τους, από τα οποία συνάγαμε χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία παρουσιάζουμε παρακάτω. Για σύγκριση με τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} κάναμε τους ίδιους υπολογισμούς με τις ίδιες μεθόδους για τη φουλλερίνη Si_{20} .

7.2 Η μέθοδος εύρεσης του ολικού ελάχιστου

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, οι φουλλερίνες του Si είναι ασταθείς δομές και κατά συνέπεια μπορούν εύκολα να καταρρεύσουν σε μια πιο συμπαγή δομή, καταστρέφοντας την φουλλερινική δομή. Αν επομένως προσπαθήσουμε, με μια μέθοδο μοριακής δυναμικής, να βρούμε την ευσταθέστερη δομή κάποιου συγκεκριμένου ισομερούς μιας φουλλερίνης πυριτίου, το εγχείρημα καθίσταται δύσκολο, αφού η κατάρρευση της αρχικής υπό εξέταση φουλλερινικής δομής σε μια πιο συμπαγή δομή είναι σχεδόν αναπόφευκτη. Θα πρέπει λοιπόν να βρούμε ένα τρόπο ώστε κατά την προσομοίωση να διατηρείται το δίκτυο των πενταγώνων και των εξαγώνων, ακόμα κι αν αυτά πρόκειται να παραμορφωθούν κατά την προσομοίωση. Θα πρέπει δηλαδή στη διάρκεια της προσομοίωσης, κάθε άτομο πυριτίου, να συνδέεται με τους τρεις πρώτους γείτονες με τους οποίους συνδεόταν αρχικά στο μη παραμορφωμένο φουλλερινικό δίκτυο. Για να το επιτύχουμε αυτό κάνουμε το εξής [72, 73]: Όποτε οι ενδοατομικές αποστάσεις των αλληλεπιδρώντων ατόμων (δηλ. των ατόμων που απέχουν από τα γύρω τους άτομα λιγότερο από μια απόσταση αποκοπής (cut off distance) που στην περίπτωση των ατόμων του Si την έχουμε πάρει να είναι ίση με $R_{cut} = 2.8\text{\AA}$) πλησιάσουν την απόσταση αποκοπής λιγότερο από 10^{-3}\AA (δηλ. όποτε η ενδοατομική απόσταση γίνει μεγαλύτερη από 2.799\AA), τότε παγώνουμε τις κινήσεις όλων των ατόμων του συσσωματώματος (δηλ. θέτουμε τις ταχύτητες όλων των ατόμων ίσες με μηδέν). Σε τέτοιες ενδοατομικές αποστάσεις οι ενδοατομικές δυνάμεις περιμένουμε να είναι ελκτικές και κατά συνέπεια, (αφού οι ταχύτητες των ατόμων θα έχουν μηδενιστεί), η έλξη μεταξύ των ατόμων θα τα αναγκάσει να έρθουν πιο κοντά, μειώνοντας έτσι τις ενδοατομικές αποστάσεις τους, μην αφήνοντας τελικά το φουλλερινικό δίκτυο να καταρρεύσει.

Μ' αυτή την τεχνική το αρχικό φουλλερινικό δίκτυο διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης, με αποτέλεσμα η αναζήτηση της βέλτιστης δομής του συγκεκριμένου ισομερούς (δηλ. της δομής που ελαχιστοποιεί την ενέργεια), να περιορίζεται μόνο ανάμεσα

στις δομές που διατηρούν το αρχικό φουλλερινικό δίκτυο και όχι ανάμεσα σε όλες τις δομές του χώρου των διατάξεων (configuration space) του συσσωματώματος με αριθμό ατόμων ίσο με τον αριθμό ατόμων της συγκεκριμένης φουλλερίνης. (Όπως έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή, οι βέλτιστες δομές που θα βρούμε κατ' αυτό τον τρόπο για τα διάφορα ισομερή, δε θα είναι ολικά ελάχιστα της ενέργειας, αφού το ολικό ελάχιστο της ενέργειας θα αντιστοιχούσε σε μια πιο συμπαγή δομή.)

Με αυτή την τεχνική όμως δημιουργείται ένα άλλο πρόβλημα: Με το πάγωμα των θέσεων των ατόμων, κάθε φορά που κάποια ενδοατομική απόσταση R_{ij} γίνεται μεγαλύτερη από 2.799\AA και μικρότερη από 3\AA , μηδενίζεται η κινητική ενέργεια του συσσωματώματος, με αποτέλεσμα ένα μέρος της ολικής ενέργειας να χάνεται. Έτσι μετά από μερικές διαδικασίες "παγώματος" η ενέργεια θα έχει μειωθεί αρκετά, αυξάνοντας την πιθανότητα να παγιδευτεί η φουλλερίνη σε κάποιο τοπικό ελάχιστο της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας, που δε θα είναι κατ' ανάγκη το "ολικό" ελάχιστο της ενέργειας του συγκεκριμένου ισομερούς, το οποίο ψάχνουμε. Για να αποφύγουμε αυτή την ενδεχόμενη παγίδευση σε κάποιο τοπικό ελάχιστο, χρησιμοποιούμε την παραπάνω τεχνική σε συνδυασμό με την μέθοδο εύρεσης του ολικού ελαχίστου, που περιγράψαμε νωρίτερα (βλέπε σελίδα 102), χρησιμοποιώντας στο πρώτο βήμα του αλγορίθμου εύρεσης του ολικού ελαχίστου τον αλγόριθμο των Berendsen et al [85] (βλέπε σελίδα 100). Με τη χρήση του αλγορίθμου των Berendsen et al προσομοιώνεται η αλληλεπίδραση της φουλλερίνης με ένα λουτρό θερμότητας, το οποίο θα αναπληρώνει την ενέργεια που χάνεται, κάθε φορά που οι θέσεις των ατόμων "παγώνουν", δεδομένου ότι ο αλγόριθμος των Berendsen et al έχει την τάση να κρατά τη μέση κινητική ενέργεια των ατόμων ίση με τη "θερμοκρασιακή" ενέργεια E_T . Έτσι κάθε ισομερές μια φουλλερίνης θα έχει τη δυνατότητα να περάσει από όλα τα σημεία του χώρου των διατάξεων (configuration space), (ή τουλάχιστον από τα περισσότερα απ' αυτά) που διατηρούν το φουλλερινικό δίκτυο, με την ελπίδα ότι θα περάσει και από την περιοχή του ελαχίστου της ενέργειας, που θα αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας του συγκεκριμένου ισομερούς. Στην περίπτωση μας πήραμε τη θερμοκρασία της προσομοίωσης να είναι ίση με $T = 500^\circ K$ (δηλ. $E_T \approx 2.3eV$).

Επειδή η κινητική ενέργεια στην εξίσωση 3.32 είναι στον παρανομαστή, δε θα πρέπει να μηδενίζεται. Κατά συνέπεια οι ταχύτητες των ατόμων θα πρέπει να έχουν μη μηδενικές τιμές. Για το λόγο αυτό οι αρχικές τιμές των ταχυτήτων λαμβάνονται από μια τυχαία κανονική κατανομή, έτσι ώστε αρχικά $E_K = E_T$ (βλέπε σελίδα 110). Επίσης για να αποφύγουμε κάποια πιθανή μεταφορική ή περιστροφική κίνηση του συσσωματώματος, οι αρχικές ταχύτητες που προκύπτουν από την κανονική κατανομή, μετασχηματίζονται μέσω του μετασχηματισμού 3.59. Κάτω απ' αυτό το μετασχηματισμό η ταχύτητα του κέντρου μάζας και η γωνιακή ταχύτητα μηδενίζονται, με αποτέλεσμα να μηδενίζονται η μεταφορική και η περιστροφική κινητική ενέργεια του συσσωματώματος (βλέπε σελ. 112).

Αν δεν κάναμε αυτό το μετασχηματισμό, τότε η μεταφορική και/ή η περιστροφική κίνηση του συσσωματώματος θα επηρέαζε τις εξισώσεις κίνησης, αφού ένα μέρος της κινητικής ενέργειας θα οφειλόταν, όπως έχουμε πει, στη μεταφορά και στην περιστροφή. Έτσι η τάση του αλγορίθμου να διατηρεί τη μέση κινητική ενέργεια στην τιμή E_T , θα είχε ως αποτέλεσμα να μειώσει την κινητική ενέργεια, που οφείλεται στις άτακτες κινήσεις των ατόμων, η οποία θα ήταν υπεύθυνη για την απόδραση από ένα τοπικό ελάχιστο της δυναμικής ενεργ-

γειακής επιφάνειας, στο οποίο ενδεχομένως να είχε παγιδευτεί το συσσωμάτωμα. Μείωση της κινητικής ενέργειας θα σήμαινε αυτόματα μικρότερη δυνατότητα να υπερπηδηθούν πιθανά ενεργειακά φράγματα και κατά συνέπεια μικρότερη πιθανότητα να βρεθεί το “ολικό” ελάχιστο που ζητάμε.

Για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης χρησιμοποιούμε τον αλγόριθμο πρόβλεψης - διόρθωσης του Gear [98] πέμπτης τάξης (βλέπε σελ. 106). Κατά το “πάγωμα” των θέσεων που περιγράψαμε παραπάνω, στην πραγματικότητα δε μηδενίζουμε τις τιμές των ταχυτήτων, αλλά τις τιμές των πρώτων παραγώγων της θέσης, αφήνοντας ανεπιηρέαστες τις τιμές των υπολοίπων παραγώγων, οι οποίες συνεισφέρουν διορθωτικά στην τιμές των ταχυτήτων, στα πλαίσια του αλγόριθμου του Gear. Έτσι οι ταχύτητες παίρνουν κάποιες μικρές τιμές, αλλά όχι ακριβώς μηδέν, με αποτέλεσμα από τη μια να επιτυγχάνουμε τη διατήρηση του φουλλερινικού δικτύου κι απ’ την άλλη να αποφεύγουμε τον ανεπιθύμητο μηδενισμό της κινητικής ενέργειας στον αλγόριθμο των Berendsen et al, που περιγράψαμε παραπάνω.

Στο δεύτερο βήμα του αλγορίθμου εύρεσης του ολικού ελαχίστου χρησιμοποιούμε μοριακή δυναμική με τριβή (damping molecular dynamics), μειώνοντας σε κάθε χρονικό βήμα τις ταχύτητες κατά 1%, ενώ για την επίλυση των εξισώσεων του Νεύτωνα χρησιμοποιούμε και πάλι τον αλγόριθμο του Gear πέμπτης τάξης.

Όλη τη διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω τη χρησιμοποιούμε για να βρούμε τη βέλτιστη φουλλερινική δομή στα πλαίσια τη προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης με ορθογώνια τροχιακά. Τις δομές αυτές τις βελτιστοποιούμε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τις δύο άλλες μεθόδους που περιγράψαμε νωρίτερα (τη GTBMD και τη DFT/B3LYP).

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

7.3.1 Γεωμετρική δομή

Στις εικόνες 7.1 φαίνονται οι δομές των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , όπως επίσης και η μοναδική δωδεκαεδρική φουλλερινική δομή Si_{20} , που μπορεί να κατασκευαστεί από 20 άτομα. Για κάθε ισομερές παρουσιάζουμε τρεις δομές που αντιστοιχούν στις βέλτιστες δομές που βρέθηκαν με τους παραπάνω υπολογισμούς (α) OTBMD, (β) GTBMD και (γ) DFT με το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης B3LYP. Η αρίθμηση των ισομερών είναι η ίδια μ’ αυτή που υπάρχει στη σελίδα 185 του βιβλίου *An atlas of fullerenes* (βλέπε αναφορά [159]). Όπως θα εξηγήσουμε στη συνέχεια, ακριβώς τα μισά άτομα κάθε δομής μετακινούνται ακτινικά προς τα έξω, ενώ τα άλλα μισά μετακινούνται ακτινικά προς τα μέσα. Προκειμένου να διακρίνονται τα άτομα που κινούνται προς τα έξω από τα άτομα που κινούνται προς τα μέσα, χρησιμοποιήσαμε διαφορετικά χρώματα στην αναπαράστασή τους στις εικόνες 7.1. Έτσι τα ανοιχτόχρωμα άτομα είναι εκείνα που μετακινούνται προς τα έξω, ενώ τα σκουρόχρωμα εκείνα που μετακινούνται προς τα μέσα. Όπως μπορεί να δει κανείς, οι δομές που λαμβάνονται για το ίδιο ισομερές από τις τρεις διαφορετικές μεθόδους, δε διαφέρουν ιδιαίτερα μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των μεθόδων όσον αφορά την πρόβλεψη της γεωμετρικής τους δομής και ότι και οι τρεις μέθοδοι δίνουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρική δομή, αν και είναι

αναμενόμενο η μέθοδος DFT/B3LYP να δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα από τις δύο άλλες που είναι ημιεμπειρικές μέθοδοι.

7.3.2 Συμμετρία

Αν και οι 17 αρχικές μη εφησυχασμένες δομές των ισομερών της φουλλερίνης Si₃₈, ιδωμένες ως γράφοι εγγεγραμμένοι (embedded) σε σφαίρα³, εμφανίζουν διάφορες μέγιστες συμμετρίες σημείου, $D_{3h}(1)$, $C_{3v}(1)$, $D_3(1)$, $C_{2v}(1)$, $C_2(5)$ και $C_1(7)$ (δες τον πίνακα 7.2), οι συμμετρίες των αντίστοιχων εφησυχασμένων δομών ανάγονται στην ομάδα συμμετρίας σημείου C_1 . Σε ότι αφορά τη φουλλερίνη Si₂₀, της οποίας η αρχική μη εφησυχασμένη δομή έχει μέγιστη συμμετρία I_h , η συμμετρία της δομής της μετά τον εφησυχασμό με τη μέθοδο OTBMD ανάγεται στη C_2 , ενώ με τον περαιτέρω βελτιστοποίηση με τις μεθόδους GTBMD και DFT/B3LYP ανάγεται επίσης στη συμμετρία C_1 .

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Bao-xing Li και Pei-lin Cao [238, 239], οι οποίοι χρησιμοποιώντας μια μέθοδο full-potential linear-muffin-tin-orbital molecular dynamics βρίσκουν ότι η εφησυχασμένη δομή της φουλλερίνης Si₂₀ ανήκει στην ομάδα συμμετρίας σημείου I_h . Λαμβάνοντας υπ' όψη τον αριθμό των ηλεκτρονίων, ο οποίος για το ουδέτερο συσσωμάτωμα Si₂₀ στη συμμετρία I_h συνεπάγεται την ύπαρξη παραμορφώσεων τύπου Jahn - Teller, αυτή η διατήρηση της συμμετρίας είναι δύσκολο να θεωρηθεί ως λογική.

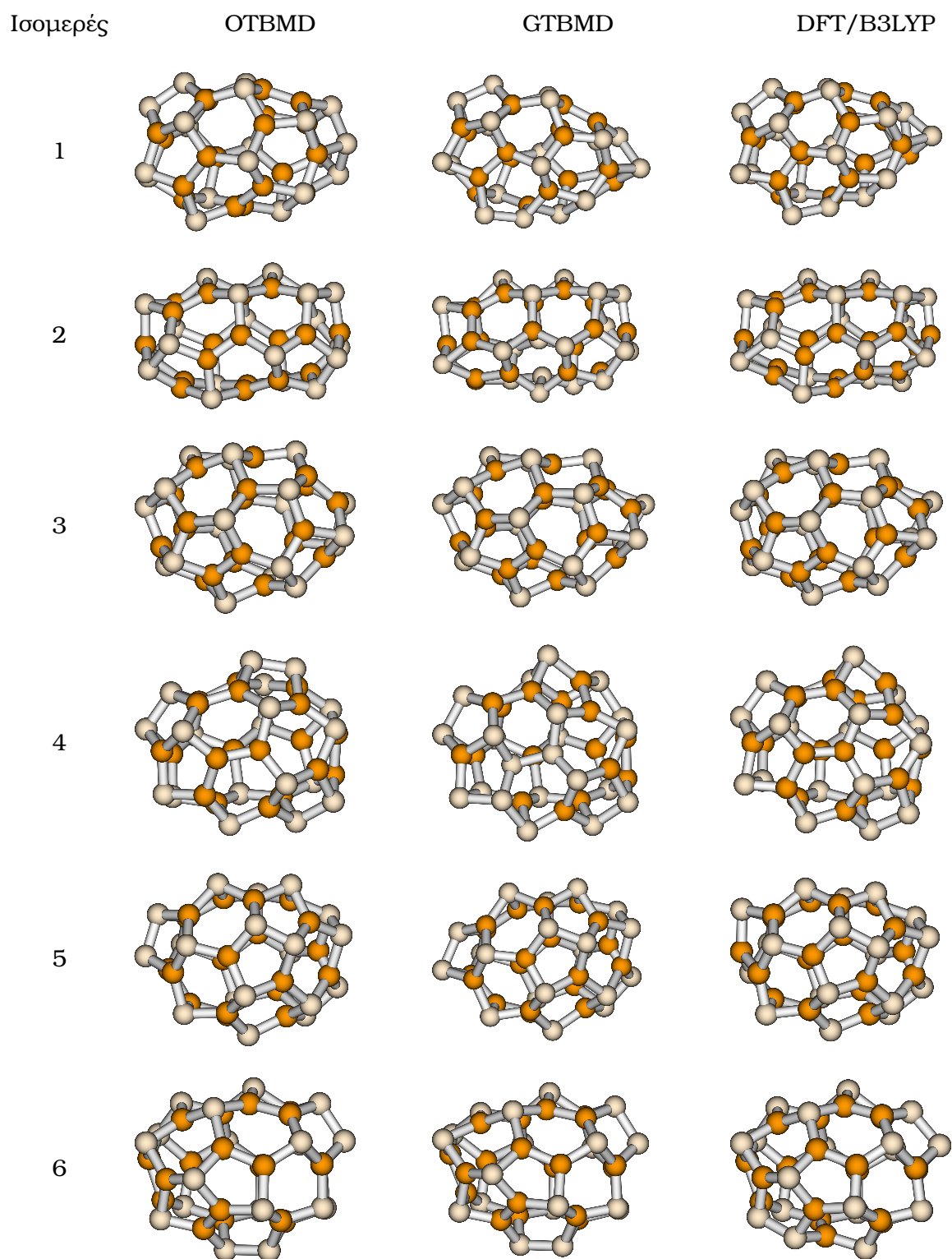
7.3.3 Μήκη δεσμών

Σε αντίθεση με ότι συμβαίνει σε κάποιες φουλλερίνες του άνθρακα, όπου το μήκος των δεσμών πρέπει να εξαρτάται από τη γειτνίαση των δεσμών με πεντάγωνα ή εξαγωνα [159], αυτό που βρίσκουμε είναι ότι οι δεσμοί στις φουλλερίνες του πυριτίου δεν εμφανίζουν καμιά εξάρτηση από το "περιβάλλον" τους (δηλ. από τα πεντάγωνα ή τα εξαγωνα στα οποία ανήκει ο δεσμός) και δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Εμφανίζονται όμως κάποιες μικροδιαφορές στα μήκη των δεσμών ανάμεσα στα αποτελέσματα των τριών μεθόδων που χρησιμοποιήσαμε.

Η γραφική παράσταση 7.2 δείχνει τον αριθμό των δεσμών με μήκος μικρότερο από το αντίστοιχο μήκος που αναφέρεται στον άξονα x , για τα 17 ισομερή της φουλλερίνης Si₃₈. Με διαφορετικά χρώματα παριστάνονται τα αποτελέσματα των τριών μεθόδων που χρησιμοποιήσαμε. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη φουλλερίνη Si₂₀ παριστάνονται στη γραφική παράσταση 7.3.

Το εύρος του μήκους των δεσμών που προκύπτει από τις τρεις μεθόδους για τα ισομερή της φουλλερίνης Si₃₈ και για τη φουλλερίνη Si₂₀, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Όπως μπορεί να δει κανείς από τη γραφική παράσταση 7.2 για τα ισομερή της φουλλερίνης C₃₈, ο αριθμός των δεσμών, όπως προκύπτει από τη μέθοδο OTBMD, είναι ακριβώς 57 (δηλ. $3/2 \times 38$) και οι αποστάσεις των δεύτερων κοντινότερων γειτόνων είναι μεγαλύτερες από περίπου 3Å. Σε ότι αφορά τα μήκη δεσμών που λαμβάνονται από τις μεθόδους GTBMD

³όπου δηλαδή τα πεντάγωνα και τα εξαγωνα είναι επίπεδα (ή περίπου επίπεδα) και όχι παραμορφωμένα



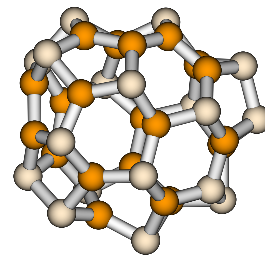
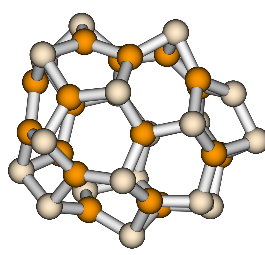
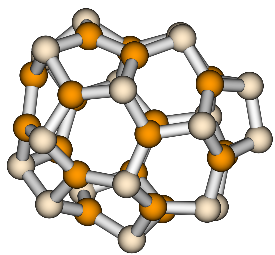
Ισομερές

GTBMD

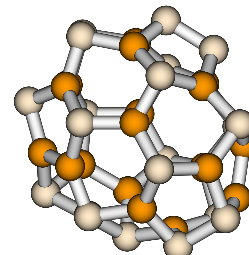
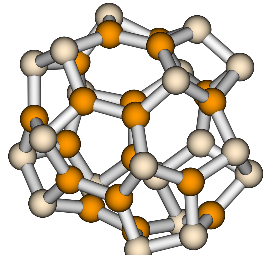
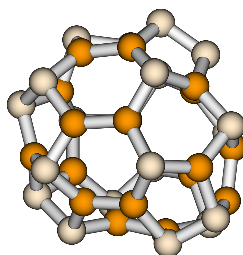
GTBMD

DFT/B3LYP

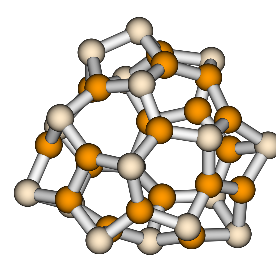
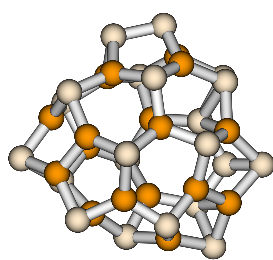
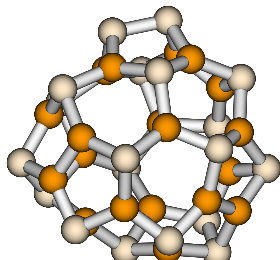
7



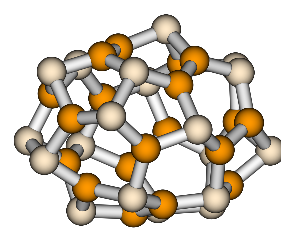
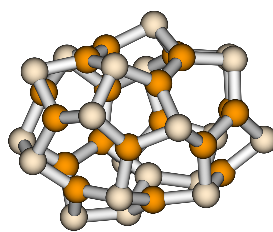
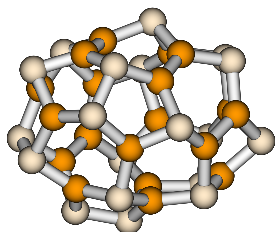
8



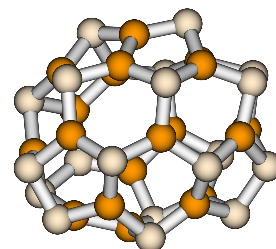
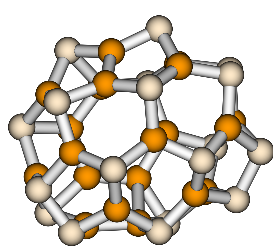
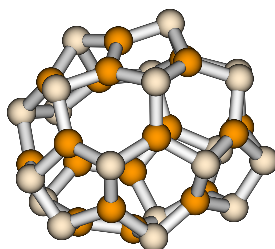
9



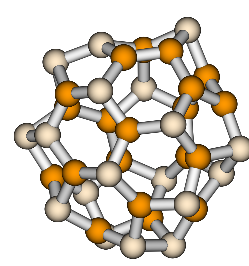
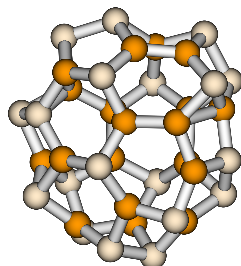
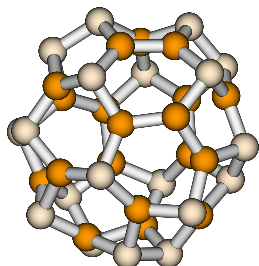
10

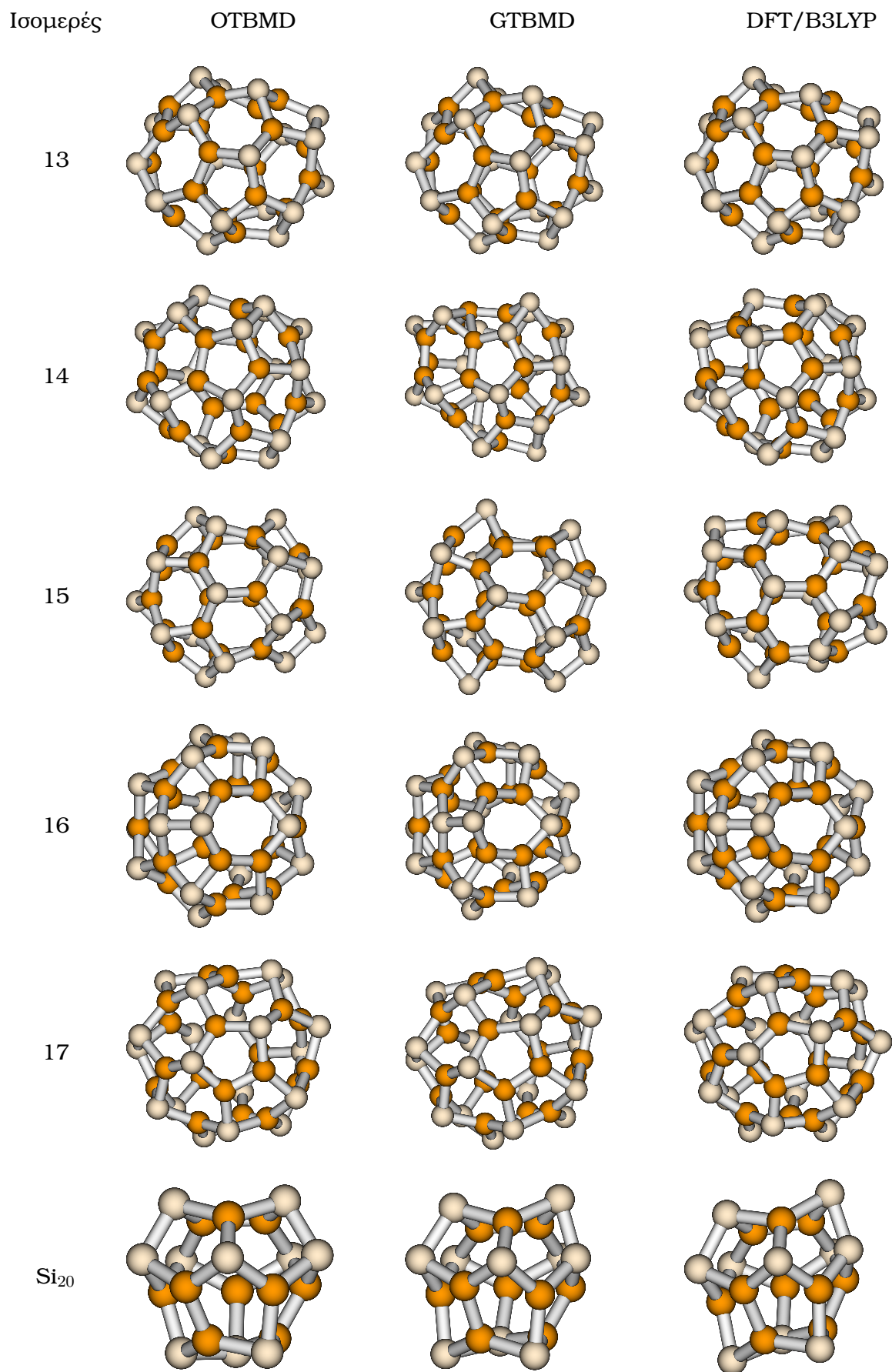


11

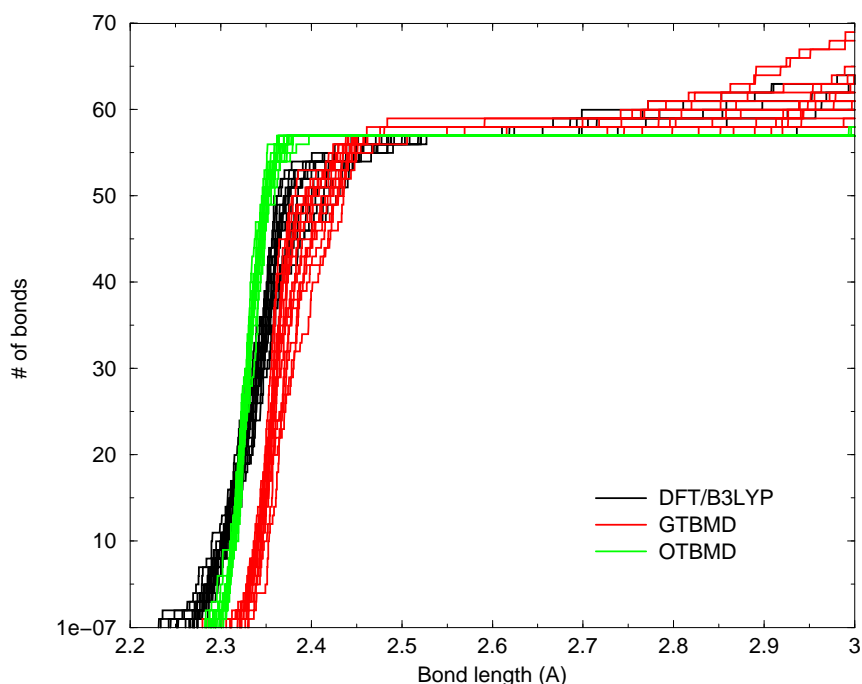


12





Σχήμα 7.1: Οι βέλτιστες δομές των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si₃₈ και η βέλτιστη δομή της φουλλερίνης Si₂₀ όπως προέκυψαν από τις τρεις μεθόδους

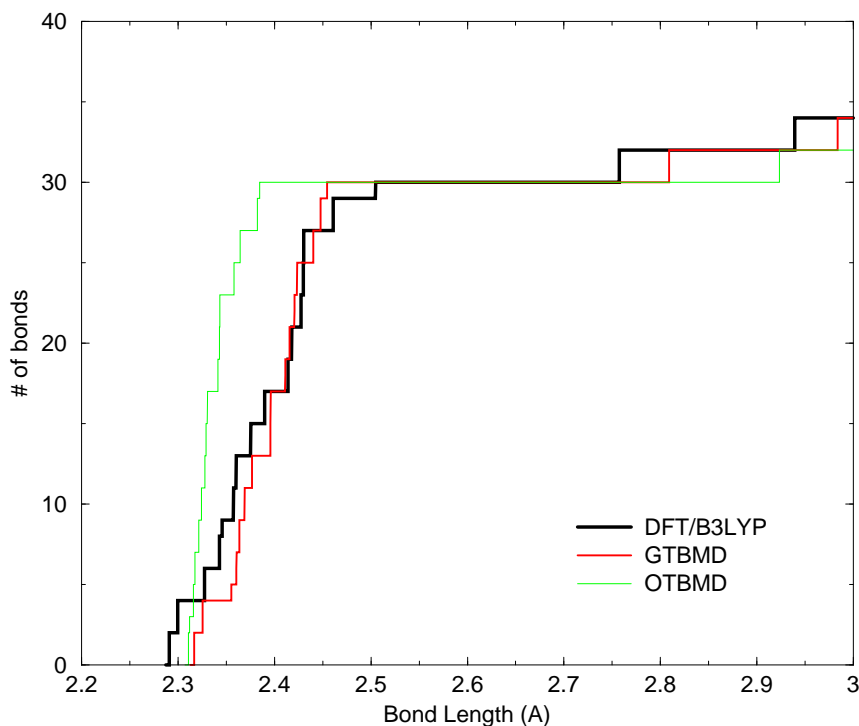


Σχήμα 7.2: Αριθμός δεσμών με μήκος μικρότερο από το μήκος που αντιστοιχεί στον άξονα x για τα 17 ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} .

και DFT/B3LYP, τα αποτελέσματα διαφέρουν λίγο από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τη μέθοδο OTBMD. Σε μερικά ισομερή, ένα - δυο πεντάγωνα έχουν παραμορφωθεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι δεύτεροι πλησιέστεροι γείτονες, που ανήκουν στο ίδιο πεντάγωνο, να έχουν έρθει αρκετά κοντά και να σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς. Επίσης κάποιοι δεύτεροι πλησιέστεροι γείτονες έχουν μειώσει τις αποστάσεις τους σε λιγότερο από 3Å. Κάποιοι απ' αυτούς εμφανίζουν αποστάσεις μεγαλύτερες από 2.7Å. Παρόμοια αποτελέσματα βρίσκουμε και για τη φουλλερίνη Si_{20} με τη διαφορά ότι για το μοναδικό ισομερές της υπάρχει ένας σαφής διαχωρισμός ανάμεσα σε πρώτους και δεύτερους γείτονες και από τις τρεις μεθόδους. Συγκρίνοντας τα μήκη των δεσμών που λαμβάνονται από τις μεθόδους GTBMD και DFT/B3LYP βρίσκουμε ότι οι δεσμοί που λαμβάνονται από τη GTBMD είναι κατά μέσο όρο 1.5 – 2.5% μεγαλύτεροι απ' αυτούς που λαμβάνονται από τη DFT/B3LYP.

Μέθοδος	Si_{38}		Si_{20}	
	από	μέχρι	από	μέχρι
OTBMD	2.28	2.40	2.31	2.39
GTBMD	2.27	2.51	2.31	2.45
DFT/B3LYP	2.23	2.53	2.29	2.50

Πίνακας 7.1: Το εύρος των μηκών δεσμών των ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} και της φουλλερίνης Si_{20} σε Å.



Σχήμα 7.3: Ομοίως όπως η εικόνα 7.2 για τη φουλλερίνη Si_{20} .

7.3.4 Ενέργεια συνοχής και βέλτιστη δομή της φουλλερίνης Si_{38}

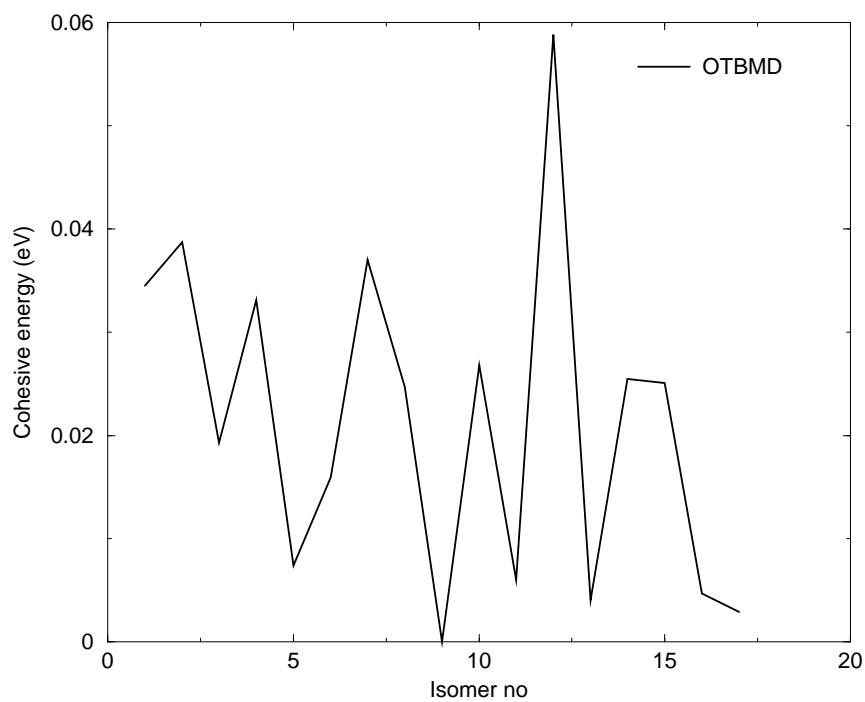
Οι ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στις βέλτιστες δομές των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , όπως αυτές λαμβάνονται από τις τρεις μεθόδους, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2. Η αρίθμηση των ισομερών είναι η ίδια μ' αυτή που χρησιμοποιήσαμε νωρίτερα, στην παρουσίαση των βέλτιστων δομών τους. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται σ' αυτό τον πίνακα παρουσιάζονται επίσης στις γραφικές παραστάσεις 7.4 (για τη μέθοδο OTBMD) και 7.5 (για τις μεθόδους GTBMD και DFT/B3LYP).

Όπως μπορεί κανείς να δει είτε από τον πίνακα 7.2 ή από τη γραφική παράσταση 7.5, τα αποτελέσματα των μεθόδων GTBMD και DFT/B3LYP βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους και προβλέπουν ότι η βέλτιστη δομή μεταξύ των 17 ισομερών είναι η δομή του ισομερούς υπ' αριθ. 9. Όπως είναι αναμενόμενο, τα αποτελέσματα της μεθόδου OTBMD δε βρίσκονται σε κακή συμφωνία με τα αποτελέσματα των δύο άλλων πιο ακριβών μεθόδων, ενώ η πρόβλεψή της για τη βέλτιστη δομή μεταξύ των 17 ισομερών συμπίπτει με την πρόβλεψη των δύο άλλων μεθόδων. Ωστόσο υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη σειρά με την οποία κατατάσσονται τα υπόλοιπα ισομερή, όσον αφορά την ενέργεια συνοχής τους.

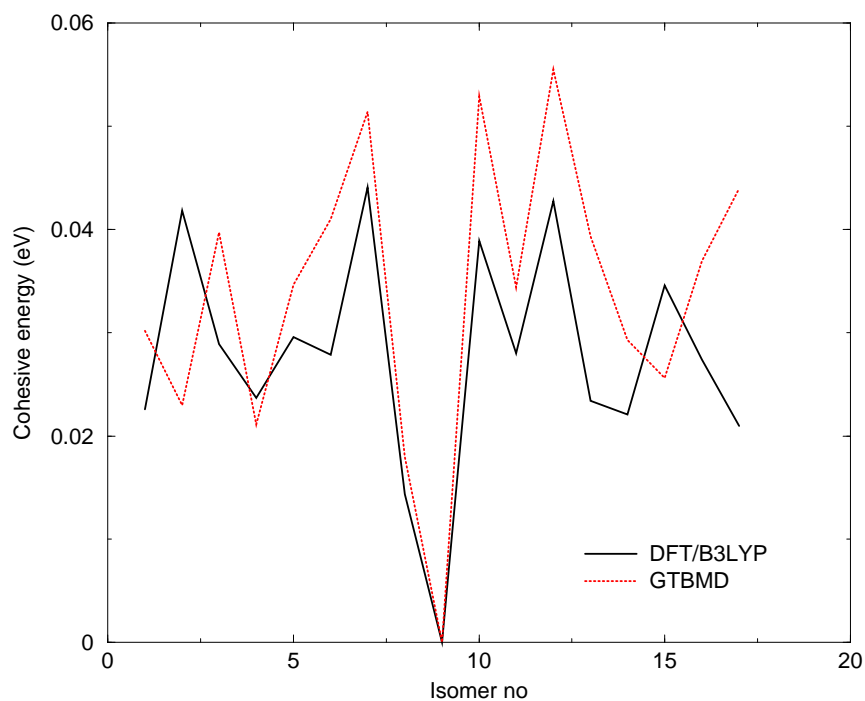
Με βάσει τις προβλέψεις των μεθόδων GTBMD και DFT/B3LYP, που είναι πιο αξιόπιστες, το ισομερές υπ' αριθ. 9 ακολουθείται από το ισομερές υπ' αριθ. 8. Η διαφορά της ενέργειας συνοχής ανάμεσα στα ισομερή υπ' αριθ. 8 και 9 είναι $0.0179778eV$ (όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο GTBMD) και $0.0143652eV$ (όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο DFT/B3LYP). Τα υπόλοιπα 15 ισομερή απέχουν ενεργειακά τουλάχιστον κατά $0.02eV$ και

Ισομερές υπ' αριθ.	Αρχική ομάδα συμμετρίας σημείου	OTBMD	GTBMD	DFT/B3LYP
1	C_2	34.5218	30.1795	22.5986
2	D_{3h}	38.7466	22.9934	41.8480
3	C_1	19.2899	39.7223	28.9318
4	C_1	33.1120	21.1251	23.6871
5	C_1	7.4140	34.6560	29.5995
6	C_2	15.9544	41.0044	27.8750
7	C_1	37.0243	51.4068	44.0675
8	C_1	24.7143	17.9728	14.3652
9	D_3	0	0	0
10	C_2	26.8155	52.9022	38.9243
11	C_1	6.0325	34.3963	28.0246
12	C_{2v}	58.8272	55.5103	42.7501
13	C_2	4.0532	39.3364	23.3851
14	C_1	25.4870	29.3113	22.0791
15	C_{2v}	25.0986	25.6212	34.6025
16	C_{3v}	4.6854	36.9426	27.3989
17	C_2	2.9096	43.9919	20.9670

Πίνακας 7.2: Διαφορές της ενέργεια συνοχής (σε meV) των ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} από το ισομερές υπ' αριθ. 9.

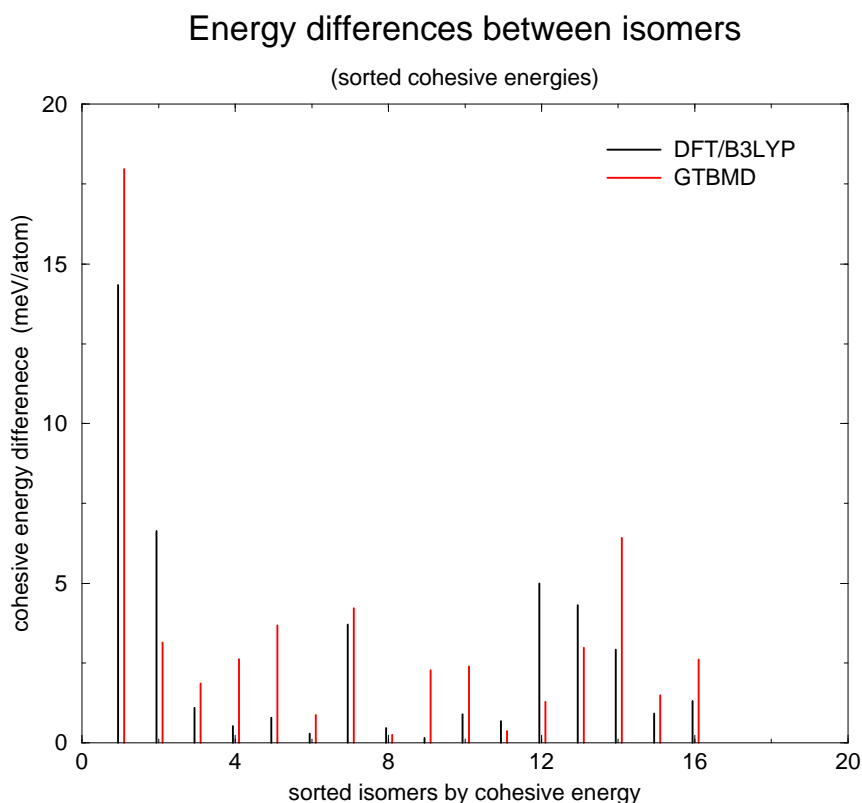


Σχήμα 7.4: Ενέργειες συνοχής των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , υπολογισμένες με τη μέθοδο OTBMD



Σχήμα 7.5: Ομοίως όπως η εικόνα 7.4 για τις μεθόδους (α) DFT/B3LYP και (β) GTBMD

είναι συγκεντρωμένα σε μια ενεργειακή περιοχή εύρους $0.0335eV$ (όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο GTBMD) και $0.0231eV$ (όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο DFT/B3LYP). Αυτή η συγκέντρωσή τους σε ένα τόσο στενό ενεργειακό εύρος (που αντιστοιχεί κατά μέσο όρο σε περίπου $1 - 2meV$ ανά άτομο για κάθε δύο πιο κοντινές ενεργειακά δομές) καθιστά τις μεθόδους που χρησιμοποιούμε ανίκανες να διακρίνουν ποιο ισομερές έχει μεγαλύτερη και πιο μικρότερη ενέργεια συνοχής, με αποτέλεσμα να υπάρχουν αυτές οι μικροδιαφορές, σε ότι αφορά την τοποθέτησή τους κατά αύξουσα σειρά ενέργειας συνοχής. Αυτή η ενεργειακή συγκέντρωση των ισομερών, φαίνεται ξεκάθαρα στη γραφική παράσταση 7.6, η οποία δείχνει τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ των κοντινότερων ενεργειακά ισομερών κατά φθίνουσα σειρά. (Αν διατάσσαμε κατά φθίνουσα σειρά τις ενέργειες συνοχής των 17 ισομερών, φτιάχνοντας έτσι μια ακολουθία E_n , $n = 1, 2, \dots, 17$ με $E_1 > E_2 \dots E_{17}$, τότε το ιστόγραμμα της γραφικής παράστασης 7.6 παριστάνει την ακολουθία $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$). Το συμπέρασμα που προκύπτει απ' αυτή τη σύγκριση είναι ότι τα ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} είναι σχεδόν ισοενεργειακά και ότι η βέλτιστη ενεργειακά δομή μεταξύ των ισομερών (ισομερές υπ' αριθ. 9) έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά από τα "ενεργειακά" διπλανά της απ' ότι έχουν τα υπόλοιπα.



Σχήμα 7.6: Διαφορές της ενέργειας συνοχής μεταξύ κοντινότερων ενεργειακά ισομερών

7.3.5 Σχετικά με τη σταθερότητα των φουλλερινών του Si

Οι τιμές της ενέργειας συνοχής της βέλτιστης ενεργειακά δομής μεταξύ των ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , που προέκυψαν από τις τρεις μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3. Για σύγκριση παρουσιάζονται επίσης, στον ίδιο πίνακα, οι αντίστοιχες τιμές για την ενέργεια συνοχής της φουλλερίνης Si_{20} και οι τιμές του συμπαγούς στερεού (bulk).

Σύστημα	OTBMD	GTBMD	DFT/B3LYP
Si_{38} ^a	3.2491	4.1160	3.3226
Si_{20}	3.1320	4.0775	3.2417
Στερεό Si	4.63 ^b	4.27	

Πίνακας 7.3: Ενέργεια συνοχής (σε eV) υπολογισμένη με τις τρεις μεθόδους.

^a ισομερές υπ' αριθ. 9

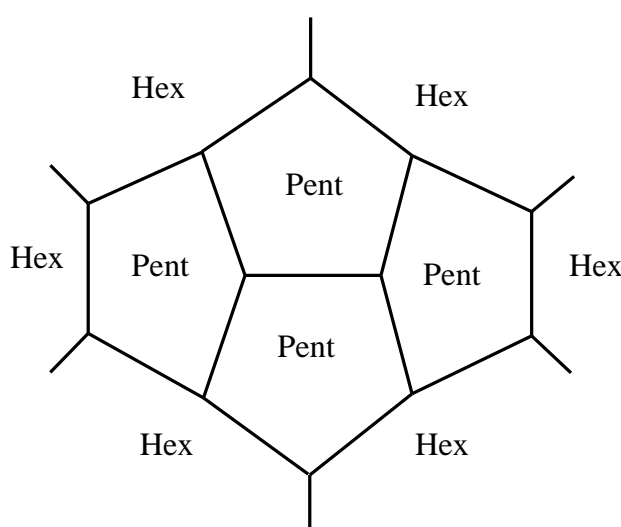
^b προσαρμοσμένο

Σύμφωνα με το προτεινόμενο από τους Marsen και Sattler μοντέλο [195] για τις φουλλερίνες του Πυριτίου, οι μικρότερες φουλλερίνες του Si είναι και οι σταθερότερες. Όπως μπορεί όμως κανείς να δει από τον πίνακα 7.3, αυτή η εικασία έρχεται σε αντίθεση με τα όσα βρίσκουμε. Σύμφωνα με τα δικά μας αποτελέσματα, όλα τα ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} είναι ενεργειακά προτιμότερα συγκρινόμενα με τη δωδεκαεδρική φουλλερινική δομή Si_{20} , που είναι η μικρότερη δυνατή φουλλερίνη.

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από τις εργασίες της ομάδας των B. X. Li και P. L. Cao [184, 238, 239, 241], οι οποίοι χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση full potential linear muffin tin orbital βρήκαν ότι η ενέργεια συνοχής της φουλλερίνης Si_{20} είναι μικρότερη από τις ενέργειες συνοχής όλων των φουλλερινών Si_n , $n = 24, 26, 28, 30, 32, 50, 60$ και ότι η ενέργεια συνοχής των υπολοίπων φουλλερινών δεν αυξάνει μονότονα καθώς μειώνεται ο αριθμός των ατόμων που τις απαρτίζουν. Κατά συνέπεια η εικασία ότι η μικρότερες φουλλερίνες είναι πιο σταθερές, δεν ευσταθεί.

Σύμφωνα με το ίδιο μοντέλο τους [195], οι Marsen και Sattler ισχυρίστηκαν ότι ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων, που ισχύει για τις φουλλερίνες του C, θα μπορούσε να υποκατασταθεί για τις φουλλερίνες του Si από ένα κανόνα ενωμένων (fused) πενταγώνων. Με λίγα λόγια, οι Marsen και Sattler ισχυρίστηκαν ότι οι σταθερότερες φουλλερίνες είναι εκείνες για τις οποίες μεγιστοποιείται ο αριθμός των κοινών πλευρών των πενταγώνων της. Αυτό που βρήκαμε όμως εμείς έρχεται σε αντίθεση με αυτή τη θεώρηση. Αν ίσχυε κάτι τέτοιο τότε η φουλλερίνη Si_{20} , που έχει όλα τα πεντάγωνα της ενωμένα μόνο με πεντάγωνα και ο αριθμός N_p παίρνει τη μέγιστη τιμή του μεταξύ όλων των δυνατών φουλλερινών ($N_p = 30$), θα έπρεπε να είναι η ευσταθέστερη φουλλερίνη πυριτίου. Όπως όμως είπαμε προηγουμένως, κάτι τέτοιο δεν ισχύει. Από την άλλη πλευρά, έχει βρεθεί και από άλλους ερευνητές, ότι η απώλεια της γειτνίασης των πενταγώνων δεν οδηγεί πάντα σε βελτίωση της ενέργειας συνοχής. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ομάδας των B. X. Li και P. L. Cao [241], η εικοσαεδρική φουλλερίνη Si_{60} (που έχει όλα τα πεντάγωνα της απομονωμένα) και το ισομερές της φουλλερίνης Si_{50} με 5 απομονωμένα ζευγάρια ενωμένων μεταξύ τους

πενταγώνων είναι σχεδόν ισοενεργειακές, με τη φουλλερίνη Si_{60} να είναι πιο σταθερή από τη φουλλερίνη Si_{50} κατά μόνο $0.01eV$ ανά άτομο. Επίσης από τα δικά μας αποτελέσματα πάνω στα ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} , τα ισομερή υπ' αριθ. 2,3,6 τα οποία έχουν περισσότερα ενωμένα πεντάγωνα από άλλα ισομερή, βρέθηκαν να είναι λιγότερο σταθερά από άλλα ισομερή με λιγότερα ενωμένα πεντάγωνα και βεβαίως λιγότερο σταθερά από το ισομερές υπ' αριθ. 9, που όπως είπαμε είναι το προτιμότερο ενεργειακά απ' τα υπόλοιπα ισομερή. Είναι ξεκάθαρο λοιπόν ότι οι φουλλερίνες του Πυριτίου είναι περισσότερο «ανεκτικές» στη γειτνίαση μεταξύ πενταγώνων, αλλά το μοντέλο των Marsen και Sattler δεν μπορεί να κάνει χρήσιμες προβλέψεις.

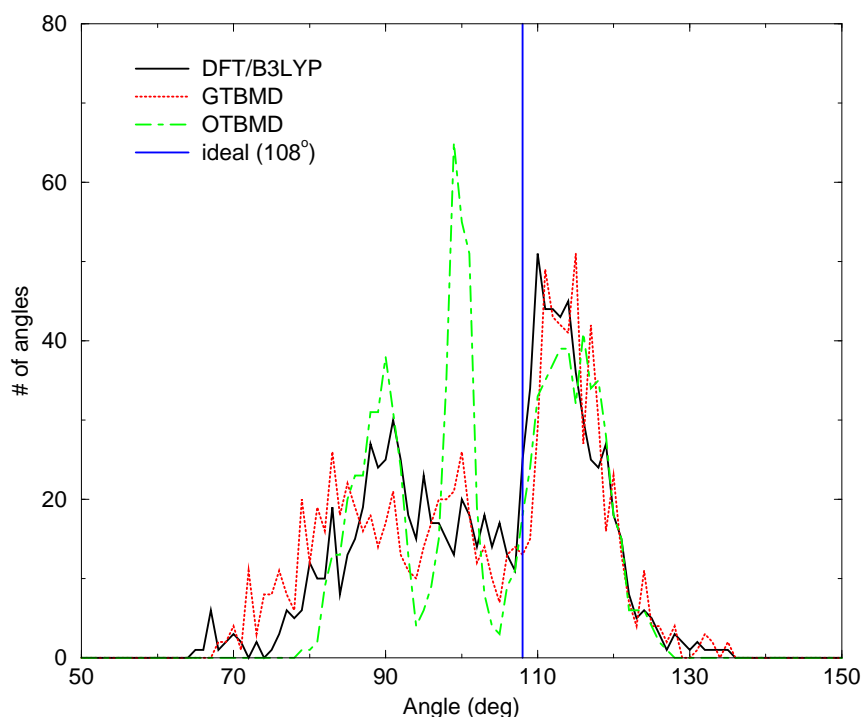


Σχήμα 7.7: Η απομονωμένη τετράδα πενταγώνων

Παραμένει λοιπόν το ερώτημα: Τι είναι αυτό που ξεχωρίζει ενεργειακά το ισομερές υπ' αριθ. 9 της φουλλερίνης Si_{38} από τα άλλα ισομερή της; Αν παρατηρήσει κανείς τη γεωμετρική δομή του ισομερούς υπ' αριθ. 9 μπορεί να δει ότι το ισομερές αυτό έχει μια πολύ συγκεκριμένη διάταξη των 12 πενταγώνων του σε τρεις απομονωμένες τετράδες πενταγώνων, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.7, οι οποίες περιβάλλονται από εξαγωνα. Το ισομερές υπ' αριθ. 9 της φουλλερίνης Si_{38} είναι η μικρότερη δυνατή φουλλερίνη που διαθέτει αυτές τις τρεις απομονωμένες τετράδες πενταγώνων. Παράλληλα το ισομερές υπ' αριθ. 8, που βρέθηκε να είναι το δεύτερο καλύτερο ενεργειακά ισομερές από τα 17 της φουλλερίνης Si_{38} , διαθέτει μόνο μία τέτοια τετράδα πενταγώνων. Τα υπόλοιπα ισομερή δεν έχουν καμιά τέτοια τετράδα. Είναι επομένως δελεαστικό να συνδυάσει κανείς την παρουσία αυτών των τετράδων πενταγώνων με τη σταθερότητα των φουλλερινών του Πυριτίου. Παρ' όλα αυτά ένα σαφές και ξεκάθαρο συμπέρασμα κατά πόσο υπάρχει ή δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τέτοιων τετράδων πενταγώνων και σταθερότητας, απαιτεί μια περαιτέρω πιο εκτεταμένη διερεύνηση με εξέταση περισσότερων περιπτώσεων.

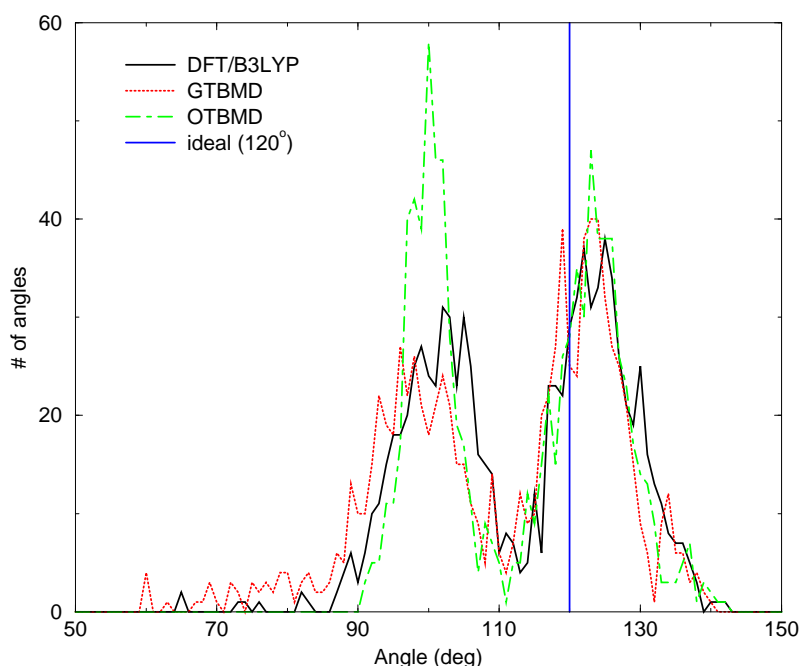
7.3.6 Κατανομή των γωνιών των εξαγώνων και των πενταγώνων

Κατ' αναλογία με τη μελέτη των φουλλερινών του C (βλέπε σελίδα 202), παρουσιάζουμε στα σχήματα 7.8 και 7.9 την κατανομή των γωνιών των πεντάγωνων και των εξαγώνων αντίστοιχα, όλων των ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , όπως αυτές προέκυψαν από τις τρεις μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε.



Σχήμα 7.8: Κατανομή των γωνιών των πενταγώνων όπως προκύπτει ως αποτέλεσμα των μεθόδων: (α) DFT/B3LYP (συνεχής γραμμή), (β) GTBMD (διακεκομμένη γραμμή) και (γ) OTBMD (εστιασμένη - διακεκομμένη γραμμή).

Όπως μπορεί κανείς να δει, τόσο οι κατανομές των γωνιών των πενταγώνων, όσο και αυτές των εξαγώνων, παρουσιάζουν δύο κορυφές. Μια τρίτη κορυφή εμφανίζεται στην κατανομή των γωνιών των πενταγώνων, που προκύπτουν από τη μέθοδο OTBMD. Για την κατανομή των γωνιών των πενταγώνων, αυτές οι δύο κορυφές εμφανίζονται περίπου πάνω στις τιμές 90° και 115° , ενώ οι αντίστοιχες κορυφές της κατανομής των γωνιών των εξαγώνων εμφανίζονται περίπου πάνω στις τιμές 100° και 125° . Αν η κατανομή των γωνιών των πενταγώνων μετατοπιστεί κατά $+12^\circ$ (δηλαδή κατά τη διαφορά της ιδανικής γωνίας ενός εξαγώνου (120°) από την ιδανική γωνία ενός πενταγώνου (108°)) και αναχθεί στον ίδιο αριθμό γωνιών με αυτό των πενταγώνων, τότε οι δύο κορυφές της κατανομής των γωνιών των εξαγώνων ταυτίζονται μ' αυτές της κατανομής των γωνιών των πενταγώνων και οι δυο κατανομές είναι σχεδόν οι ίδιες. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 7.10 και δείχνει ότι η τιμή κάθε γωνίας συνεχίζει να έχει κάποια εξάρτηση από το "περιβάλλον" του εξαγώνου ή του πενταγώνου στο οποίο ανήκει, παρά το γεγονός ότι η φουλλερινική δομή έχει πλήρως παραμορφωθεί από



Σχήμα 7.9: Ομοίως με το σχήμα 7.8 για τις γωνίες των εξαγώνων

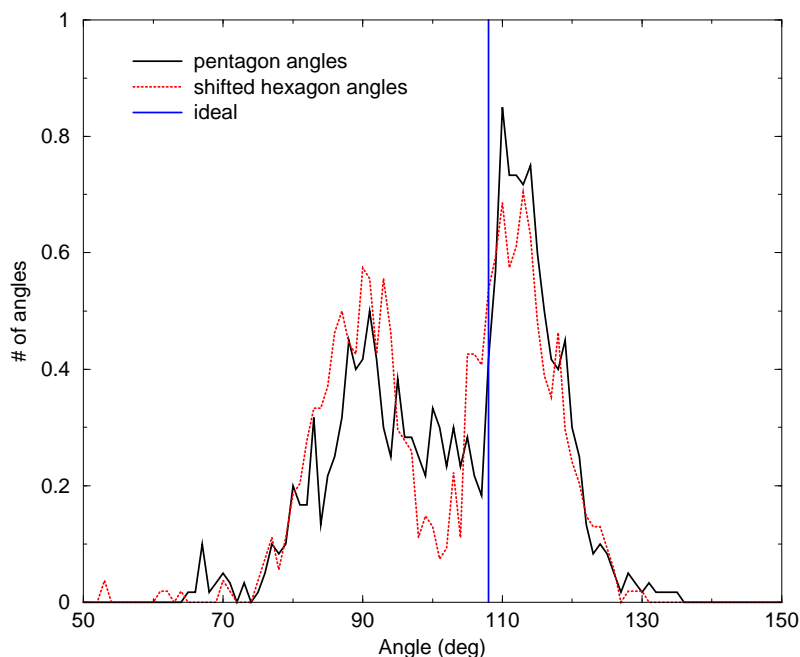
τις προς τα έξω και τις προς τα μέσα κινήσεις των ατόμων της. Παρ' όλα αυτά, οι τιμές αυτές διαφέρουν ριζικά από τις ιδανικές τιμές τους, οι οποίες θα προέκυπταν αν τα πεντάγωνα και τα εξαγώνια διατηρούνταν επίπεδα χωρίς παραμορφώσεις και τα μήκη των δεσμών ήταν ίσα μεταξύ τους. Επίσης αυτό που φαίνεται είναι ότι οι γωνίες αυτές, ανεξάρτητα από το αν ανήκουν σε πεντάγωνα ή εξαγώνια, συγκεντρώνονται γύρω από τις τιμές $90^\circ - 100^\circ$ και $110^\circ - 130^\circ$ περίπου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των γωνιών των πενταγώνων οποιασδήποτε φουλλερίνης είναι πάντα $12 \times 5 = 60$, ενώ ο αριθμός των γωνιών των εξαγώνων εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που απαρτίζουν τη φουλλερίνη, και είναι ίσος με $(N/2 - 10) \times 6 = 3N - 60$. Στην περίπτωσή μας λοιπόν ο αριθμός των γωνιών των εξαγώνων είναι $3 \times 38 - 60 = 54$. Κατά συνέπεια οι κατανομές των γωνιών των εξαγώνων και των γωνιών των πενταγώνων μπορούν να αναχθούν στον ίδιο αριθμό γωνιών, αν η κατανομή των εξαγώνων πολλαπλασιαστεί με $60/54$.

Ένα ερώτημα που αβίαστα προκύπτει απ' αυτές τις γραφικές παραστάσεις, είναι γιατί να εμφανίζονται αυτές οι δύο κορυφές στις κατανομές των γωνιών. Η απάντηση θα δοθεί παρακάτω.

7.3.7 Τοπική επιπεδότητα και η προς τα έξω και έσω κίνηση των ατόμων

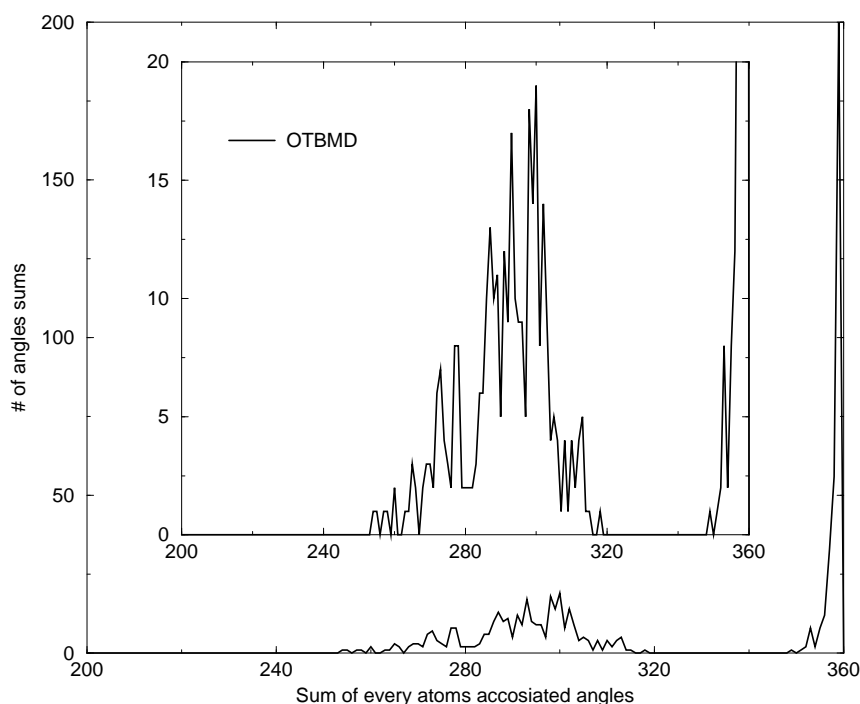
Όταν μιλούσαμε για τις φουλλερίνες του άνθρακα, είχαμε εισάγει την έννοια της *ατομικής γωνίας* (βλέπε σελίδα 158 της παρούσας διατριβής), ως το άθροισμα των γωνιών των δεσμών



Σχήμα 7.10: Κατανομή ανά γωνία των γωνιών: (α) των πενταγώνων (συνεχής γραμμή), (β) των εξαγώνων (διακεκομμένη γραμμή), όπως προκύπτει από τον υπολογισμό DFT/B3LYP. Η κατανομή των γωνιών των εξαγώνων έχει μετατοπιστεί κατά -12° και έχει πολλαπλασιαστεί επί 60/54. Η θεωρούμενη ως «ιδανική τιμή» της γωνίας και για τις δυο κατανομές είναι 108° .

ενός ατόμου, η οποία όπως είχαμε πει, μπορεί να αποτελέσει ένα μέτρο της επιπεδότητας, τοπικά γύρω από κάθε άτομο. Κατ' αναλογία με τη μελέτη που κάναμε για την κατανομή των ατομικών γωνιών των φουλλερινών του C, βρήκαμε για τα 17 ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} την κατανομή όλων των ατομικών γωνιών, όπως αυτές προέκυψαν από τις τρεις μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε. Αυτές οι κατανομές παρουσιάζονται στα σχήματα 7.11 (για τον υπολογισμό με την OTBMD) και 7.12 (για τον υπολογισμό με τις GTBMD και DFT/B3LYP). Όπως μπορεί κανείς να δει απ' αυτές τις κατανομές, ένα μεγάλο ποσοστό από τις ατομικές γωνίες συγκεντρώνονται στο δεξιό άκρο της κατανομής, πολύ κοντά στην τιμή των 360° , ενώ οι υπόλοιπες διασπείρονται γύρω από την τιμή των 290° περίπου, με μια διασπορά μεταξύ 250° και 320° (για τον υπολογισμό με την OTBMD) και μεταξύ 220° και 340° (για τον υπολογισμό με τις GTBMD και DFT/B3LYP).

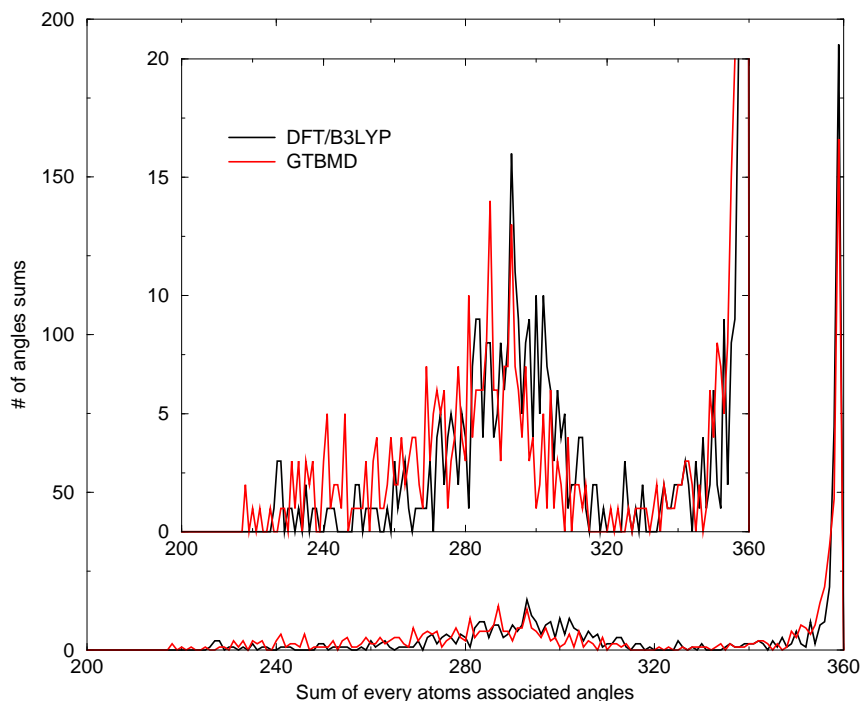
Ειδικά για την κατανομή που λαμβάνουμε από την OTBMD, αυτά τα δύο μέρη της κατανομής φαίνονται ξεκάθαρα διαχωρισμένα μεταξύ τους με ένα χάσμα εύρους 31° , που αρχίζει από την τιμή 318° και τελειώνει στην τιμή 349° . Αν κανείς μετρήσει το πλήθος των ατομικών γωνιών με τιμές πάνω και κάτω από το χάσμα, θα βρει ότι ακριβώς οι μισές ατομικές γωνίες βρίσκονται πάνω και οι άλλες μισές κάτω απ' αυτό. Εδώ φαίνεται πολύ καθαρά ότι τα αποτελέσματα της OTBMD, αν και λιγότερο ακριβή, δίνουν τη δυνατότητα να δούμε ορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά τα οποία αλλοιώνονται με τους ακριβείς υπολογισμούς. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις GTBMD και DFT/B3LYP δεν δίνουν ξεκάθαρα



Σχήμα 7.11: Κατανομή όλων των ατομικών γωνιών των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , όπως προκύπτουν με την OTBMD. Ίδιο γράφημα στο εσωτερικό, μεγεθυμένο

αυτό το χάσμα, στην περιοχή του οποίου οι κατανομές είναι συνεχείς με πολύ μικρές τιμές. Παρ' όλα αυτά, για την κατανομή που προκύπτει από την GTBMD, οι μισές ατομικές γωνίες έχουν τιμή μεγαλύτερη από 343° και υπόλοιπες μισές μικρότερη, ενώ για την κατανομή που προκύπτει από την DFT/B3LYP, η τιμή αυτή είναι 348° . Μπορούμε κατά συνέπεια να θεωρήσουμε ότι η κατανομή των ατομικών γωνιών (ανεξάρτητα της μεθόδου με την οποία λαμβάνεται) χωρίζεται στα δύο μέρη που προαναφέραμε, καθένα εκ των οποίων περιλαμβάνει ακριβώς τις μισές ατομικές γωνίες. Οι μέσες τιμές των γωνιών καθενός απ' αυτά τα δύο μέρη χωριστά, είναι 359° και 292° (για την OTBMD και την DFT/B3LYP⁴) και 353° και 285° (για την GTBMD). Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση των φουλλερινών του Si, ανεξάρτητα από το πλήθος των πενταγώνων και των εξαγώνων που συνδέονται με ένα άτομο (το οποίο στην ιδανική κατάσταση επίπεδων πενταγώνων και εξαγώνων θα καθόριζε την τιμή της κάθε ατομικής γωνίας), ακριβώς οι μισές ατομικές γωνίες παίρνουν τιμές κοντά στην τιμή των 360° , ενώ οι άλλες μισές διασπείρονται γύρω από την τιμή των 290° περίπου. Επομένως ακριβώς τα μισά άτομα της φουλλερινικής δομής του Si είναι συνεπίπεδα με τα άτομα των πρώτων πλησιέστερων γειτόνων τους, ενώ τα υπόλοιπα μισά σχηματίζουν οξείς ακμές. Έτσι σχηματίζεται η «ζαρωμένη μπάλα» των φουλλερινικών δομών, που έχει ήδη αναφερθεί σε άλλες μελέτες [242], καθώς μετά τον εφησυχασμό των αρχικών φουλλερινικών δομών, που αποτελούνται από επίπεδα πεντάγωνα και εξαγώνα, ακριβώς τα μισά άτομά τους κινούνται ακτινικά προς τα μέσα και γίνονται συνεπίπεδα με τα γειτονικά τους, ενώ τα άλλα μισά

⁴οι μέσες τιμές των γωνιών για τις δύο μεθόδους τυχαίνει να συμπίπτουν



Σχήμα 7.12: Ομοίως όπως το γράφημα 7.11 για τους υπολογισμούς με τις (α) DFT/B3LYP και (β) GTBMD.

κινούνται ακτινικά προς τα έξω και σχηματίζουν τις οξείες ακμές που αναφέραμε.

Ας σημειωθεί ότι η τιμή των 290° είναι πολύ μικρότερη από την μικρότερη ιδανική τιμή ατομικής γωνίας (324°), που θα είχαμε στην περίπτωση τριών πενταγώνων ή στην περίπτωση τετραεδρικής γεωμετρίας (δομή διαμαντιού), που η ατομική γωνία θα ήταν 328.41° . Επομένως τα άτομα που κινούνται προς τα έξω, δεν παίρνουν θέσεις που να ταιριάζουν με την τετραεδρική γεωμετρία, όπως πιστευόταν μέχρι σήμερα, γιατί αν συνέβαινε αυτό, θα έπρεπε η ατομικές γωνίες να είχαν τιμή κοντά στην τιμή των 328.41° . Όμως οι ακμές που σχηματίζονται απ' αυτά τα άτομα, φαίνεται να είναι πιο οξείες απ' ότι αν είχαν τετραεδρική γεωμετρία και μάλιστα η γωνία των 290° , γύρω από την οποία κατανέμονται, είναι πολύ κοντά στην τιμή των $270^\circ = 3 \times 90^\circ$, που θα αντιστοιχούσε σε ορθογώνια γεωμετρία. Αυτό σημαίνει ότι οι δεσμοί που κάνουν αυτά τα άτομα με τα διπλανά τους δεν είναι οι γνωστοί δεσμοί που κάνει το Si, μεταξύ τροχιακών sp^3 , αλλά μάλλον είναι δεσμοί μεταξύ ανυβριδιστων τροχιακών ή τροχιακών με πολύ «φτωχό» υβριδισμό. Απ' την άλλη, η τοποθέτηση των υπολοίπων ατόμων, που εμφανίζονται να είναι σχεδόν συνεπίπεδα με τα διπλανά τους, υποδηλώνει δεσμούς με ισχυρή παρουσία υβριδισμένων τροχιακών sp^2 .

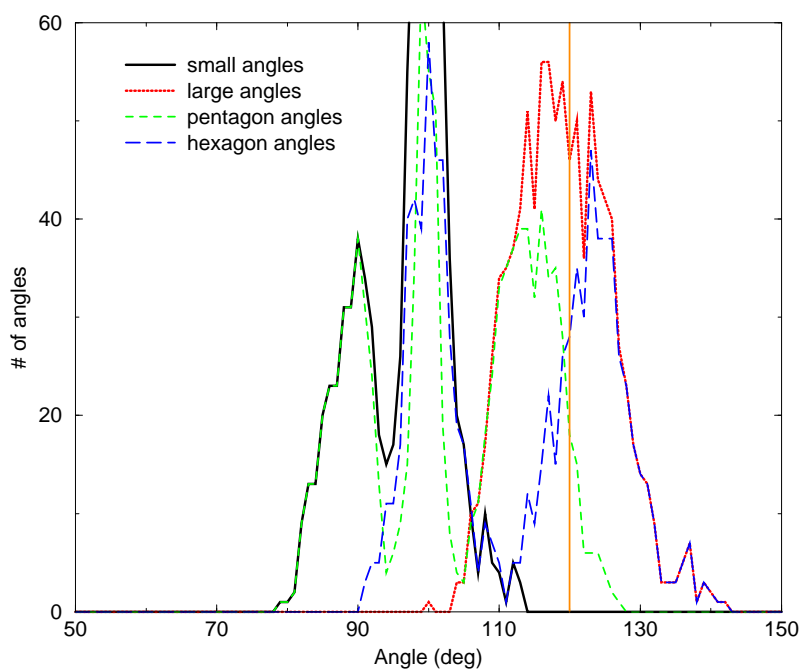
Σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα σε ότι αφορά τις ατομικές γωνίες (και επομένως τα ίδια συμπεράσματα σε ότι αφορά τα τροχιακά των δεσμών) συνάγεται από τη μελέτη που έχει γίνει πάνω στην αναδόμηση της επιφάνεια (110) του Si από τους Menon et al [215]. Και στην περίπτωση των επιφανειακών ατόμων τα άτομα συνδέονται με τρεις δεσμούς με τα γειτονικά τους, όπως συμβαίνει και με τις φουλλερίνες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Menon et

α1, στην 1×1 και στην 1×2 αναδόμηση της επιφάνειας (110) του Si, τα μισά άτομα κινούνται προς τα μέσα και γίνονται σχεδόν συνεπίπεδα με τους τρεις πρώτους πλησιέστερους γείτονές τους (ένας εκ των οποίων ανήκει στο δεύτερο επίπεδο), ενώ τα άλλα μισά κινούνται προς τα έξω δημιουργώντας οξείες ακμές. Χρησιμοποιώντας την υπολογισθείσα γωνία κατά την οποία η επιφανειακή αλυσίδα «ζικ-ζακ» των ατόμων του Si περιστρέφεται και τις μετατοπίσεις Δy και Δx κατά τις οποίες μετατοπίζεται (βλέπε αναφορά [215]), υπολογίσαμε τις ατομικές γωνίες των ατόμων της επιφάνειας. Αυτό που βρήκαμε είναι ότι, για τα άτομα που κινούνται προς τα μέσα, οι ατομικές τους γωνίες είναι περίπου 356° , ενώ για αυτά που κινούνται προς τα έξω είναι περίπου 305° . Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή των 305° , που βρήκαμε, είναι μεταξύ της τιμής των 328.41° (της τετραεδρικής γεωμετρίας) και της μέσης τιμής των 290° (των ατόμων που κινούνται προς τα έξω στις φουλλερίνες του Si), ενώ η τιμή των 356° είναι μεταξύ της τιμής των 328.41° και των 360° (των ατόμων που κινούνται προς τα μέσα). Η διαφοροποίηση αυτή μεταξύ των αποτελεσμάτων (αν και προέρχονται από άτομα που συνδέονται με τρία μόνο γειτονικά τους άτομα και στις δύο περιπτώσεις), εξηγείται με την παρουσία των εσωτερικών ατόμων που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του Si, τα οποία δεν έχουν αιωρούμενους (dangling) δεσμούς, αφού συνδέονται με τέσσερα και όχι με τρία άτομα. Αυτά τα άτομα είναι τοποθετημένα σε σχεδόν τετραεδρική γεωμετρία (δηλ. υβριδισμός sp^3) και κατά συνέπεια επιβάλλουν στις ατομικές γωνίες των τρισθενών ατόμων Si της επιφάνειας, με τα οποία συνδέονται, να παίρνουν κάποιες ενδιάμεσες τιμές.

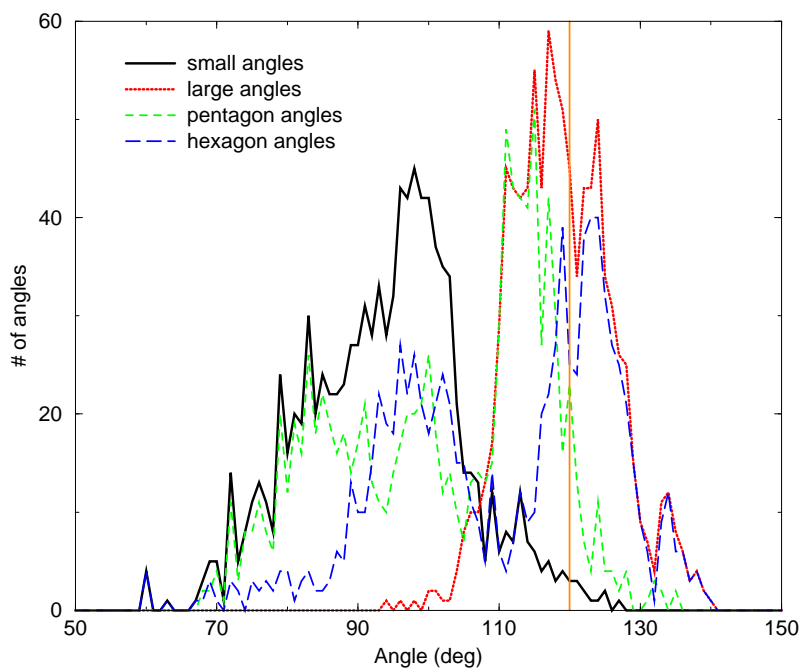
7.3.8 Πού οφείλονται οι δύο κορυφές στις κατανομές γωνιών των δεσμών

Για να ερμηνεύσουμε την παρουσία των δύο κορυφών στις κατανομές των γωνιών των εξαγώνων και των πενταγώνων, χωρίζουμε τις γωνίες των εξαγώνων και των πενταγώνων σε δύο ομάδες. Η μία ομάδα περιλαμβάνει τις γωνίες που συνεισφέρουν στην κατασκευή ατομικών γωνιών με τιμές κοντά στην τιμή των 360° (δηλ. αντιστοιχούν σε άτομα που είναι συνεπίπεδα με τα διπλανά τους) και η άλλη ομάδα περιλαμβάνει τις γωνίες που συνεισφέρουν στην κατασκευή ατομικών γωνιών που είναι αρκετά μικρότερες από 360° (δηλ. αντιστοιχούν σε άτομα που με τα διπλανά τους κατασκευάζουν οξείες ακμές). Σύμφωνα με όσα έχουμε πει νωρίτερα σχετικά με την κατανομή των ατομικών γωνιών, αυτός ο διαχωρισμός αντιστοιχεί ακριβώς στα μισά άτομα και επομένως ακριβώς στις μισές ατομικές γωνίες. Τα όρια αυτού του διαχωρισμού είναι απολύτως ευκρινή για τον υπολογισμό με την OTBMD, (όπου, οι «μικρές» ατομικές γωνίες ξεχωρίζουν από τις «μεγάλες» με το χάσμα που εμφανίζεται στην κατανομή τους, μεταξύ 318° και 349°) και λιγότερο ευκρινή στους υπολογισμούς με την GTBMD και την DFT/B3LYP, για τους οποίους, όπως έχουμε πει, οι τιμές 343° και 348° αντίστοιχα, χωρίζουν το πλήθος των ατομικών γωνιών σε δύο ακριβώς ισοπληθή μέρη.

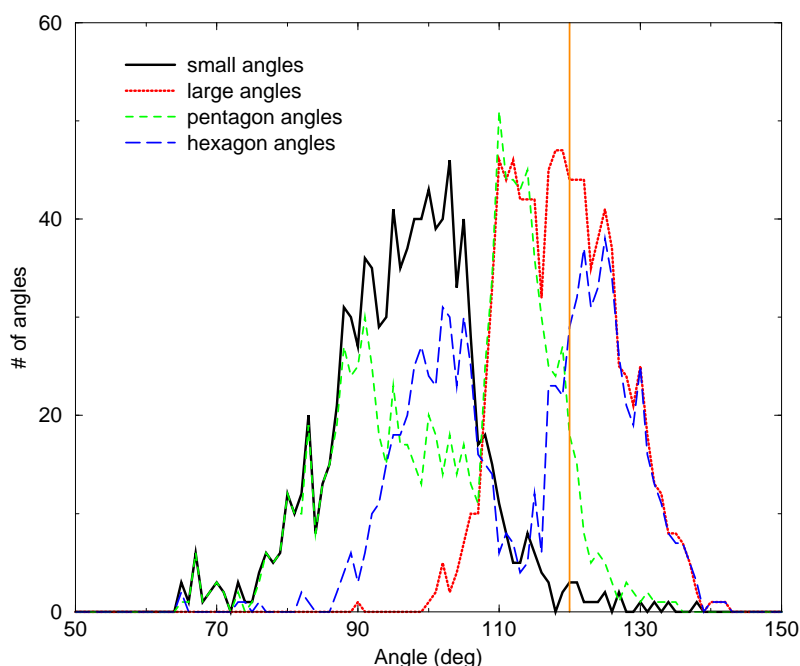
Για τις δύο αυτές ομάδες γωνιών των εξαγώνων και πενταγώνων, κατασκευάζουμε τις κατανομές τους. Οι κατανομές αυτές, μαζί με τις κατανομές των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων που πήραμε, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους OTBMD, GTBMD και DFT/B3LYP, παρουσιάζονται στα σχήματα 7.13, 7.14 και 7.15 αντίστοιχα. Όπως μπορεί να δει κανείς, οι κατανομές των δύο ομάδων των γωνιών, σχεδόν δεν επικαλύπτονται μεταξύ



Σχήμα 7.13: Οι κατανομές των δύο ομάδων γωνιών για όλα τα άτομα των 17 ισομερών της φουλερίνης Si_{38} , όπως προκύπτει από τον υπολογισμό με την OTBMD.



Σχήμα 7.14: Οι κατανομές των δύο ομάδων γωνιών για όλα τα άτομα των 17 ισομερών της φουλερίνης Si_{38} , όπως προκύπτει από τον υπολογισμό με την GTBMD.



Σχήμα 7.15: Οι κατανομές των δύο ομάδων γωνιών για όλα τα άτομα των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , όπως προκύπτει από τον υπολογισμό με την DFT/B3LYP.

τους και καθεμιά τους έχει μια μόνο κορυφή. Η αλληλεπικάλυψή τους είναι ελάχιστη και κυρίως εκτείνεται σε μια περιοχή ανάμεσα στις τιμές 100° και 120° . Όπως μπορεί επίσης να δει κανείς, το αριστερό τμήμα των δύο αυτών κατανομών, σχεδόν ταυτίζεται με την κατανομή των γωνιών των πενταγώνων, ενώ το δεξιό τους τμήμα σχεδόν ταυτίζεται με την κατανομή των γωνιών των εξαγώνων. Επομένως οι μεγάλες γωνίες των πενταγώνων και των εξαγώνων, αντιστοιχούν, σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα, στα (μισά) άτομα των φουλλερίνων του Si, των οποίων οι ατομικές γωνίες έχουν τιμή κοντά στις 360° και επομένως είναι σχεδόν συνεπίεδα με τα διπλανά τους. Οι τιμές των γωνιών αυτών εμφανίζονται γύρω από τη δεύτερη κορυφή των κατανομών των εξαγώνων και των πενταγώνων και κατανέμονται γύρω από την περιοχή $110^\circ - 130^\circ$. Από την άλλη πλευρά, οι μικρές γωνίες αντιστοιχούν σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα, στα υπόλοιπα (μισά) άτομα, των οποίων οι ατομικές γωνίες έχουν τιμές μεταξύ 220° και 340° και με τα διπλανά τους σχηματίζουν τις οξείες ακμές. Οι τιμές των γωνιών αυτών εμφανίζονται γύρω από την πρώτη κορυφή των κατανομών των εξαγώνων και των πενταγώνων και κατανέμονται γύρω από την περιοχή $80^\circ - 100^\circ$.

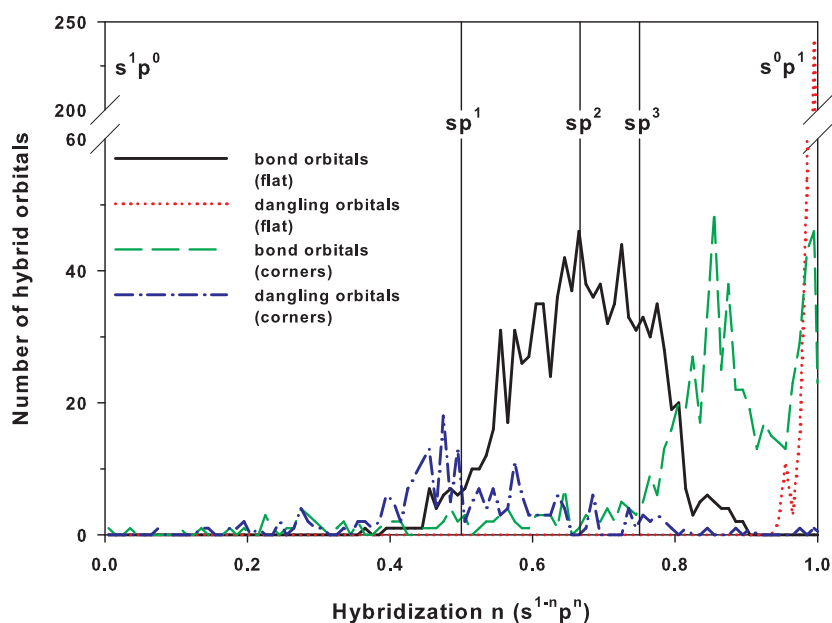
Αν φέρουμε στο μυαλό μας ότι ο υβριδισμός sp^2 δημιουργεί επίπεδες δομές με γωνίες δεσμών 120° ενώ τα ανυβρίδιστα τροχιακά p είναι κάθετα μεταξύ τους και οι γωνίες δεσμών είναι 90° , αντιλαμβανόμαστε ότι οι δεσμοί που παίρνουν μέρος στο σχηματισμό των φουλλερίνων του Si είναι δεσμοί μεταξύ τροχιακών που μοιάζουν με sp^2 και με τροχιακά p σχεδόν ανυβρίδιστα (ή με πολύ φτωχό υβριδισμό), όπως ακριβώς υποπτευθήκαμε νωρίτερα. Η εμφάνιση των δύο αυτών τύπων δεσμών, υποχρεώνει τις γωνίες τους να κατανεμηθούν γύρω από τις τιμές που αναφέρονται παραπάνω κι έτσι εμφανίζονται δύο κορυφές στις κατανομές

των γωνιών τους.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τιμές των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων διαμορφώνονται σε «μεγάλες» και σε «μικρές» γωνίες, ανεξάρτητα από το αν ανήκουν σε πεντάγωνα ή σε εξαγωνα και δε σχετίζονται με τις ιδανικές τους τιμές (120° και 108° αντίστοιχα). Όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω, η μοναδική συσχέτιση των γωνιών με την παρουσία τους σε πεντάγωνα ή εξαγωνα, εμφανίζεται μόνο στις κατανομές τους, όπου με μετατόπιση της κατανομής των πενταγώνων κατά 12° (δηλαδή όσο η διαφορά μεταξύ των τιμών των ιδανικών γωνιών τους), η μια κατανομή σχεδόν συμπίπτει με την άλλη (βλέπε σχήμα 7.10).

7.3.9 Επανυβριδισμός

Όπως είπαμε, στα σχεδόν συνεπίπεδα άτομα C με τα διπλανά τους, ο υβριδισμός είναι κοντά στον υβριδισμό sp^2 , ενώ για τα υπόλοιπα άτομα η γεωμετρία και ο υβριδισμός δεν είναι τετραεδρικός sp^3 , όπως ίσως θα περίμενε κανείς. Γι αυτά η μέση τιμή των ατομικών γωνιών είναι περίπου 96.7° , δηλαδή κοντά στην τιμή των 90° , πράγμα που υποδηλώνει την ύπαρξη ανυβριδιστων p τροχιακών γι αυτά τα άτομα.



Σχήμα 7.16: Κατανομές ως συνάρτηση του υβριδισμού n στο επίπεδο POAV2 (α) των τριών υβριδισμένων δεσμικών τροχιακών για τα άτομα που είναι σχεδόν συνεπίπεδα με τα γειτονικά τους (μαύρη γραμμή), (β) των αιωρούμενων τροχιακών για τα ίδια άτομα (κόκκινη γραμμή), (γ) των δεσμικών τροχιακών για τα άτομα που βρίσκονται στις οξείες ακμές (πράσινη γραμμή) και (δ) των αιωρούμενων τροχιακών για τα ίδια άτομα, των 17 ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} , όπως προκύπτουν από τον υπολογισμό με την ΟΤΒΜΔ.

Για την ποσοτικοποίηση του υβριδισμού των τροχιακών των φουλλερινών του Si, χρησι-

μπουήσαμε τη θεωρία του επανυβριδισμού στο επίπεδο $POAV2$ (βλέπε σελίδα 164 και το παράρτημα Γ στη σελίδα 407) και βρήκαμε την κατανομή των υβριδισμένων τροχιακών κάθε ατόμου του Πυριτίου για τις δομές των 17 ισομερών των φουλλερίνων Si_{38} , που προέκυψαν από τη μέθοδο OTBMD, κατ' αναλογία με ότι κάναμε στην περίπτωση των φουλλερίνων του C (βλέπε σελίδα 212). Η κατανομή αυτή ως συνάρτηση του υβριδισμού n παρουσιάζεται στην εικόνα 7.16. Αυτό που βλέπει κανείς σ' αυτή την εικόνα είναι ότι ο υβριδισμός των ατόμων που κινήθηκαν προς τα μέσα είναι τύπου sp^2 , με τα τροχιακά των αιωρούμενων δεσμών να είναι σχεδόν αμιγή p τροχιακά. Αντιθέτως τα υβριδισμένα τροχιακά των ατόμων που βρίσκονται στις οξείες ακμές, έχουν τα μεν δεσμικά τροχιακά ένα ισχυρό p - χαρακτήρα, τα δε αιωρούμενα τροχιακά ένα s - χαρακτήρα. Οι αιωρούμενοι δεσμοί τους διατηρούν ένα χαρακτήρα κοντά στον sp^1 .

Ειδικά για τα άτομα που βρίσκονται στις οξείες ακμές, η κατασκευή των υβριδισμένων τροχιακών δεν είναι πάντα δυνατή, εξ αιτίας του περιορισμού των γωνιών θ_{ij} των δεσμών, $\cos \theta_{12} \cos \theta_{23} \cos \theta_{31} < 0$. Τέτοιες περιπτώσεις δεν έχουν συμπεριληφθεί στην κατανομή της εικόνας 7.16.

7.4 Συμπεράσματα

Στο μέρος αυτό της παρούσας μελέτης βρήκαμε τα βέλτιστα ενεργειακά ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} , τα οποία κατασκευάζονται με μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων από τα οποία αποτελούνται, χρησιμοποιώντας μια νέα μέθοδο εύρεσης του ολικού ελαχίστου. Στα πλαίσια αυτής της μεθόδου, αρχικά βελτιστοποιήθηκαν τα 17 ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} με τη μέθοδο OTBMD και στη συνέχεια οι βέλτιστες ενεργειακά δομές, βελτιστοποιήθηκαν περαιτέρω με δύο πιο ακριβείς, αλλά και πιο χρονοβόρες μεθόδους, την GTBMD και την DFT στο επίπεδο B3LYP/DZP. Οι ίδιοι υπολογισμοί έγιναν και για το μοναδικό ισομερές της φουλλερίνης Si_{20} για σύγκριση. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν απ' αυτή τη μελέτη είναι τα ακόλουθα. Όλα τα ισομερή της φουλλερίνης Si_{38} είναι σχεδόν ισοενεργειακά και αποτελούν μετασταθείς δομές ως τοπικά ελάχιστα της ενέργειας. Οι ενέργειες συνοχής συγκεντρώνονται σε ένα εύρος ενεργειών μικρότερο από $0.06eV$. Οι βελτιστοποιημένες δομές έχουν την τριτοβάθμια συμμετρία C_1 . Μεταξύ των 17 ισομερών τη φουλλερίνης Si_{38} το ισομερές υπ' αριθ. 9, το οποίο έχει τρεις απομονωμένες τετράδες γειτνιαζόντων πενταγώνων, είναι ενεργειακά η βέλτιστη δομή. Η κατανομή των γωνιών των πενταγώνων και των εξαγώνων έχει δύο κορυφές (είναι bimodal). Τα μισά εκ των ατόμων κάθε ισομερούς κινούνται ακτινικά προς τα μέσα και γίνονται σχεδόν συνεπίπεδα με τους πλησιέστερους γείτονές τους και τα άλλα μισά κινούνται ακτινικά προς τα έξω και κατασκευάζουν οξείες ακμές. Τα πρώτα κάνουν υβριδισμό περίπου sp^2 , ενώ τα δεύτερα κάνουν δεσμούς με ανυβριδιστά p τροχιακά.

Μέρος IV
Συστήματα s - p - d

Κεφάλαιο 8

Μελέτη των θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3 - 8, 13$

Στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, για να μελετήσουμε τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3 - 8, 13$, υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας [258]. Παράλληλα κάνουμε την ίδια μελέτη χρησιμοποιώντας κλασικά δυναμικά (αντί για την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης), προκειμένου να συγκρίνουμε μεταξύ τους τα αποτελέσματα που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση.

Η προσομοίωση της μοριακής δυναμικής υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, επιτυγχάνεται με την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων Nosé - Hoover και στη συνέχεια οι θερμοδυναμικές ιδιότητες υπολογίζονται με δύο τρόπους: (α) από τους χρονικούς μέσους όρους των μεγεθών στη διάρκεια κάθε προσομοίωσης υπό τη συγκεκριμένη κάθε φορά σταθερή θερμοκρασία και (β) με χρήση της μεθόδου πολλαπλών ιστογραμμάτων, η οποία έχει το πλεονέκτημα, έναντι των χρονικών μέσων όρων, να εξομαλύνει τις διάφορες καμπύλες των υπό εξέταση μεγεθών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να προκύπτουν πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα.

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων συνίσταται στον υπολογισμό του χρονικού μέσου όρου της μαγνητικής ροπής για τις διάφορες θερμοκρασίες, η οποία υπολογίζεται από τη διαφορά ανάμεσα στις κατειλημμένες σπιν-ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής με σπιν-πάνω και στις κατειλημμένες σπιν-ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής με σπιν-κάτω. Προκειμένου να μπορεί να γίνει αυτός ο υπολογισμός, έχει εισαχθεί στη χαμιλτονιανή ο όρος Hubbard U_{Hub} . Ας σημειωθεί ότι με την εισαγωγή της διόρθωσης Hubbard, μας δίνεται η δυνατότητα να υπολογίσουμε τη μαγνητική ροπή στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού. Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων δεν μπορεί να γίνει με χρήση κλασικών δυναμικών κι έτσι η μελέτη περιορίζεται μόνο στα αποτελέσματα που προκύπτουν με χρήση της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης.

8.1 Εισαγωγή

Γενικά τα συσσωματώματα, εξαιτίας της πεπερασμένης διάστασής τους, εμφανίζουν εν γένει πολύ διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του συμπαγούς στερεού [256,259], πράγμα που τα καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέροντα από ερευνητικής και τεχνολογικής πλευράς. Τα τελευταία χρόνια, τα συσσωματώματα των μεταβατικών μετάλλων έχουν προσελκύσει ιδιαίτερα το ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον [259] δεδομένων των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα έχει βρεθεί πειραματικά, ότι τα συσσωματώματα των μεταβατικών μετάλλων εμφανίζουν μαγνητική ροπή, η οποία μπορεί να είναι (κατ' άτομο) ακόμα και μεγαλύτερη απ' αυτή του συμπαγούς στερεού, ανεξάρτητα από το αν το αντίστοιχο στοιχείο (ως συμπαγές στερεό) είναι μαγνητικό [260,261] ή μη μαγνητικό [262,263]. Ειδικά τα συσσωματώματα του Ni, τα οποία μελετούμε σ' αυτό το μέρος αυτής της διδακτορικής διατριβής, εμφανίζουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των καταλυτικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, τέτοια συσσωματώματα θα μπορούσαν να παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στη μαγνητική αποθήκευση πληροφορίας στο μέλλον.

Σε θεωρητικό επίπεδο, οι μελέτες που έχουν γίνει πάνω στα συσσωματώματα Ni, έχουν γίνει κυρίως για $T = 0$ με χρήση είτε κλασικών δυναμικών, είτε ημιεμπειρικών μοντέλων, είτε με μεθόδους πρώτων αρχών, κυρίως στο επίπεδο της DFT. Όμως μια μελέτη με κλασικά δυναμικά για $T = 0$ περιορίζεται στη γεωμετρική δομή και την ενέργεια δέσμησης, ενώ για τη μελέτη των ηλεκτρονικών και/ή μαγνητικών ιδιοτήτων αυτών των δομών απαιτείται η χρήση τουλάχιστον ημιεμπειρικών μεθόδων ή μεθόδων πρώτων αρχών. Ωστόσο όσο αυξάνεται το επίπεδο ακρίβειας της μελέτης, τόσο απαιτείται μεγαλύτερος υπολογιστικός χρόνος, πράγμα που περιορίζει τις δυνατότητες ενός υπολογισμού (π.χ. της μαγνητικής ροπής) σε συσσωματώματα το πολύ μερικών δεκάδων ατόμων.

Παρά το γεγονός ότι οι μελέτες αυτές επιτυγχάνουν να επιβεβαιώσουν κάποια πειραματικά αποτελέσματα, αποτυγχάνουν στο να δώσουν ικανοποιητικές απαντήσεις σχετικά με τις δομικές αλλαγές που παρατηρούνται στα πειράματα, καθώς το μέγεθος των συσσωματωμάτων μεγαλώνει [264–266]. Αυτές οι αποτυχίες ενδέχεται να οφείλονται σε εντροπικούς όρους [267,268], οι οποίοι, όπως είναι φυσικό, δεν εμφανίζονται σε μελέτες υπό $T = 0$. Επιπλέον η εξάρτηση των θερμοδυναμικών και άλλων ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία δεν μπορεί να προσδιοριστεί από τους υπολογισμούς για $T = 0$. Για παράδειγμα τέτοιες ιδιότητες θα μπορούσαν να είναι η ανώμαλη μεταβολή της μέσης μαγνητικής ροπής ανά άτομο στα συσσωματώματα του σιδήρου σε σχέση με το μέγεθος και τη θερμοκρασία τους [269], η παρατηρούμενη μείωση της θερμοκρασίας Debye Θ_D και της θερμοκρασίας Curie T_C των συσσωματωμάτων κοβαλτίου [270] συγκρινόμενες με τις τιμές του συμπαγούς στερεού (bulk), οι θερμοκρασίες φραγμού (blocking temperature) T_b των συσσωματωμάτων, η μεταβολή με τη διάσταση του συσσωματώματος, των διάφορων όρων που συμμετέχουν στην ειδική θερμότητα [269,271], η αλλαγή φάσης (και ιδιαίτερα η δεύτερης τάξης από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση [269]), ο συντελεστής θερμικής διαστολής [272] κ.α. Από την άλλη, όλα τα πειράματα πάνω στα συσσωματώματα των μεταβατικών μετάλλων, [131,261,264–266,269,270,273] - τα οποία μάλιστα έχουν δείξει ενδιαφέρουσες δομικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες - έχουν γίνει σε θερμοκρασίες $T > 0$. Όμως οι θεωρητικοί υπολογισμοί σε θερμοκρασίες $T > 0$ είναι αρκετά πιο χρονοβόροι από

τους υπολογισμούς σε $T = 0$, αλλά και οι τεχνικές και τα ερωτήματα που τίθενται σ' αυτές τις μελέτες είναι τελείως διαφορετικά από τις τεχνικές και τα ερωτήματα στις μελέτες για $T = 0$ (βλέπε Κεφάλαιο 5). Με χρήση των κλασικών δυναμικών για $T > 0$ μπορούν να υπολογιστούν θερμοδυναμικές ιδιότητες που έχουν σχέση με τη γεωμετρική δομή και την ενέργεια του συσσωματώματος. Όμως (όπως και για $T = 0$), δεν μπορούν να υπολογιστούν ιδιότητες που σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή ή την κατάσταση του σπιν (π.χ. η μαγνητική ροπή). Για τη μελέτη τέτοιων ιδιοτήτων απαιτείται και πάλι η χρήση τουλάχιστον ημιεμπειρικών μεθόδων ή μεθόδων πρώτων αρχών, που να περιλαμβάνουν εκπεφρασμένα κβαντομηχανικούς όρους. Μια τέτοια μελέτη όμως είναι αρκετά πιο χρονοβόρα και από ένα σημείο και πέρα απαγορευτική, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων του υπό μελέτη συσσωματώματος. Για το λόγο αυτό τέτοιες μελέτες είναι περιορισμένες, ενώ οποιεσδήποτε άλλες δυναμικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων μελετώνται συνήθως με τη χρήση κλασικών δυναμικών.

Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι οι δομικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις μαγνητικές τους ιδιότητες και αντιστρόφως. Κατά συνέπεια κάθε ρεαλιστική προσομοίωση των δομικών ιδιοτήτων ενός συσσωματώματος ατόμων μεταβατικών μετάλλων σε μη μηδενική θερμοκρασία θα πρέπει να ενσωματώνει και τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Απ' ότι είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε, δεν υπήρξε, μέχρι την εμφάνιση της μελέτης, που παρουσιάζουμε σ' αυτό το κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής [258], κάποια θεωρητική μέθοδος προσομοίωσης, που να περιλαμβάνει συγχρόνως τις δομικές και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε συσσωματώματα ατόμων μεταβατικών μετάλλων σε μη μηδενικές θερμοκρασίες.

Στο παρόν κεφάλαιο μελετούμε τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3 - 8$ και 13, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης με το διορθωτικό όρο Hubbard. Όπως έχουμε ήδη δει, η συγκεκριμένη προσέγγιση ενσωματώνει τους απαραίτητους κβαντομηχανικούς όρους, που επιτρέπουν τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής. Παράλληλα μελετούμε με χρήση κλασικών δυναμικών τις θερμοδυναμικές ιδιότητες αυτών των συσσωματωμάτων, για σύγκριση. Πριν προχωρήσουμε όμως σ' αυτούς τους υπολογισμούς και στα αποτελέσματα που προκύπτουν απ' αυτούς, θα κάνουμε πρώτα μια μικρή ανασκόπηση των μελετών που έχουν γίνει μέχρι σήμερα πάνω στα συσσωματώματα του Ni και στη συνέχεια θα περιγράψουμε τη μέθοδο που θα χρησιμοποιήσουμε.

8.1.1 Θεωρητικές μελέτες σε $T = 0$

Με χρήση κλασικών δυναμικών έχουν μελετηθεί οι δομές ισορροπίας και οι ενέργειες δέσμευσης αρκετών συσσωματωμάτων μεταβατικών μετάλλων, μεταξύ των οποίων και συσσωματωμάτων του Ni. Εξ όσων γνωρίζουμε, οι δομές ισορροπίας και οι ενέργειες δέσμευσης των συσσωματωμάτων Ni_n έχουν βρεθεί με τα παρακάτω κλασικά δυναμικά.

- Με το δυναμικό Lennard - Jones¹ για $n < 110$. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει με

¹όπως έχουμε ξαναπεί, το δυναμικό Lennard - Jones δεν είναι κατασκευασμένο για τα συσσωματώματα μεταβατικών μετάλλων, παρ' όλα αυτά υπάρχει μια παραμετροποίηση του δυναμικού και για το Ni (βλέπε

διάφορες μεθόδους, μεταξύ των οποίων και με τη μέθοδο basin - hopping [89-91] από τους Wales και Doye [89].

- Με το δυναμικό Sutton - Chen I από τους Doye και Wales [274] για $n < 80$, από τους Xiang et al [275] για $n \leq 55$, από τους Nayak et al [276, 277] για $n \leq 23$, από τους Arslan και Güven [278] για $6 \leq n \leq 30$ και από τους Uppenbrink και Wales [117] για επιλεγμένα συσσωματώματα με αριθμό ατόμων μεταξύ 13 και 309.
- Με το δυναμικό Morse², για διάφορες τιμές της της παραμέτρου ρ_0 του δυναμικού, για $n < 25$ και για κάποια συσσωματώματα με $35 \leq n \leq 80$ [279, 280]. Επίσης με το δυναμικό Morse με παραμετροποίηση για το Ni, υπολογίστηκαν οι δομές των συσσωματωμάτων Ni_n για $n \leq 40$ [281].
- Με το δυναμικό Erκος I, για $n \leq 55$ και για αυτά που κατασκευάζονται ως κλάσματα της δομής FCC, με $79 \leq n \leq 459$ [282].
- Με το δυναμικό Erκος II, για τα Ni₃ [114], Ni₄ [114, 283], Ni₅ [283] και Ni₆ [283].
- Με το δυναμικό Erκος III, για $n \leq 13$ [284],
- Με το δυναμικό Cleri - Rosato με δύο παραμετροποιήσεις για $n \leq 23$ [285].
- Με το δυναμικό Uppenbrink - Wales I και II για επιλεγμένα συσσωματώματα με αριθμό ατόμων μεταξύ 13 και 309 [117].
- Με το δυναμικό Murrell - Mottram για τα ισομερή χαμηλής ενέργειας των συσσωματωμάτων Ni₁₇, Ni₁₈ και Ni₁₉, από τους Lloyd και Johnston [286], οι οποίοι μάλιστα στη δημοσίευσή τους συνέκριναν τα αποτελέσματά τους με αποτελέσματα που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen, Lennard - Jones και Morse.
- Με δυναμικά τύπου EAM, (I) για $n \leq 150$ [287-290], (II) για $n \leq 14$ και $n = 19$ [291], (III) για τα εικοσαεδρικά συσσωματώματα Ni_n, με $13 \leq n \leq 147$ [292], (IV) για $n \leq 24$ [285, 293], (V) για το Ni₈ και τα χαμηλής ενέργειας ισομερή του [294], (VI) για τη σύγκριση ανάμεσα στις δομές ισορροπίας διάφορων πολυεδρικών δομών των συσσωματωμάτων Ni, Cu, Ag και Pd (από 13 μέχρι 147 άτομα για το Ni) [295], (VII) για μεγάλα συσσωματώματα από τους Cleveland και Landman [296]. Στη δημοσίευση [291] μελετήθηκε επίσης η αντιδραστικότητα των συσσωματωμάτων Ni_n με το D₂.
- Με το δυναμικό Gupta, για τα σταθερότερα ισομερή των συσσωματωμάτων Ni_n με $n = 6, 7, 12, 13, 14, 19, 38, 55$ και 75 [297] και με $n \leq 16$ [298].

Κεφάλαιο 4)

²όπως και για το δυναμικό Lennard - Jones, υπάρχει παραμετροποίηση του δυναμικού Morse για το Ni (βλέπε Κεφάλαιο 4)

Αποτελέσματα για τις δομές ισορροπίας και την ενέργεια δέσμησης συσσωματωμάτων που προκύπτουν από τα δυναμικά Lennard - Jones, Sutton - Chen I και Morse μπορεί να τα βρει κανείς στην ηλεκτρονική βάση δεδομένων Cambridge Cluster Database [88].

Εκτός από τη χρήση κλασικών δυναμικών, υπολογισμοί της δομής ισορροπίας και της ενέργειας δέσμησης των συσσωματωμάτων του Ni έχουν γίνει και με ημιεμπειρικές μεθόδους. Για παράδειγμα με χρήση της μεθόδου μοριακής δυναμικής στα πλαίσια της ίδιας προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, με αυτή που χρησιμοποιούμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή - χωρίς όμως την εισαγωγή των διορθωτικών όρων Hubbard και σύζευξης σπιντροχιάς - έχουν υπολογιστεί οι δομές ισορροπίας των συσσωματωμάτων Ni_n , $n \leq 10$ από τους Menon et al [299]. Οι ίδιοι, δυο χρόνια αργότερα, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο, δημοσίευσαν μια πιο γενικευμένη έρευνα πάνω στις δομές ισορροπίας διαφόρων συσσωματωμάτων Ni_n , με $n \leq 55$ [50]. Παράλληλα εισήγαγαν στη χαμιλτονιανή ένα διορθωτικό όρο Hubbard και μελέτησαν εκ νέου τη γεωμετρική δομή και τις μαγνητικές ροπές αρχικά των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n με $n \leq 7$ και Fe_n με $n \leq 5$ [300] και στη συνέχεια πιο μεγάλων συσσωματωμάτων Ni_n και Fe_n με $n \leq 55$ [45,301]. Άλλοι υπολογισμοί στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης έγιναν από το Luo [302,303], ο οποίος υπολόγισε τις δομές ισορροπίας των συσσωματωμάτων Ni_n , με $n \leq 32$. Επίσης οι Guevara et al [304] υπολόγισαν μεταξύ άλλων ιδιοτήτων, και τη μαγνητική ροπή συσσωματωμάτων Ni, Co και Fe μέχρι 177 ατόμων, με μια αυτοσυνεπή μέθοδο στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης με όρο Hubbard, χρησιμοποιώντας τροχιακά s , p και d . Οι δομές όμως πάνω στις οποίες έγιναν αυτοί οι υπολογισμοί ήταν τμήματα της κρυσταλλικής δομής FCC και επομένως δεν αντιστοιχούν στις πειραματικές δομές των Aspel et al [305]. Αυτό ρητά το αναγνωρίζουν οι Guevara et al στην εργασία τους. Άλλοι παρόμοιοι υπολογισμοί έχουν γίνει από τους Pastor et al [306], οι οποίοι υπολόγισαν τη μαγνητική ροπή μικρών συσσωματωμάτων Ni, Cr και Fe χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση ισχυρής δέσμησης μόνο με d τροχιακά, στην οποία είχαν ενσωματώσει και ένα όρο Hubbard. Στην εργασία τους αυτή οι Pastor et al προσπάθησαν να μελετήσουν την εξάρτηση της μαγνητικής ροπής από το μέγεθος και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων. Επίσης σύμφωνα με τους υπολογισμούς τους, βρήκαν ότι η γραμμική αλυσίδα είναι ελαφρώς πιο σταθερή δομή για το Ni_3 απ' ότι τη τριγωνική δομή, ενώ για το Ni_{13} βρήκαν ότι ανάμεσα στην εικοσαεδρική δομή και τη δομή FCC, ενεργειακά προτιμητέα δομή είναι η δομή FCC. Όμως χωρίς τον όρο Hubbard προκύπτει ως ενεργειακά προτιμητέα η εικοσαεδρική δομή. Αντίστοιχοι υπολογισμοί στα πλαίσια της διευρυμένης προσέγγισης Hückel για τις δομές ισορροπίας και τα ισομερή των συσσωματωμάτων Ni_n με $n \leq 13$ έχουν γίνει από τους Curroto et al [52].

Με συνδυασμό κλασικών δυναμικών και της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης έχει υπολογιστεί η μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων Ni_n με $5 \leq n \leq 60$ [298,307]. Στους υπολογισμούς αυτούς αρχικά βρέθηκαν οι δομές ισορροπίας των συσσωματωμάτων χρησιμοποιώντας το δυναμικό Gupta για $n \leq 20$, ενώ για $n > 20$ βρήκαν τις εικοσαεδρικές δομές ισορροπίας με το ίδιο δυναμικό. Στη συνέχεια διαγωνοποίησαν μια χαμιλτονιανή στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, που είναι παρόμοια με τη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης με το διορθωτικό όρο Hubbard, που χρησιμοποιούμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή και από τη διαφορά των κατειλημμένων καταστάσεων με σπιν πάνω και σπιν κάτω υπολόγισαν τη μαγνητική ροπή. Ένα σημαντικό αποτέλεσμα που έδειξαν, μέσω του οποίου

προσπάθησαν να εξηγήσουν τις τιμές που παίρνει η μαγνητική ροπή στα συσσωματώματα, είναι ότι η τοπική μαγνητική ροπή (δηλ. η μαγνητική ροπή που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο) μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των δεσμών που κάνει το άτομο αυτό (local atomic coordination) με τα γειτονικά του. Όμοιοι υπολογισμοί έγιναν από τους Rodríguez-López et al [308] για τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής των συσσωματωμάτων Ni_n με $n \leq 34$ για τις γεωμετρικές δομές που προέκυψαν από διάφορα ημιεμπειρικά δυναμικά. Ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής έγινε με αυτοσυνεπή μέθοδο και με χαμιλτονιανή ισχυρή δέσμευση.

Οι πρώτοι υπολογισμοί πρώτων αρχών σε συσσωματώματα Ni, έγιναν στο επίπεδο Hartree - Fock και αλληλεπίδρασης διατάξεων (configuration interaction) από τους Basch et al [309] και τους Tomonari et al [310] για τα συσσωματώματα μέχρι 6 ατόμων. Από τους πρώτους υπολογισμούς είναι επίσης και οι υπολογισμοί των Lee et al [311] στο επίπεδο DFT με συναρτησοειδές τοπικής σπιν ηλεκτρονιακής πυκνότητας, με τους οποίους υπολόγισαν την ηλεκτρονική δομή και τη μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων Ni_{13} , Fe_{13} και Ni_{19} με συμμετρία FCC και του συσσωματώματος $Fe_{14}C$ με συμμετρία BCC.

Στο επίπεδο DFT έχουν γίνει αρκετοί υπολογισμοί για την εύρεση των δομών ισορροπίας και της ενέργειας δέσμευσης των συσσωματωμάτων Ni_n , στους οποίους υπολογίζεται επιπλέον και η μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων. Τέτοιοι υπολογισμοί έχουν γίνει από τους:

- (α) Reuse και Khanna [312, 313] για $n \leq 6$ και $n = 8$ και 13, χρησιμοποιώντας ως βάση ένα γραμμικό συνδυασμό ατομικών-μοριακών τροχιακών. Για δομές μέχρι και 5 ατόμων δοκίμασαν διάφορες πιθανές γεωμετρίες χωρίς περιορισμούς. Για τη δομή Ni_6 μελέτησαν μόνο την οκταεδρική δομή, έχοντας αφήσει τη δυνατότητα παραμορφώσεως σε κάποιους δεσμούς, ενώ για τις δομές των Ni_8 και Ni_{13} υπέθεσαν αντίστοιχα την κυβική και την εικοσαεδρική γεωμετρία. Προφανώς αυτοί οι περιορισμοί στη γεωμετρία μειώνουν την αξία των υπολογισμών, αφού δεν επιτρέπουν την εμφάνιση παραμορφώσεων τύπου Jahn - Teller. Όμως το 1995 που έγιναν αυτοί οι υπολογισμοί στο επίπεδο της DFT, ίσως να μην μπορούσε να γίνει και κάτι καλύτερο. Τα κύρια συμπεράσματά των Reuse και Khanna ήταν ότι η ενέργεια δέσμευσης αυτών των συσσωματωμάτων μεταβάλλεται με τον αριθμό των ατόμων τους με ένα μη μονότονο τρόπο και ότι όλα τα συσσωματώματα εμφάνιζαν μη μηδενική μαγνητική ροπή.
- (β) Reddy et al [314] στο επίπεδο LSDA και GGA με το πρόγραμμα DMOL [315] (χρησιμοποιώντας δύο επίπεδα προσέγγισης για το ηλεκτροστατικό δυναμικό: (I) με παγωμένα τα εσωτερικά ηλεκτρόνια και (II) με όλα τα ηλεκτρόνια) και με το πρόγραμμα Gaussian 94 [316], για $n \leq 6$ και για $n = 13$. Υπολόγισαν επίσης την ηλεκτρονική δομή και το δυναμικό ιονισμού γι' αυτά τα συσσωματώματα. Σε ότι αφορά τη μαγνητική ροπή, των Ni_2 , Ni_3 , Ni_4 και Ni_5 βρήκαν τα ίδια αποτελέσματα για καθένα από τους τέσσερις παραπάνω διαφορετικούς υπολογισμούς, τα οποία ήταν 1.00, 0.67, 1.00 και $0.80\mu_B/atom$ αντίστοιχα. Για μεγαλύτερα συσσωματώματα, με αριθμό ατόμων μέχρι και 21, υπολόγισαν τη μαγνητική ροπή στα πλαίσια της LSDA για τις δομές ισορροπίας που προέκυψαν από το κλασικό δυναμικό Sutton - Chen. Συνέκριναν τα αποτελέσματά τους με αυτά των Aspel et al [305] βρίσκοντάς τα να ακολουθούν μεν

τη γενική τάση των πειραματικών τιμών, αλλά οι τιμές της μαγνητικής ροπής να είναι μικρότερες.

- (γ) Nayak et al [277] επίσης με το πρόγραμμα DMOL στα πλαίσια της LDA για $n = 7$. Βρήκαν δύο σχεδόν ισοενεργειακά ισομερή (cupped οκτάεδρο και πενταγωνική δι-πυραμίδα) με την ίδια μαγνητική ροπή, την οποία βρήκαν ίση με $m = 1.14\mu_B/atom$. Υπολόγισαν επίσης και το δυναμικό ιονισμού. Ας σημειωθεί πάντως ότι η βελτιστοποίηση των δομών αυτών έγινε με περιορισμούς στη συμμετρία κάθε δομής, πράγμα που μειώνει την αξία του υπολογισμού στην περίπτωση που εμφανιστούν παραμορφώσεις τύπου Jahn - Teller, όπως και στη μελέτη των Reuse και Khanna [312], στην οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως.
- (δ) Salahub και τους συνεργάτες του [317, 318] για τα Ni_n με $n \leq 5$ στο επίπεδο LDA και GGA.
- (ε) Calleja et al [319] για τα Ni_2 και Ni_{13} χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SIESTA. Για το Ni_2 βρήκαν μια μαγνητική ροπή ανά άτομο ίση με $m = 1\mu_B/atom$. Για το Ni_{13} βρήκαν ότι έχει μια ελαφρώς παραμορφωμένη εικοσαεδρική δομή με μαγνητική ροπή ανά άτομο ίση με $m = 0.62\mu_B/atom$. Για το Ni_{13} υπολόγισαν επίσης τον εποικισμό Mulliken (Mulliken population) για καταστάσεις με σπιν πάνω και σπιν κάτω για το κεντρικό άτομο του εικοσαέδρου και για τα επιφανειακά άτομα.
- (στ) Duan et al [320] για $n \leq 39$ και $n = 55$ στην προσέγγιση LSDA. Υπολόγισαν επίσης την πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων με σπιν πάνω και σπιν κάτω και το μέσο πληθυσμό Mulliken. Σε ότι αφορά τη μαγνητική ροπή, υπολόγισαν τη μέση μαγνητική ροπή από όλα τα άτομα και χωριστά από τα επιφανειακά και τα εσωτερικά άτομα και έδειξαν ότι η μέση μαγνητική ροπή των εσωτερικών ατόμων είναι συγκρίσιμη ή και ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή των επιφανειακών ατόμων, κάτι που απέδωσαν στη μεταφορά φορτίου από τα εσωτερικά άτομα προς τα άτομα της επιφάνειας.
- (ζ) Ruetter και González [321] για $n = 6$.
- (η) Krüger et al [322] οι οποίοι έκαναν υπολογισμούς για εννέα ισομερή του Ni_8 υπό συγκεκριμένη συμμετρία, στο επίπεδο GGA. Στους υπολογισμούς τους αυτούς δεν έλαβαν υπ' όψη πιθανές παραμορφώσεις τύπου Jahn-Teller. Υπολόγισαν επιπλέον και τα δυναμικά ιονισμού τους. Βρήκαν ότι η δομή ισορροπίας είναι το διπλό δισφηνοειδές (bidisphenoid) με μαγνητική ροπή ίση με $m = 1\mu_B/atom$, η οποία είναι ίδια για 7 από τα 9 ισομερή.
- (θ) Futschek et al [323] και τους Xie et al [324] για $n \leq 13$, οι οποίοι επίσης έδειξαν ότι οι παραμορφώσεις τύπου Jahn-Teller παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της δομής ισορροπίας.
- (ι) Sahoo et al [325] για $n \leq 16$, στην προσέγγιση GGA χρησιμοποιώντας το πακέτο VASP [326] και λαμβάνοντας υπ' όψη φαινόμενα μη συγγραμμικού μαγνητισμού.

- (ια) Michelini et al για $n \leq 4$ στην προσέγγιση LSDA, οι οποίοι υπολόγισαν επιπλέον και τις συχνότητες ταλάντωσης [327] και για $n = 5$ και 6 [328] για διάφορες αρχικές γεωμετρίες. Οι ίδιοι έκαναν αντίστοιχους υπολογισμούς για $n = 2 - 6$ και 8 στην προσέγγιση GGA [329].
- (ιβ) Desmarais et al [330] για $n = 7$ και 8.
- (ιγ) Rösch et al [331] για δομές SC και FCC με $n = 6, 8, 19$ και 44 και τους Pacchioni et al [332] για $n \leq 147$, με τη μέθοδο LCGTO-LDF.

Άλλοι υπολογισμοί με μεθόδους πρώτων αρχών έγιναν από τους Nyrgen et al [333], οι οποίοι υπολόγισαν τις γεωμετρικές δομές και τις ενέργειες ιονισμού των συσσωματωμάτων Ni_n με $4 \leq n \leq 9$, καθώς επίσης και από τους Estiu και Zerner [334], στο επίπεδο αλληλεπίδρασης διατάξεων (CI), για τη μελέτη των δομικών, ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων Ni_n με $n = 4, 5, 6, 8$ και 13. Αντίστοιχοι υπολογισμοί έγιναν με τη μέθοδο CEM (Corrected Effective Medium) από τους Stave και DePristo [335], οι οποίοι υπολόγισαν τη γεωμετρική δομή των Ni_n και Pd_n στην περιοχή $4 \leq n \leq 23$ και από τους Wetzel και DePristo [336] στην περιοχή $24 \leq n \leq 55$. Επίσης οι Viitala et al [337] έκαναν υπολογισμούς στα συσσωματώματα Ni_3 και Ni_4 με την προσέγγιση της τοπικής σπιν-ηλεκτρονιακής πυκνότητας, προκειμένου να προσδιορίσουν τις κατάλληλες παραμέτρους, που χρειάζονταν για την κατασκευή μιας σπιν-χαμιλτονιανής για το Ni.

Σε γενικές γραμμές τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις μέχρι σήμερα μελέτες και αφορούν τη γεωμετρική δομή των συσσωματωμάτων Ni είναι τα εξής:

- Στα μικρά συσσωματώματα εμφανίζονται διάφορες δομές ισορροπίας (ισομερή), οι οποίες είναι σχεδόν ισοενεργειακές. Αυτό είναι περισσότερο εμφανές με χρήση ημ εμπειρικών μεθόδων και μεθόδων πρώτων αρχών (που περιγράφουν εκπεφρασμένα τις αλληλεπιδράσεις με κβαντομηχανικούς όρους), ενώ με χρήση κλασικών δυναμικών οι μικρές αυτές ενεργειακές διαφορές των ισομερών είναι λιγότερο εμφανείς. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφωνίες μεταξύ των διαφόρων υπολογισμών, όσον αφορά τη βέλτιστη ενεργειακά δομή, δεδομένου ότι οι μικρές αυτές ενεργειακές διαφοροποιήσεις βρίσκονται μέσα στο σφάλμα κάθε μεθόδου. Στα μεσαίου μεγέθους συσσωματώματα επικρατούν οι εικοσαεδρικές δομές οι οποίες κατασκευάζονται σύμφωνα με το πρότυπο της "ομπρέλας" [338, 339]. Τοποθετείται δηλαδή πάνω από κάθε άτομο της εικοσαεδρικής δομής μια "ομπρέλα" έξι ατόμων [50]. Η "ομπρέλα" αυτή μπορεί να τοποθετηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους και ο ανταγωνισμός μεταξύ αυτών των διαφορετικών δομών που προκύπτουν κατ' αυτό τον τρόπο, έχει μελετηθεί μεταξύ άλλων από τους Montejano-Carrizales et al [292] με δυναμικό τύπου EAM. Οι εικοσαεδρικές δομές, που κατασκευάζονται σύμφωνα με το πρότυπο της "ομπρέλας", φαίνεται να είναι τόσο πιο σταθερές, όσο δημιουργούνται δομές με κλειστούς φλοιούς.
- Σε ότι αφορά την ενέργεια συνοχής, βρέθηκε ότι η ενέργεια συνοχής είναι γενικά μια αύξουσα συνάρτηση της διάστασης του συσσωματώματος [50, 117, 275, 282, 285, 287-289, 314, 320, 325], όπως εξ άλλου ήταν αναμενόμενο.

- Σε ότι αφορά τη μαγνητική ροπή, όπως είπαμε, βρέθηκε ότι η τοπική μαγνητική ροπή μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των δεσμών που κάνει το άτομο αυτό με τα γειτονικά του [298, 307]. Με βάση αυτό το αποτέλεσμα, η μαγνητική ροπή είναι φθίνουσα συνάρτηση της διάστασης του συσσωματώματος. Ειδικότερα για τη μαγνητική ροπή έχει προταθεί από τους Jensen και Bennemann [340] μια σχέση της μορφής

$$\mu(N) = \mu_{bulk} + (\mu_{surf} - \mu_{bulk})N^{-1/3}, \quad (8.1)$$

θεωρώντας ότι η μαγνητική ροπή εξαρτάται από δύο μόνο τιμές, που αναφέρονται στα άτομα της επιφάνειας (μ_{surf}) και στα άτομα της συμπαγούς δομής (μ_{bulk}) του συσσωματώματος και N είναι ο αριθμός ατόμων του συσσωματώματος. Στο απλό αυτό μοντέλο θεωρούν ότι η μαγνητική ροπή εξαρτάται από το τοπικό περιβάλλον των ατομικών μαγνητικών ροπών, που αντανακλά την ατομική δομή του συσσωματώματος. Το μοντέλο αυτό το βελτιώνουν στη συνέχεια με ένα πιο ακριβή τρόπο. Ωστόσο οι Fujima και Yamaguchi [341, 342] υποστήριξαν την άποψη ότι η γεωμετρική δομή από μόνη της δεν είναι αρκετή για την εκτίμηση τη μαγνητικής ροπής και δεν μπορεί να εξηγήσει πλήρως τα τοπικά ελάχιστα και μέγιστα που εμφανίζονται στη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων των συσσωματωμάτων, τα οποία προσπάθησαν να τα εξηγήσουν με ένα απλό μοντέλο ηλεκτρονικών φλοιών (βλέπε περισσότερες πληροφορίες παρακάτω).

8.1.2 Θεωρητικές μελέτες σε $T \neq 0$

Εκτός από τις δομές ισορροπίας, τα χαμηλότερα ενεργειακά ισομερή και τις αντίστοιχες ενέργειες δέσμησης, έχουν μελετηθεί και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων των μεταβατικών μετάλλων, κυρίως με κλασικά δυναμικά, αφού, όπως είπαμε, η αντίστοιχη μελέτη με χρήση ημειμπειρικών μεθόδων ή μεθόδων πρώτων αρχών είναι αρκετά χρονοβόρα και πολλές φορές ακατόρθωτη, ιδιαίτερα για τα μεγάλα συστήματα. Οι μελέτες αυτές αφορούν κυρίως τον υπολογισμό των καμπυλών ενέργειας - θερμοκρασίας (caloric curve) και των θερμοκρασιών τήξης, είτε με χρήση της μεθόδου της μοριακής δυναμικής, είτε με χρήση της μεθόδου Monte Carlo.

- Με το δυναμικό Lennard - Jones έχουν γίνει αρκετές μελέτες των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (βλέπε αναφορά [343] και τις αναφορές που υπάρχουν σ' αυτή) και αυτό δεν αποτελεί έκπληξη, μιας και το δυναμικό Lennard - Jones είναι ένα από τα δημοφιλέστερα και απλούστερα δυναμικά, που καθιστούν όσο πιο εύκολη μπορεί να γίνει, τη μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων. Στην αντίστοιχη μελέτη τους, οι Honeycutt και Andersen [343] έκαναν υπολογισμούς με μοριακή δυναμική σε συσσωματώματα από 13 μέχρι 147 ατόμων στα πλαίσια της μικροκανονικής και της κανονικής συλλογής και έδειξαν ότι τα αποτελέσματα σε ότι αφορά την τήξη εξαρτώνται, εκτός από τη διάσταση του συσσωματώματος, και από τη συλλογή (ensemble) μέσα στα πλαίσια της οποίας γίνεται ο υπολογισμός.
- Με το δυναμικό Sutton - Chen I και με μοριακή δυναμική στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής, οι Arslan και Güven [278] μελέτησαν τις θερμοδυναμικές ιδιότη-

τες και υπολόγισαν τη θερμοκρασία τήξης των συσσωματωμάτων Ni_n με $6 \leq n \leq 30$, οι Nayak et al [344] έκαναν την ίδια μελέτη για $7 \leq n \leq 23$ και ειδικά για το Ni_{13} βρήκαν μια θερμοκρασία τήξης ίση περίπου με $800K$, ενώ οι Nayak et al [277] μελέτησαν την τήξη των δύο σχεδόν ισοενεργειακών ισομερών (cupped οκτάεδρο και πενταγωνική διπυραμίδα) του Ni_7 και βρήκαν ότι η cupped οκταεδρική δομή υποκειται σε αλλαγή φάσης στην δομή της πενταγωνικής διπυραμίδας (που είναι και η δομή ολικού ελαχίστου της ενέργειας), λίγο πριν την τήξη.

- Οι Qi et al [147] μελέτησαν την τήξη των συσσωματωμάτων Ni ως συνάρτηση του μεγέθους τους και έδειξαν τη σχέση 5.38. Στη μελέτη τους αυτή έκαναν υπολογισμούς της θερμοκρασίας τήξης σε συσσωματώματα μέχρι 8007 ατόμων στην προσέγγιση του δυναμικού Sutton - Chen III, χρησιμοποιώντας μοριακή δυναμική στα πλαίσια της κανονικής συλλογής. Μεταξύ των συμπερασμάτων τους είναι ότι στα συσσωματώματα Ni με αριθμό ατόμων $n \gtrsim 500$ επικρατεί η δομή FCC, ενώ σε μικρότερα συσσωματώματα επικρατούν οι εικοσαεδρικές δομές.
- Επίσης οι Günes και Ş. Erkoç [109] μελέτησαν στα πλαίσια της μεθόδου της μοριακής δυναμικής με το δυναμικό Erkoç I, τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_{429} καθώς και το ρόλο των ατόμων της επιφάνειας του συσσωματώματος στην τήξη και τη διάσπασή του (fragmentation).
- Οι Güven και Eryürek [283] μελέτησαν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_4 με μοριακή δυναμική στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής με το δυναμικό Erkoç II και βρήκαν ότι η θερμοκρασία τήξης του είναι ίση με $T = 1103 \pm 50K$.
- Οι Lee et al [345] χρησιμοποιώντας την κλασική μέθοδο Metropolis Monte Carlo και ένα δυναμικό τύπου Cleri - Rosato, αλλά με διαφορετικές παραμέτρους απ' αυτές που αναφέρονται στο κεφάλαιο 4, υπολόγισαν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των εικοσαεδρικών δομών Ni_{12} , Ni_{13} και Ni_{14} , θεωρώντας ότι το Ni_{12} είναι ίδιο με το Ni_{13} με κενό στη θέση του 13ου ατόμου και το Ni_{14} ίδιο με το Ni_{13} με ένα επιπλέον άτομο. Στα πλαίσια αυτής της θεώρησης έδειξαν ότι γι' αυτό το δυναμικό η τήξη του Ni_{12} και του Ni_{14} ξεκινά με μετάθεση της κενής θέσης και του επιπλέον ατόμου αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες τήξης που βρήκαν, όπως φαίνονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα του δείκτη Lindemann, είναι περίπου 400 , 900 και $450K$ αντίστοιχα για τα Ni_{12} , Ni_{13} και Ni_{14} .
- Επίσης με το δυναμικό Cleri - Rosato οι Gafner et al [346] μελέτησαν τη συμπύκνωση της αέριας φάσης των ατόμων του Ni , κάνοντας μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής με περιοδικές συνθήκες, στην οποία προσομοίωσαν την κίνηση 8000 ατόμων Ni τοποθετημένων αρχικά σε ένα κυβικό πλέγμα, με τυχαίες αρχικές ταχύτητες, που αντιστοιχούσαν σε θερμοκρασία $T = 1000K$. Για την ψύξη του συστήματος χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του θερμοστάτη Anderson [347], μέσω του οποίου το σύστημα ψύχθηκε σε θερμοκρασία $T = 77K$.

- Ένα δυναμικό Cleri - Rosato, ίδιο με αυτό που χρησιμοποίησαν οι Rey et al [285], χρησιμοποίησαν και οι Chen et al [348], για να μελετήσουν την τήξη στην επιφάνεια και στο σύνολο των συσσωματωμάτων Ni. Αυτό που βρήκαν είναι ότι η θερμοκρασία τήξης για τα άτομα της επιφάνειας είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης του συνόλου των ατόμων του κάθε συσσωματώματος. Η μελέτη αυτή έγινε με τη μέθοδο Monte-Carlo.
- Με χρήση ενός δυναμικού EAM και με μοριακή δυναμική στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής, οι Tansel et al [294] μελέτησαν την τήξη του Ni_8 και βρήκαν θερμοκρασία τήξης περίπου $600K$, ενώ οι Güvenċ και Jellinek [349] μελέτησαν την τήξη του Ni_{55} .
- Οι Vlachos et al [350, 351] μελέτησαν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες συσσωματωμάτων Ni χρησιμοποιώντας το δυναμικό Lennard - Jones και ένα δυναμικό τύπου EAM. Συνέκριναν τα μεταξύ τους αποτελέσματα και κατέληξαν μεταξύ άλλων στο αναμενόμενο αποτέλεσμα ότι για τα μέταλλα το δυναμικό τύπου EAM δίνει πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα απ' ό τι το δυναμικό Lennard - Jones.
- Οι Jellinek και Garzón [352] χρησιμοποιώντας το δυναμικό Gupta βρήκαν ότι για το δυναμικό αυτό η τήξη του Ni_{14} λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια, πράγμα που δεν παρατηρείται σε άλλα δυναμικά.
- Οι Güvenċ et al [353] μελέτησαν με τη χρήση μοριακής δυναμικής και με ένα δυναμικό τύπου EAM την τήξη των συσσωματωμάτων Ni_n με $n = 12, 13, 14$ και 19 και βρήκαν τα ίδια αποτελέσματα, όσον αφορά την τήξη σε δύο στάδια του Ni_{14} , με αυτά των Jellinek και Garzón [352]. Βρήκαν επίσης ότι η σχετική διαφορά ανάμεσα στη θερμοκρασία τήξης του Ni_{13} και του συμπαγούς στερεού ήταν πολύ μικρότερη απ' αυτή που προκύπτει από το δυναμικό Lennard - Jones.
- Με δύο δυναμικά τύπου EAM και με το δυναμικό Cleri - Rossato με δύο διαφορετικές παραμετροποιήσεις, οι Rey et al [285] υπολόγισαν με χρήση μοριακής δυναμικής στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής, τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των Ni_{13} και Ni_{14} , καθώς και των συσσωματωμάτων με τον αυτό αριθμό ατόμων των Pd, Au και Ag. Σε ότι αφορά την τήξη των συσσωματωμάτων αυτών των στοιχείων με 14 άτομα, βρήκαν τα ίδια αποτελέσματα με αυτά που είχαν βρει οι Güvenċ et al [353] και οι Jellinek και Garzón [352] για το Ni_{14} εκτός από ένα από τα δύο δυναμικά τύπου EAM για το Au_{14} . Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης προκύπτει ότι είναι υπό εξέταση κατά πόσο τα κλασικά δυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν μπορούν να εφαρμοσθούν για μελέτες σε μικρά συστήματα, καθώς επίσης ότι οι διαφορετικές παραμετροποιήσεις των κλασικών δυναμικών μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν. Στη συνέχεια η ίδια ομάδα, χρησιμοποιώντας το ίδιο δυναμικό τύπου EAM και μοριακή δυναμική, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της τήξης σε δύο στάδια εμφανίζεται και στα συσσωματώματα Ni_{15} , Ni_{16} και Ni_{17} [293].

- Στα πλαίσια ενός απλού μοντέλου αλληλεπίδρασης μεταξύ κλασικών μαγνητικών ροπών, που βρίσκονται στη θέση κάθε ατόμου, έγινε ένας υπολογισμός [354] του μαγνητισμού συσσωματωμάτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με τη μέθοδο Monte Carlo. Στον υπολογισμό λήφθηκαν υπ' όψη παράμετροι που αφορούν το Co.

Όπως είπαμε και νωρίτερα, μέχρι και πριν τη δημοσίευση της δικής μας εργασίας [258], που παρουσιάζεται σ' αυτό το κομμάτι αυτής της διδακτορικής διατριβής για το Ni₁₃, δεν είχαν γίνει υπολογισμοί θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με πιο ακριβείς μεθόδους, παρά μόνο με κλασικά δυναμικά.

Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών με τα κλασικά δυναμικά είναι εν γένει διαφορετικά μεταξύ τους, ανάλογα με το δυναμικό που κάθε φορά χρησιμοποιείται.

8.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα

Τα πειράματα που έγιναν πάνω σε συσσωματώματα μεταβατικών μετάλλων και ειδικότερα στα συσσωματώματα του Ni, που σχετίζονται με το αντικείμενο αυτής της διδακτορικής διατριβής, ήταν πειράματα που προσπαθούσαν να προσδιορίσουν τη γεωμετρική δομή και τη μαγνητική ροπή αυτών των συσσωματωμάτων.

Τα πειράματα που προσπάθησαν να προσδιορίσουν τη γεωμετρική δομή, ήταν πειράματα που μελετούσαν τη χημική αντίδραση των συσσωματωμάτων των μεταβατικών μετάλλων με μόρια N₂, D₂, H₂, NH₃ και H₂O. Οι Parks et al προσπάθησαν να βρουν τη γεωμετρική δομή των συσσωματωμάτων Ni μέσω πειραμάτων πρόσφυσης (adsorption) μορίων N₂ [355-359], NH₃ [358, 360, 361], CO [357, 362], H₂O [358] και H₂ [357, 358, 360] στην επιφάνεια συσσωματωμάτων Ni. Τα πειράματά τους έχουν να κάνουν με τη μέτρηση του μέσου αριθμού μορίων που προσφύονται στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων. Όμοια πειράματα έγιναν από τους Persson et al [363], οι οποίοι στα πειράματα πρόσφυσης χρησιμοποίησαν D₂ και O₂.

Ωστόσο υπάρχει μια αμφισβήτηση κατά πόσο οι δομές που προτείνονται απ' αυτά τα πειράματα είναι πράγματι οι δομές των ελευθέρων συσσωματωμάτων, δεδομένου ότι οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των ισομερών είναι πολύ μικρές, με αποτέλεσμα η χημική αντίδραση με τα διάφορα μόρια να μπορούσε να αλλάξει τη πραγματική γεωμετρική δομή των ελευθέρων συσσωματωμάτων. Θα μπορούσε δηλαδή η βέλτιστη ενεργειακά δομή των συσσωματωμάτων να είναι διαφορετική από τη δομή που θα είχαν μετά την αλληλεπίδρασή τους με τα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Η χημική αντίδραση των συσσωματωμάτων του Ni με μικρά μόρια έχει μελετηθεί και θεωρητικά (δες π.χ. την αναφορά [291] και τις αναφορές που υπάρχουν σ' αυτή). Όμως δε θα επεκταθούμε περισσότερο πάνω σ' αυτές τις εργασίες, επειδή το αντικείμενό τους ξεφεύγει από το πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Ερευνητικά πάντως το πρόβλημα της εύρεσης των βέλτιστων ενεργειακά δομών των συσσωματωμάτων Ni συνεχίζει να υφίσταται.

Άλλα πειράματα που προσπάθησαν να προσδιορίσουν τη δομή των συσσωματωμάτων, είναι τα πειράματα φωτοϊονισμού σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας από τους Pellarin et al [364], οι οποίοι προσπάθησαν να προσδιορίσουν τη δομή των συσσωματωμάτων Ni και

Co και υποστήριξαν ότι στην περιοχή από 50 μέχρι 800 άτομα εμφανίζεται η εικοσαεδρική δομή και από τους Knieklbein et al [365] για $n = 3 - 90$.

Το ενδιαφέρον για την πειραματική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων εστιάζεται κυρίως στα συσσωματώματα Fe, Co και Ni. Τα πειράματα αυτά είναι πειράματα Stern-Gerlach, που έχουν να κάνουν με την εκτροπή μιας δέσμης συσσωματωμάτων υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ανομοιογενούς μαγνητικού πεδίου, η οποία επιτρέπει τη μέτρηση της μέσης μαγνητικής ροπής του συσσωματώματος ανά άτομο. Σε μια σειρά πειραμάτων, που ξεκίνησαν μετά το 1990, [260, 261, 269, 273, 366-372], έδειξαν ότι δέσμη συσσωματωμάτων Ni_n , Co_n και Fe_n για $n = 10 - 1000$, υφίστανται εκτροπή υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έδειξαν ότι αυτά τα συσσωματώματα είναι σούπερ-παραμαγνητικά.

Οι Apsel et al [261], μέτρησαν με πειράματα Stern-Gerlach τη μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων Ni_n με $5 \leq n \leq 740$ χρησιμοποιώντας το σούπερ-παραμαγνητικό μοντέλο [373] και βρήκαν ότι η μέση μαγνητική ροπή ανά άτομο αυτών των συσσωματωμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτή του συμπαγούς στερεού και αυξομειώνεται ως συνάρτηση του μεγέθους κάθε συσσωματώματος, ενώ όσο το μέγεθος του συσσωματώματος αυξάνεται, τόσο η μαγνητική ροπή ανά άτομο προσεγγίζει τη μαγνητική ροπή του συμπαγούς στερεού. Εκτός αυτών βρήκαν ότι στη γραφική παράσταση της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων των συσσωματωμάτων υπάρχουν κάποια τοπικά μέγιστα στα $n = 8, 20, 42$ και 71 και κάποια τοπικά ελάχιστα στα $n = 6, 13, 34$ και 56 .

Την εμφάνιση αυτών των τοπικών μεγίστων και ελαχίστων, προσπάθησαν οι Jensen και Bennemann [340] να την εξηγήσουν μέσω της αύξησης της τοπικής μαγνητικής ροπής σε άτομα με μικρό αριθμό δεσμών και αντιστρόφως, δηλαδή με όρους γεωμετρικής δομής των συσσωματωμάτων και μάλιστα πρότειναν τη σχέση 8.1, που αναφέραμε νωρίτερα και δύο ακριβέστερα μοντέλα που υπολογίζουν τη μαγνητική ροπή με όρους γεωμετρικής δομής. Από την άλλη οι Fujima και Yamaguchi [341, 342] υποστήριξαν την άποψη ότι η γεωμετρική δομή από μόνη της δεν μπορεί να εξηγήσει πλήρως τα τοπικά αυτά ελάχιστα και μέγιστα και προσπάθησαν να τα εξηγήσουν με ένα απλό μοντέλο ηλεκτρονικών φλοιών, που στηρίζεται σε υπολογισμούς στα πλαίσια της προσέγγισης της τοπικής σπιν-ηλεκτρονικής πυκνότητας (LSDA). Σύμφωνα με τους υπολογισμούς αυτούς οι μονοηλεκτρονικές καταστάσεις κάθε συσσωματώματος Ni που προέρχονται από τις ατομικές καταστάσεις $3d$, είναι εντοπισμένες γύρω από το υψηλότερο κατειλημμένο ενεργειακό επίπεδο, ενώ αυτές που προέρχονται από τις ατομικές καταστάσεις $4s$ εμφανίζονται ως δεσμίδες ενεργειακών καταστάσεων, οι οποίες βρίσκονται πάνω και κάτω απ' αυτές. Μια αύξηση του αριθμού ατόμων του συσσωματώματος μειώνει την ενεργειακή απόσταση ανάμεσα σ' αυτές τις δεσμίδες των καταστάσεων $4s$ και αυξάνει τον αριθμό των δεσμίδων αυτών που βρίσκονται κάτω από τις μονοηλεκτρονικές καταστάσεις $3d$, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι μη κατειλημμένες καταστάσεις $3d$, αφού τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πλέον αυτές τις καταστάσεις $4s$. Δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια σθένους του Ni είναι 10 - όσο δηλαδή και ο εκφυλισμός των ηλεκτρονίων $3d$ - οι κατ' αυτό τον τρόπο κατειλημμένες καταστάσεις $4s$ θα είναι ίσες με τις μη κατειλημμένες μονοηλεκτρονικές καταστάσεις $3d$ και επομένως ίσες με τα μονήρη (unpaired) ηλεκτρόνια των $3d$ καταστάσεων και επομένως ίσες με τη μαγνητική ροπή σε μαγνητόνες του Bohr (μ_B). Το μόνο ζητούμενο επομένως θα ήταν να υπολογιστεί ο αριθμός

αυτών των κατειλημμένων καταστάσεων $4s$, οι οποίες υπολογίζονται στα πλαίσια του μοντέλου αυτού και φαίνεται να εξηγούν ικανοποιητικά σε ποιοτικό επίπεδο την εμφάνιση αυτών των τοπικών μεγίστων και ελαχίστων.

Παρόμοια πειράματα με αυτά των Apsel et al έγιναν από τους Gerion et al [269] και Billas et al [260, 273], οι οποίοι μέτρησαν και τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [260] και από τον Knickelbein [370], ο οποίος μελέτησε επίσης την επίδραση της πρόσφυσης μορίων CO στη μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων Ni. Οι τιμές που βρήκε για τη μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων Ni_n , ήταν λίγο μικρότερες απ' αυτές των Apsel et al. Βρήκε επίσης ότι η πρόσφυση του CO μειώνει τη μαγνητική ροπή.

8.2 Η μέθοδος για τη μελέτη των θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων

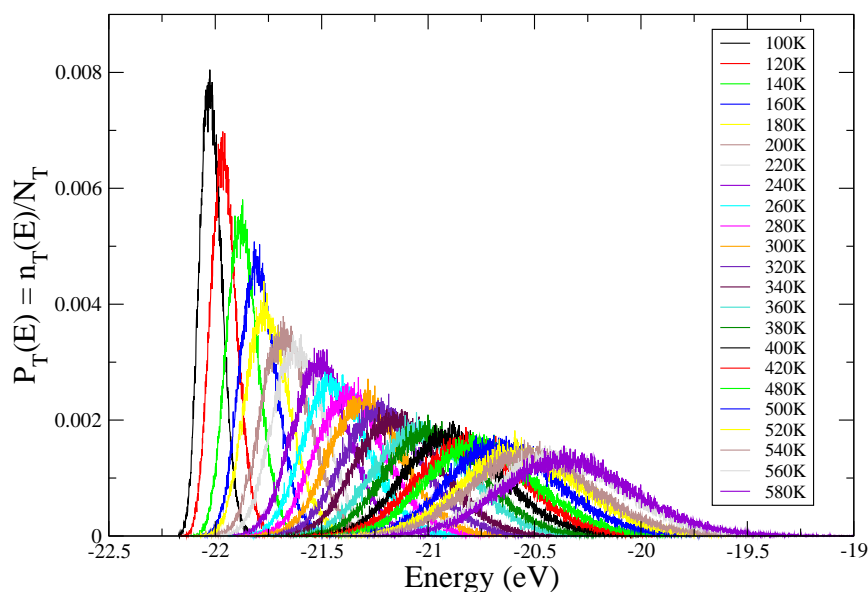
Για τη μελέτη των θερμοδυναμικών, μαγνητικών και άλλων ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων των ατόμων των μεταβατικών μετάλλων, επιλέξαμε αρχικά το Ni_{13} [258], επειδή το συσσωματώμα αυτό είχε ήδη μελετηθεί νωρίτερα με κλασικά δυναμικά [117, 344, 345] (αν και όπως είναι αναμενόμενο, δεν περιλαμβάνουν μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σ' αυτές τις μελέτες), αλλά και επειδή οι υπολογιστικές δυνατότητες που είχαμε στη διάθεσή μας, δε μας επέτρεπαν ένα υπολογισμό για ένα πολύ μεγαλύτερο συσσωματώμα, επειδή οι υπολογισμοί αυτοί είναι αρκετά χρονοβόροι εξ αιτίας των διαγωνοποιήσεων της χαμιλτονιανής. Στη συνέχεια μελετήσαμε τις ίδιες ιδιότητες για τα συσσωματώματα Ni_n , $n = 3 - 8$. Ας σημειωθεί, ότι ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν αυτές οι διαγωνοποιήσεις είναι ανάλογος της τρίτης δύναμης του αριθμού ατόμων του συσσωματώματος. Ας σημειωθεί επίσης ότι για να είναι αξιόπιστο ένα αποτέλεσμα θα πρέπει η προσομοίωση να γίνει για ένα όσο το δυνατόν μεγάλο διάστημα χρόνου, ώστε το σύστημα να περάσει από τα σημαντικότερα σημεία του χώρου των φάσεων και επιπλέον αυτές οι προσομοιώσεις πρέπει να γίνουν για ένα σύνολο διαφορετικών θερμοκρασιών.

Για τη μελέτη λοιπόν των θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων αυτών των μικρών συσσωματωμάτων Ni, χρησιμοποιήσαμε ένα συνδυασμό τριών εργαλείων [258]: (α) της μοριακής δυναμικής στα πλαίσια των εξισώσεων Nosé - Hoover [81-83] για προσομοιώσεις σε μη μηδενικές θερμοκρασίες (βλέπε εξισώσεις 3.30 και 3.31), (β) της χαμιλτονιανής στα πλαίσια της προσέγγισης της ισχυρής δέσμευσης, η οποία ενσωματώνει το διορθωτικό όρο Hubbard [41-44] για την περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων (βλέπε κεφάλαιο 2) και (γ) της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων [125-130] για την τελική μορφή των θερμοδυναμικών και άλλων ποσοτήτων, που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (βλέπε σελίδα 141 στο κεφάλαιο 5). Η προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης που χρησιμοποιούμε, είναι αναμενόμενο να παρέχει εν γένει ακριβέστερα αποτελέσματα για τα μικρά συσσωματώματα απ' ότι τα κλασικά δυναμικά και επιπλέον μας επιτρέπει τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων (μαγνητική ροπή) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, πράγμα που, όπως είπαμε, δεν μπορεί να γίνει με τα κλασικά δυναμικά.

Σε κάθε μία από τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, που πραγματοποιήσαμε για

κάθε διαφορετική θερμοκρασία, έγιναν περίπου 2×10^6 χρονικά βήματα, καθένα εκ των οποίων ήταν χρόνου $\delta t = 10^{-15} sec$. Από τις προσομοιώσεις αυτές πήραμε τη συνάρτηση κατανομής πιθανότητας $P_T(E)$ (βλέπε εξίσωση 5.1) για 200 περίπου διαφορετικές θερμοκρασίες μέσα στο διάστημα από 0 μέχρι 700K, ενώ οι ενέργειες πάνω στις οποίες υπολογίστηκε η τιμή των $\Delta\Gamma_i$ ήταν περίπου 6000. Αυτές οι συναρτήσεις κατανομής πιθανότητας $P_T(E)$ περιέχουν όλη την πληροφορία (γι' αυτό το εύρος θερμοκρασιών) που απαιτείται, προκειμένου να υπολογίσουμε όλες τις θερμοδυναμικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν. Για την περίπτωση του Ni_{13} , που εξετάζουμε, οι συναρτήσεις αυτές, όπως υπολογίστηκαν για διάφορες θερμοκρασίες στα πλαίσια των παραπάνω προσομοιώσεων, φαίνονται στη γραφική παράσταση 8.1.

Ας σημειωθεί ότι για τη μελέτη των θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων αυτών, δε λάβαμε υπ' όψη μας τη στροφή των σπιν μέσω του όρου V_{SO} (ο όρος V_{SO} δεν περιέχεται στη χαμιλτονιανή), ή μέσω της δράσης του πίνακα της στροφής του σπιν πάνω τη χαμιλτονιανή (ή στις σπιν - κυματοσυναρτήσεις βάσης). Η μελέτη δηλαδή αυτή γίνεται μέσα στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, όπου οι σπιν ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής είναι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή s_z .

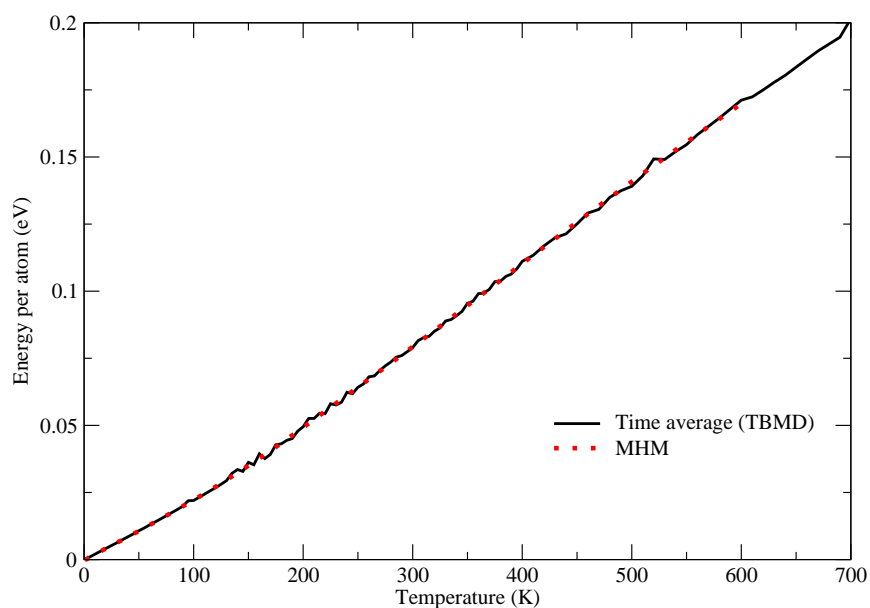


Σχήμα 8.1: Οι συναρτήσεις κατανομής πιθανότητας $P_T(E) = n_T(E)/N_T$ ως συνάρτηση της ενέργειας για θερμοκρασίες από $T = 100K$ μέχρι $T = 580K$, για το Ni_{13} .

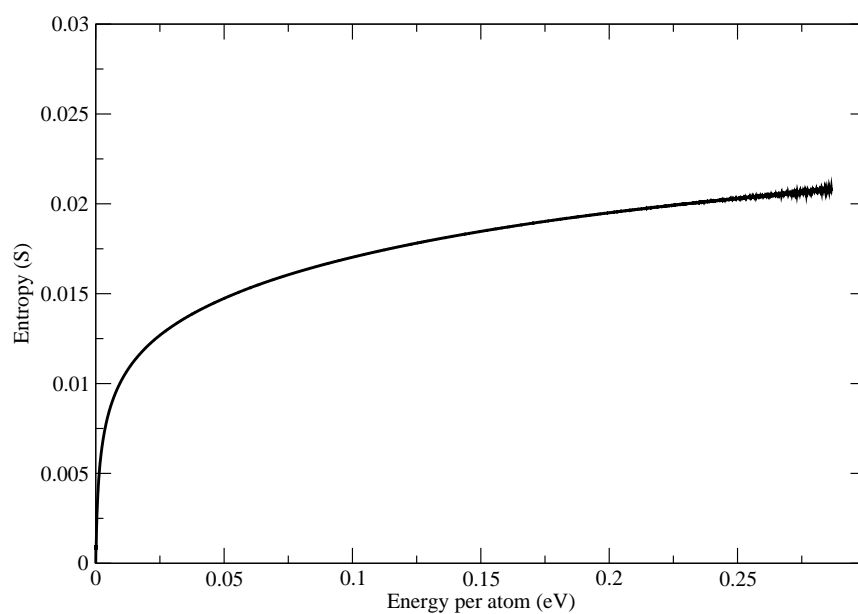
8.3 Θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες του Ni_{13}

8.3.1 Ενέργεια ανά άτομο και εντροπία

Στην εικόνα 8.2 παρουσιάζουμε δύο ανεξάρτητους υπολογισμούς της μέσης τιμής της ενέργειας ανά άτομο του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η διακεκομμένη γραμμή



Σχήμα 8.2: Δύο ανεξάρτητοι υπολογισμοί για τη μέση τιμή της ενέργειας ανά άτομο του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η συνεχής γραμμή παριστάνει το χρονικό μέσο όρο της ενέργειας $\langle E \rangle$, για τις τιμές της ενέργειας που προκύπτουν σε κάθε χρονικό βήμα της προσομοίωσης. Η εστιασμένη γραμμή προκύπτει από τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων (MHM), από την εξίσωση $\langle E(T) \rangle = -\partial Z(T)/\partial\beta$, όπου $\beta = 1/k_B T$.

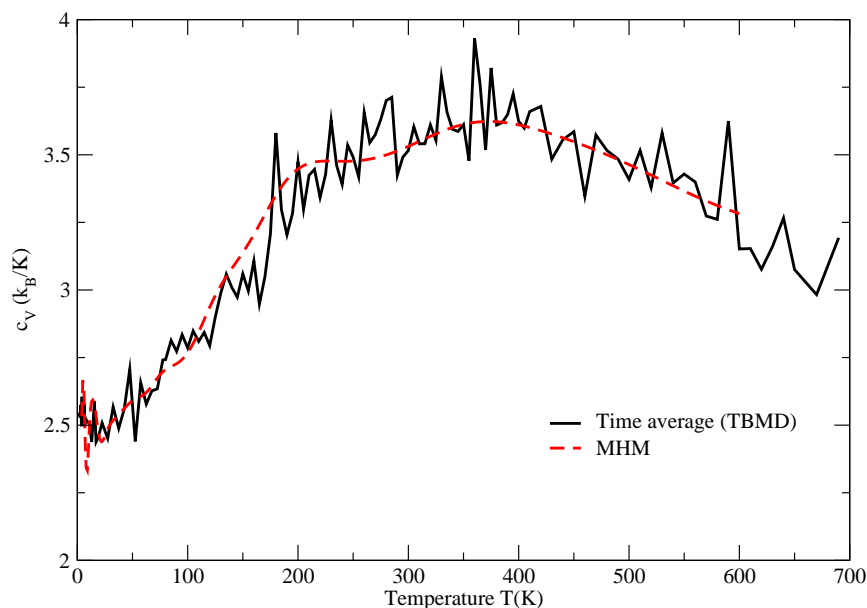


Σχήμα 8.3: Η εντροπία ως συνάρτηση της μέσης ενέργειας ανά άτομο για το Ni_{13} .

αντιστοιχεί στα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξίσωση 5.29 μέσω της μεθόδου πολλαπλών ιστογραμμάτων. Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στο χρονικό μέσο όρο $\langle E(T) \rangle$

της ενέργειας, οι τιμές της οποίας προκύπτουν σε κάθε βήμα απ' ευθείας από την μοριακή δυναμική. Ομοίως στην εικόνα 8.3 παρουσιάζουμε την εντροπία $S(E) = k_B \ln \Delta \Gamma(E)$, όπως αυτή προκύπτει από τη μέθοδο πολλαπλών ιστογραμμάτων, ως συνάρτηση της ενέργειας ανά άτομο.

8.3.2 Ειδική θερμότητα ανά άτομο



Σχήμα 8.4: Δύο ανεξάρτητοι υπολογισμοί για την ειδική θερμότητα ανά άτομο c_V του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T . Η συνεχής γραμμή προκύπτει από την εξίσωση $c_V = (1/Nk_B T^2)(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$, όπου $\langle E^2 \rangle$ και $\langle E \rangle$ είναι χρονικοί μέσοι όροι, όπως αυτοί προκύπτουν από την ενέργεια E σε κάθε χρονικό βήμα της προσομοίωσης. Η διακεκομμένη γραμμή προκύπτει από την κλίση της καμπύλης της ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία (βλέπε εικόνα 8.2), που προέρχεται από τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων (MHM).

Στην εικόνα 8.4 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για την ειδική θερμότητα (θερμοχωρητικότητα) ανά άτομο c_V ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας δύο ανεξάρτητους υπολογισμούς. Ειδικότερα η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στα αποτελέσματα που πήραμε από τη σχέση $c_V(T) = \partial \langle E(T) \rangle / \partial T$, η οποία προκύπτει από την κλίση της συνεχούς γραμμής της εικόνας 8.2 (δηλαδή από τη σχέση 5.30). Η συνεχής γραμμή προκύπτει από τη σχέση $c_V = (1/k_B T^2)(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$, όπου οι τιμές $\langle E^2 \rangle$ και $\langle E \rangle$ είναι οι χρονικοί μέσοι όροι των ποσοτήτων E^2 και E αντίστοιχα, οι οποίες λαμβάνονται απ' ευθείας από την ολική ενέργεια, που προκύπτει σε κάθε χρονικό βήμα επίλυσης των εξισώσεων κίνησης στην προσομοίωση της μοριακής δυναμικής. Από την εικόνα αυτή φαίνεται ξεκάθαρα ότι χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων προκύπτει μια πιο εξομαλυσμένη εικόνα, αν και στις χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 50K$) τα αποτελέσματα δεν είναι τα πλέον ακριβή, για τους λόγους που έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο 5.

8.3.3 Σύγκριση χρονικών μέσων όρων και αποτελεσμάτων μεθόδου πολλαπλών ιστογραμμάτων

Αυτό που επίσης φάνηκε από τις εικόνες 8.2 και 8.4, είναι ότι τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων³ υπολογισμού της ενέργειας και της ειδικής θερμότητας ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας είναι παρόμοια. Μπορούμε κατά συνέπεια να πούμε ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι πρακτικώς ανεξάρτητα από την επιλογή της αριθμητικής προσέγγισης που θα χρησιμοποιήσουμε για τον υπολογισμό τους, μέσα στα πλαίσια των σφαλμάτων που δημιουργούν οι πεπερασμένοι χρόνοι των προσομοιώσεων. Ωστόσο με τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων πετυχαίνουμε να ελαχιστοποιηθούν - εξομαλυνθούν αυτά τα σφάλματα, παίρνοντας έτσι αποτελέσματα που είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα, απ' ό,τι απλοί χρονικοί μέσοι όροι. Με την "ταύτιση" των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων επιβεβαιώνεται η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.

8.3.4 Αλλαγή φάσης

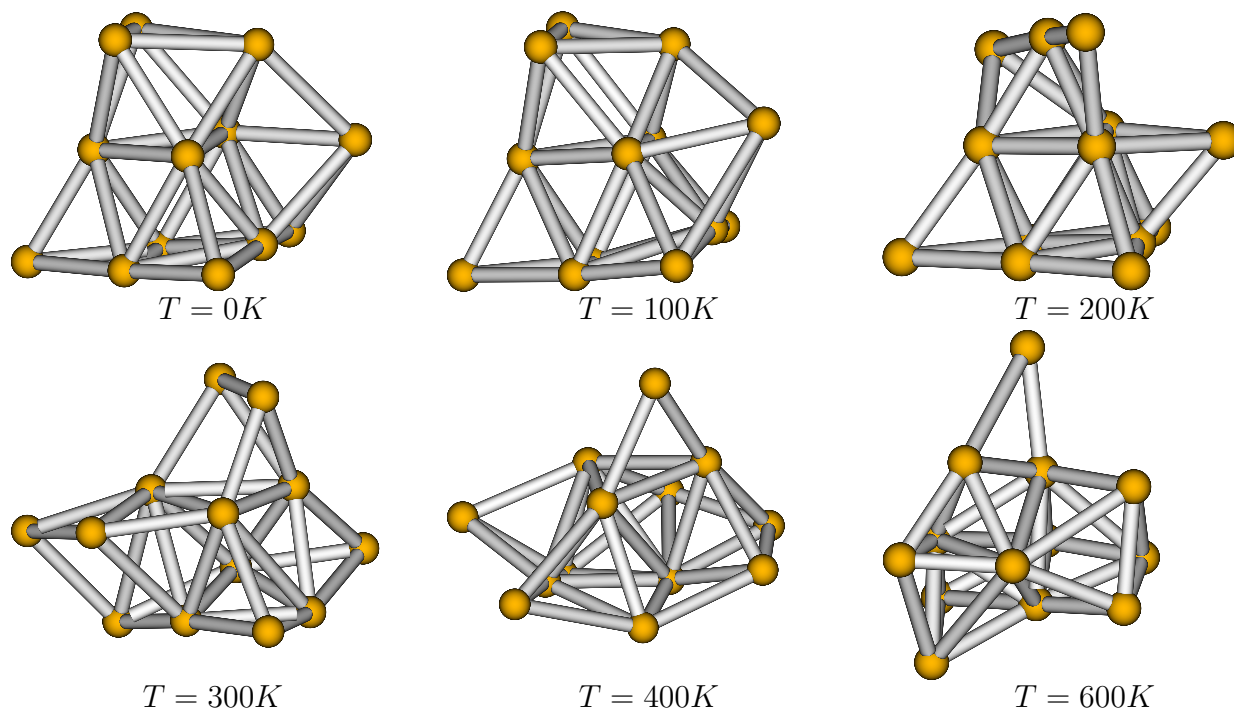
Πλέον των παραπάνω, βρήκαμε ακόμα ότι η δομή του συσσωματώματος του Ni_{13} , είναι μια δομή που διατηρεί την ισορροπίας της⁴ μέχρι περίπου τη θερμοκρασία $T_{melt} = 180K$, στην οποία φαίνεται να λαμβάνει χώρα μια αλλαγή φάσης από την στερεά στην υγρή κατάσταση. Στην πραγματικότητα βεβαίως, όπως έχουμε πει και νωρίτερα, στα συστήματα με μικρό αριθμό ατόμων η αλλαγή φάσης δε γίνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως γίνεται στα μακροσκοπικά συστήματα, αλλά σε μια περιοχή θερμοκρασιών, η οποία μπορεί να καθοριστεί από την περιοχή στην οποία αλλάζει η κλίση της ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία.

Στην εικόνα 8.5 παρουσιάζουμε μερικά στιγμιότυπα της δομής του Ni_{13} , που προέκυψαν από την προσομοίωση μοριακή δυναμικής σε θερμοκρασίες 0, 100, 200, 300, 400, 500 και 600K, δηλαδή πριν και μετά την αλλαγή φάσης. Όπως μπορούμε να δούμε, η γεωμετρική δομή στο στιγμιότυπο για $T = 200K$ (δηλαδή λίγο μετά την αλλαγή φάσης), διατηρεί ακόμα κάποια βασικά χαρακτηριστικά της δομής στην κατάσταση ισορροπίας (δηλαδή σε $T = 0$), τα οποία όμως εξαφανίζονται στα στιγμιότυπα που αντιστοιχούν στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό που επίσης βρήκαμε είναι ότι για $T < T_{melt}$ η γεωμετρία του συσσωματώματος είναι αποτέλεσμα μίξης δύο ισοενεργειακών κατοπτρικών γεωμετριών, ενώ (όπως είναι αναμενόμενο) για $T > T_{melt}$ η γεωμετρία του συσσωματώματος αλλάζει όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Με T_{melt} συμβολίζουμε τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης.

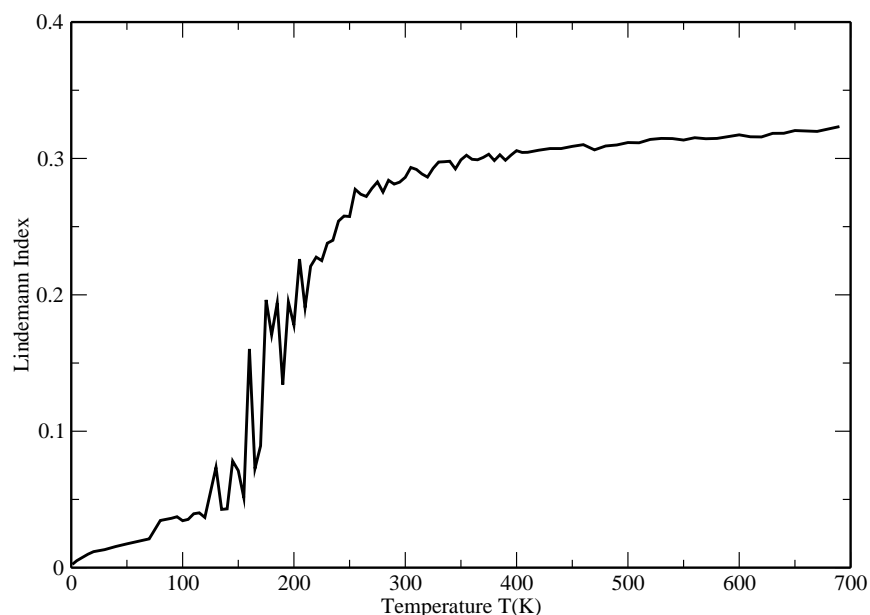
Όπως έχουμε πει όμως στο κεφάλαιο 5, ένας πιο σαφής τρόπος για να βρει κανείς τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, είναι μέσω του δείκτη Lindemann δ , ο οποίος έχει ήδη οριστεί παραπάνω (βλέπε σελ. 149) ως η μέση τιμή της διακύμανσης των χρονικών μέσων τιμών των ενδοατομικών αποστάσεων [149, 150]. Όπως επίσης είπαμε, η αλλαγή φάσης λαμβάνει

³μέσω των χρονικών μέσων όρων και μέσω των μέσων όρων της κανονική συλλογής στα πλαίσια της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων

⁴η οποία όπως έχει βρεθεί, με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, είναι μια παραμορφωμένη πρισματειδής δομή [45]



Σχήμα 8.5: Η δομή εφησυχασμού ($T = 0$) του Ni_{13} και στιγμιότυπα της δομής για $T = 100K$, $200K$, $300K$, $400K$ και $600K$, όπως αυτά προκύπτουν από το τελευταίο βήμα της προσομοίωσης υπό σταθερή θερμοκρασία στα πλαίσια της προσέγγισης της ισχυρής δέσμευσης.



Σχήμα 8.6: Ο δείκτης Lindemann ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T για το Ni_{13} , όπως προκύπτει από τον υπολογισμό στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης.

χώρα από τη στερεά στην υγρή φάση, όταν ο δείκτης Lindemann ξεπεράσει την τιμή 0.1 ($\delta > 0.1$). Στην περίπτωση μας αυτό συμβαίνει κοντά στους $180K$, όπως φαίνεται από την εικόνα 8.6, όπου παρουσιάζεται ο δείκτης Lindemann ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι αντίστοιχες μελέτες [117, 344, 345] πάνω στις θερμοδυναμικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων, που έχουν γίνει μέχρι σήμερα μόνο με κλασικά δυναμικά, βρίσκουν θερμοκρασία αλλαγής φάσης από $280K$ μέχρι $1700K$, η οποία (όπως είναι αναμενόμενο) εξαρτάται ισχυρά από τον τύπο του δυναμικού που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα οι Nayak et al. [344] χρησιμοποιούν το δυναμικό Sutton - Chen για να μελετήσουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων Ni, που αποτελούνται από 7 μέχρι 23 άτομα. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιούν μοριακή δυναμική στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής και βρίσκουν τη θερμοκρασία τήξης να είναι περίπου $800K$.

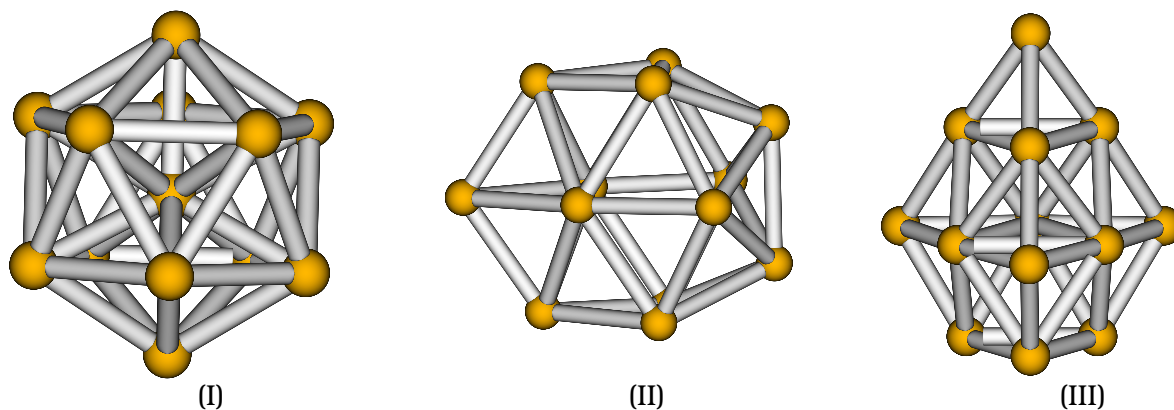
8.3.5 Μελέτη της αλλαγής φάσης με κλασικά δυναμικά

Προκειμένου να διερευνήσουμε την ασυμφωνία στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, ανάμεσα στα αποτελέσματα που βρήκαμε και στα αποτελέσματα των Nayak et al [344], πραγματοποιήσαμε τέσσερις ακόμα προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής υπό σταθερή θερμοκρασία για το Ni_{13} , με τέσσερα διαφορετικά κλασικά δυναμικά. Και σ' αυτή την περίπτωση λύσαμε τις εξισώσεις Nosé-Hoover, πραγματοποιώντας όμως τώρα 5×10^6 χρονικά βήματα για κάθε θερμοκρασία, αντί για 2×10^6 , που πραγματοποιούσαμε προηγουμένως με τη χαμιλτονιανή της ισχυρής δέσμησης και χρησιμοποιήσαμε και εδώ τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων για τον υπολογισμό των διάφορων θερμοδυναμικών ποσοτήτων.

Η διάρκεια των χρονικών βημάτων ήταν ίδια όπως και πριν. Παρ' όλα αυτά, όπως είδαμε εκ των υστέρων, δεν προέκυψαν δραματικές αλλαγές στα αποτελέσματα, σε σχέση με αυτά που θα προέκυπταν με λιγότερα βήματα χρόνου. Προφανώς σε σχέση με μια προσομοίωση με τη χαμιλτονιανή στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης, ο υπολογιστικός χρόνος, που χρειάζεται κάθε προσομοίωση με χρήση κλασικών δυναμικών, μειώνεται δραματικά, πράγμα που επιτρέπει την πραγματοποίηση μιας προσομοίωσης για μεγαλύτερο χρόνο.

Τα δυναμικά που επιλέξαμε για αυτές τις προσομοιώσεις ήταν (α) το δυναμικό Sutton-Chen [110] (Sutton-Chen I), (β) ένα κατάλληλα τροποποιημένο δυναμικό Sutton-Chen (Sutton-Chen II), το οποίο έχει προσαρμοστεί κατάλληλα, ώστε να αναπαράγει την ενέργεια συνοχής, το μήκος δεσμού και τη συχνότητα ταλάντωσης στην κατάσταση ισορροπίας του Ni_2 , (γ) το δυναμικό Cleri - Rosato [113] και τέλος (δ και ε) το δυναμικό Uppenbrink - Wales [117] με τις δύο διαφορετικές παραμετροποιήσεις που έχει (Uppenbrink - Wales I και Uppenbrink - Wales II). Οι μαθηματικές σχέσεις που αντιστοιχούν στα δυναμικά αυτά βρίσκονται στο κεφάλαιο 4.

Στις εικόνες 8.8 και 8.9 δείχνουμε τις γραφικές παραστάσεις της ενέργειας ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως αυτές προκύπτουν με χρήση των παραπάνω κλασικών δυναμικών. Για σύγκριση δείχνουμε και την αντίστοιχη γραφική παράσταση που προκύπτει από τη μέθοδο της ισχυρής δέσμησης, την οποία παρουσιάσαμε παραπάνω. Κατ' αναλογία με τις δύο αυτές εικόνες, στις εικόνες 8.10 και 8.11 δείχνουμε τις γραφικές παραστάσεις της ειδικής θερμότητας ανά άτομο και στην εικόνα 8.12 τις γραφικές παραστάσεις του δείκτη Lindemann ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι εικόνες 8.9 και 8.11 δείχνουν



Σχήμα 8.7: (I) Η δομή ισορροπίας του Ni_{13} (εικοσάεδρο) για τα δυναμικά Sutton - Chen I, Sutton - Chen II και Uppenbrink - Wales II, (II) Η δομή ισορροπίας του Ni_{13} για το δυναμικό Uppenbrink - Wales I (πρώτη παραμετροποίηση), (III) Η πολυεδρική (σχεδόν ισοενεργειακή με τη δομή ολικού ελαχίστου της ενέργειας) δομή ισορροπίας του Ni_{13} για το δυναμικό Uppenbrink - Wales I (πρώτη παραμετροποίηση).

τα ίδια πράγματα με τις εικόνες 8.8 και 8.10 αντίστοιχα, αλλά σε μικρότερη κλίμακα για τον άξονα x , ώστε να μπορούμε να δούμε τις λεπτομέρειες των γραφικών παραστάσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα σχολιάζονται παρακάτω.

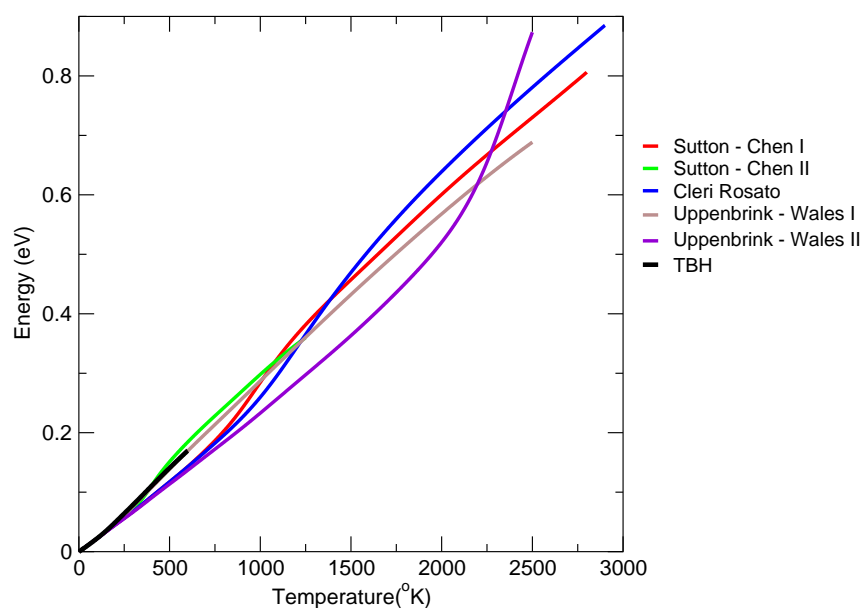
Δυναμικό Sutton-Chen

Η προσομοίωση μοριακής δυναμικής με το δυναμικό Sutton-Chen αναπαρήγαγε τα αποτελέσματα των Nayak et al [344] για την ενέργεια, την ειδική θερμότητα και το δείκτη Lindemann. Όπως έχουμε αναφέρει και παραπάνω, η μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από τους Nayak et al έγινε στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής (σταθερή ενέργεια), ενώ οι δικοί μας υπολογισμοί έχουν γίνει στα πλαίσια της κανονικής συλλογής (σταθερή θερμοκρασία). Συγκρινόμενα τα αποτελέσματα των Nayak et al με τα δικά μας, εμφανίζουν κάποιες (όχι και τόσο σημαντικές) διαφοροποιήσεις, που γίνονται αισθητές κυρίως στη γραφική παράσταση της ειδικής θερμότητας. Οι διαφοροποιήσεις αυτές δεν οφείλονται σε κάποιο λάθος, αλλά στη διαφορετική συλλογή που επιλέχθηκε για να γίνει η προσομοίωση της μοριακής δυναμικής. Τέτοιες διαφοροποιήσεις έχει δειχθεί ότι εμφανίζονται στα αποτελέσματα για μικρά συσσωματώματα, όταν χρησιμοποιούνται προσομοιώσεις με διαφορετικές συλλογές (ensemble) [374], κάτι το οποίο λίγο ως πολύ είναι αναμενόμενο και μάλιστα θα περίμενε κανείς οι διαφοροποιήσεις αυτές να είναι τόσο περισσότερο έντονες, όσο μικρότερα είναι τα προς μελέτη συσσωματώματα. Έτσι η κορυφή που παρουσιάζει η ειδική θερμότητα στους $1000K$ περίπου, βρέθηκε απ' αυτούς να έχει την τιμή $6.6k_B$ περίπου, ενώ σύμφωνα με τους δικούς μας υπολογισμούς είναι περίπου $5.1k_B$.

Η δομή του Ni_{13} στην κατάσταση ισορροπίας όπως προβλέπεται από το δυναμικό Sutton-Chen είναι το εικοσάεδρο [88, 274] (βλέπε σχήμα 8.7 (I)), με μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας ίσο με 2.4260\AA και μεταξύ του κεντρικού ατόμων και των επιφανειακών ίσο με 2.3072\AA . Η ενέργεια συνοχής βρέθηκε να είναι ίση με $3.393409eV$ και η τιμή της

θερμοκρασίας αλλαγής φάσης $T_{melt} = 800K$ περίπου, όπως προκύπτει από τη γραφική παράσταση του δείκτη Lindemann.

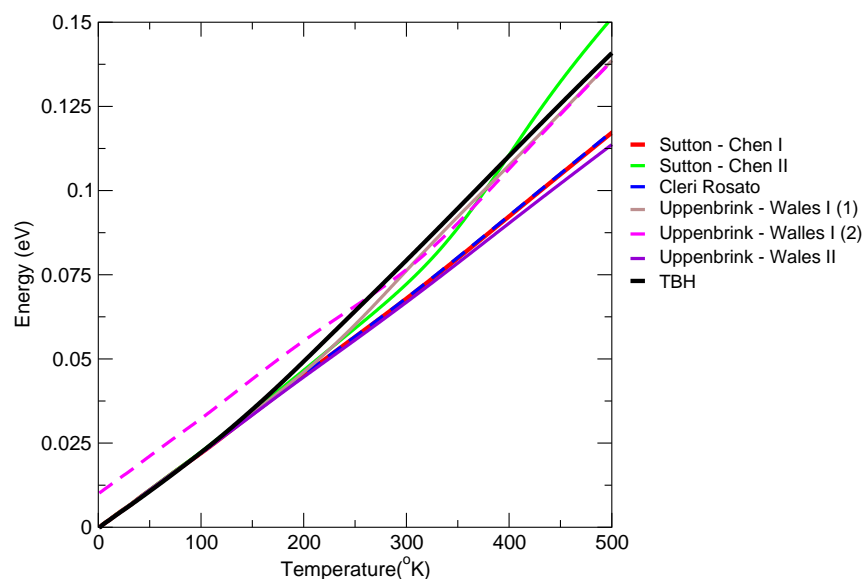
Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι το δυναμικό των Sutton - Chen, που χρησιμοποίησαν οι Nayak et al, αποτυχαίνει στο να αναπαράγει γνωστά αποτελέσματα για μικρά συσσωματώματα, όπως π.χ. το μήκος δεσμού και τη συχνότητα ταλάντωσης του Ni_2 . Με τη χρήση του δυναμικού των Sutton - Chen μπορεί κανείς εύκολα να βρει ότι στην κατάσταση ισορροπίας του διμερούς Ni_2 το μήκος του δεσμού βρίσκεται να είναι 2.04\AA και η συχνότητα ταλάντωσης 502cm^{-1} . Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι 2.20\AA και 330cm^{-1} [309].



Σχήμα 8.8: Η ενέργεια συνοχής του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως αυτή προκύπτει από τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης.

Τροποποιημένο δυναμικό Sutton-Chen

Προκειμένου να δούμε πώς θα άλλαζαν οι θερμοδυναμικές ποσότητες, αν ένα δυναμικό τύπου Sutton-Chen αναπαρήγαγε σωστά το μήκος δεσμού, τη συχνότητα ταλάντωσης και την ενέργεια συνοχής του διμερούς Ni_2 , τροποποιήσαμε το δυναμικό Sutton-Chen, προσαρμόζοντας κατάλληλα τις παραμέτρους του a , c και ϵ , ώστε να αναπαράγονται ακριβώς τα πειραματικά δεδομένα για το μήκος δεσμού, τη συχνότητα ταλάντωσης και την ενέργεια συνοχής στη θέση ισορροπίας του Ni_2 . Κάνοντας την προσαρμογή αυτή βρήκαμε ότι οι παράμετροι a , c και ϵ του δυναμικού Sutton-Chen πρέπει να πάρουν τις τιμές $\epsilon = 1.1340480\text{eV}$, $a = 2.15281165\text{\AA}$ και $c = 1.317017$ (βλέπε δεύτερη παραμετροποίηση του δυναμικού Sutton-Chen στην εξίσωση 4.4). Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μ' αυτό το τροποποιημένο δυναμικό, τα οποία φαίνονται στις παραπάνω αναφερθείσες εικόνες, προκύπτει ότι η θερμοκρασία αλλαγής φάσης γι' αυτό το δυναμικό είναι πολύ μικρότερη



Σχήμα 8.9: Η ενέργεια συνοχής του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για μικρές θερμοκρασίες, όπως αυτή προκύπτει από τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη σχεδόν ισοενεργειακή δομή ισορροπίας του δυναμικού Uppenbrink - Wales I

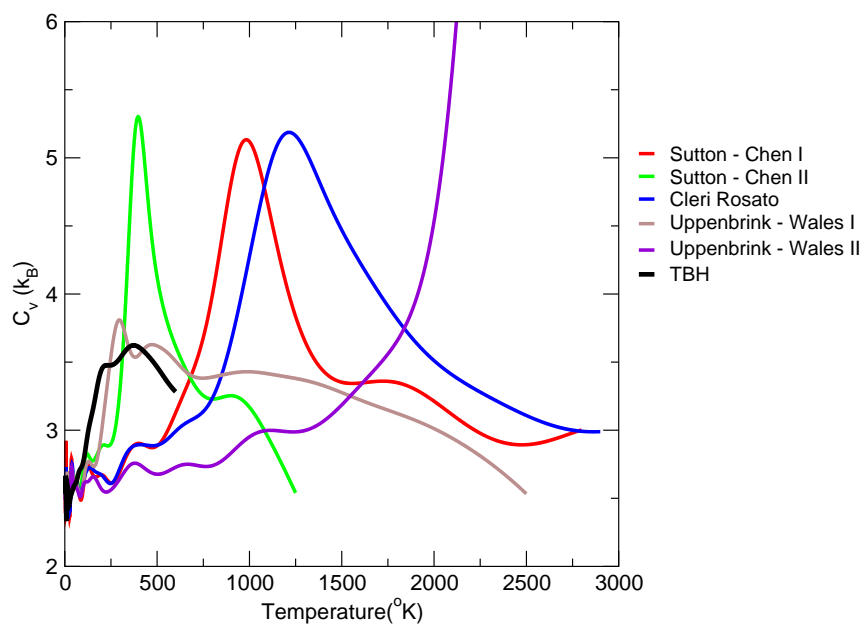
απ' αυτή των $800K$, που βρήκαν οι Nayak et al (και επιβεβαιώσαμε εμείς) και ειδικότερα είναι περίπου $320K$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι και στην περίπτωση του τροποποιημένου δυναμικού Sutton-Chen η δομή ισορροπίας του Ni_{13} συνεχίζει να είναι η εικοσαεδρική με μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας ίσο με 2.6145\AA και μεταξύ του κεντρικού ατόμων και των επιφανειακών ίσο με 2.4865\AA . Η δε ενέργεια συνοχής βρέθηκε να είναι ίση με $1.495506eV$

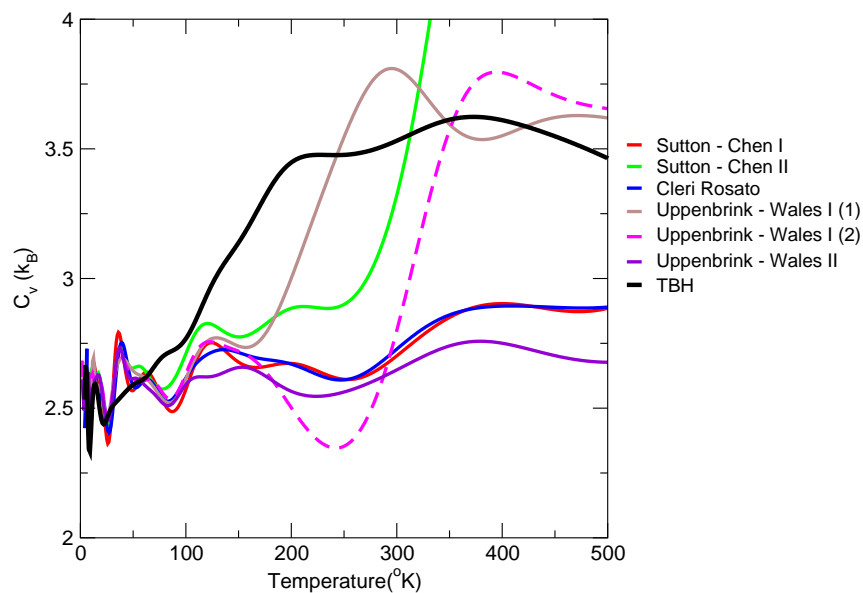
Δυναμικό Uppenbrink - Wales I (πρώτη παραμετροποίηση)

Όπως έχουμε ξαναπεί, το δυναμικό Uppenbrink - Wales συνδυάζει ένα όρο αλληλεπίδρασης δύο σωμάτων τύπου Lennard - Jones και ένα όρο αλληλεπίδρασης τριών σωμάτων τύπου Axilrod - Teller [122-124] και υποτίθεται ότι είναι κατάλληλο για υπολογισμούς σε συσσωματώματα [117]. Στην πρώτη παραμετροποίησή του οι παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται παίρνουν τις τιμές $\epsilon = 1.136eV$, $\sigma = 2.225\text{\AA}$ και $Z^* = 0.393$ [117]. Με αυτές τις τιμές των παραμέτρων, η θερμοκρασία αλλαγής φάσης που βρήκαμε, ήταν περίπου $280K$. Αξίζει να σημειωθεί, ότι αυτό το δυναμικό προβλέπει για το Ni_{13} μια γεωμετρία με συμμετρία C_{2v} στην κατάσταση ισορροπίας [87], η οποία φαίνεται στην εικόνα 8.7 (II), ενώ η ενέργεια συνοχής είναι ίση με $1.99724eV$. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι η δομή αυτή έχει κοινά χαρακτηριστικά με τη δομή ισορροπίας, που προβλέπει η προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει και μια πολυτετραεδρική, σχεδόν ισοενεργειακή δομή με τη δομή του ολικού ελαχίστου της ενέργειας, με ενέργεια συνοχής



Σχήμα 8.10: Η ειδική θερμότητα ανά άτομο του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως αυτή προκύπτει από τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης.



Σχήμα 8.11: Η ειδική θερμότητα ανά άτομο του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε μικρές θερμοκρασίες, όπως αυτή προκύπτει από τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη σχεδόν ισοενεργειακή δομή ισορροπίας του δυναμικού Uppenbrink - Wales I.

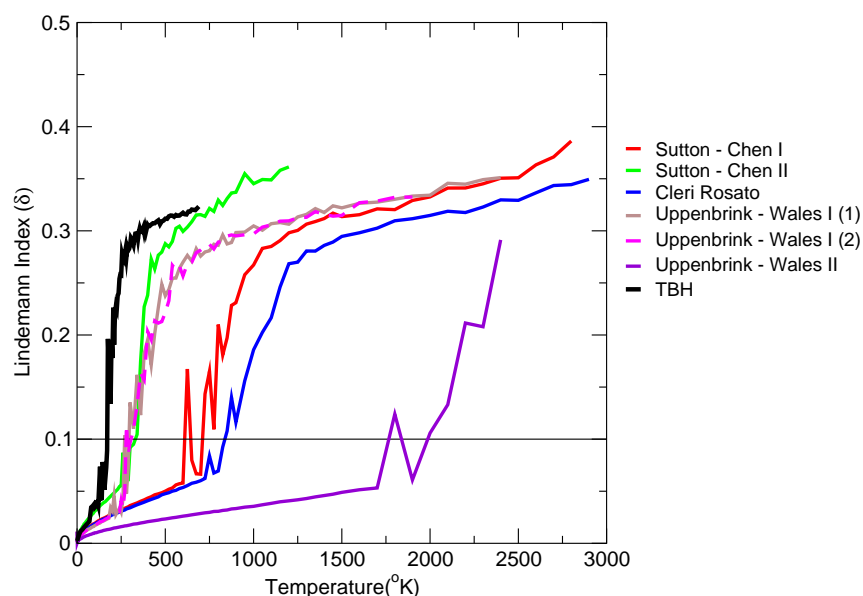
ιση με $1.98714eV$. Όπως μπορεί να δει κανείς, η διαφορά της ενέργειας συνοχής ανάμεσα σ' αυτή τη δομή και τη δομή του ολικού ελαχίστου της ενέργειας είναι μόνο $\Delta E = 10.1meV$. Η πολυτετραεδρική αυτή δομή φαίνεται στην εικόνα 8.7 (III).

Παρά το γεγονός ότι η δομή αυτή βρίσκεται ενεργειακά πολύ κοντά στη δομή που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο, οι τροχιές (trajectory) που ακολουθούν οι δύο δομές στο χώρο των φάσεων, κατά την προσομοίωση της μοριακής δυναμικής υπό σταθερή θερμοκρασία, δεν συμπίπτουν, παρά μόνο αν ξεπεραστεί η θερμοκρασία των $280K$ περίπου, οπότε συμβαίνει και η αλλαγή φάσης. Το αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος φαίνεται πολύ καθαρά στην εικόνα 8.9, όπου δείχνουμε την ενέργεια ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η συνεχής καμπύλη προκύπτει από τη δομή ισορροπίας (ολικό ελάχιστο της ενέργειας), ενώ η διακεκομμένη γραμμή από τη σχεδόν ισοενεργειακή της. Η εικόνα των δύο αυτών καμπυλών μας κάνει να υποπτευθούμε την ύπαρξη κάποιου υψηλού φράγματος δυναμικού της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας, που χωρίζει τις δύο αυτές δομές και δεν επιτρέπει τη συνύπαρξή τους κατά την προσομοίωση. Αυτό το φράγμα δυναμικού φαίνεται να μην μπορεί να ξεπεραστεί, παρά μόνο μετά από τη θερμοκρασία τήξης των $280K$. Έτσι αν το συσσωμάτωμα βρεθεί από τη μια ή από την άλλη μεριά της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας, που χωρίζονται μεταξύ τους από αυτό το φράγμα δυναμικού, τότε το συσσωμάτωμα εγκλωβίζεται στη μεριά που βρίσκεται αρχικά επιτρέποντας την ύπαρξη δύο σταθερών και σχεδόν ισοενεργειακών δομών για το Ni_{13} . Όταν όμως επέρχεται η αλλαγή από τη στερεά στην υγρή φάση, τότε δεν υπάρχει διαφοροποίηση στην ενέργεια ανάμεσα στις δύο ομάδες προσομοιώσεων και κατά συνέπεια ο φασικός χώρος από τον οποίο περνάει το συσσωμάτωμα φαίνεται να είναι ο ίδιος ανεξάρτητα από το ποια ήταν η αρχική δομή του συσσωματώματος.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί η ταύτιση των γραφικών παραστάσεων του δείκτη Lindemann ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής που ξεκινούν από τις δύο αυτές διαφορετικές στερεές δομές. Αυτό υποδηλώνει ότι η αλλαγή φάσης από τη στερεά στην υγρή κατάσταση γίνεται στην ίδια θερμοκρασία και για τις δύο στερεές δομές. Κατά συνέπεια το δυναμικό Uppenbrink - Wales I προβλέπει την ύπαρξη δύο τουλάχιστον δομών για το Ni_{13} , που θα μπορούσαν να είναι εξ ίσου ανιχνεύσιμες σε θερμοκρασίες μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης τους, που όπως είπαμε είναι ίδια και για τις δύο.

Δυναμικό Uppenbrink - Wales II (δεύτερη παραμετροποίηση)

Στη δεύτερη παραμετροποίηση του δυναμικού Uppenbrink - Wales, οι παράμετροι ϵ , σ και Z^* παίρνουν τις τιμές $\epsilon = 0.613eV$, $\sigma = 2.508\text{\AA}$ και $Z^* = -0.059$ [117]. Η δομή ισορροπίας για αυτό το δυναμικό είναι η εικοσαεδρική, (βλέπε σχήμα 8.7 (I)) όπως και για τα δυναμικά Sutton-Chen I και Sutton-Chen II. Στη δομή αυτή το μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας είναι ίσο με 2.5070\AA και μεταξύ του κεντρικού ατόμου και των επιφανειακών ίσο με 2.3843\AA . Η ενέργεια συνοχής βρέθηκε να είναι ίση με $2.334751eV$ και η θερμοκρασία αλλαγής φάσης, που βρήκαμε από τη γραφική παράσταση του δείκτη Lindemann (βλέπε σχήμα 8.12), ήταν $1900K$.



Σχήμα 8.12: Ο δείκτης Lindemann για το Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης.

Δυναμικό Cleri - Rosato

Η δομή στην κατάσταση ισορροπίας του Ni_{13} , που προκύπτει από το δυναμικό Cleri - Rosato είναι το κανονικό εικοσάεδρο, όπως ακριβώς και από το δυναμικό Sutton - Chen I (σχήμα 8.7 (I)). Τα μήκη των δεσμών της δομής που προκύπτει από το δυναμικό Cleri - Rosato διαφέρουν μόνο κατά 0.01\AA απ' αυτά που προκύπτουν από το δυναμικό Sutton - Chen I και είναι ίσα με 2.4361\AA ανάμεσα στα επιφανειακά άτομα και 2.3169\AA ανάμεσα στα άτομα της επιφάνειας και το κεντρικό άτομο. Η ενέργεια συνοχής για το δυναμικό Cleri - Rosato είναι $2.833674825eV$. Αυτή η ομοιότητα των δομών ισορροπίας ανάμεσα στα δυναμικά Cleri - Rosato και Sutton - Chen I, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι και τα δύο αυτά δυναμικά προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, ίσως είναι ο λόγος για τον οποίο οι ενέργειές τους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ταυτίζονται μέχρι τη θερμοκρασία των $700^{\circ}K$ περίπου (βλέπε εικόνες 8.8, 8.9). Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όμως εμφανίζονται κάποιες διαφοροποιήσεις, οι οποίες οφείλονται στη διαφορετική μορφή των δύο δυναμικών. Παρ' όλα αυτά η γενική μορφή των καμπυλών παραμένει ίδια.

Αυτές τις ομοιότητες και τις διαφοροποιήσεις μπορεί να τις δει κανείς και στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις της ειδικής θερμότητας. Η ουσιαστική διαφοροποίηση, που φαίνεται να υπάρχει μεταξύ των δύο αυτών γραφικών παραστάσεων, είναι η διαφορετική θέση στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της ειδικής θερμότητας, πράγμα που δείχνει ότι τα δύο δυναμικά προβλέπουν μια διαφορετική θερμοκρασία αλλαγής φάσης από τη στερεά στην υγρή κατάσταση. Αυτό φαίνεται και από τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του δείκτη Lindemann (βλέπε σχήμα 8.12). Έτσι ενώ η θερμοκρασία τήξης για το δυναμικό Sutton - Chen I είναι περίπου $800^{\circ}K$ (όπως είπαμε παραπάνω), η θερμοκρασία τήξης για το δυναμικό Cleri - Rosato είναι περίπου $700^{\circ}K$. Παρά το γεγονός λοιπόν ότι η αρχική

δομή ισορροπίας των δύο δυναμικών είναι ίδια και παρά το γεγονός της ταύτισης των καμπυλών της ενέργειας μέχρι κάποια μεγάλη σχετικά θερμοκρασία, η θερμοκρασία τήξης, που προβλέπεται από τα δύο αυτά δυναμικά, είναι διαφορετική.

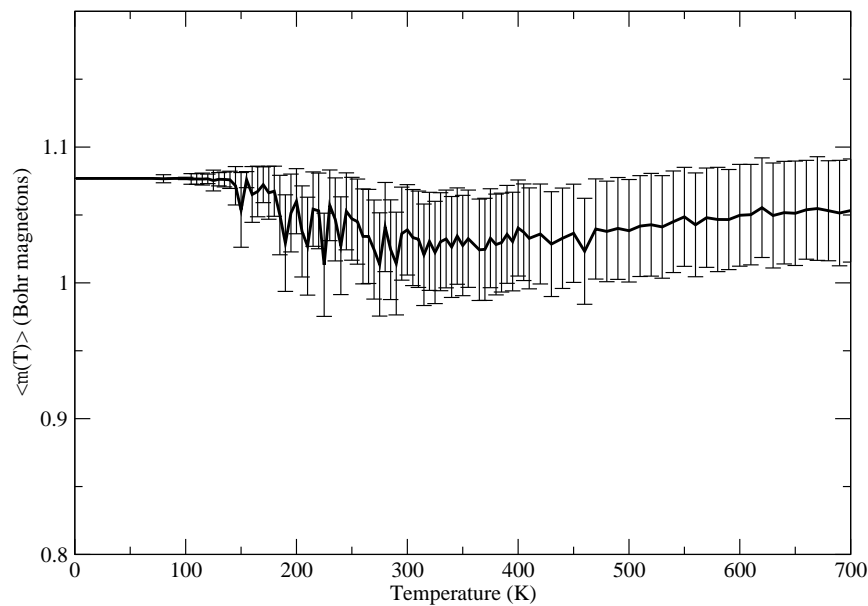
Σύγκριση των αποτελεσμάτων

Από τις εικόνες 8.8 και 8.9, που αναφέρονται στην ενέργεια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, βλέπουμε ότι αρχικά, μέχρι τη θερμοκρασία των $150^\circ K$ περίπου, υπάρχει μια πολύ καλή ταύτιση των καμπυλών της ενέργειας για όλα τα δυναμικά, παρά το γεγονός ότι οι δομές ισορροπίας διαφέρουν. Ωστόσο για μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπάρχει μια διαφοροποίηση των καμπυλών αυτών και αυτό που βλέπουμε είναι μια ομαδοποίηση των καμπυλών που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen I, Cleri - Rosato και Uppenbrink - Wales II και μια ομαδοποίηση των καμπυλών, που προκύπτουν από τα δυναμικά Uppenbrink - Wales I, Sutton - Chen II και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης. Η ομαδοποίηση αυτή αντικατοπτρίζεται και στις εικόνες 8.10 και 8.11, όπου (με εξαίρεση την καμπύλη που προκύπτει από το δυναμικό Uppenbrink - Wales II), οι γραφικές παραστάσεις των δύο ομάδων εμφανίζουν μια κορυφή σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Επειδή η εμφάνιση κορυφής στη γραφική παράσταση της ειδικής θερμότητας υποδηλώνει αλλαγή φάσης, η ομαδοποίηση που εμφανίζεται στην ειδική θερμότητα θα έχει ως συνέπεια, η ίδια ομαδοποίηση να εμφανίζεται και στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης. Αυτό εξ άλλου φαίνεται και από το δείκτη Lindemann στην εικόνα 8.12, όπου η αλλαγή φάσης του Ni_{13} φαίνεται να γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τα δυναμικά Uppenbrink - Wales I, Sutton - Chen II και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα δυναμικά Sutton - Chen I και Cleri - Rosato. Το χαμήλωμα της θερμοκρασίας τήξης που προέκυψε με τη χρήση της δεύτερης παραμετροποίησης του δυναμικού Sutton - Chen, η οποία προσέγγισε αρκετά καλά τη θερμοκρασία τήξης που προβλέπεται από την προσέγγιση ισχυρή δέσμησης, μας οδηγεί να σκεφτούμε ότι μια παραμετροποίηση που ταιριάζει καλύτερα στα μικρά συσσωματώματα, όπως αυτή του διμερούς, είναι απαραίτητη, προκειμένου να πάρουμε πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα για τα μικρά συσσωματώματα.

Πέρα των άλλων, μέρος των διαφοροποιήσεων ανάμεσα στα αποτελέσματα των κλασικών δυναμικών και της μεθόδου ισχυρής δέσμησης, οφείλεται και στη διαφορετική δομή ισορροπίας που προβλέπει η μέθοδος ισχυρής δέσμησης σε σχέση με τις δομές που προβλέπουν τα κλασικά δυναμικά.

Συμπεράσματα από τη χρήση των κλασικών δυναμικών

Από τα έξι αυτά αποτελέσματα των κλασικών δυναμικών διαπιστώνει κανείς την ύπαρξη μιας πηγής πιθανού σφάλματος στον υπολογισμό της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης, η οποία βρίσκεται στην ίδια την κατασκευή του κλασικού δυναμικού, που κάθε φορά χρησιμοποιείται. Όπως φαίνεται η θερμοκρασία αλλαγής φάσης είναι πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας και κατά συνέπεια στην επιλογή του δυναμικού που θα χρησιμοποιήσουμε για τον υπολογισμό της. Μια διαφορετική παραμετροποίηση του ίδιου δυναμικού, θα μπορούσε να δώσει τεράστιες διαφορές στην τιμή της αλλαγής φάσης.



Σχήμα 8.13: Η μέση μαγνητική ροπή ανά άτομο ($\langle \mu(T) \rangle$) για το Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T . Οι ράβδοι σφάλματος παριστάνουν την τιμή της τυπικής απόκλισης.

Ωστόσο τα αποτελέσματα του τροποποιημένου δυναμικού Sutton-Chen (Sutton-Chen II), που προσαρμόστηκε για να αποδίδει σωστά ιδιότητες του διμερούς, συγκρινόμενα με τα αποτελέσματα του μη τροποποιημένου, (Sutton-Chen I), που προσαρμόστηκε για να αποδίδει ιδιότητες του συμπαγούς στερεού (bulk), μας επιτρέπουν να ισχυριστούμε ότι τόσο η προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, όσο και οι προσεγγίσεις των κλασικών δυναμικών, θα μπορούσαν ίσως να δώσουν ισοδύναμα αποτελέσματα, αν αυτό το σφάλμα διορθωνόταν με (ενδεχομένως) κατάλληλη προσαρμογή των παραμέτρων των κλασικών δυναμικών, ώστε αυτά να μπορούν να αναπαράγουν κάποιες ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων, όπως αυτές π προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα.

8.3.6 Μαγνητική ροπή

Ας υπολογίσουμε τώρα τη μαγνητική ροπή ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπως ξαναείπαμε τα κλασικά δυναμικά δεν μπορούν να αποδώσουν τη μαγνητική ροπή, επειδή δε χρησιμοποιούν “καθαρούς” κβαντομηχανικούς όρους. Το μόνο που μπορούν να δώσουν είναι την τιμή της ενέργειας ως συνάρτηση της θέσης των ατόμων και φυσικά όσα μεγέθη μπορούν να απορρέουν απ’ αυτή. Ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής προϋποθέτει τη γνώση της κατεύθυνσης των σπιν των ηλεκτρονίων του συστήματος και δυστυχώς κάτι τέτοιο δεν μπορεί να προβλεφθεί με τα κλασικά δυναμικά⁵. Κατά συνέπεια δεν υπάρχουν αποτελέσματα από κλασικά δυναμικά για σύγκριση. Υπενθυμίζουμε ότι για τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής χρησιμοποιήσαμε τη χαμιλτονιανή στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, στην οποία έχει εισαχθεί μόνο ο όρος Hubbard και επομένως

⁵τουλάχιστον στη μορφή που είναι σήμερα

ο υπολογισμός γίνεται στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού.

Για τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής ανά άτομο για το Ni_{13} , υπολογίζουμε το χρονικό μέσο όρο της διαφοράς του πλήθους των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω n_{\uparrow} μείον το πλήθος των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω n_{\downarrow} , διαιρεμένο με τον αριθμό N των ατόμων του συστήματος του Ni_{13} σε κάθε προσομοίωση διαφορετικής θερμοκρασίας. Δηλαδή

$$\mu = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{N}, \quad (8.2)$$

σε μονάδες μ_B . Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 8.13 για θερμοκρασίες από 0 μέχρι $700K$. Οι ράβδοι σφάλματος (error bar) παριστάνουν την τυπική απόκλιση της μαγνητικής ροπής ανά άτομο. Όπως μπορεί να δει κανείς απ' αυτή την εικόνα, η τυπική απόκλιση της μαγνητικής ροπής είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Για θερμοκρασίες μικρότερες από $100K$ είναι σχεδόν μηδέν και αυξάνεται για μεγαλύτερες θερμοκρασίες, παίρνοντας τη μέγιστη τιμή της (περίπου 5% της μαγνητικής ροπής) για $T > T_{melt}$. Επίσης αυτό που φαίνεται από την εικόνα 8.13 είναι ότι η μέση μαγνητική ροπή δεν αλλάζει σημαντικά με τη θερμοκρασία, με την τιμή της να παραμένει μέσα στα όρια που ορίζουν όλες μαζί οι ράβδοι σφάλματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μαγνητική ροπή αρχικά φαίνεται να μειώνεται, φτάνοντας σε μια ελάχιστη τιμή (περίπου 5% χαμηλότερη από την τιμή που έχει σε θερμοκρασία $T = 0$) και παραμένει σ' αυτή την τιμή, έχοντας μια αυξητική τάση για μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ωστόσο δεδομένου ότι οι μεταβολές της αυτές βρίσκονται μέσα στα όρια που ορίζουν οι ράβδοι σφάλματος, δεν μπορεί να πει κανείς με βεβαιότητα πώς αλλάζει η μαγνητική ροπή με τη θερμοκρασία.

Παρ' όλα αυτά τα πιο σημαντικά αποτελέσματα που προκύπτουν από την παραπάνω μελέτη σχετίζονται με το πλάτος της κατανομής των μαγνητικών ροπών για κάθε θερμοκρασία. Αυτό που μπορεί να δει κανείς είναι ότι ακόμα και στα πλαίσια της προσέγγισης της μίας μαγνητικής περιοχής (single domain particle) (δηλαδή έχοντας υποθέσει ότι όλες οι μαγνητικές ροπές είναι παράλληλες μεταξύ τους), η μαγνητική ροπή του συσσωματώματος εμφανίζει σημαντικές μεταβολές ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά οι μεταβολές της μαγνητικής ροπής εξ αιτίας της θερμοκρασίας δεν είναι τόσο δραματικές όσο είναι οι μεταβολές στη δομή του συσσωματώματος. Αυτό είναι σημαντικό γιατί δείχνει ότι ο καθορισμός της μαγνητικής ροπής του συσσωματώματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δεν απαιτεί την ακρίβεια που χρειάζεται για τον προσδιορισμό της δομικής αλλαγής φάσης.

Η εξάρτηση της μαγνητικής ροπής από τη θερμοκρασία που βρέθηκε, οφείλεται στη μεταβολή των ενδοατομικών αποστάσεων και της μεταφοράς φορτίου, που λαμβάνουν χώρα στο συσσωμάτωμα, καθώς αυτό περνάει από τις διάφορες καταστάσεις του χώρου των φάσεων, όσο αλλάζει η θερμοκρασία

8.4 Θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3 - 8$. Συγκριτική μελέτη της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης με κλασικά δυναμικά.

Για τη μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3 - 8$ χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, την οποία έχουμε ήδη περιγράψει νωρίτερα. Για σύγκριση κάναμε ακριβώς την ίδια μελέτη, χρησιμοποιώντας τα δώδεκα διαφορετικά κλασικά δυναμικά⁶, που αναφέρονται στο κεφάλαιο 4 και αφορούν το Ni . Στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής που κάναμε, προσομοιώσαμε τη μοριακή δυναμική αυτών των συστημάτων υπό σταθερή θερμοκρασία, λύνοντας αριθμητικά τις εξισώσεις κίνησης Nose - Hoover για 10^7 χρονικά βήματα με το αυτό δt , που χρησιμοποιήσαμε και στις προσομοιώσεις για το Ni_{13} ⁷. Στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο των πολλαπλών ιστογραμμάτων για να πάρουμε αποτελέσματα σχετικά με τις θερμοδυναμικές ποσότητες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια από τα αποτελέσματα που παρουσιάζουμε εδώ, τα οποία προκύπτουν με χρήση των κλασικών δυναμικών, έχουν ξανά μελετηθεί με την ίδια ή με άλλες μεθόδους από άλλους ερευνητές. Για τα αποτελέσματα αυτά έγινε εκτενής παρουσίαση στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου. Τα περισσότερα ωστόσο από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ με χρήση των κλασικών δυναμικών, όπως επίσης και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης παρουσιάζονται για πρώτη φορά.

Σε ότι αφορά τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ακολουθήσαμε την ίδια μέθοδο που ακολουθήσαμε και για τον υπολογισμό που κάναμε για το Ni_{13} . Όπως έχουμε πει και νωρίτερα, ο υπολογισμός αυτός δεν είναι εφικτός με χρήση κλασικών δυναμικών, δεδομένου ότι αυτά δεν περιέχουν εκπεφρασμένα κβαντομηχανικούς όρους. Επομένως περιοριζόμαστε στον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής μόνο μέσα στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης με προσθήκη του όρου Hubbard.

Σε ότι αφορά τα κλασικά δυναμικά που χρησιμοποιούμε, υπενθυμίζουμε ότι δεν περιμένουμε να πάρουμε αξιόπιστα αποτελέσματα από δυναμικά με όρους αλληλεπίδρασης δύο σωμάτων (two-body term) (βλέπε σελίδα 132). Απλώς κάνουμε τους υπολογισμούς και με αυτά τα δυναμικά αυτά για πληρότητα. Τα υπόλοιπα δυναμικά είναι δυναμικά που περιέχουν επιπλέον και όρους αλληλεπίδρασης τριών σωμάτων (three-body term), επομένως, με κάποιο τρόπο, λαμβάνεται υπ' όψη η κατευθυντικότητα των δεσμών. Ειδικά τα δυναμικά Sutton - Chen [110] και Cleri - Rosato [113], όπως έχουμε πει, προέρχονται από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης και ίσως θα περίμενε κανείς να δώσουν αποτελέσματα που να ταιριάζουν καλύτερα στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής των μικρών συσσωματωμάτων, παρά το γεγονός ότι οι παράμετροί τους έχουν προσαρμοστεί στο

⁶είναι δώδεκα συνολικά, αν λάβουμε υπ' όψη τις διαφορετικές παραμετροποιήσεις ίδιων δυναμικών. Τα αμιγώς διαφορετικά είναι μόνο επτά

⁷όπως έχουμε ξαναπεί, η δύναμη που καθορίζει τη μοριακή δυναμική υπό κάποιο κλασικό δυναμικό, δίνεται σε κάθε περίπτωση από μια αναλυτική έκφραση, η μορφή της οποίας δίνεται στο κεφάλαιο 4.

συμπαγές στερεό, οι ιδιότητες του οποίου συνήθως απέχουν παρασάγγες από τις ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων.

Με τους υπολογισμούς που κάναμε, εκτός από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στα κλασικά δυναμικά και στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, μας δίνεται η δυνατότητα να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των κλασικών δυναμικών μεταξύ τους, κάτι που δεν έχει γίνει μέχρι σήμερα.

Πριν προχωρήσουμε στη μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των μικρών συσσωματωμάτων, βρήκαμε πρώτα τις γεωμετρικές δομές ισορροπίας τους, τις οποίες και χρησιμοποιήσαμε ως αρχικές δομές της προσομοίωσης, σύμφωνα με όσα περιγράψαμε στη σελίδα 111.

8.4.1 Γεωμετρική δομή, ενέργεια συνοχής, μήκη δεσμών και μαγνητική ροπή στην κατάσταση ισορροπίας ($T = 0$)

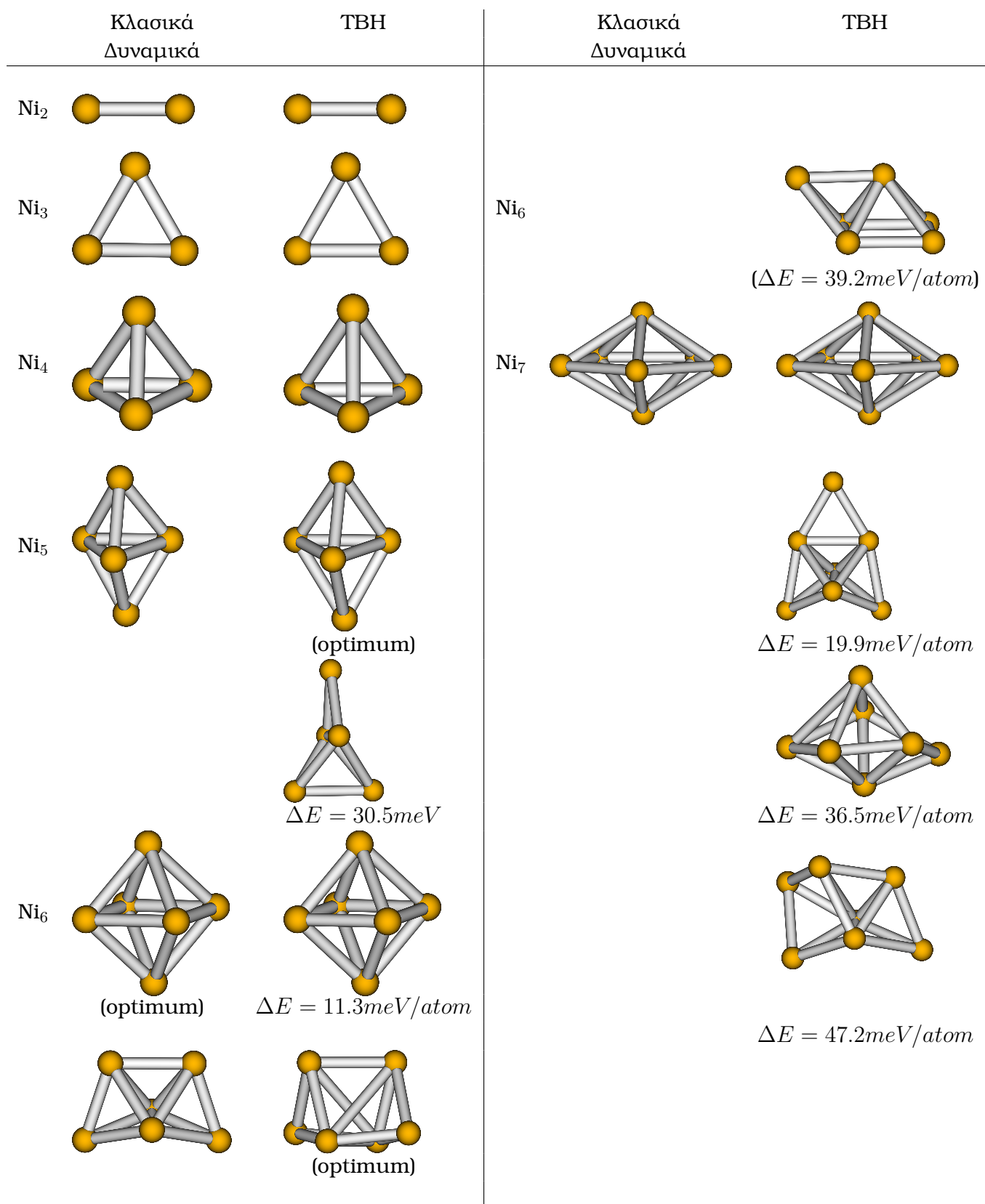
Τα περισσότερα από τα αποτελέσματα, που παρουσιάζουμε σ' αυτή την παράγραφο, έχουν ήδη παρουσιαστεί αλλού, όπως εκτενώς έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου. Ωστόσο παρουσιάζουμε αυτά τα αποτελέσματα και εδώ για πληρότητα και για να υπάρχει μια συνοχή με όσα θα παρουσιάσουμε στη συνέχεια.

Υπολογίσαμε λοιπόν εκ νέου τη γεωμετρική δομή, την ενέργεια συνοχής⁸ και τα μήκη των δεσμών για τα συσσωματώματα Ni_n , $n = 3 - 8$ για $T = 0$ για τα δώδεκα κλασικά δυναμικά και για την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και επιπλέον υπολογίσαμε τη μαγνητική τους ροπή για $T = 0$, όπως αυτή υπολογίζεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης.

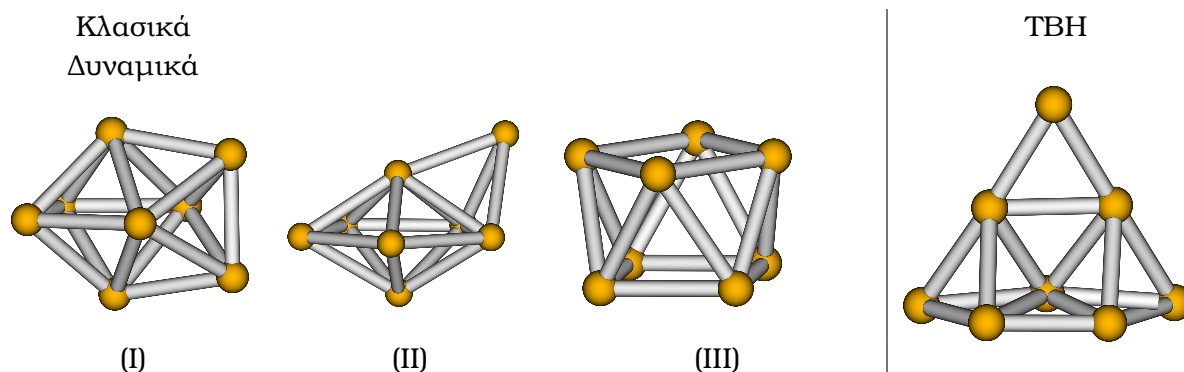
Στις εικόνες 8.14 και 8.15 παρουσιάζονται οι γεωμετρικές δομές των συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 2 - 7$ και Ni_8 αντίστοιχα, στην κατάσταση ισορροπίας, για τα δώδεκα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης. Οι δομές αυτές προέκυψαν με τη μέθοδο εύρεσης της δομής που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, την οποία παρουσιάσαμε νωρίτερα. Για οικονομία του χώρου δεν εμφανίζονται στην εικόνα 8.14 δομές που παρουσιάζουν τα ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά και διαφέρουν μόνο ως προς την κλίμακα ή και την αναλογία κλίμακας. Η διαφορά (από πλευράς κλίμακας) γ' αυτές τις δομές φαίνεται στον πίνακα 8.1, στον οποίο παρουσιάζουμε τα μήκη δεσμών των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 2 - 8$, όταν αυτά βρίσκονται στην κατάσταση ισορροπίας. Η εμφάνιση πολλών σχεδόν ισοενεργειακών ισομερών, που προκύπτουν από τη μελέτη στα πλαίσια της ισχυρής δέσμησης, είναι ένα αποτέλεσμα ενός ανταγωνισμού ανάμεσα στις συμπαγείς δομές (στις οποίες μεγιστοποιείται ο αριθμός των δεσμών) και την κατευθυντικότητα των δεσμών, που είναι συμβατοί με τον προσανατολισμό και το γέμισμα των d τροχιακών [259] και εμφανίζεται σε ημιεμπειρικούς υπολογισμούς (δες για παράδειγμα την αναφορά [306]) ή σε υπολογισμούς πρώτων αρχών (δες για παράδειγμα την αναφορά [312]).

Επίσης η ενέργεια συνοχής και η μαγνητική ροπή, όπως υπολογίζεται από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης, των παραπάνω δομών φαίνεται στον πίνακα 8.2.

⁸ενέργεια δέσμησης ανά άτομο



Σχήμα 8.14: Οι δομές ισορροπίας των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 2 - 7$, για τα διάφορα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης



Σχήμα 8.15: Οι δομές ισορροπίας των συσσωματωμάτων Ni_3 , για τα διάφορα κλασικά δυναμικά (δομές *I*, *II* και *III*) και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης (4η δομή)

Ni_3

Για όλα τα κλασικά δυναμικά η δομή ισορροπίας του Ni_3 είναι ένα ισόπλευρο τρίγωνο, ενώ η αντίστοιχη δομή ισορροπίας που προκύπτει από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης είναι ένα ισοσκελές τρίγωνο.

Ni_4

Για όλα τα κλασικά δυναμικά η δομή ισορροπίας του Ni_4 είναι ένα κανονικό τετράεδρο. Η αντίστοιχη δομή ισορροπίας που προκύπτει από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης είναι επίσης τετράεδρο (όχι όμως κανονικό), του οποίου η βάση είναι ένα ισόπλευρο τρίγωνο, ενώ οι υπόλοιπες τρεις ακμές του είναι ίσες μεταξύ τους και έχουν διαφορετικό μήκος από το μήκος των πλευρών του ισόπλευρου τριγώνου της βάσης.

Ni_5

Για όλα τα κλασικά δυναμικά η δομή ισορροπίας του Ni_5 είναι μια τριγωνική διπυραμίδα (εξάεδρο), με βάση ένα ισόπλευρο τρίγωνο. Τα υπόλοιπα μήκη των ακμών της διπυραμίδας είναι ίσα μεταξύ τους, αλλά διαφορετικά από τα μήκη των πλευρών της βάσης της. Η αντίστοιχη δομή ισορροπίας που προκύπτει από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης είναι μια επίσης τριγωνική διπυραμίδα (εξάεδρο), της οποίας όμως η βάση είναι ένα ισοσκελές τρίγωνο, ενώ από τις υπόλοιπες έξι ακμές της τριγωνικής διπυραμίδας οι δύο που έχουν κοινή κορυφή με τα δύο ίσα σκέλη του τριγώνου της βάσης της είναι ίσες μεταξύ τους και επίσης ίσες μεταξύ τους είναι και οι υπόλοιπες τέσσερις ακμές.

Όσο πιο κοντινή ενεργειακά απόσταση από το ολικό ελάχιστο της ενέργειας εμφανίζεται μια άλλη δομή, σχεδόν ισοενεργιακή με αυτή του ολικού ελαχίστου, της οποίας η ενέργεια συνοχής διαφέρει από αυτή του ολικού ελαχίστου μόνο κατά $\Delta E = 37.0 meV/atom$. Η δομή αυτή φαίνεται στην εικόνα 8.14 κάτω από τη δομή του ολικού ελαχίστου. Το ενδιαφέρον μας για τη δομή αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι αν δε λαμβάναμε υπ' όψη τον όρο U_{bond} , η δομή αυτή θα ήταν προτιμότερη ενεργειακά σε σχέση με τη

	Ni ₂	Ni ₃	Ni ₄	Ni ₅		Ni ₆
Lennard - Jones	2.5615	2.5615	2.5615	2.5652 ^c	2.5561 ^h	2.5500
Morse	2.7930	2.7930	2.7930	2.8108 ^c	2.7689 ^h	2.7534
Erkoç I	2.2000	2.2000	2.2000	2.2105 ^c	2.1856 ^h	2.1752
Sutton - Chen I	2.0410	2.1627	2.2371	2.3097 ^c	2.2543 ^h	2.2897
Sutton - Chen II	2.2000	2.3308	2.4109	2.4891 ^c	2.4295 ^h	2.4676
Sutton - Chen III	2.1334	2.2343	2.2955	2.3531 ^c	2.3092 ^h	2.3356
Cleri - Rosato	2.2733	2.3279	2.3599	2.3970 ^c	2.3574 ^h	2.3695
Erkoç II	2.2000	2.2542	2.3364	2.5054 ^c	2.3340 ^h	2.4106
Erkoç III	2.2000	2.2057	2.2117	2.2279 ^c	2.2004 ^h	2.1955
Uppenbrink - Wales I	2.2250	2.2756	2.3272	2.3919 ^c	2.3231 ^h	2.3543
Uppenbrink - Wales II	2.5080	2.4995	2.4911	2.4878 ^c	2.4845 ^h	2.4739
Johnson	2.1238	2.2609	2.3370	2.4035 ^c	2.3527 ^h	2.3819
TBH I	2.2000	2.3097 ^a	2.3532 ^c	2.4827 ^e	2.3969 ^g	...
	-	2.2903 ^b	2.4581 ^d	2.5218 ^f	2.5084 ^h	...
TBH II						2.5219 ⁱ
	Ni ₇		Ni ₈			
Lennard - Jones	2.5652 ^j	2.5449	2.5607	2.5687	2.5675	2.5520
			2.5532	2.5366	2.5400	2.5396
				2.5392	2.5460	2.5425
Morse	2.7477 ^j	2.7576	2.7410	2.7656	2.7280	2.7033
Erkoç I	2.1766 ^j	2.1764	2.1707	2.1851	2.1593	2.1413
Sutton - Chen I	2.2855 ^j	2.3191	2.3133	2.2858	2.3078	2.3327
Sutton - Chen II	2.4631 ^j	2.4993	2.4931	2.4634	2.4872	2.5140
Sutton - Chen III	2.3371 ^j	2.3574	2.3538	2.3405	2.3487	2.3620
Cleri - Rosato	2.3638 ^j	2.3790	2.3634	2.3761	2.3672	2.3739
Erkoç II	2.3136 ^j	2.4900	2.3397	2.4138	-	-
Erkoç III	2.1951 ^j	2.1994	2.1904	2.2027	2.1832	2.1716
Uppenbrink - Wales I	2.3292 ^j	2.3777	2.3281	2.3429	2.3577	2.3997
Uppenbrink - Wales II	2.4905 ^j	2.4660	2.4855	2.4944	2.4850	2.4793
			2.4692	2.4567	2.4622	2.4671
				2.4592	2.4670	2.4630
Johnson	2.3873 ^j	2.4048	2.4119	2.3838	2.3945	2.4024

Πίνακας 8.1: Μήκος δεσμών σε Å για τις δομές ισορροπίας των μικρών συσσωματωμάτων του Νικελίου, όπως αυτό προκύπτει από τα διάφορα δυναμικά. Τα μήκη δεσμών στα Ni₇ και Ni₈, που προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, δεν αναφέρονται επειδή είναι όλοι διαφορετικοί μεταξύ τους.

^a ίσα σκέλη

^b τρίτη πλευρά

^c πλευρές ισόπλευρου τριγώνου της βάσης

^d υπόλοιπες τρεις ακμές

^e ίσα σκέλη της τριγωνικής βάσης

^f τρίτη πλευρά της τριγωνικής βάσης

^g ακμές με κοινή κορυφή με τα δύο ίσα σκέλη του τριγώνου της βάσης

^h υπόλοιπες ακμές

ⁱ πλευρές κανονικού οκταέδρου

^j πλευρές πενταγώνου της βάσης

δομή του ολικού ελαχίστου, αφού χωρίς τον όρο U_{bond} η ενέργεια ανά άτομο της δομής που αντιστοιχεί στο τοπικό ελάχιστο είναι $-1.391554eV$ ενώ η ενέργεια ανά άτομο της δομής που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο είναι $-1.385392eV$, διαφέροντας έτσι κατά $0.006eV$ ανά άτομο. Αυτό που κάνει προτιμότερη τη δομή του εξαέδρου είναι ο όρος U_{bond} , που είναι διαφορετικός για τις δύο δομές, αφού η δομή του εξαέδρου έχει 9 δεσμούς, ενώ η άλλη δομή έχει μόνο 8.

Ni₆

Για όλα τα κλασικά δυναμικά η δομή ισορροπίας του Ni₆ είναι το κανονικό οκτάεδρο. Τα μήκη των ακμών των δομών αυτών φαίνονται στον πίνακα 8.1 στη στήλη Ni₆ I. Στα πλαίσια ωστόσο της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης η δομή ισορροπίας του Ni₆ δεν μπορεί επί ακριβώς να προσδιοριστεί, αν είναι το κανονικό οκτάεδρο ή ένα παραμορφωμένο πρίσμα. Ο λόγος είναι ο εξής: Τόσο το κανονικό οκτάεδρο, όσο και το παραμορφωμένο πρίσμα (βλέπε εικόνα 8.14) είναι δομές ισορροπίας. Για μεν το κανονικό οκτάεδρο η ενέργεια συνοχής χωρίς τον όρο U_{bond} είναι ίση με $-1.43545eV/atom$, ενώ με τον όρο U_{bond} γίνεται $-0.71189eV/atom$. Ο όρος U_{bond} υπολογίζεται θεωρώντας ότι ο αριθμός δεσμών είναι $n_b = 12$, δεδομένου ότι οι δώδεκα ακμές του οκταέδρου (πρώτοι γείτονες) έχουν μήκος ίσο με 2.5219\AA , ενώ οι δεύτεροι γείτονες έχουν απόσταση ίση με 3.5665\AA . Είναι επομένως ξεκάθαρο ότι στην οκταεδρική δομή η αλληλεπίδραση μεταξύ δευτέρων γειτόνων δεν μπορεί να θεωρηθεί ως δεσμός και επομένως οι δεσμοί είναι μόνο 12. Για δε το παραμορφωμένο πρίσμα η ενέργεια συνοχής χωρίς τον όρο U_{bond} είναι ίση με $-1.44678eV/atom$ και έχει 10 δεσμούς με μήκος από 2.3733 μέχρι 2.4918\AA , ενώ υπάρχουν και δύο ενδοατομικές αποστάσεις με μήκος ίσο με 3.1727\AA . Το μήκος αυτό είναι πολύ κοντά στο μήκος αποκοπής των 3\AA κάτω απ' το οποίο θεωρούμε την ύπαρξη δεσμού και επομένως δεν είναι σαφές αν οι δύο αυτές ενδοατομικές αποστάσεις πρέπει να θεωρηθούν δεσμοί ή όχι. Στην περίπτωση που δε θεωρήσουμε ως δεσμούς αυτές τις δύο αποστάσεις, τότε η δομή θα έχει 10 δεσμούς, η ενέργεια συνοχής (συμπεριλαμβανομένου και του όρου U_{bond}) θα είναι ίση με $-0.64631eV/atom$ και επομένως η δομή του οκταέδρου θα είναι προτιμητέα ενεργειακά σε σχέση με το παραμορφωμένο πρίσμα, έχοντας μια ενεργειακή διαφορά ίση με $65.6meV/atom$. Στην περίπτωση όμως που θεωρήσουμε ότι οι δύο αυτές ενδοατομικές αποστάσεις αποτελούν δεσμούς, τότε οι δεσμοί αυξάνονται σε 12 και η ενέργεια συνοχής (συμπεριλαμβανομένου και του όρου U_{bond}) γίνεται ίση με $-0.72322eV/atom$. Σ' αυτή την περίπτωση η δομή του παραμορφωμένου πρίσματος είναι προτιμητέα ενεργειακά σε σχέση με τη δομή του οκταέδρου, έχοντας μια ενεργειακή διαφορά ίση με $11.3meV/atom$, όση και η ενεργειακή διαφορά των ενεργειών των δύο δομών χωρίς τον όρο U_{bond} . Και στις δύο περιπτώσεις η ενεργειακή διαφορά είναι πολύ μικρή, ώστε οι δομές αυτές να μπορούν να θεωρηθούν περίπου ισοενεργειακές.

Εκτός από τις δύο αυτές περίπου ισοενεργειακές δομές βρήκαμε και άλλη μία που είναι επίσης περίπου ισοενεργειακή με τις δύο πρώτες. Η δομή αυτή είναι η δομή της cupped πυραμίδας, διαθέτει 11 δεσμούς και φαίνεται στην εικόνα 8.14. Αξίζει να σημειωθεί ότι αν δεν λαμβάναμε υπ' όψη τον όρο U_{bond} , θα ήταν αυτή η δομή που θα αντιστοιχούσε στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας, μιας και χωρίς τον όρο U_{bond} η ενέργειά της ανά άτομο εί-

να ίση με $-1.44757eV/atom$. Όμως με τον όρο U_{bond} η ενέργεια συνοχής γίνεται ίση με $-0.68400eV/atom$ και κατά συνέπεια δεν είναι η δομή που αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας. Η διαφορά των ενεργειών συνοχής μεταξύ της δομής αυτής και της δομής του οκταέδρου είναι ίση με $27.9meV$, ενώ η αντίστοιχη διαφορά για τη δομή του παραμορφωμένου πρίσματος (αν αυτό θεωρηθεί ως το ολικό ελάχιστο της ενέργειας) είναι ίση με $39.2meV$.

Το ερώτημα που μπορεί να θέσει κανείς στη φάση αυτή, είναι αν οι δομές του παραμορφωμένου πρίσματος και της capped πυραμίδας προβλέπονται επίσης από τα κλασικά δυναμικά ως δομές ισορροπίας, που θα αντιστοιχούσαν σε ένα τοπικό ελάχιστο της ενέργειας και αν υπάρχουν, πόση είναι η ενεργειακή τους διαφορά από την ενέργεια της οκταεδρικής δομής. Για να απαντήσουμε στο ερώτημα, βρήκαμε τις δομές ισορροπίας, που προκύπτουν από τα κλασικά δυναμικά με απλό εφησυχασμό⁹ των δομών του παραμορφωμένου πρίσματος και της capped πυραμίδας για το Ni_6 , όπως αυτές προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης. Χρησιμοποιήσαμε δηλαδή ως αρχικές δομές της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, την πρώτη φορά το παραμορφωμένο πρίσμα και τη δεύτερη την capped πυραμίδα και πήραμε τις αντίστοιχες εφησυχασμένες δομές που προέκυψαν από το κάθε κλασικό δυναμικό. Εκείνο που βρήκαμε σε πρώτη φάση, όταν η αρχική δομή της προσομοίωσης ήταν το παραμορφωμένο πρίσμα, ήταν ότι η εφησυχασμένη δομή που προέκυψε από όλα τα κλασικά δυναμικά εκτός των δυναμικών Cleri - Rosato, Erκος I, Erκος II και Morse ήταν ίδια με τη δομή που φαίνεται στην εικόνα 8.14 κάτω από τη δομή του οκταέδρου και δεν είναι παραμορφωμένη όπως η αντίστοιχη δομή που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης. Η μορφή τους δε έπαψε να μοιάζει με πρίσμα και απέκτησε μια δομή τριών κολλημένων τετραέδρων. Για βολικότητα θα ονομάσουμε αυτή τη δομή τρι-τετραέδρο. Αντιθέτως οι εφησυχασμένες δομές που προέκυψαν από τα δυναμικά Cleri - Rosato, Erκος I, Erκος II και Morse ήταν οι οκταεδρικές δομές που είχαμε βρει νωρίτερα ως τις δομές ελάχιστης ενέργειας. Για τα τέσσερα αυτά δυναμικά, των οποίων η εφησυχασμένη δομή προέκυψε να είναι το οκταέδρο, βρήκαμε με τον ίδιο τρόπο τις εφησυχασμένες δομές, που προκύπτουν, χρησιμοποιώντας ως αρχική αυτή που προέκυψε στο προηγούμενο βήμα από τον εφησυχασμό της δομής που προέκυψε με το δυναμικό Sutton - Chen. Αυτό που βρήκαμε ήταν ότι η εφησυχασμένη δομή που προέκυψε από το δυναμικό Erκος I ήταν η τρι-τετραεδρική δομή, που είχαμε βρει από τα υπόλοιπα δυναμικά. Αντιθέτως οι εφησυχασμένες δομές που προέκυψαν από τα δυναμικά Cleri - Rosato, Erκος II και Morse συνέχισαν να είναι οι οκταεδρικές δομές που αντιστοιχούν στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας. Η ενέργεια συνοχής για τις εφησυχασμένες αυτές δομές παρουσιάζεται στη στήλη Ni_6 II του πίνακα 8.2. Συγκρίνοντας τις ενέργειες συνοχής ανάμεσα στις οκταεδρικές και τις πρισματικές δομές για το ίδιο δυναμικό, βρήκαμε ότι η ενεργειακή αυτή διαφορά κυμαίνεται από $9meV$ (δυναμικό Uppenbrink - Walles I) μέχρι $50meV$ (δυναμικό Uppenbrink - Walles II), ενώ για το δυναμικό Erκος I η ενεργειακή αυτή διαφορά είναι $114meV$.

Στη δεύτερη φάση κάναμε ακριβώς το ίδιο πράγμα, αλλά τώρα χρησιμοποιήσαμε ως αρχική δομή της προσομοίωσης την capped πυραμίδα. Το αποτέλεσμα που βρήκαμε

⁹επίλυση εξισώσεων Νεύτωνα για τα άτομα, με σταδιακή μείωση των ταχυτήτων τους

	Ni_2	Ni_3	Ni_4	Ni_5
Lennard - Jones	-0.25983	-0.51965	-0.77948	-0.94616
Morse	-0.21395	-0.42790	-0.64185	-0.78490
Erkoç I	-0.95000	-1.58820	-2.10992	-2.35290
Sutton - Chen I	-2.11704	-2.51760	-2.78619	-2.92067
Sutton - Chen II	-0.93300	-1.10953	-1.22790	-1.28716
Sutton - Chen III	-1.63455	-2.05941	-2.35743	-2.51558
Cleri - Rosato	-1.10412	-1.52128	-1.83499	-2.02284
Erkoç II	-1.03500	-1.72551	-2.14434	-2.41841
Erkoç III	-0.29609	-0.57871	-0.84809	-1.02305
Uppenbrink - Wales I	-0.56800	-0.95077	-1.19916	-1.39848
Uppenbrink - Wales II	-0.30650	-0.62983	-0.97077	-1.19059
Johnson	-2.01094	-2.42332	-2.70958	-2.85165
TBH	-0.93000	-0.21341	-0.46994	-0.614201
TBH (τοπικό ελάχιστο)				-0.57718
μ		2 (0.666)	4 (1)	8 (1.666)
μ (τοπικό ελάχιστο)				6 (1.2)
	Ni_6 (^a)	Ni_6 (^b)	Ni_7	Ni_8
Lennard - Jones	-1.10097	-1.06554	-1.22530	-1.28750
Morse	-0.93552	-	-1.03164	-1.10963
Erkoç I	-2.60110	-2.48755	-2.71023	-2.76386
Sutton - Chen I	-3.04706	-3.00408	-3.11562	-3.16467
Sutton - Chen II	-1.34287	-1.32393	-1.37308	-1.39470
Sutton - Chen III	-2.66367	-2.61848	-2.74945	-2.81126
Cleri - Rosato	-2.20389	-	-2.31373	-2.40517
Erkoç II	-2.67423	-	-2.84758	-3.03016
Erkoç III	-1.20006	-1.15153	-1.31440	-1.40232
Uppenbrink - Wales I	-1.49876	-1.48976	-1.60812	-1.69145
Uppenbrink - Wales II	-1.39848	-1.34892	-1.56745	-1.64912
Johnson	-2.98255	-2.93759	-3.05878	-3.10185
TBH	-	-0.72322 ^c	-	-
TBH (τοπικό ελάχιστο)	-0.71189 ^a	-	-	-
TBH (τοπικό ελάχιστο)	-	-0.64631 ^d	-	-
TBH (τοπικό ελάχιστο)	-0.68401 ^e	-	-	-
μ	12 (2) ^a	8 (1.333) ^{c,d}	8 (1.143)	8 (1)
μ (τοπικό ελάχιστο)	6 (1) ^e			

Πίνακας 8.2: Ενέργεια συνοχής σε eV και μαγνητική ροπή μ σε μ_B για τις δομές ισορροπίας των μικρών συσσωματωμάτων του Νικελίου, όπως αυτή προκύπτει από τα διάφορα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης Η μαγνητική ροπή υπολογίζεται μόνο από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης. Μέσα σε παρένθεση είναι η μαγνητική ροπή ανά άτομο.

^a οκτάεδρο

^b cupped τριγωνική διπυραμίδα (παραμορφωμένη για την TBH)

^c παραμορφωμένη cupped τριγωνική διπυραμίδα με $n_b = 12$

^d παραμορφωμένη cupped τριγωνική διπυραμίδα με $n_b = 10$

^e cupped τετραγωνική πυραμίδα

ήταν ότι η δομή της capped πυραμίδας δεν αποτελεί δομή ισορροπίας για κανένα από τα 12 κλασικά δυναμικά, με εξαίρεση το δυναμικό Uppenbrink - Wales I, για το οποίο η ενέργεια συνοχής βρέθηκε να είναι ίση με $-1.47764eV$, διαφέροντας έτσι από τη δομή του ολικού ελαχίστου κατά $21.1meV$. Για όλα τα υπόλοιπα κλασικά δυναμικά η τελική δομή ισορροπίας ήταν η δομή του τρι-τετράδερου, που είχαμε βρει προηγουμένως, με εξαίρεση τα δυναμικά Morse, Cleri - Rosato, Erκος II και Erκος III για τα οποία η δομή ισορροπίας ήταν το οκτάεδρο.

Το συμπέρασμα που προκύπτει λοιπόν από όλα αυτά, είναι ότι τα κλασικά δυναμικά με εξαίρεση το δυναμικό Uppenbrink - Wales I, δεν προβλέπουν και τις τρεις αυτές περίπου ισοενεργειακές δομές ισορροπίας, που προβλέπει η προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης, για την οποία μάλιστα είναι περίπου ισοενεργειακές. Ακόμα περισσότερο τα δυναμικά Morse, Cleri - Rosato και Erκος II δεν προβλέπουν καν ως δομή ισορροπίας τη δομή του τρι-τετραέδρου. Αξίζει πάντως να σημειωθεί ότι για όσα απ' αυτά η δομή του τρι-τετραέδρου είναι δομή ισορροπίας, η δομή αυτή είναι περίπου ισοενεργειακή με τη δομή του οκτάεδρου, όπως ακριβώς προβλέπει και η προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις δεν μπορεί κανείς να πει με βεβαιότητα αν ο φασικός χώρος του Ni_6 που προκύπτει από τα κλασικά δυναμικά, μοιάζει ή όχι με τον αντίστοιχο φασικό χώρο που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να είναι κανείς σίγουρος αν τα συμπεράσματα που εξάγει από τα κλασικά δυναμικά για το Ni_6 θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τα συμπεράσματα που προκύπτουν με της προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης.

Ni_7

Για όλα τα κλασικά δυναμικά η δομή ισορροπίας του Ni_7 είναι μια πενταγωνική διπυραμίδα, με βάση ένα κανονικό πεντάγωνο. Τα υπόλοιπα μήκη των ακμών της διπυραμίδας είναι ίσα μεταξύ τους, αλλά διαφορετικά από τα μήκη των πλευρών της βάσης της. Ωστόσο με εφησυχασμό άλλων αρχικών δομών με την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, βρήκαμε ότι υπάρχουν και άλλες δομές με παραπλήσιες ενέργειες με αυτή της κατάστασης ισορροπίας, που ελαχιστοποιούν την ενέργεια. Στην εικόνα 8.14 δείχνουμε επιπλέον τρεις τέτοιες δομές για το Ni_7 των οποίων η ενέργεια διαφέρει λιγότερο από $0.05eV/atom$ και επομένως πρακτικά είναι ισοενεργειακές δομές με τη δομή ισορροπίας. Αντίστοιχες τέτοιες δομές εμφανίζονται και στον εφησυχασμό με τα 12 κλασικά δυναμικά. Ωστόσο η ενεργειακή διαφορά των δομών αυτών από την κατάσταση ισορροπίας είναι πολύ μεγαλύτερη, ώστε να μην μπορούν να χαρακτηριστούν ισοενεργειακές.

Σε ότι αφορά το Ni_7 αξίζει να σημειωθεί ότι οι Nayak et al. [277] χρησιμοποιώντας μοριακή δυναμική με μια αυτοσυνεπή μέθοδο γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (SCF-LCAO) και την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA) με το φορμαλισμό του συναρτησοειδούς της πυκνότητας (DFT), είχαν βρει ότι το Ni_7 εμφανίζει δύο περίπου ισοενεργειακές δομές ισορροπίας που είναι η πενταγωνική διπυραμίδα και το capped οκτάεδρο. Για τις δύο δομές αυτές βρήκαν ότι εμφάνιζαν την ίδια μαγνητική ροπή, που ήταν ίση με $1.14\mu_B$ ανά άτομο. Παρ' όλα αυτά η ελαχιστοποίηση των δομών αυτών έγινε με τον περιορισμό των δομών αυτών στις συμμετρίες D_{5h} και C_{3v} , πράγμα που αφήνει πολλά περιθώρια σφάλ-

ματος, αφού πιθανές παραμορφώσεις τύπου Jahn - Teller δεν λαμβάνονται υπ' όψη με την επιβολή συγκεκριμένων περιορισμών στη συμμετρία του συσσωματώματος. Η ενέργεια συνοχής που βρήκαν για τις δύο δομές ήταν αντίστοιχα $3.65eV$ και $3.7eV$. Ας σημειωθεί ότι η τρίτη δομή που βρήκαμε με την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης ως δομή ισορροπίας (βλέπε εικόνα 8.14) μοιάζει με μια παραμορφωμένη δομή capped οκταέδρου, όπως βρήκαν οι Nayak et al..

Ni_8

Σε ότι αφορά το Ni_8 , τα πράγματα είναι τελείως διαφορετικά. Για όλα τα κλασικά δυναμικά εκτός από τα δυναμικά Lennard - Jones, Erκος II και Uppenbrink - Wales II, η δομή ισορροπίας του Ni_8 είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα 8.15 (I). Η δομή αυτή έχει τέσσερα διαφορετικά μήκη δεσμών, τα οποία φαίνονται στον πίνακα 8.1. Η δομή ισορροπίας για τα δυναμικά Lennard - Jones και Uppenbrink - Wales II είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα 8.15 (II) και χαρακτηρίζεται από έντεκα διαφορετικά μήκη δεσμών, που φαίνονται στον πίνακα 8.1. Τέλος η δομή ισορροπίας για το δυναμικό Erκος II φαίνεται στην εικόνα 8.15 (III) και χαρακτηρίζεται από δύο μόνο διαφορετικά μήκη δεσμών, τα οποία επίσης φαίνονται στον πίνακα 8.1.

Ας σημειωθεί ότι για το δυναμικό Uppenbrink - Wales I η δομή (II) της εικόνας 8.15 ελαχιστοποιεί και αυτή την ενέργεια και μάλιστα η δομή αυτή είναι σχεδόν ισοενεργειακή με τη δομή (I) της ίδιας εικόνας. Η διαφορά της ενέργειας συνοχής ανάμεσα σ' αυτές τις δύο δομές είναι $\Delta E = 7.89meV$.

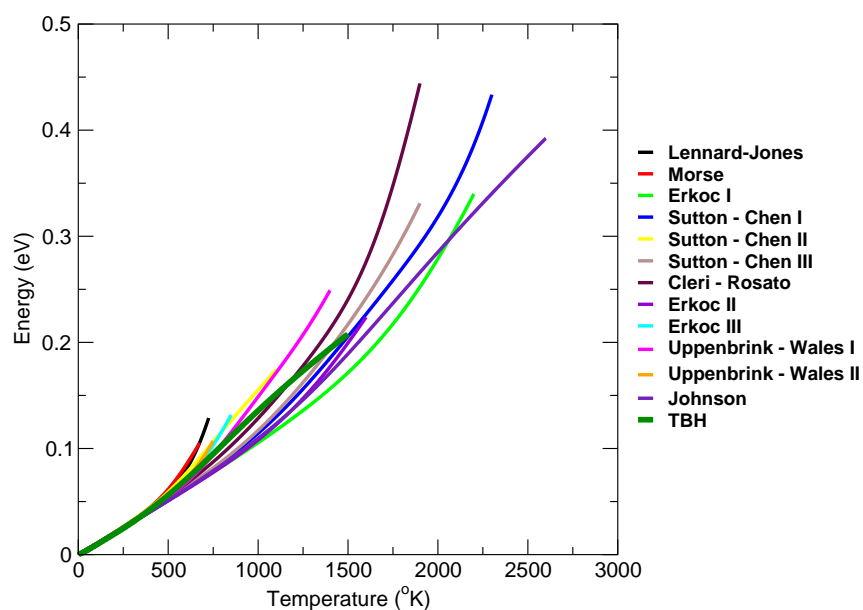
Σε ότι αφορά την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, η δομή ισορροπίας που προβλέπεται είναι η τέταρτη κατά σειρά δομή, που φαίνεται στην εικόνα 8.15.

8.4.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_3

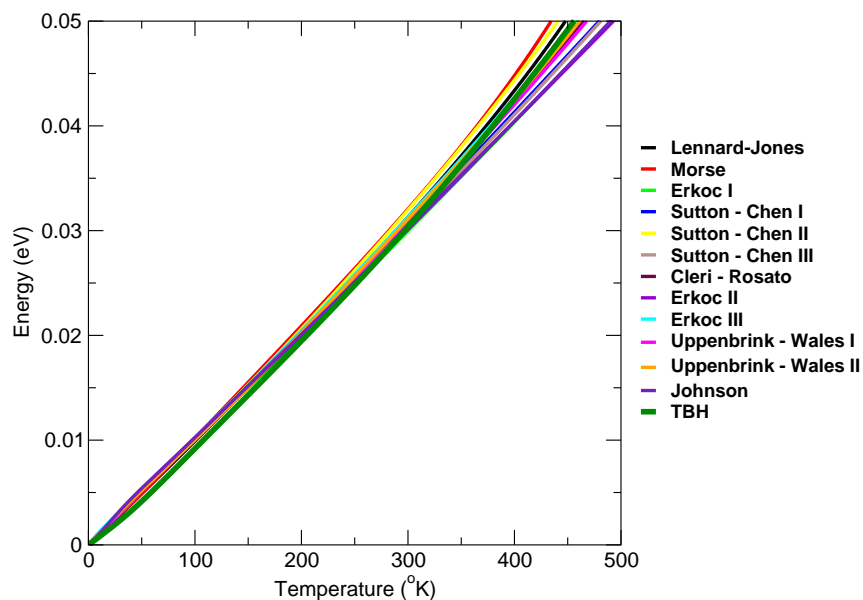
Στις εικόνες 8.16 και 8.17 δείχνουμε τη μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται στην εικόνα 8.17 η ενέργεια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, μέχρι τη θερμοκρασία των $400^\circ K$ περίπου είναι σχεδόν ίδια για όλα τα δυναμικά. Υπάρχουν όμως κάποιες διαφοροποιήσεις μετά απ' αυτή τη θερμοκρασία. Από την εικόνα 8.16 θα μπορούσε κανείς να πει ότι για τις μεγαλύτερες αυτές θερμοκρασίες, πιο κοντά στην καμπύλη ενέργειας που δίνει η προσέγγιση ισχυρής δέσμησης βρίσκονται οι καμπύλες της ενέργειας που προέρχονται από τα δυναμικά Sutton - Chen II, Cleri - Rosato, Erκος II και Uppenbrink - Wales II.

Στις εικόνες 8.18 και 8.19 δείχνουμε την ειδική θερμότητα ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπως μπορεί να δει κανείς από την εικόνα 8.19, δε φαίνεται να υπάρχουν πολλές ομοιότητες στις προβλέψεις των διάφορων δυναμικών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε μεγαλύτερες όμως θερμοκρασίες φαίνεται να υπάρχει ίδια περίπου συμπεριφορά ανάμεσα στις προβλέψεις της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης και του δυναμικού Sutton - Chen II (βλέπε εικόνα 8.18).

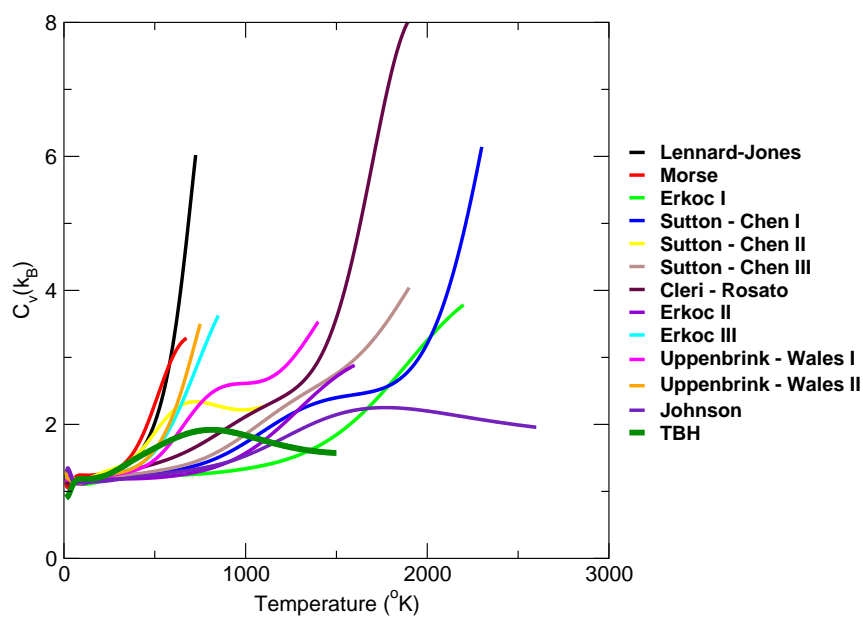
Στην εικόνα 8.20 παρουσιάζουμε το δείκτη Lindemann δ για το Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T . Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή, τα αποτελέσματα της προσέγγισης



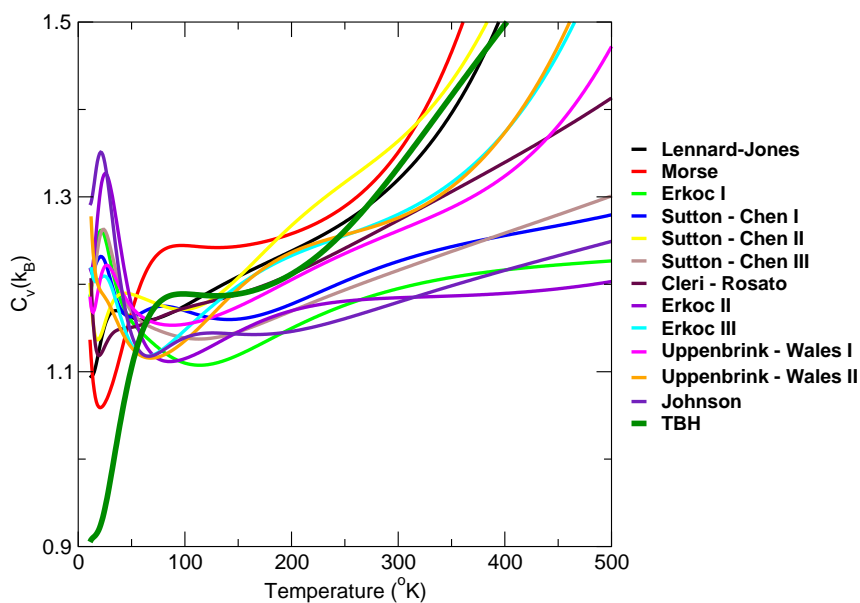
Σχήμα 8.16: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



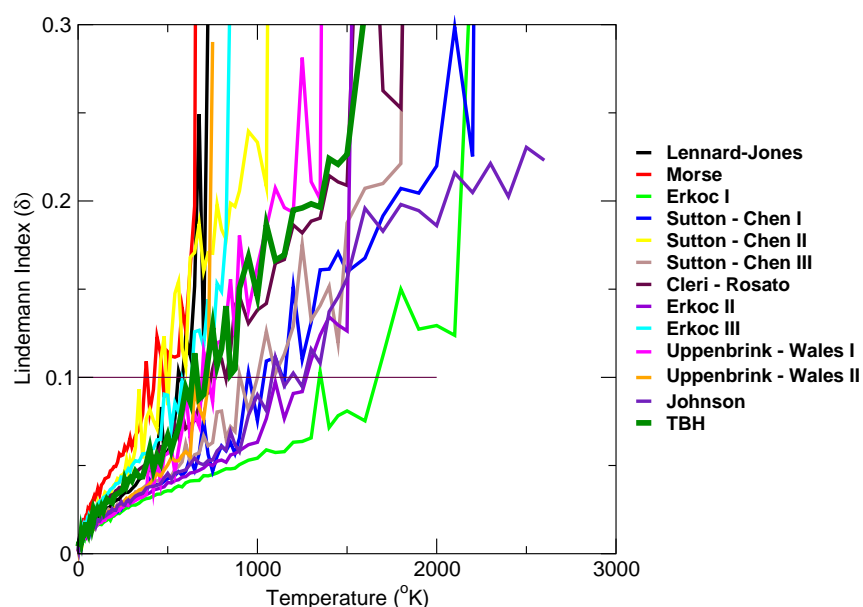
Σχήμα 8.17: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.18: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 8.19: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



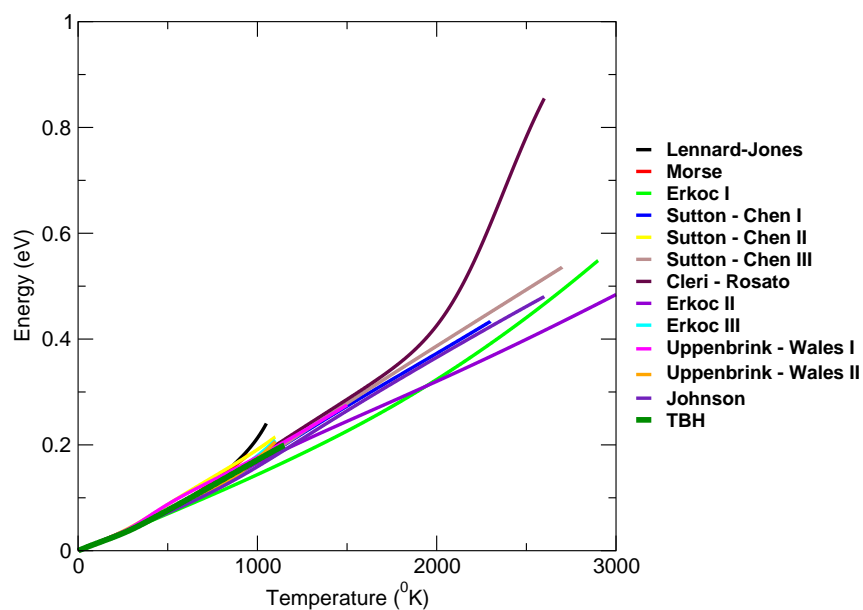
Σχήμα 8.20: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

ισχυρής δέσμευσης σχετικά με το δείκτη Lindemann, είναι πιο κοντά στα αποτελέσματα των δυναμικών Cleri - Rosato, Erkoç III, Uppenbrink - Wales I και Uppenbrink - Wales II.

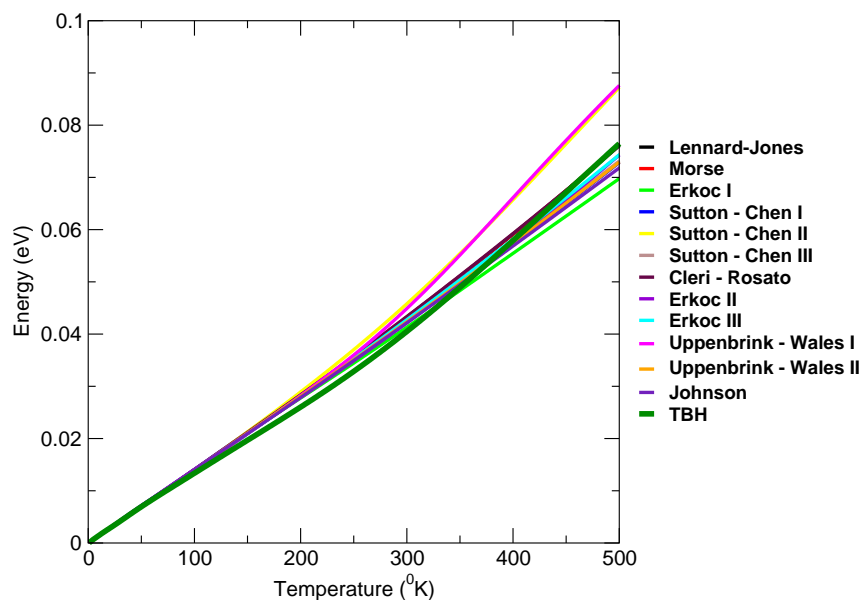
8.4.3 Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_4

Στις εικόνες 8.21 και 8.22 δείχνουμε τη μέση ενέργεια ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και στις εικόνες 8.23 και 8.24 την ειδική θερμότητα ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το Ni_4 . Από την εικόνα 8.21 φαίνεται ότι σε γενικές γραμμές όλα τα κλασικά δυναμικά ακολουθούν την ίδια περίπου εξάρτηση από τη θερμοκρασία, μέχρι τη θερμοκρασία των $1100^\circ K$, για την οποία το Ni_4 παραμένει χωρίς να διασπαστεί σε κομμάτια, σύμφωνα με την πρόβλεψη της προσέγγισης ισχυρή δέσμευσης. Σε σχέση με αυτή την εικόνα διαφοροποιούνται ελαφρώς οι προβλέψεις των δυναμικών Lennard - Jones, Morse και Erkoç I. Πάντως σε μικρότερες θερμοκρασίες (βλέπε εικόνα 8.22) φαίνεται οι καμπύλες της ενέργειας να ταυτίζονται για όλα τα δυναμικά μέχρι τη θερμοκρασία των 100 με $150^\circ K$ περίπου, αλλά μετά διαφοροποιείται η καμπύλη που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης καθώς επίσης και οι καμπύλες που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen II και Uppenbrink - Wales I, για τα οποία όμως παρατηρούμε μια ομοιότητα σε ότι αφορά την εμφάνιση μιας κορυφής για την ειδική θερμότητα στη θερμοκρασιακή περιοχή ανάμεσα στους $400 - 500^\circ K$ περίπου (βλέπε εικόνες 8.23 και 8.24).

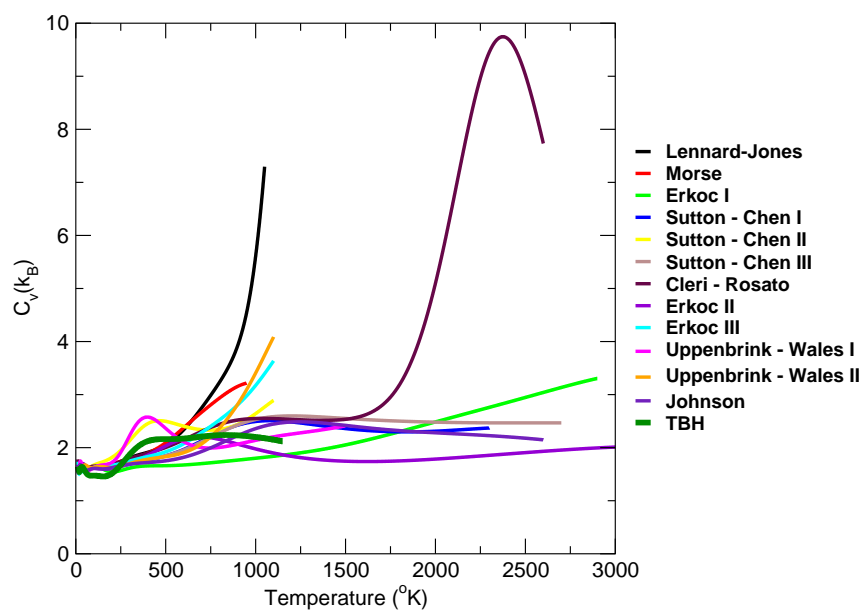
Η ομοιότητα αυτή αντικατοπτρίζεται και στο δείκτη Lindemann, όπως εξ άλλου θα περίμενε κανείς, ο οποίος απεικονίζεται στην εικόνα 8.25.



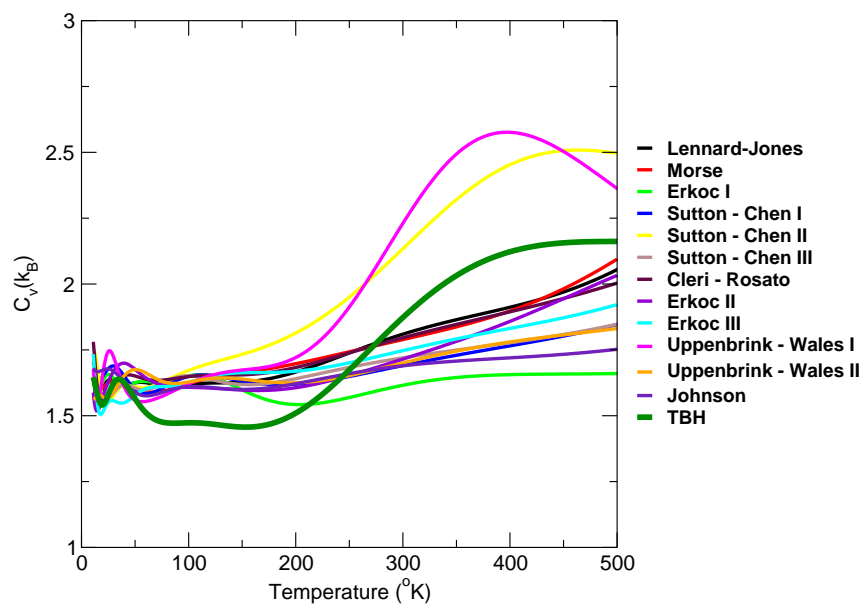
Σχήμα 8.21: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



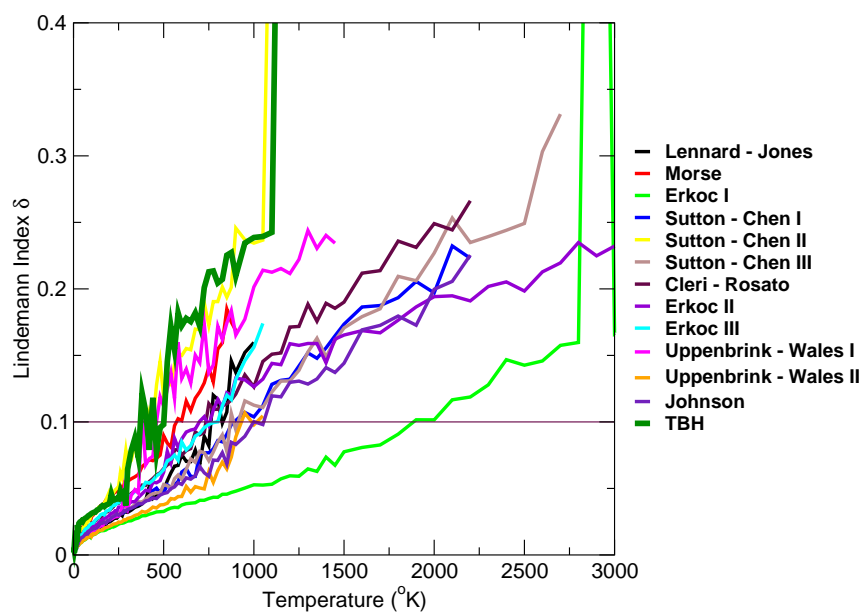
Σχήμα 8.22: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



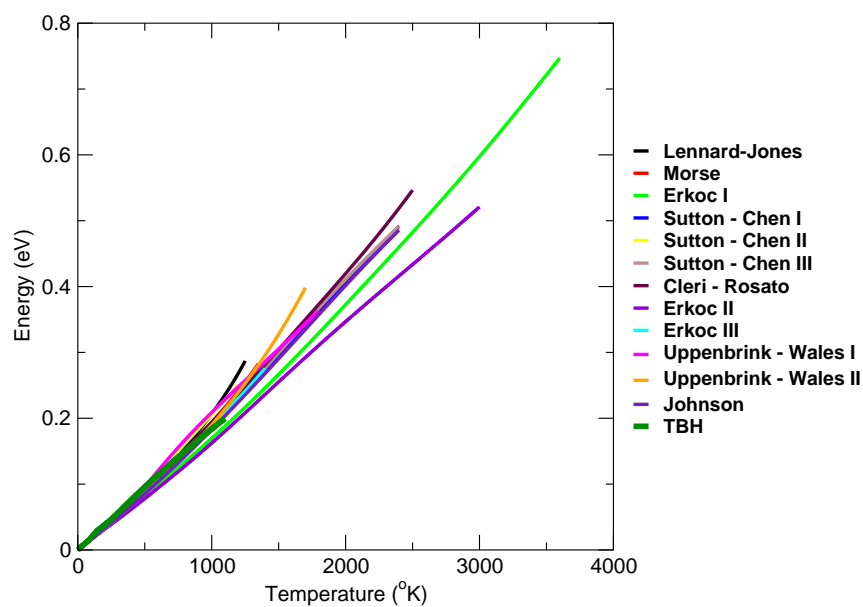
Σχήμα 8.23: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 8.24: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.25: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

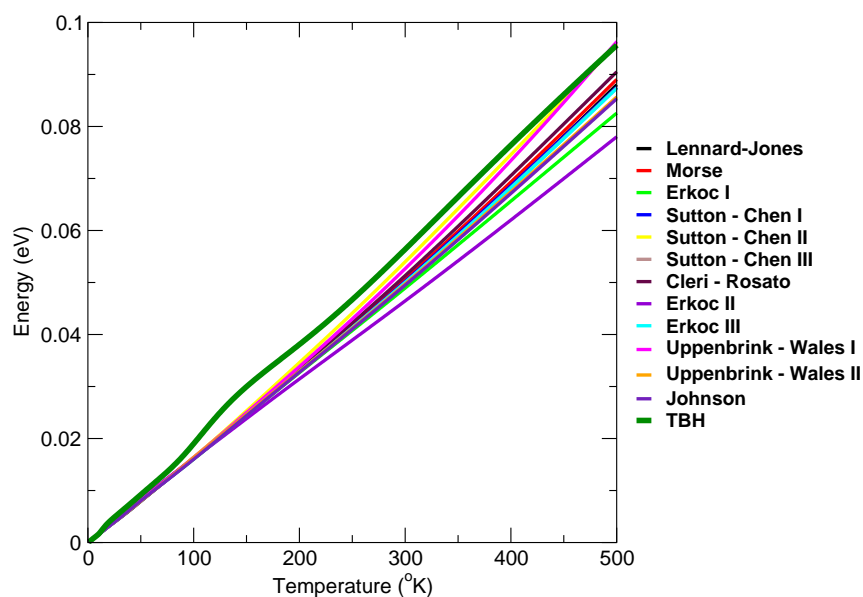


Σχήμα 8.26: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_5 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

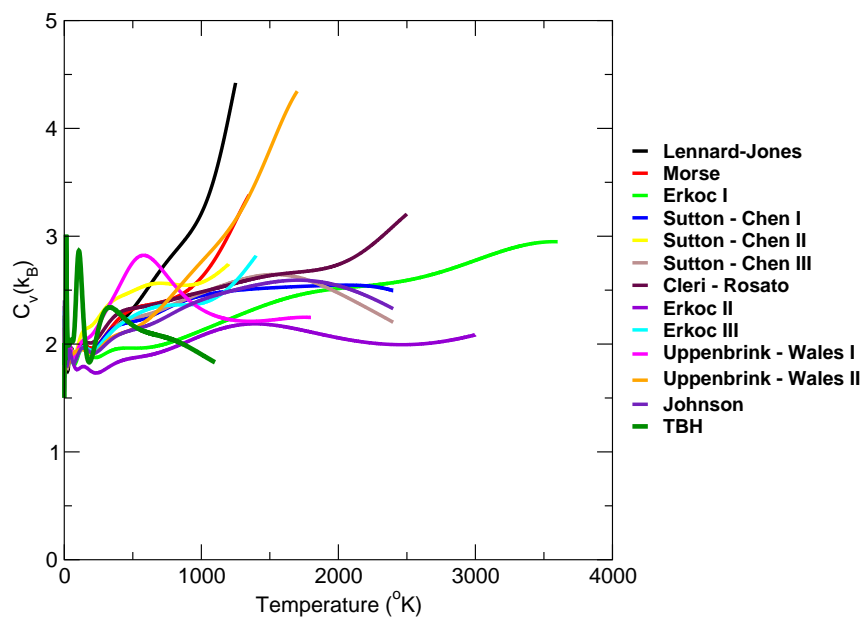
8.4.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_5

Όπως είπαμε νωρίτερα η δομή ισορροπίας του Ni_5 , όπως προβλέπεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, είναι μια τριγωνική διπυραμίδα, αλλά υπάρχει και μια σχεδόν ισοενεργειακή δομή για την οποία αν δεν λαμβάναμε υπ' όψη τον όρο U_{bond} , τότε αυτή η δομή θα αντιστοιχούσε στο ολικό ελάχιστο της ενέργειας και όχι η τριγωνική διπυραμίδα. Αυτό δημιουργεί ένα μικρό πρόβλημα στη μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, επειδή στα πλαίσια της μεθόδου μας, δε λαμβάνουμε υπ' όψη δυνάμεις προερχόμενες από τον όρο U_{bond} . Υπενθυμίζουμε ότι χωρίς τον όρο U_{bond} οι δύο δομές διαφέρουν ενεργειακά μόνο κατά $0.006eV$ ανά άτομο και κατά συνέπεια η προσομοίωση μοριακή δυναμικής που κάνουμε τις αναγνωρίζει ως πρακτικώς ισοενεργειακές δομές. Πολύ εύκολα λοιπόν η μία δομή θα μπορούσε να μετατραπεί στην άλλη, αν δεν υπήρχε κάποιο μεγάλο φράγμα δυναμικού, που να μην επέτρεπε την "επικοινωνία" ανάμεσα στις δομές αυτές. Σε πρακτικό επίπεδο αυτό που είδαμε ξεκινώντας τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για χαμηλές θερμοκρασίες, είναι ότι αν ξεκινήσουμε την προσομοίωση χρησιμοποιώντας ως αρχική δομή τη δομή της τριγωνικής διπυραμίδας, τότε η δομή αυτή διατηρείται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης μέχρι τη θερμοκρασία των $50^{\circ}K$ περίπου. Μετά όμως απ' αυτή τη θερμοκρασία η μία δομή μετατρέπεται στην άλλη και δεν υπάρχει καμιά διαφοροποίηση στη δυναμική ανεξάρτητα από το αν η δυναμική ξεκινάει με τη μία ή την άλλη δομή. Αυτό αποτελεί μια ισχυρότατη ένδειξη ότι δεν υπάρχει κάποιο ψηλό φράγμα δυναμικού ανάμεσα στις δύο δομές και δεδομένου ότι οι δύο δομές ελάχιστα απέχουν ενεργειακά χωρίς τον όρο U_{bond} , ο φασικός χώρος των δύο δομών είναι ο ίδιος. Κατά συνέπεια θα ήταν καλό να αποφύγουμε να εμπιστευθούμε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε πολύ μικρές θερμοκρασίες, χωρίς όμως να έχουμε πρόβλημα να τα εμπιστευθούμε σε μεγαλύτερες. Τέλος αυτό που είδαμε να συμβαίνει κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από περίπου $50K$, είναι να μετατρέπεται η δομή του τοπικού ελαχίστου στη δομή του ολικού ελαχίστου, όταν το άτομο που συνδέεται με τους δύο δεσμούς της κορυφή (βλέπε εικόνα 8.14), ταλαντώνεται αριστερά - δεξιά, δημιουργώντας ένα τρίτο δεσμό με το τρίτο άτομο της τριγωνικής βάσης. Αντίστροφα η δομή ολικού ελαχίστου μετατρέπεται στη δομή τοπικού ελαχίστου, με το σπάσιμο ενός από τους δεσμούς που συνδέουν τα δύο άτομα των κορυφών της τριγωνικής διπυραμίδας.

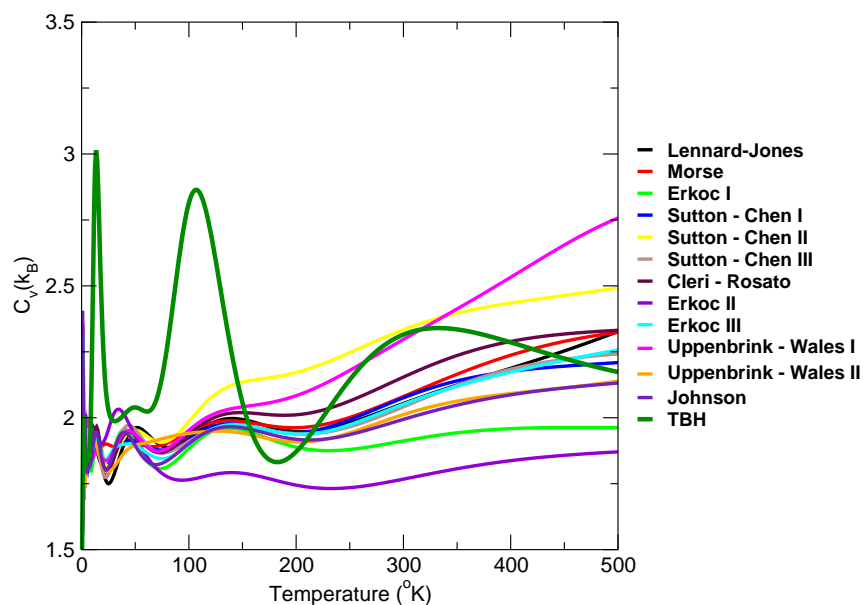
Εκτός όμως από το πρόβλημα που αναφέραμε παραπάνω, υπήρχε και ένα άλλο. Επειδή η απόσταση ανάμεσα στα άτομα των κορυφών των πυραμίδων απέχουν περίπου 4.01 \AA , η επιλογή της απόστασης αποκοπής για την ισχύ των αλληλεπιδράσεων ίση με $R_{cut} = 4 \text{ \AA}$ (όπως έχουμε κάνει στις άλλες περιπτώσεις), θα είχε ως αποτέλεσμα να εμφανιστούν ασυνεχείς διαφοροποιήσεις στην ενέργεια, όταν η ενδοατομική απόσταση των ατόμων αυτών, ενώ θα ήταν μεγαλύτερη από 4 \AA , στη συνέχεια θα γινόταν μικρότερη και αντιστρόφως κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Επειδή η ενδοατομική απόσταση είναι πολύ κοντά στην απόσταση αποκοπής της ισχύος των αλληλεπιδράσεων (διαφέρει κατά μόνο 0.01 \AA), οι ασυνεχείς αυτές διαφοροποιήσεις στην ενέργεια θα εμφανιστούν πολύ έντονα σε χαμηλές θερμοκρασίες και θα επηρεάσουν το τελικό αποτέλεσμα, αφού ούτως ή άλλως οι μεταβολές της ενέργειας για μικρές θερμοκρασίες θα είναι μικρές και επομένως συγκρίσιμες με αυτές που θα προκύψουν από τις διαφοροποιήσεις λόγω αυτών των ασυνεχειών. Σε μεγαλύτερες



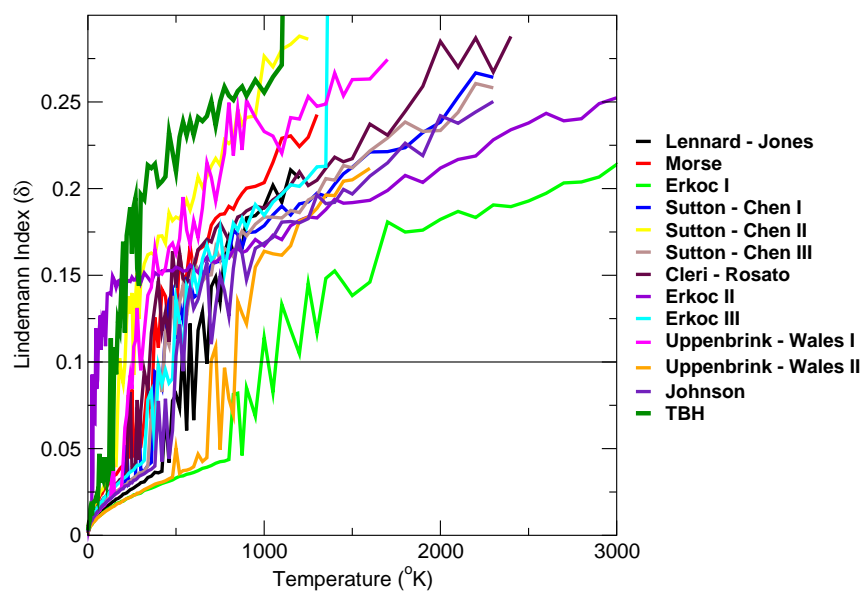
Σχήμα 8.27: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_5 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



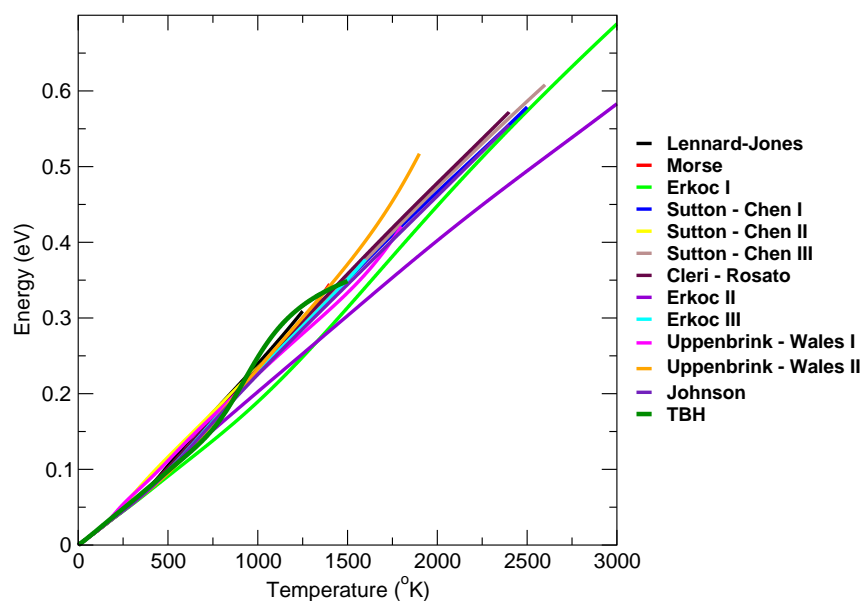
Σχήμα 8.28: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_5 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 8.29: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_5 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.30: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_5 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



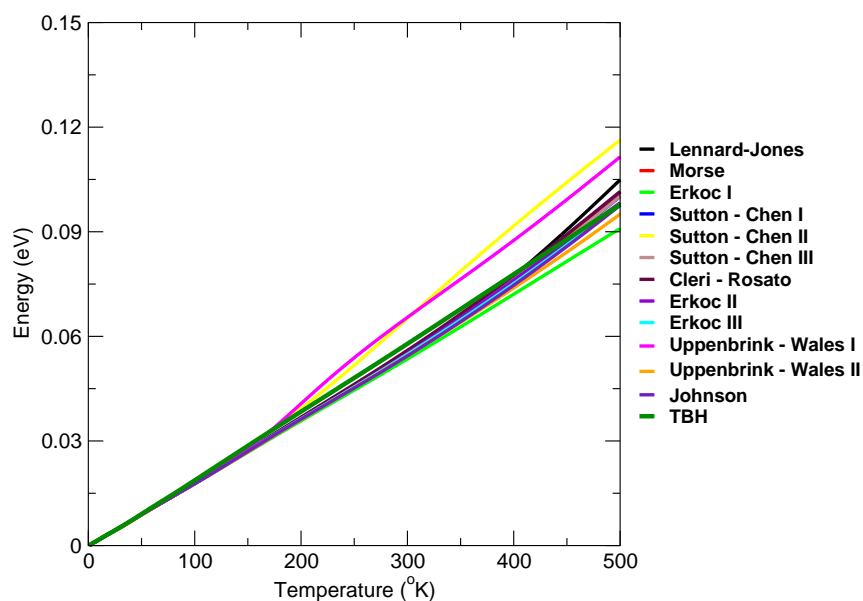
Σχήμα 8.31: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

Θερμοκρασίες οι ασυνέχειες αυτές δεν επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στο τελικό αποτέλεσμα. Προκειμένου να αποφύγουμε τέτοια προβλήματα σε μικρές θερμοκρασίες επιλέξαμε μια απόσταση αποκοπής R_{cut} , για την ισχύ των αλληλεπιδράσεων, ίση με $R_{cut} = 3.8\text{\AA}$. Έτσι αποφεύγουμε τις ασυνεχείς διαφοροποιήσεις στην ενέργεια από τις μεταβολές αυτής της απόστασης, που δε θα συνοδεύεται από ανάλογη δύναμη κατά την προσομοίωση.

Στις εικόνες 8.26 και 8.27 δείχνουμε τη μέση ενέργεια ανά άτομο για το Ni_5 . Όπως μπορούμε να δούμε σ' αυτές τις εικόνες, τα αποτελέσματα για την ενέργεια από την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης διαφοροποιούνται πολύ γρήγορα (μετά τα $50K$ περίπου), κάτι που οφείλεται στη μετάβαση στο τοπικό ελάχιστο στην οποία αναφερθήκαμε παραπάνω. Αυτό μας δυσχεραίνει τη σύγκριση μεταξύ των καμπυλών. Αν δούμε όμως τις αντίστοιχες καμπύλες της ειδικής θερμότητας ανά άτομο, οι οποίες φαίνονται στις εικόνες 8.28 και 8.29, θα διαπιστώσουμε ότι ούτε και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπάρχει κάποια σύμπτωση των καμπυλών με τα αποτελέσματα της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης. Ωστόσο ο δείκτης Lindemann που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, φαίνεται να είναι περίπου ίδιος με αυτό που προκύπτει από το δυναμικό Sutton - Chen II, τουλάχιστον για θερμοκρασίες από $T = 0$ μέχρι και λίγο μετά τη θερμοκρασία τήξης. Ο δείκτης Lindemann φαίνεται στην εικόνα 8.30.

8.4.5 Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_6

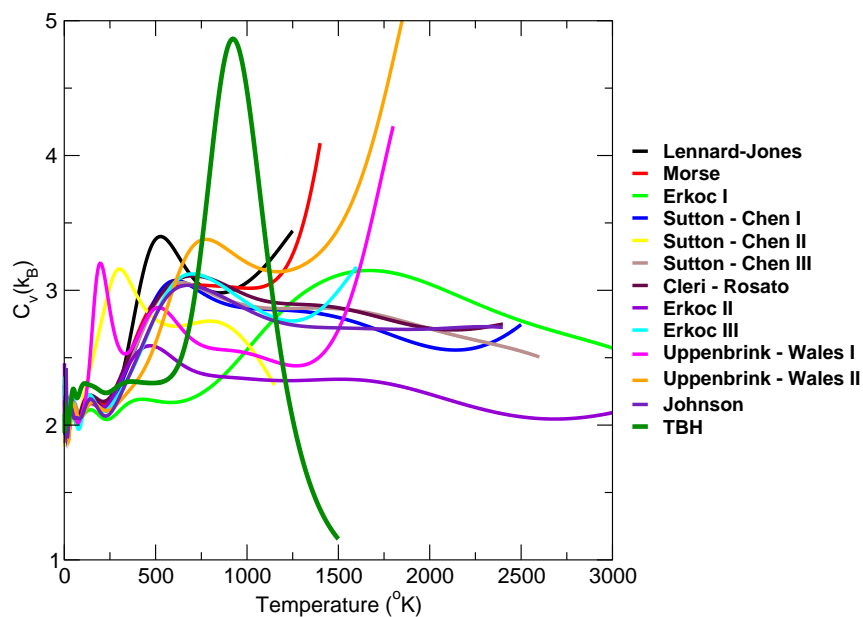
Όπως και στην περίπτωση της δομής του Ni_5 , στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, μελετούμε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες της δομής που έχει τη μικρότερη ενέργεια συνοχής χωρίς τον όρο U_{bond} , δηλαδή της δομής του παραμορφωμένου πρίσματος (capped τριγωνική διπυραμίδα), δεδομένου ότι η διαφοροποίηση από την πραγματικότητα



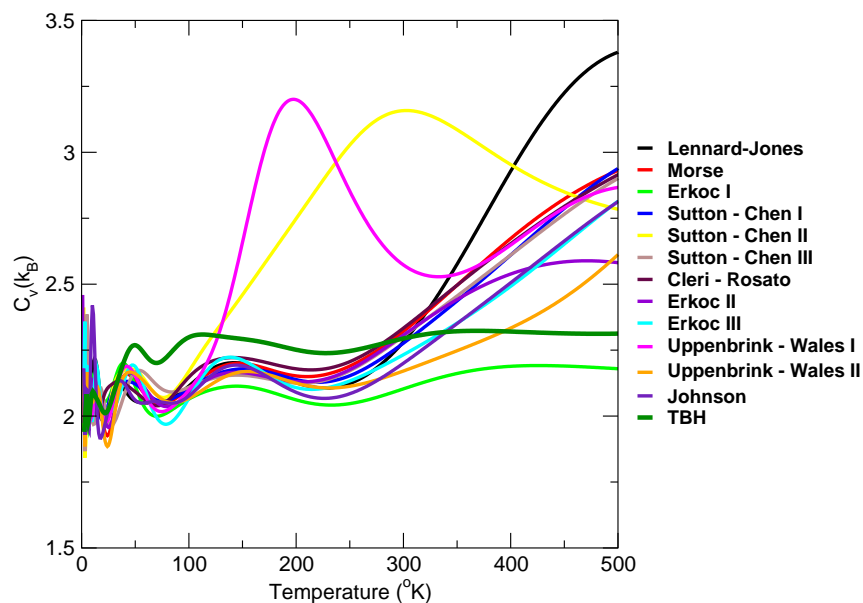
Σχήμα 8.32: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.

θα συμβεί μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, αφού μετά από μια θερμοκρασία ο φασικός χώρος των δύο δομών γίνεται ενιαίος. Μάλιστα αυτό που είδαμε είναι ότι μετά από κάποια θερμοκρασία, οι δύο δομές εναλλάσσονται κατά την προσομοίωση. Έτσι σε ότι αφορά τα κλασικά δυναμικά το οκταέδρο μετατρέπεται σε capped τριγωνική διπυραμίδα, όταν δύο αντιδιαμετρικά άτομα του οκταέδρου πλησιάσουν κοντά και κάνουν δεσμό, με ταυτόχρονο σπάσιμο ενός από τους δεσμούς που υπάρχουν μεταξύ των τεσσάρων άλλων ατόμων της δομής. Από την άλλη η capped τριγωνική διπυραμίδα μετατρέπεται σε οκταέδρο κατά την ακριβώς αντίστροφη πορεία.

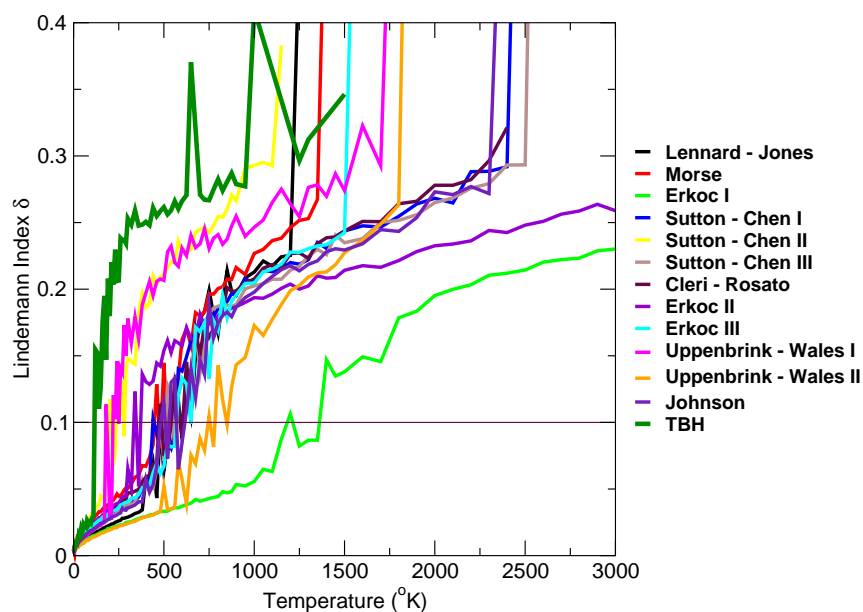
Από τις εικόνες 8.31 και 8.32, που μας δείχνουν την ενέργεια ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, παρατηρούμε ότι λίγο ως πολύ όλα τα κλασικά δυναμικά δίνουν την ίδια καμπύλη για την ενέργεια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με εξαίρεση τα δυναμικά Erkoç I, Erkoç II και Uppenbrink - Wales II. Η αντίστοιχη καμπύλη, που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, είναι επίσης διαφορετική από αυτές των κλασικών δυναμικών. Ωστόσο για θερμοκρασίες μέχρι και $500K$ περίπου οι καμπύλες της ενέργειας από όλα τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, δείχνουν να έχουν την ίδια τάση, παρ' όλο που για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $200K$ περίπου οι καμπύλες που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen II και Uppenbrink - Wales I δείχνουν να διαφοροποιούνται ελαφρώς. Όλες αυτές οι διαφοροποιήσεις φαίνονται πολύ πιο έντονα στις εικόνες 8.33 και 8.34 στις οποίες παρουσιάζουμε την ειδική θερμότητα ανά άτομο για το Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , όπως προκύπτει με χρήση της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων. Όπως μπορεί να δει κανείς οι μοναδικές καμπύλες που φαίνεται κάπως να συμφωνούν μεταξύ τους είναι αυτές που προέρχονται από τα δυναμικά Sutton - Chen I, Sutton - Chen III, Cleri - Rosato και Johnson. Ωστόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες



Σχήμα 8.33: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



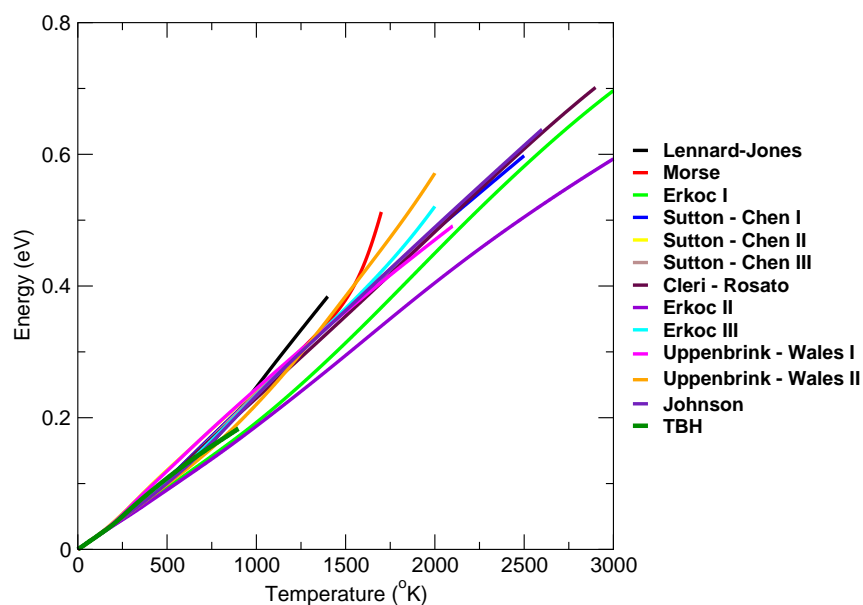
Σχήμα 8.34: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.35: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

μέχρι και $100K$ περίπου όλες οι καμπύλες που προέρχονται από τα κλασικά δυναμικά δείχνουν να είναι περίπου ίδιες, ενώ η καμπύλη που προέρχεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης διαφοροποιείται απ' αυτές μετά τους $40K$ περίπου. Παρ' όλα αυτά η εμφάνιση των μεγίστων και των ελαχίστων αυτών των καμπυλών εμφανίζεται στην ίδια θέση περίπου για όλα τα κλασικά δυναμικά και για την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης μέχρι τη θερμοκρασία των $300K$ περίπου, με εξαίρεση τα δυναμικά Uppenbrink - Wales I και Sutton - Chen I. Κατά συνέπεια πιθανές αλλαγές φάσης, που συνδέονται με την εμφάνιση αυτών των μεγίστων στην καμπύλη της ειδικής θερμότητας, προβλέπονται εξ ίσου από όλα αυτά τα δυναμικά μέχρι τη θερμοκρασία των $300K$. Κατά τα άλλα, οι καμπύλες που προέρχονται από τα δυναμικά Morse, Sutton - Chen I, Sutton - Chen III, Cleri - Rosato, Erkoç III και Johnson φαίνεται να έχουν καλή σύμπτωση μέχρι τη θερμοκρασία των $620K$ περίπου, αλλά όπως είδαμε, σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι καμπύλες που προέρχονται από τα δυναμικά Morse και Erkoç III διαφοροποιούνται.

Στην εικόνα 8.35 παρουσιάζουμε το δείκτη Lindemann δ για το Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T . Όπως μπορούμε να δούμε, σε συνδυασμό με τις καμπύλες της ειδικής θερμότητας, η αλλαγή φάσης από τη στερεή στην υγρή φάση προβλέπεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι όλα τα κλασικά δυναμικά, των οποίων οι προβλέψεις δε συμφωνούν όλων μεταξύ τους. Παρ' όλα αυτά φαίνεται από το γράφημα αυτό να υπάρχει μια περίπου σύμπτωση των προβλέψεων για τη θερμοκρασία αλλαγή φάσης από τα δυναμικά Lennard - Jones, Morse, Sutton - Chen I, Sutton - Chen III, Cleri - Rosato, Erkoç III και Johnson. Όπως φαίνεται από το ίδιο γράφημα, η πρόβλεψη της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης προσεγγίζεται καλύτερα από τα δυναμικά Uppenbrink - Wales και Sutton - Chen II.



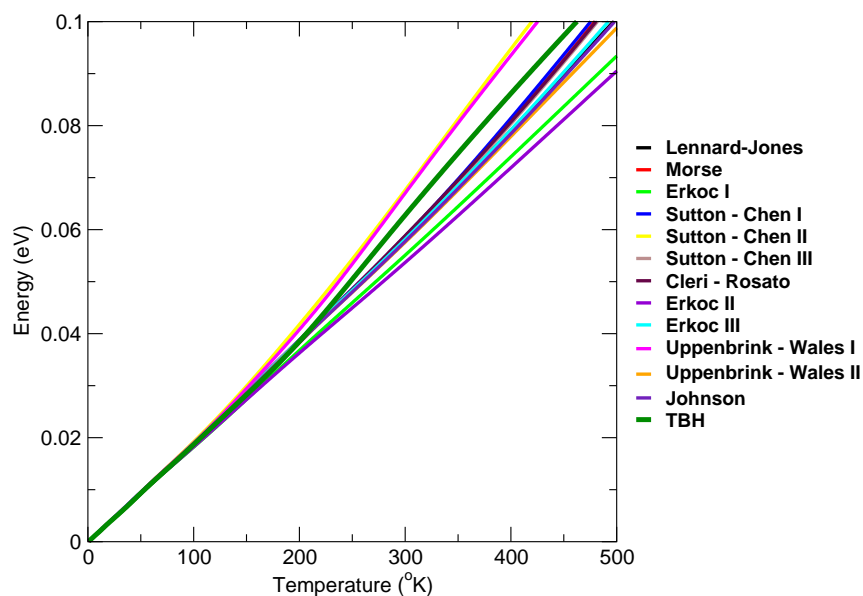
Σχήμα 8.36: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_7 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

8.4.6 Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_7

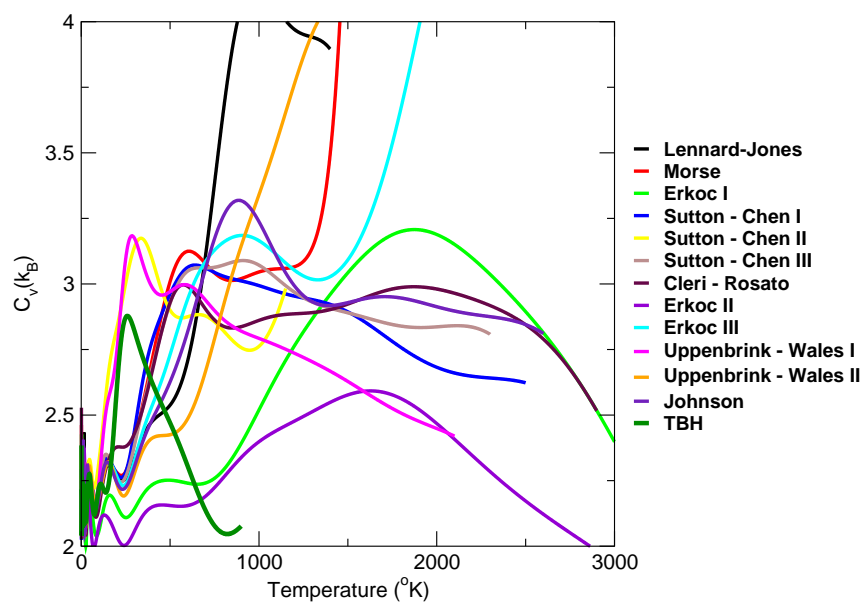
Όπως μπορεί να δει κανείς, οι καμπύλες της ενέργειας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλα τα κλασικά δυναμικά και της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης φαίνονται να ταυτίζονται μέχρι τη θερμοκρασία των $130K$ περίπου. Στη συνέχεια αρχίζουν να διαφοροποιούνται. Συνεχίζει όμως να υπάρχει μια πολύ καλή ταύτιση μεταξύ των δυναμικών Sutton - Chen II και Uppenbrink - Wales I μέχρι τη θερμοκρασία των $900K$ περίπου, των δυναμικών Lennard - Jones και Johnson μέχρι τη θερμοκρασία των $800K$ περίπου και των δυναμικών Morse, Sutton - Chen I, Sutton - Chen III και Cleri - Rosato μέχρι τη θερμοκρασία των $900K$ περίπου. Σε ότι αφορά την αντίστοιχη καμπύλη της ενέργειας που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, η καμπύλη αυτή δε φαίνεται να ταυτίζεται με καμιά καμπύλη μετά τη θερμοκρασία των $130K$ περίπου και όπως μπορεί να δει κανείς στην εικόνα 8.36, μετά τη θερμοκρασία των $550K$ περίπου τέμνει τις αντίστοιχες καμπύλες, που προκύπτουν από τα κλασικά δυναμικά.

Όπως μπορεί να δει κανείς και σε αυτές τις εικόνες, ισχύουν περίπου τα ίδια πράγματα όπως και με τις καμπύλες της ενέργειας. Σε ότι αφορά την καμπύλη που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, η καμπύλη αυτή προσεγγίζει τις αντίστοιχες καμπύλες που προκύπτουν από τα περισσότερα κλασικά δυναμικά (εξαιρέση αποτελούν τα δυναμικά Sutton - Chen II, Erkoç I και Erkoç II) σε χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι $130K$ περίπου), αλλά μετά η καμπύλη διαφοροποιείται από τις αντίστοιχες καμπύλες των κλασικών δυναμικών.

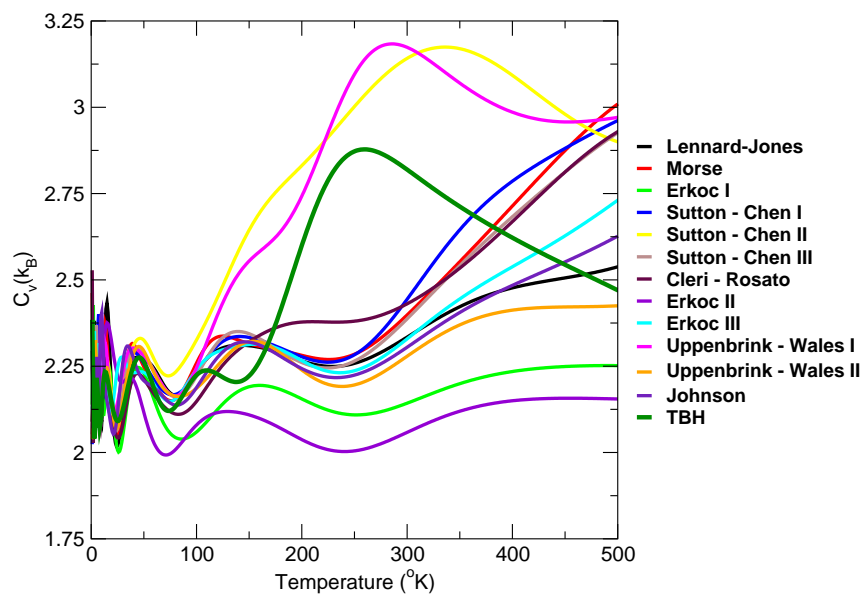
Αξίζει να σημειωθεί ότι από τον υπολογισμό της ενέργειας και του δείκτη Lindemann δ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το Ni_7 με το δυναμικό Sutton - Chen, που είχε γίνει από τους Nayak et al. [277] με μοριακή δυναμική στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής, προκύπτουν τα ίδια αποτελέσματα αυτά, με αυτά που βρίσκουμε κι εμείς εδώ.



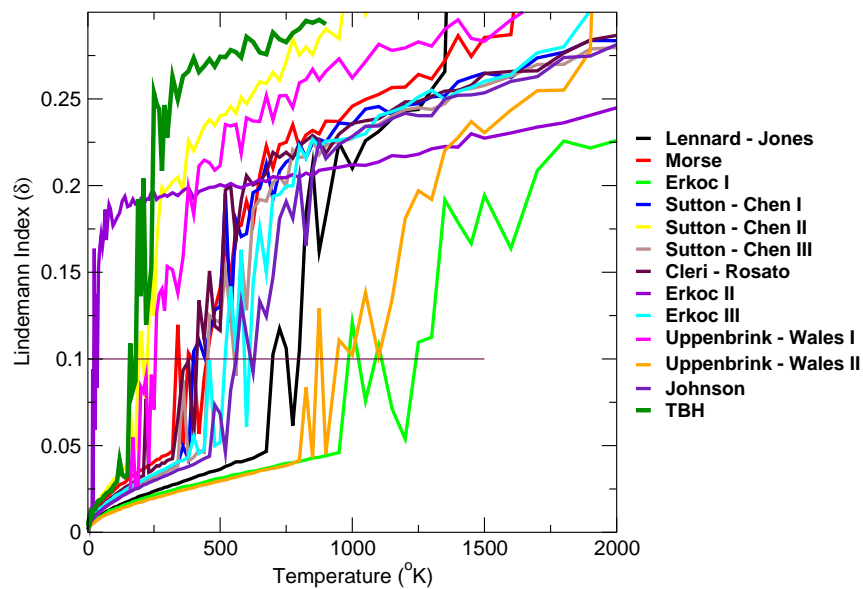
Σχήμα 8.37: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_7 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



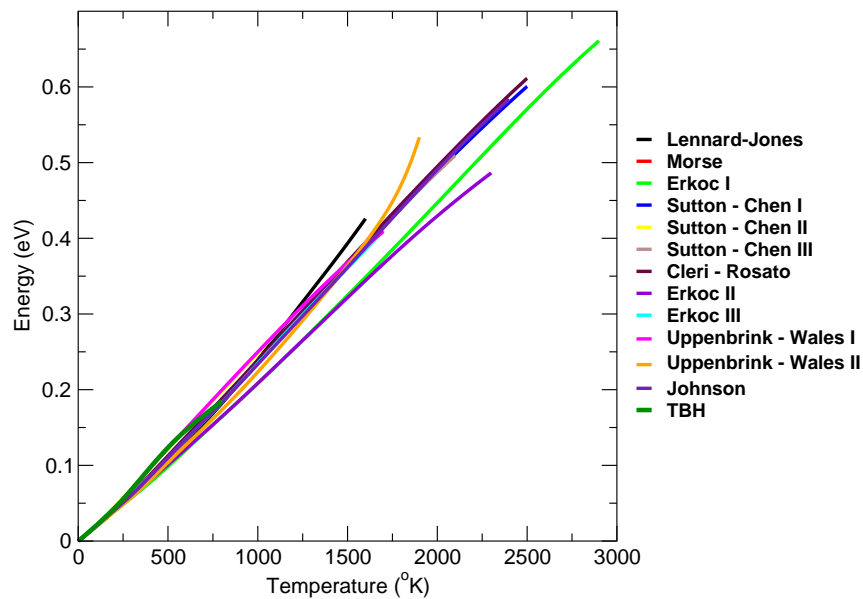
Σχήμα 8.38: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_7 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 8.39: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_7 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.40: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_7 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 8.41: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_8 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

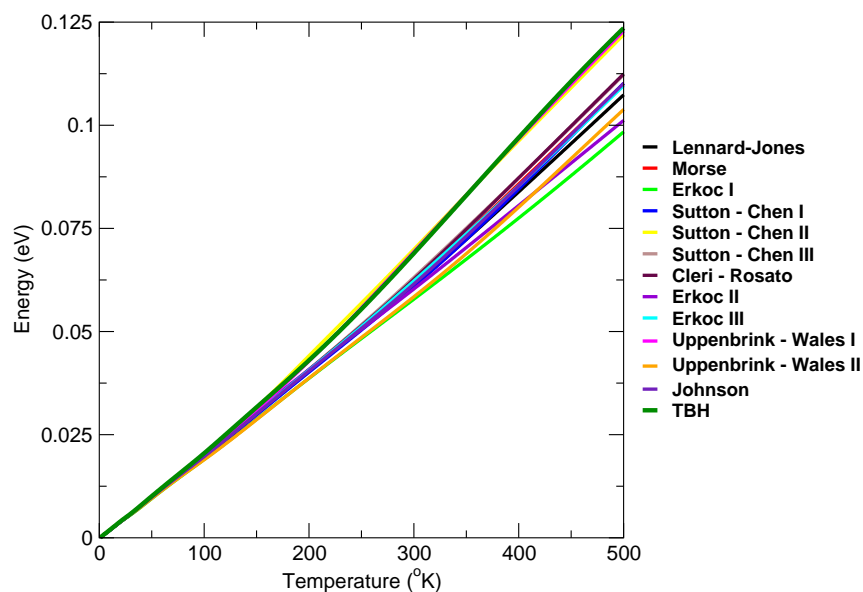
8.4.7 Θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ni_8

Όπως μπορεί να δει κανείς στις εικόνες 8.41 και 8.42, οι καμπύλες της ενέργειας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλα τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης φαίνονται να ταυτίζονται μέχρι τη θερμοκρασία των $100K$ περίπου, ενώ στη συνέχεια αρχίζουν να διαφοροποιούνται. Υπάρχει ωστόσο μια πολύ καλή σύμπτωση ανάμεσα στην καμπύλη της ενέργειας που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και αυτές που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen II και Uppenbrink - Wales I μέχρι τη θερμοκρασία των $500K$ περίπου. Επίσης μέχρι περίπου $1500K$ υπάρχει μια σχετική σύμπτωση μεταξύ των καμπυλών της ενέργειας για τα δυναμικά Lennard-Jones, Morse, Sutton - Chen I, Cleri - Rosato και Johnson. Αυτό φαίνεται και από τις αντίστοιχες καμπύλες της ειδικής θερμότητας, οι οποίες παρουσιάζονται στις εικόνες 8.43 και 8.44.

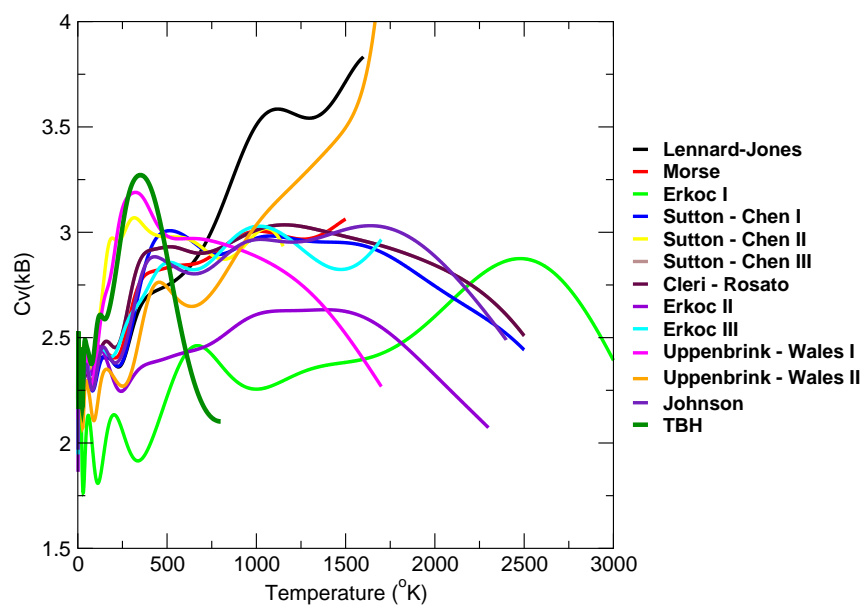
Τέλος στην εικόνα 8.45 παρουσιάζουμε το δείκτη Lindeman ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπως μπορεί να δει κανείς σ' αυτή την εικόνα, η θερμοκρασία τήξης (όπως αυτή προσδιορίζεται από το κριτήριο Lindeman), που προβλέπεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης είναι μικρότερη απ' όλες τις αντίστοιχες προβλέψεις των κλασικών δυναμικών και συμπίπτει με τη θερμοκρασία τήξης που προβλέπεται από το δυναμικό Erkoç II.

8.4.8 Θερμοκρασία τήξης T_m

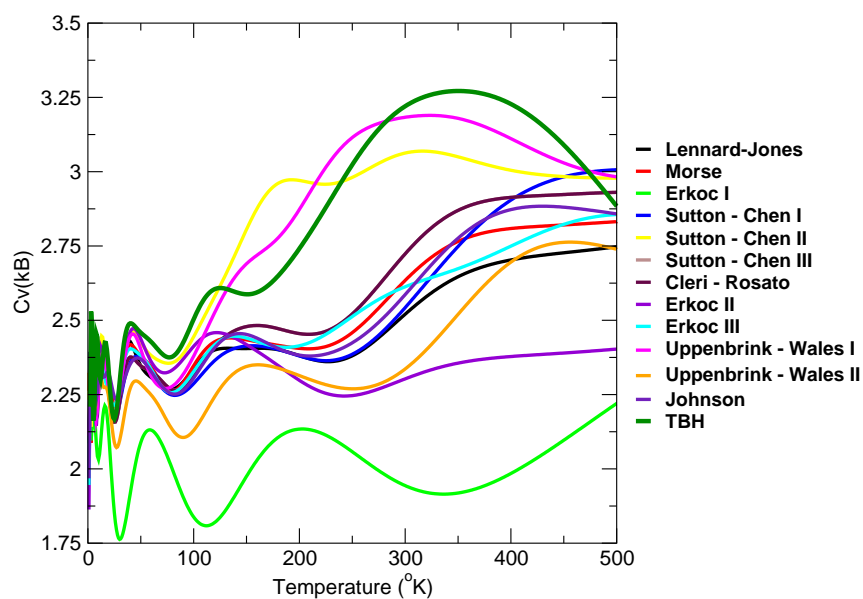
Στην εικόνα 8.46 βλέπουμε τη θερμοκρασία τήξης T_m των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13$ ως "συνάρτηση" των 12 κλασικών δυναμικών και της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Ομοίως στην εικόνα 8.47 βλέπουμε και πάλι τη θερμοκρασία τήξης T_m από μια άλλη οπτική γωνία, ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων κάθε συσσωματώματος για τα 12 κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης.



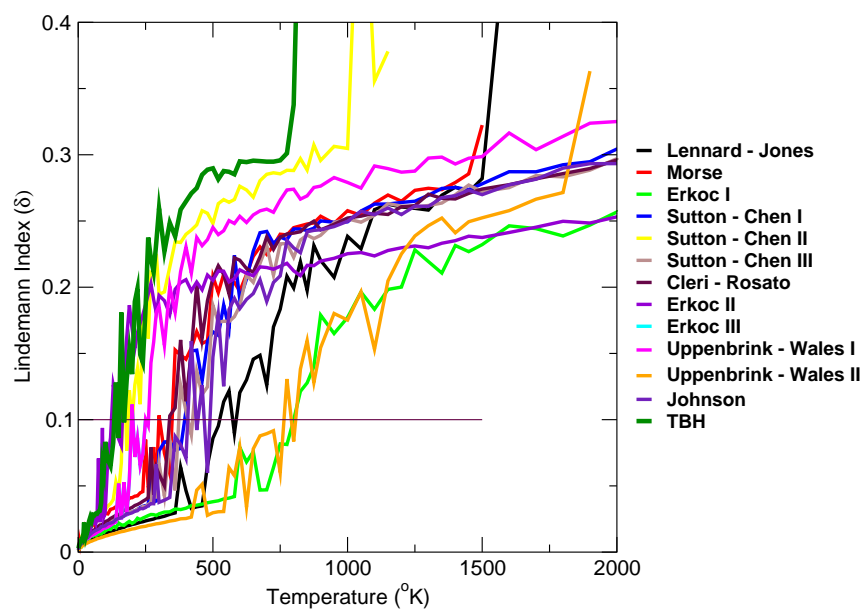
Σχήμα 8.42: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_8 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.43: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_8 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 8.44: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_8 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για μικρές θερμοκρασίες.

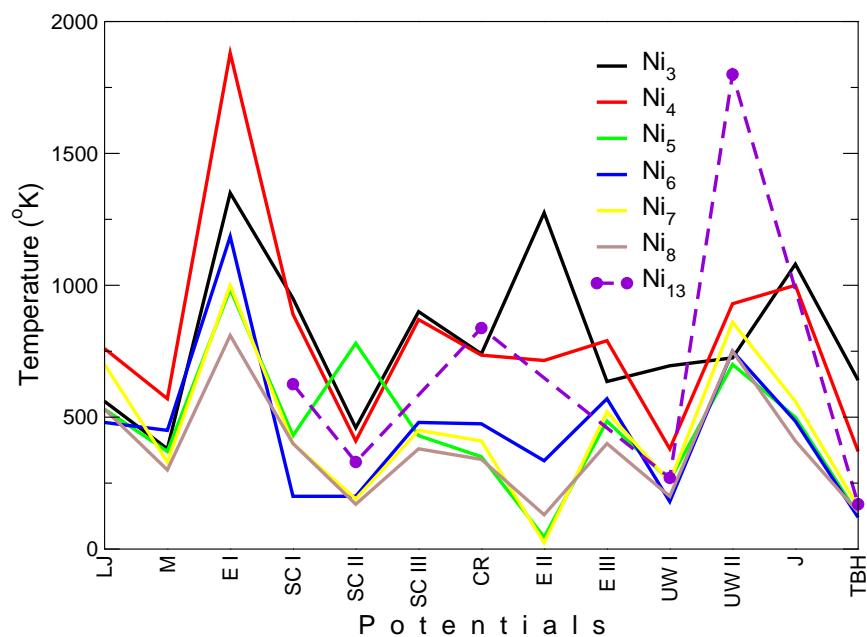


Σχήμα 8.45: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_8 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

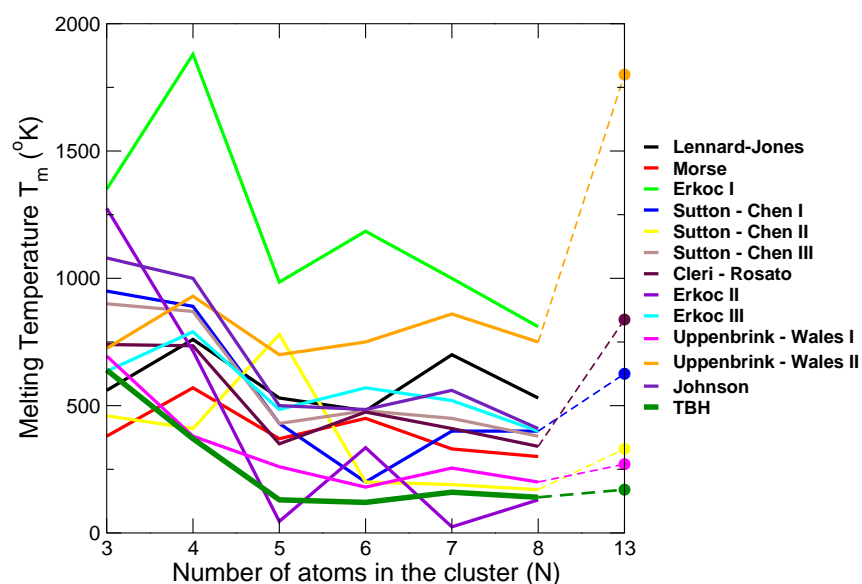
Αυτό που μπορεί να δει κανείς από την εικόνα 8.46, είναι ότι σε γενικές γραμμές η συμπεριφορά της θερμοκρασία τήξης, ανεξαρτήτως του αριθμού ατόμων των συσσωματωμάτων, έχει άμεση εξάρτηση από την επιλογή του δυναμικού. Για παράδειγμα το δυναμικό Erkoσ I προβλέπει πάντα υψηλές θερμοκρασίες τήξης, ενώ το Erkoσ II χαμηλές και οι θερμοκρασίες τήξης που προβλέπονται από το δυναμικό Lennard - Jones, είναι πάντα υψηλότερες από αυτές που προβλέπει το δυναμικό Morse. Υπάρχουν όμως και αποκλίσεις απ' αυτό τον κανόνα, π.χ. η θερμοκρασία τήξη του Ni_3 , που προβλέπεται από το δυναμικό Erkoσ II, ακολουθεί διαφορετική πορεία από αυτή που ακολουθούν οι θερμοκρασίες τήξης που προβλέπονται από τα άλλα δυναμικά για το ίδιο συσσωμάτωμα. Αν δεχτούμε ότι το μέγεθος των ενδοατομικών δυνάμεων για κάθε διαφορετικό δυναμικό είναι ανάλογο του δυναμικού, τότε η παραπάνω παρατήρηση-κανόνας συνάδει απόλυτα με τα συμπεράσματα των Yurtsever και Calvo [375], σύμφωνα με τα οποία όσο αυξάνει το μέγεθος των ενδοατομικών δυνάμεων, τόσο η θερμοκρασία τήξης μειώνεται, αλλά και με τα συμπεράσματα των Longo et al [376], σύμφωνα με τα οποία η τιμή της θερμοκρασίας τήξης των συσσωματωμάτων εξαρτάται ισχυρά από την παραμετροποίηση του δυναμικού που χρησιμοποιείται.

Κοιτώντας επίσης την εικόνα 8.47 μπορεί να δει κανείς ότι το ανεβοκατέβασμα της τιμής της θερμοκρασίας τήξης από συσσωμάτωμα σε συσσωμάτωμα προβλέπεται σε γενικές γραμμές από όλα τα δυναμικά με κάποιες εξαιρέσεις. Έτσι βλέπουμε το Ni_3 να έχει υψηλότερη θερμοκρασία τήξης απ' ότι το Ni_4 , το οποίο έχει επίσης υψηλότερη θερμοκρασία τήξης απ' ότι το Ni_5 . Στη συνέχεια υπάρχει μια ασυμφωνία μεταξύ των κλασικών δυναμικών κατά πόσο η θερμοκρασία τήξης του Ni_6 είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη απ' αυτή του Ni_5 , (άλλα τη δείχνουν να αυξάνεται και άλλα να μειώνεται), ενώ η πρόβλεψη της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης είναι ότι μειώνεται ελαφρά κατά $10^{\circ}K$ περίπου. Η πορεία στη συνέχεια για τη θερμοκρασία τήξης είναι αυξητική για το Ni_7 και στη συνέχεια πτωτική για το Ni_8 , ενώ σε σχέση με το Ni_8 η θερμοκρασία τήξης του Ni_{13} , για όσα δυναμικά υπολογίστηκε ήταν αυξητική.

Κατά συνέπεια, σε γενικές γραμμές, παρά τις διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στις τιμές που προβλέπονται από τα διάφορα κλασικά δυναμικά και τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης, για τη θερμοκρασία τήξης, η τάση για αυξομειώσή της από συσσωμάτωμα σε συσσωμάτωμα με διαφορετικό αριθμό ατόμων είναι λίγο ως πολύ ίδια και σχεδόν ανεξάρτητη από το δυναμικό. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα κλασικά δυναμικά θα μπορούσαν ίσως να αποδίδουν την ίδια τιμή για τη θερμοκρασία τήξης, αν είχαν κατάλληλη παραμετροποίηση, προσαρμοσμένη σε κάθε διαφορετικό συσσωμάτωμα. Μια ισχυρή ένδειξη, που ενισχύει αυτό το συμπέρασμα, είναι ότι το δυναμικό Sutton - Chen II, που όπως έχουμε πει νωρίτερα, είναι προσαρμοσμένο σε πειραματικά δεδομένα του διμερούς Ni_2 (δηλαδή σε δεδομένα που σχετίζονται με το μικρότερο συσσωμάτωμα), δίνει σαφώς πλησιέστερα αποτελέσματα σε αυτά που δίνει η προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, απ' ότι δίνει το δυναμικό Sutton - Chen I, οι παράμετροι του οποίου είναι προσαρμοσμένοι σε ιδιότητες του συμπαγούς στερεού (bulk), όπως φαίνεται από την εικόνα 8.47. Εξαιρέση αποτελεί η πρόβλεψη του δυναμικού Sutton - Chen II για τη θερμοκρασία τήξης του Ni_5 , για την οποία η πρόβλεψη αυτή ακολουθεί μια τελείως διαφορετική τάση από όλα τα άλλα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης. Μια άλλη επίσης ισχυρή ένδειξη που ενισχύει αυτό το συμπέρασμα, προέρχεται από τα αποτελέσματα των Rey et al [285], οι οποίοι χρησιμοποιώντας μεταξύ άλλων



Σχήμα 8.46: Η θερμοκρασίας τήξης T_m των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ από τα 12 κλασικά δυναμικά και από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης.



Σχήμα 8.47: Η θερμοκρασίας τήξης T_m που προβλέπουν τα 12 κλασικά δυναμικά και η προσέγγιση ισχυρής δέσμησης ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων των μικρών συσσωματωμάτων.

δύο δυναμικά τύπου EAM, εκ των οποίων το ένα είχε κατασκευαστεί με προσαρμογή των παραμέτρων του σε ιδιότητες του συμπαγούς στερεού του Ni και το άλλο με προσαρμογή των παραμέτρων του σε ιδιότητες του διμερούς Ni_2 , είδαν ότι αυτό που είχε προσαρμοστεί σε ιδιότητες του διμερούς Ni_2 μπορούσε να αποδώσει καλύτερα την ενέργεια δέσμευσης των μικρών συσσωματωμάτων Ni, όπως αυτή υπολογίστηκε από μεθόδους πρώτων αρχών, απ' ό,τι το πρώτο δυναμικό, το οποίο ωστόσο περιέγραφε πολύ καλά ιδιότητες του συμπαγούς στερεού και των επιφανειών του Ni. Τέλος στην εικόνα 8.47 μπορούμε να δούμε ότι μια επίσης καλή προσέγγιση στις θερμοκρασίες τήξης που προβλέπει η προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, παρέχεται από τις αντίστοιχες προβλέψεις του δυναμικού Uppenbrink - Wales I.

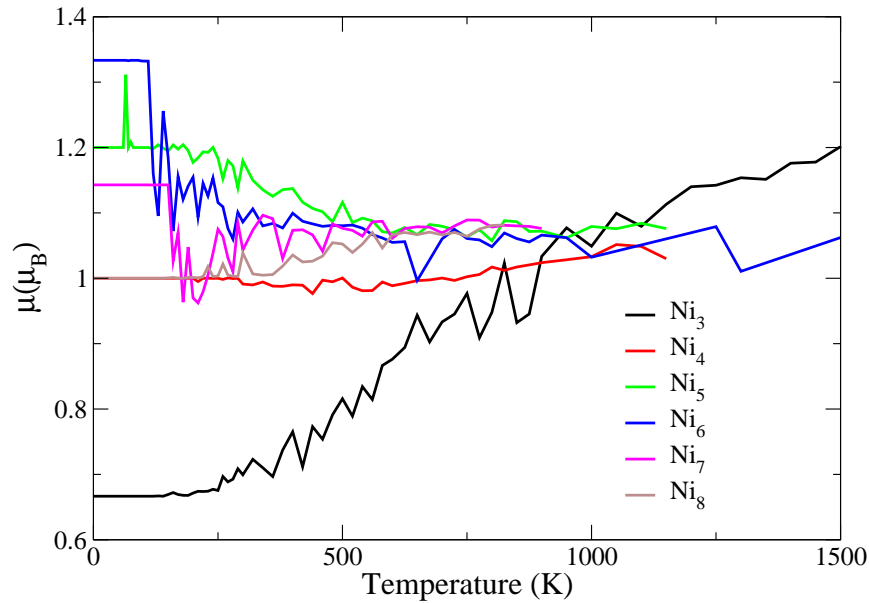
Πάντως όπως φαίνεται, σε γενικές γραμμές, η τιμή της θερμοκρασία τήξης είναι πολύ ευαίσθητη ως προς την επιλογή του δυναμικού και κατά συνέπεια παρά το γεγονός ότι τα κλασικά δυναμικά πετυχαίνουν να προβλέψουν την τάση που θα ακολουθήσει η τιμή της θερμοκρασίας τήξης ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων των μικρών συσσωματωμάτων, αποτυγχάνουν να κάνουν αξιόπιστες προβλέψεις για την τιμή της.

8.4.9 Μαγνητική ροπή

Στην εικόνα 8.48 παρουσιάζουμε την εξάρτηση της μαγνητικής ροπής από τη θερμοκρασία, όπως υπολογίστηκε στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού για τα συσσωματώματα Ni_n με $n = 3 - 8$. Αυτό το οποίο μπορούμε να πούμε ως γενική παρατήρηση, είναι ότι μέχρι κάποια θερμοκρασία η μαγνητική ροπή συνεχίζει να διατηρεί την τιμή που έχει σε θερμοκρασία $T = 0$ (πράγμα που οφείλεται στον αργό τρόπο με τον οποίο αλλάζει συνήθως η μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως είδαμε νωρίτερα στη μελέτη της μαγνητικής ροπής του Ni_{13} [258]), ενώ στη συνέχεια η τιμή της πέφτει, με εξαίρεση τη μαγνητική ροπή του Ni_3 , η οποία φαίνεται να αυξάνεται. Παρ' όλα αυτά γνωρίζουμε από πειραματικά δεδομένα, ότι η μαγνητική ροπή πέφτει ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και επομένως η συμπεριφορά που φαίνεται να έχει η μαγνητική ροπή του Ni_3 δεν είναι η σωστή. Ας σημειωθεί ωστόσο, ότι οι μεταβολές που καταγράφονται σ' αυτή την εικόνα, οφείλονται καθαρά στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού και επομένως δεν συμπεριλαμβάνονται όροι που σχετίζονται με την κατεύθυνση του σπιν. Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε πώς μπορεί να βελτιωθεί αυτό.

8.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήσαμε για πρώτη φορά τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 3 - 8$ και 13 στα πλαίσια της κανονικής συλλογής (δηλ. υπό σταθερή θερμοκρασία) με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης στο επίπεδο του συγγραμμικού μαγνητισμού. Υπολογίσαμε τη θερμοκρασία τήξης και βρήκαμε την εξάρτηση της ενέργειας, της ειδικής θερμότητας και της μαγνητικής ροπής από τη θερμοκρασία. Μελετήσαμε επίσης τις θερμοδυναμικές τους ι-



Σχήμα 8.48: Η μαγνητική ροπή μ ανά άτομο σε μ_B ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , όπως προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης με τη διόρθωση Hubbard για τα συσσωματώματα Ni_n , $n = 2 - 8$.

διότητες με χρήση δώδεκα διαφορετικών κλασικών δυναμικών, που έχουν δημιουργηθεί για τα συστήματα Ni. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά μας, που προέκυψαν από τα κλασικά δυναμικά και την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, βλέπουμε ότι δεν υπάρχει κάποιο κλασικό δυναμικό που να αποδίδει σωστά έστω μια απ' αυτές τις ιδιότητες για όλα τα μικρά συσσωματώματα που μελετήσαμε, ή έστω όλες αυτές τις ιδιότητες για ένα συγκεκριμένο συσσωματώμα. Εκτός αυτού δεν υπάρχει ούτε ταύτιση των αποτελεσμάτων μεταξύ έστω κάποιων κλασικών δυναμικών. Δεδομένων αυτών των παρατηρήσεων αντιλαμβανόμαστε ότι αυτές οι διαφοροποιήσεις είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών φασικών χώρων που αντιστοιχούν σε κάθε κλασικό δυναμικό και στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και επομένως αν θεωρήσουμε ότι ο φασικός χώρος που προέρχεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης είναι αυτός που προσεγγίζει με τον καλύτερο τρόπο τον πραγματικό φασικό χώρο αυτών των συσσωματωμάτων, τότε τα κλασικά δυναμικά δεν είναι κατάλληλα για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, τουλάχιστον στα μικρά συσσωματώματα.

Είδαμε ωστόσο ότι η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται από το δυναμικό μέσω του οποίου γίνεται η προσομοίωση, ενώ η σχέση που υπάρχει ανάμεσα στη θερμοκρασία τήξης και στη διάσταση του συσσωματώματος διατηρείται, ανεξάρτητα από το δυναμικό που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της. Αυτό μας οδηγεί στο να συμπεράνουμε ότι η θερμοκρασία τήξης που προκύπτει από ένα συγκεκριμένο δυναμικό, ως συνάρτηση της διάστασης του συσσωματώματος εξαρτάται κυρίως από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συσσωματώματος.

Όσον αφορά τη μαγνητική ροπή, είδαμε ότι, με εξαίρεση την περίπτωση του Ni_3 , παρατηρείται μια πώση της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, κάτι που

προβλέπεται και πειραματικά. Δεδομένου ότι οι υπολογισμοί της μαγνητικής ροπής γίνονται στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, η πτώση της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας οφείλεται σε καθαρά γεωμετρικά χαρακτηριστικά κάθε συσσωματώματος, κατά τη διάρκεια κάθε προσομοίωσης.

Κεφάλαιο 9

Υπολογισμός της μαγνητικής ροπής μεγαλύτερων συσσωματωμάτων Ni στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού

Στο κεφάλαιο αυτό μελετούμε τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες συσσωματωμάτων του Ni μέχρι 201 άτομα στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού [60, 61]. Επειδή στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, η μελέτη αυτών των ιδιοτήτων απαιτεί υπολογιστικούς χρόνους που είναι ανάλογοι της τρίτης δύναμης της διάστασης του συστήματος, μια τέτοια μελέτη θα ήταν αρκετά χρονοβόρα για τέτοια συστήματα στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Προκειμένου λοιπόν να επιταχύνουμε τον υπολογισμό, αναπτύξαμε μια νέα μέθοδο, που αποτελεί ένα συνδυασμό ενός κλασικού δυναμικού και της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή ο φασικός χώρος καθορίζεται από το κλασικό δυναμικό Sutton-Chen I, ενώ ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής γίνεται για τη δομή που προκύπτει κάθε 100 βήματα της προσομοίωσης, με χρήση της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης στο επίπεδο προσέγγισης του μη συγγραμμικού μαγνητισμού. Η μέθοδος εφαρμόστηκε και στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού για τα μικρά συσσωματώματα που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με τα 12 κλασικά δυναμικά που είχαμε στη διάθεσή μας. Στα πλαίσια της νέας αυτής μεθόδου βρήκαμε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα συσσωματώματα Ni₄₃, Ni₈₀, Ni₁₄₇, Ni₁₇₇ και Ni₂₀₁. Υπολογίσαμε επίσης τη θερμοκρασία Curie για αυτά τα συσσωματώματα και είδαμε την ύπαρξη μιας γραμμικής σχέσης ανάμεσα στη θερμοκρασία Curie T_C και τη θερμοκρασία τήξης T_m , την οποία αναφέρουμε.

9.1 Εισαγωγή

Οι μέχρι σήμερα θεωρητικές μελέτες για $T = 0$, που αφορούν τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής, φαίνεται να είναι αρκετά ικανοποιητικές, στην αναπαραγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων (βλέπε σχετικές αναφορές στο προηγούμενο κεφάλαιο). Η βασική υπόθεση στις μελέτες αυτές, αλλά και στη μελέτη που παρουσιάσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι ότι το κάθε συσσωμάτωμα είναι ένα σύστημα μιας μαγνητικής περιοχής (single domain particle), όπου οι μαγνητικές ροπές των ατόμων είναι συγγραμμικές και επομένως παράλληλες σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση. Επιπλέον όλες αυτές οι μελέτες, σχεδόν στο σύνολό τους, αγνοούν τη συνεισφορά της τροχιακής μαγνητικής ροπής στη μαγνητική ροπή του συσσωματώματος. Έτσι η μαγνητική ροπή ανά άτομο προκύπτει από τη σχέση 8.2, την οποία είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Ωστόσο νέα πειράματα δείχνουν ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σ' αυτές τις μελέτες δεν είναι ικανοποιητικά για την περιγραφή μιας σειράς ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων, όπως π.χ. η μαγνητική αλλαγή φάσης, η μεταβολή της μαγνητικής ροπής με τη θερμοκρασία, η μεταβολή της θερμοκρασίας Debye Θ_D ή της θερμοκρασίας Curie T_C με τη διάσταση του συσσωματώματος, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο αυτές φτάνουν τις αντίστοιχες τιμές τους στο συμπαγές στερεό. Δεδομένου λοιπόν της μη ικανοποιητικής περιγραφής αυτών των φαινομένων από τους μέχρι σήμερα υπολογισμούς και δεδομένου ότι όλες αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, υπάρχει ανάγκη να ενσωματωθούν στους παραπάνω αναφερόμενους υπολογισμούς παράγοντες που σχετίζονται με την επίδραση της θερμοκρασίας σ' αυτές τις ιδιότητες, αλλά και παράγοντες που περιγράφουν την αλληλεπίδραση του σπιν με την τροχιακή στροφορμή. Θα πρέπει επομένως (α) να αντικατασταθεί η συγγραμμικότητα των μαγνητικών ροπών με τυχαίες κατευθύνσεις, όπως θα περίμενε κανείς να συμβαίνει υπό μη μηδενική θερμοκρασία, (β) να ενσωματωθεί στη χαμιλτονιανή ένας όρος που να περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ σπιν και τροχιακής στροφορμής και (γ) να ληφθούν υπ' όψη οι καταστάσεις χαμηλής ενέργειας με τυχαία κατεύθυνση των σπιν για κάθε διαφορετική δομή στην οποία μπορεί να βρεθεί το συσσωμάτωμα υπό μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Χρειάζεται δηλαδή να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς τα φαινόμενα μη συγγραμμικού μαγνητισμού με ότι διαφοροποιήσεις αυτά πρόκειται να επιφέρουν στο χώρο των φάσεων.

9.2 Μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού

9.2.1 Η αναγκαιότητα εύρεσης νέας μεθόδου υπολογισμού

Στο προηγούμενο κεφάλαιο μελετήσαμε τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , με $n = 3 - 8$ και 13 στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού. Δεδομένης της αναγκαιότητας που περιγράψαμε παραπάνω, θα ήταν αρκετά ενδιαφέρον αν μπορούσαμε να μελετήσουμε τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες μεγαλύτερων συσσωματωμάτων σε θερμοκρασίες $T > 0$ στα πλαίσια του μη συγγραμμικού

μαγνητισμού. Όμως μια τέτοια μελέτη θα ήταν αρκετά χρονοβόρα.

Όπως είχαμε πει και νωρίτερα, η προσομοίωση μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, απαιτεί υπολογιστικούς χρόνους, που είναι ανάλογοι της τρίτης δύναμης του πλήθους των συναρτήσεων βάσης, στην οποία αναπτύσσεται η χαμιλτονιανή. Αυτό συμβαίνει γιατί οι διαγωνοποιήσεις του πίνακα της χαμιλτονιανής, οι οποίες πρέπει να γίνονται σε κάθε χρονικό βήμα, χρειάζονται χρόνο ανάλογο της τρίτης δύναμης της διάστασής τους. Επειδή στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, ο γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων βάσης που κατασκευάζει τις κυματοσυναρτήσεις του συστήματος, περιέχει συγκεκριμένο πλήθος τέτοιων συναρτήσεων από κάθε άτομο και επειδή τα συστήματα που μελετούμε έχουν ίδιου τύπου άτομα, η διάσταση του πίνακα της χαμιλτονιανής θα είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων και κατά συνέπεια ο υπολογιστικός χρόνος για μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής θα είναι ανάλογος της τρίτης δύναμης του πλήθους των ατόμων του συστήματος. Εκτός από αυτή την εξάρτηση του χρόνου των υπολογισμών από τον αριθμό των ατόμων του συστήματος, οι υπολογιστικοί χρόνοι είναι ανάλογοι του αριθμού των χρονικών βημάτων κάθε προσομοίωσης. Επίσης αν το ζητούμενό μας είναι ο υπολογισμός θερμοδυναμικών ποσοτήτων, τότε οι παραπάνω προσομοιώσεις πρέπει να γίνουν για κάποιο ελάχιστο πλήθος θερμοκρασιών. Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς τη δυσκολία ενός τέτοιου υπολογισμού (από πλευράς υπολογιστικού χρόνου), όταν ο αριθμός των ατόμων του συστήματος αυξάνεται. Για τη μελέτη του Ni_{13} , στα πλαίσια της προσέγγισης της ισχυρής δέσμευσης, χρησιμοποιήσαμε μια βάση έξι τροχιακών (1 τύπου s και 5 τύπου d) και για κάθε προσομοίωση μοριακής δυναμικής διαφορετικής θερμοκρασίας, 2×10^6 χρονικά βήματα. Για την εκτέλεση αυτών των προσομοιώσεων χρησιμοποιήσαμε ένα υπολογιστή με επεξεργαστή Pentium 4 στα 2.53GHz . Ο χρόνος που απαιτούνταν για κάθε τέτοια προσομοίωση ήταν της τάξης των 16 με 18 ωρών. Αν επομένως θέλαμε να κάνουμε μια τέτοια προσομοίωση μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης για ένα σύστημα 40 ατόμων Ni, που έχει περίπου τριπλάσιο αριθμό ατόμων σε σχέση με το Ni_{13} , θα χρειαζόμασταν $3^3 = 27$ φορές περισσότερο υπολογιστικό χρόνο, δηλαδή της τάξης των 18 με 20 μέρες για κάθε προσομοίωση διαφορετικής θερμοκρασίας. Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανένας ότι οι χρόνοι αυτοί είναι απαγορευτικοί, ώστε να μην μπορεί να γίνει εφικτή μια τέτοια μελέτη με τους σημερινούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές και με τις δικές μας δυνατότητες, στο επίπεδο της προσέγγισης της ισχυρής δέσμευσης. Θα έπρεπε λοιπόν ή να εγκαταλείψουμε την προσπάθεια, ή να επινοήσουμε μια άλλη μέθοδο, που θα μας έλυσε αυτό το πρόβλημα.

9.2.2 Η νέα μέθοδος υπολογισμού της μαγνητικής ροπής

Όπως έχουμε ξαναπεί, μέθοδοι χαμηλότερου επιπέδου προσέγγισης σε σχέση με την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, που συνήθως συνοδεύονται από μικρότερους υπολογιστικούς χρόνους, όπως είναι τα κλασικά δυναμικά, δεν μπορούν να υπολογίσουν μαγνητικές ιδιότητες, γιατί δεν περιλαμβάνουν όρους σπιν. Από την άλλη, κάθε άλλη ανώτερου επιπέδου προσέγγιση από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης είναι πολύ πιο χρονοβόρα στους υπολογισμούς της και επομένως άχρηστη για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ή μαγνητικών ιδιοτήτων σε μη μηδενικές θερμοκρασίες, ακόμα και για μικρότερα συστήματα. Είτε ε-

πομένως θα πρέπει μοιρολατρικά να αποδεχθούμε τα όρια των δυνατοτήτων μας και να περιμένουμε να βελτιωθούν οι δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών, προκειμένου να μπορέσουμε να εκτελέσουμε τέτοιους υπολογισμούς, είτε θα πρέπει να βρούμε (αν μπορούμε να βρούμε) άλλους τρόπους για να κάνουμε αυτούς τους υπολογισμούς.

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος αναπτύσσουμε μια νέα μέθοδο (εισάγοντας βεβαίως κάποιες επιπλέον προσεγγίσεις), που μας επιτρέπει να υπερβούμε την παραπάνω αναφερόμενη αδυναμία να κάνουμε τέτοιους υπολογισμούς με τους σημερινούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου, που προτείνουμε, έχει και αυτή κάποια όρια, τα οποία όμως επεκτείνονται, όσο βελτιώνονται οι δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Έτσι, όταν θα βελτιωθούν οι δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών (ώστε οι υπολογισμοί που σήμερα δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν, να μπορούν τότε), η μέθοδος που αναπτύσσουμε, θα εφαρμόζεται σε ακόμα μεγαλύτερα συστήματα ατόμων, που ούτε και τότε θα είναι εφικτοί τέτοιοι υπολογισμοί πάνω σ' αυτά στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης ή στα πλαίσια ακριβέστερων προσεγγίσεων.

Η νέα μέθοδος που παρουσιάζουμε, συνδυάζει τα κλασικά δυναμικά με την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης. Στηρίζεται σε δύο βασικές παραδοχές: Η πρώτη είναι ότι η τροχιά (trajectory) στο χώρο των φάσεων ενός συσσωματώματος προσεγγίζεται πολύ καλά από την τροχιά που θα διαγράψει το συσσωμάτωμα κατά την προσομοίωση μοριακή δυναμικής, που θα καθορίζεται από κάποιο συγκεκριμένο κλασικό δυναμικό. Η δεύτερη βασική παραδοχή είναι ότι οι μεταβολές στις συντεταγμένες των ατόμων του συσσωματώματος κατά την προσομοίωση της μοριακής δυναμικής δεν ακολουθούνται από μεγάλες μεταβολές στη μαγνητική ροπή. Αυτό είδαμε να ισχύει στην περίπτωση του Ni_{13} . Έτσι ελπίζουμε ότι ακόμα και αν δεν υπάρχει μεγάλη σύμπτωση ανάμεσα στο χώρο των φάσεων που αντιστοιχεί στο κλασικό δυναμικό και στο χώρο των φάσεων που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, δε θα υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές στον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής.

Αν λοιπόν υπάρχει ένα τέτοιο κλασικό δυναμικό, τότε προσομοιώνουμε τη μοριακή δυναμική του συστήματος με το κλασικό αυτό δυναμικό. Για τις δομές που θα προκύπτουν από την προσομοίωση μ' αυτό το κλασικό δυναμικό σε κάθε N_s επόμενα χρονικά βήματα, κάνουμε κάθε φορά ένα υπολογισμό της μαγνητικής ροπής για κάθε μια απ' αυτές τις δομές, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, στην οποία είτε έχουμε απλώς ενσωματώσει τον όρο Hubbard (αν θέλουμε να μελετήσουμε το σύστημα στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού (βλέπε σελίδα 65) ή έχουμε επιπλέον ενσωματώσει και τον όρο σύζευξης σπιν-τροχιάς και έχουμε δράσει με τους αντίστοιχους τελεστές στροφής του σπιν $1/2$, (αν θέλουμε να μελετήσουμε το σύστημα στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού (βλέπε σελίδες 65 και 73)). Τέλος βρίσκουμε τη μέση τιμή της μαγνητικής ροπής από το χρονικό μέσο όρο των τιμών της μαγνητικής ροπής, που θα έχουμε ήδη υπολογίσει σε καθένα από τα προηγούμενα βήματα. Έτσι υποχρεωνόμαστε μεν να κάνουμε τη χρονοβόρα διαγωνοποίηση της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης κάθε N_s χρονικά βήματα, αλλά για κάθε N_s χρονικά βήματα αποφεύγουμε $N_s - 1$ διαγωνοποιήσεις καθώς επίσης και τον υπολογισμό των αντίστοιχων δυνάμεων¹, που θα έπρεπε να κάνουμε αν χρη-

¹που είναι ένας εξίσου χρονοβόρος υπολογισμός

σιμοποιούσαμε αποκλειστικά και μόνο την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης. Αν π.χ. $N_s = 100$ και θέλουμε να μελετήσουμε ένα σύστημα 40 ατόμων, τότε με την προτεινόμενη μέθοδο ο υπολογιστικός χρόνος θα είναι ανάλογος του $(40/13)^3 \times (1/100) \approx 1/3$ του χρόνου που θα απαιτούνταν για να γίνει ο πλήρης κβαντομηχανικός υπολογισμός στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης για το Ni_{13} . Ο αντίστοιχος χρόνος για ένα σύστημα 200 ατόμων με $N_s = 1000$ χρονικά βήματα, θα ήταν απλώς περίπου τριπλάσιος ή τετραπλάσιος.

9.2.3 Επιπλέον προβλήματα στον υπολογισμό

Στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού έχουμε δύο επιπλέον προβλήματα. Το πρώτο είναι ότι διπλασιάζεται η διάσταση της χαμιλτονιανής μήτρας με την εισαγωγή του όρου σύζευξης σπιν-τροχιάς και τη δράση των σχετικών τελεστών στροφής του σπιν 1/2, αφού πλέον η χαμιλτονιανή μήτρα παύει να είναι μπλοκ διαγώνια ως προς το σπιν. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς, αυτό κάνει πιο χρονοβόρο τον υπολογισμό. Το δεύτερο είναι ότι η τυχαία κατεύθυνση των μαγνητικών ροπών κάθε ατόμου του συσσωματώματος δεν καθορίζεται από την προσομοίωση μοριακής δυναμικής, αφού η προσομοίωση της κίνησης των ατόμων δεν εμπλέκει τη μαγνητική ροπή. Ωστόσο η ενέργεια του συσσωματώματος επηρεάζεται από τις κατευθύνσεις των μαγνητικών ροπών, αφού πλέον τόσο με την δράση των τελεστών στροφής του σπιν 1/2, όσο και με την εισαγωγή του όρου σύζευξης σπιν-τροχιάς, έχει επίδραση στις τιμές των ιδιοενεργειών της χαμιλτονιανής. Θα πρέπει επομένως με κάποιο τρόπο να εισαχθεί και η επίδραση των διαφορετικών κατευθύνσεων των ατομικών μαγνητικών ροπών στη μέση μαγνητική ροπή για κάθε θερμοκρασία. Ο τρόπος με τον οποίο αντιμετωπίζουμε αυτό το πρόβλημα είναι ο εξής. Κάθε φορά που πρόκειται να υπολογιστεί η μαγνητική ροπή, μετά από κάθε N_s χρονικά βήματα της προσομοίωσης με το κλασικό δυναμικό, υπολογίζεται η μαγνητική ροπή και η ενέργεια του συσσωματώματος για διάφορες τυχαίες κατευθύνσεις των ατομικών μαγνητικών ροπών και στη συνέχεια λαμβάνεται μια μέση τιμή αυτών από τη σχέση

$$\mu_i = \frac{1}{Z_M(i)} \sum_{j=1}^{N_{ran}^{(i)}} \mu_{i,j} e^{-(E_{i,j} - E_i^{(0)})/k_B T}, \quad (9.1)$$

όπου

$$Z_M(i) = \sum_{j=1}^{N_{ran}^{(i)}} e^{-(E_{i,j} - E_i^{(0)})/k_B T} \quad (9.2)$$

όπου $E_{i,j}$ και $\mu_{i,j}$ είναι η ενέργεια και η μαγνητική ροπή αντίστοιχα του συσσωματώματος, όπως υπολογίζεται στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, για την i διάταξη των ατόμων του, στην οποία υπολογίζουμε τη μαγνητική ροπή, η οποία (διάταξη) έχει τον j τυχαίο προσανατολισμό των μαγνητικών της ροπών. $E_i^{(0)}$ είναι η ενέργεια του συσσωματώματος, όπως υπολογίζεται στα πλαίσια της προσέγγισης της ισχυρής δέσμησης για το σιδηρομαγνητικό προσανατολισμό των σπιν (όλες οι μαγνητικές ροπές παράλληλες στον άξονα z). Τέλος $N_{ran}^{(i)}$ είναι το πλήθος των τυχαίων διατάξεων των μαγνητικών ροπών των

ατόμων στην γεωμετρική διάταξη i αυτών ($N_{ran}^{(i)} \approx 120 - 300$). Θεωρούμε δηλαδή ότι η πιθανότητα εμφάνισης της τυχαίας διάταξη των σπιν j , στη γεωμετρική διάταξη i των ατόμων του συσσωματώματος, η οποία προκύπτει από την προσομοίωση της μοριακής δυναμικής κάθε N_s χρονικά βήματα, είναι ίση με

$$P_M(E_{i,j}) = \frac{1}{Z_M(i)} e^{-(E_{i,j} - E_i^{(0)})/k_B T} \quad (9.3)$$

και επομένως ανάλογη είναι και η συνεισφορά κάθε τυχαίου προσανατολισμού j του σπιν στη μαγνητική ροπή της i γεωμετρικής δομής των ατόμων. Στις παραπάνω σχέσεις η ενέργεια $E_i^{(0)}$ εισάγεται για καθαρά πρακτικούς λόγους, ώστε τα αθροίσματα των παραπάνω σχέσεων να μην εμφανίζουν "απειρισμούς". Θεωρητικά όμως θα μπορούσε να μην εμφανίζεται καθόλου. Έχοντας βρει κατ' αυτό τον τρόπο τη μέση μαγνητική ροπή ως προς τις τυχαίες κατευθύνσεις των καταστάσεων του σπιν, μπορούμε πλέον να βρούμε τη μέση μαγνητική ροπή σε κάθε θερμοκρασία, από τον αντίστοιχο χρονικό μέσο όρο, (βλέπε εξίσωση 5.36), όπως κάναμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο.

9.2.4 Επιλογή του κατάλληλου κλασικού δυναμικού

Εκείνο που χρειάζεται να κάνουμε ακόμα, είναι να επιλέξουμε το κατάλληλο κλασικό δυναμικό, που θα ικανοποιούσε την πρώτη από τις δύο παραδοχές, που αναφέραμε παραπάνω (δηλ. να αναπαράγει τον ίδιο χώρο φάσεων με αυτό της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης). Σε γενικές γραμμές έχει ήδη δείξει, ότι τουλάχιστον κάποια από τα κλασικά δυναμικά αναπαράγουν καλά αρκετές ιδιότητες του συμπαγούς στερεού και επομένως αυτά τα κλασικά δυναμικά είναι κατάλληλα για την περιγραφή μεγάλων συστημάτων. Ωστόσο μεταξύ των συσσωματωμάτων μοναδική δυνατότητα τέτοιου ελέγχου μπορούμε να έχουμε μόνο στα μικρά συσσωματώματα, όπου είναι εφικτός ένα υπολογισμός στο επίπεδο της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, αφού στα μεγάλα συσσωματώματα ένα τέτοιος υπολογισμός θα ήταν πρακτικά ανέφικτος από πλευράς χρόνου και επιπλέον, αν ο υπολογισμός αυτός μπορούσε να γίνει, δε θα χρειαζόμασταν τη νέα μέθοδο. Είδαμε όμως ότι δεν βρήκαμε κάποια ταύτιση αποτελεσμάτων κατά ένα συστηματικό τρόπο, μεταξύ των αποτελεσμάτων των κλασικών δυναμικών και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, όσον αφορά τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Κατά συνέπεια δεν μπορεί να προκύψει κάποιο συμπέρασμα, που να μας οδηγήσει στην επιλογή του κατάλληλου κλασικού δυναμικού. Κάτι ωστόσο που θα μπορούσαμε ακόμα να δούμε, είναι κατά πόσο θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η μέθοδος υπολογισμού των μαγνητικών ιδιοτήτων, που προτείνουμε σ' αυτό το κεφάλαιο, στα μικρά συσσωματώματα, τα οποία (όπως έχουμε ξαναπεί) εκ φύσεως - λόγω των έντονων επιφανειακών φαινομένων - είναι τα κατ' εξοχήν "δύσκολα" συστήματα για την εφαρμογή κλασικών δυναμικών. Για να τα δούμε λοιπόν όλα αυτά, προσομοιώνουμε τη μοριακή δυναμική των μικρών συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 2 - 8$ και 13 στα πλαίσια των παραπάνω κλασικών δυναμικών για διάφορες θερμοκρασίες και υπολογίζουμε τη μέση μαγνητική ροπή για κάθε διαφορετική θερμοκρασία από τους χρονικούς μέσους όρους με τη μέθοδο που περιγράψαμε, στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού. Παρακάτω δείχνουμε τα αποτελέσματα αυτών

των υπολογισμών, μαζί με τους αντίστοιχους υπολογισμούς, που δείξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με χρήση αποκλειστικά της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού.

9.2.5 Υπολογισμός της μαγνητικής ροπής των συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 2 - 8$ και 13 με τη νέα μέθοδο, στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού

Στον πίνακα 9.1 βλέπουμε τις μαγνητικές ροπές και τις μαγνητικές ροπές ανά άτομο (μέσα στις παρενθέσεις), όπως υπολογίζονται από τη χαμιλτονιανή στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, για τις γεωμετρικές δομές ισορροπίας των συσσωματωμάτων Ni_n , $n = 2 - 8$ και 13, όπως αυτές προκύπτουν από τα κλασικά δυναμικά. Όπως μπορούμε να δούμε, υπάρχουν ήδη από $T = 0$, τιμές που δε συμφωνούν με τις τιμές που προκύπτουν από τους αντίστοιχους υπολογισμούς για τις δομές ισορροπίας της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Αυτό μας δίνει να καταλάβουμε ότι για τις περιπτώσεις αυτές δε θα υπάρχει συμφωνία ούτε για $T > 0$. Αυτό οφείλεται σε πολλές περιπτώσεις στη διαφορετική γεωμετρία των δομών ισορροπίας, που συμπαρασύρει και τις αντίστοιχες τιμές της μαγνητικής ροπής, αφού η γεωμετρία είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την τιμή της μαγνητικής ροπής [298, 307].

Στις εικόνες 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6 και 9.7 παρουσιάζουμε, για τα συσσωματώματα Ni_3 , Ni_4 , Ni_5 , Ni_6 , Ni_7 , Ni_8 και Ni_{13} αντίστοιχα, τη μαγνητική ροπή ανά άτομο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, όπως αυτή προκύπτει με τη νέα μέθοδο, που προτείναμε παραπάνω, με χρήση των διάφορων κλασικών δυναμικών. Στις ίδιες εικόνες παρουσιάζουμε και την αντίστοιχη καμπύλη της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως υπολογίζεται στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, την οποία έχουμε ήδη παρουσιάσει στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Όπως φαίνεται από την εικόνα 9.1 για το Ni_3 , τα αποτελέσματα της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης είναι πιο κοντά στα αποτελέσματα των δυναμικών Sutton - Chen II, Erkoç III, Cleri - Rosato και Uppenbrink - Wales I. Από την ίδια γραφική παράσταση φαίνεται ότι τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη μαγνητική ροπή, που προκύπτουν με τα δυναμικά Lennard - Jones και Morse, είναι τελείως άσχετα με αυτά της προσέγγισης της ισχυρής δέσμησης. Η μαγνητική ροπή, που προκύπτει με αυτά τα δύο αυτά δυναμικά, είναι φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με όλα τα υπόλοιπα δυναμικά (συμπεριλαμβανόμενης και της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης), για τα οποία είναι αύξουσα. Επίσης η τιμή της μαγνητικής ροπής ανά άτομο για αυτά τα δύο δυναμικά για $T = 0$, είναι $\mu = 2\mu_B$, σε αντίθεση με όλα τα άλλα δυναμικά, συμπεριλαμβανόμενης και της προσέγγισης της ισχυρής δέσμησης, για τα οποία είναι $\mu = 0.666\mu_B$, εκτός από το δυναμικό Uppenbrink - Wales για το οποίο είναι $\mu = 1.333\mu_B$.

Από την εικόνα 9.2 βλέπουμε ότι για το Ni_4 υπάρχει μια πολύ καλή σύμπτωση μεταξύ των καμπυλών της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, που προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και του δυναμικού Cleri - Rosato. Οι καμπύ-

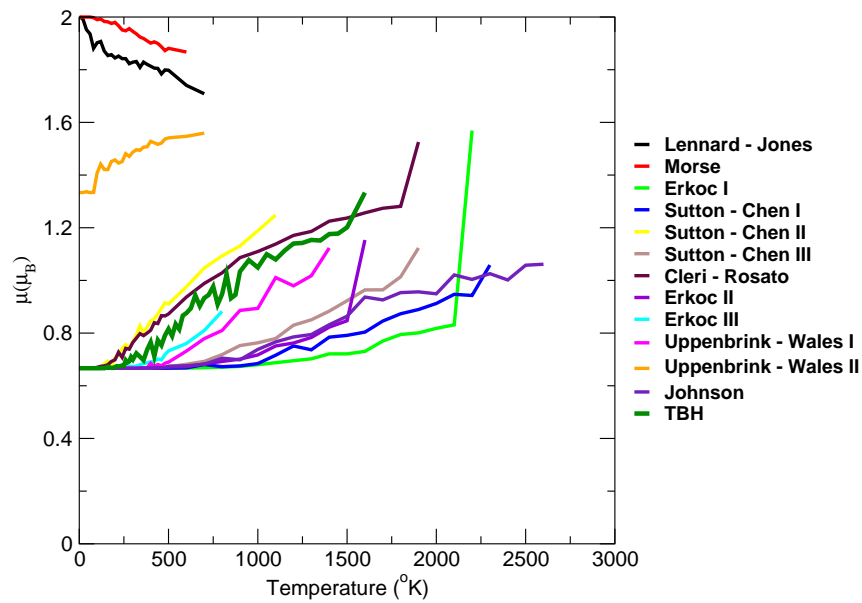
	Ni ₁₃	Ni ₃	Ni ₄	Ni ₅
Lennard - Jones		6 (2)	4 (1)	8 (1.6)
Morse		6 (2)	8 (2)	10 (2)
Erkoç I		2 (0.666)	4 (1)	4 (0.8)
Sutton - Chen I	8 (0.615)	2 (0.666)	4 (1)	4 (0.8)
Sutton - Chen II	18 (1.385)	2 (0.666)	4 (1)	8 (1.6)
Sutton - Chen III		2 (0.666)	4 (1)	4 (0.8)
Cleri - Rosato	8 (0.615)	2 (0.666)	4 (1)	8 (1.6)
Erkoç II		2 (0.666)	4 (1)	6 (1.2)
Erkoç III		2 (0.666)	4 (1)	4 (0.8)
Uppenbrink - Wales I	12 (0.923)	2 (0.666)	4 (1)	6 (1.2)
Uppenbrink - Wales II	8 (0.615)	4 (1.333)	4 (1)	8 (1.6)
Johnson		2 (0.666)	4 (1)	8 (1.6)
TBH	14 (1.077)	2 (0.666)	4 (1)	8 (1.6)
TBH (τοπικό ελάχιστο)				6 (1.2)

	Ni ₆ ^(a)	Ni ₆ ^(b)	Ni ₇	Ni ₈
Lennard - Jones	12 (2)	10 (1.666)	10 (1.429)	10 (1.25)
Morse	12 (2)	-	14 (2)	16 (2)
Erkoç I	4 (0.666)	6 (1)	6 (0.857)	8 (1)
Sutton - Chen I	8 (1.333)	6 (1)	6 (0.857)	8 (1)
Sutton - Chen II	8 (1.333)	8 (1.333)	10 (1.429)	8 (1)
Sutton - Chen III	8 (1.333)	6 (1)	6 (0.857)	8 (1)
Cleri - Rosato	8 (1.333)	-	6 (0.857)	8 (1)
Erkoç II	8 (1.333)	-	8 (1.143)	8 (1)
Erkoç III	8 (1.333)	6 (1)	6 (0.857)	8 (1)
Uppenbrink - Wales I	8 (1.333)	6 (1)	6 (0.857)	8 (1)
Uppenbrink - Wales II	10 (1.666)	8 (1.333)	10 (1.429)	10 (1.25)
Johnson	8 (1.333)	6 (1)	6 (0.857)	8 (1)
TBH	12 (2)	8 (1.333)	8 (1.143)	8 (1)

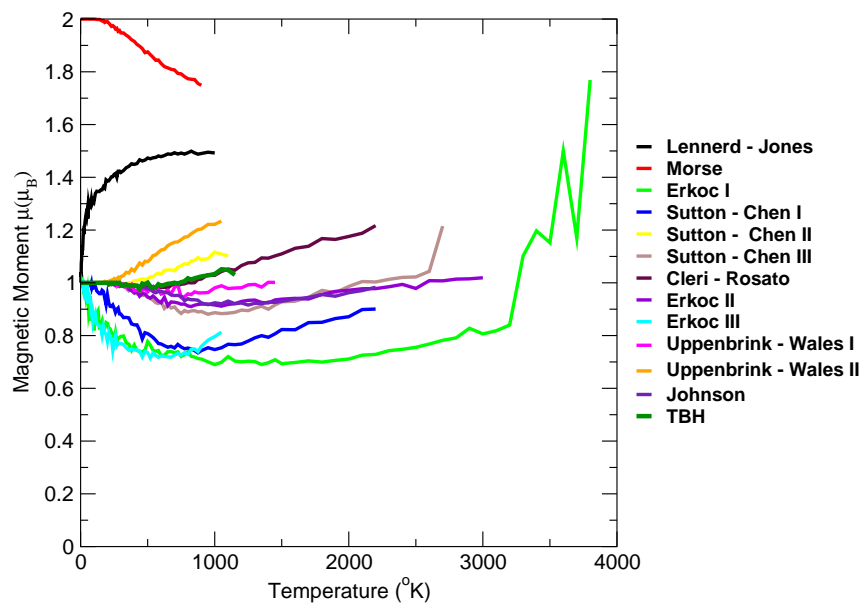
Πίνακας 9.1: Μαγνητική ροπή ανά άτομο σε μ_B για τις δομές ισορροπίας των μικρών συσσωματωμάτων του Νικελίου, όπως αυτή προκύπτει από τα διάφορα δυναμικά με τη νέα μέθοδο και με από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης.

^a οκτάεδρο

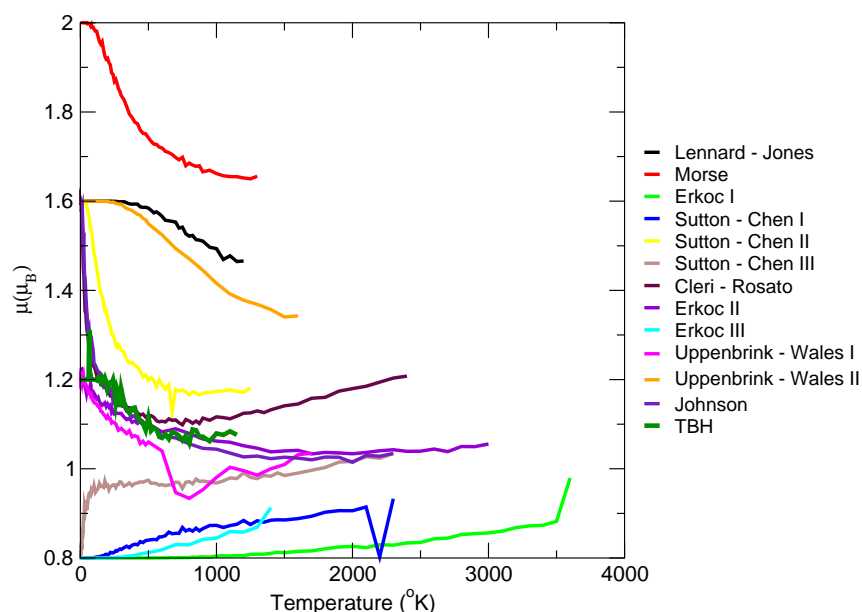
^b capped τριγωνική διπυραμίδα (δομή ολικού ελαχίστου για την TBH)



Σχήμα 9.1: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 9.2: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

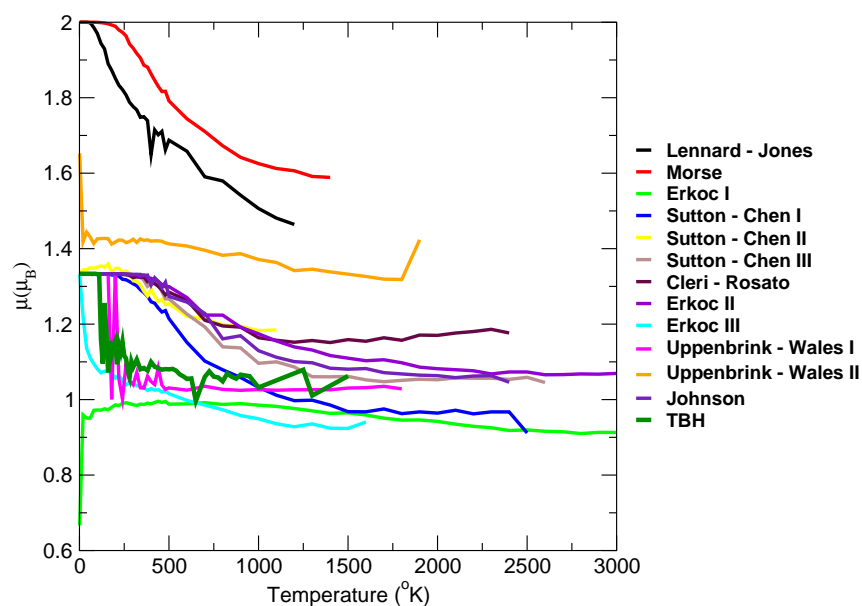


Σχήμα 9.3: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_5 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

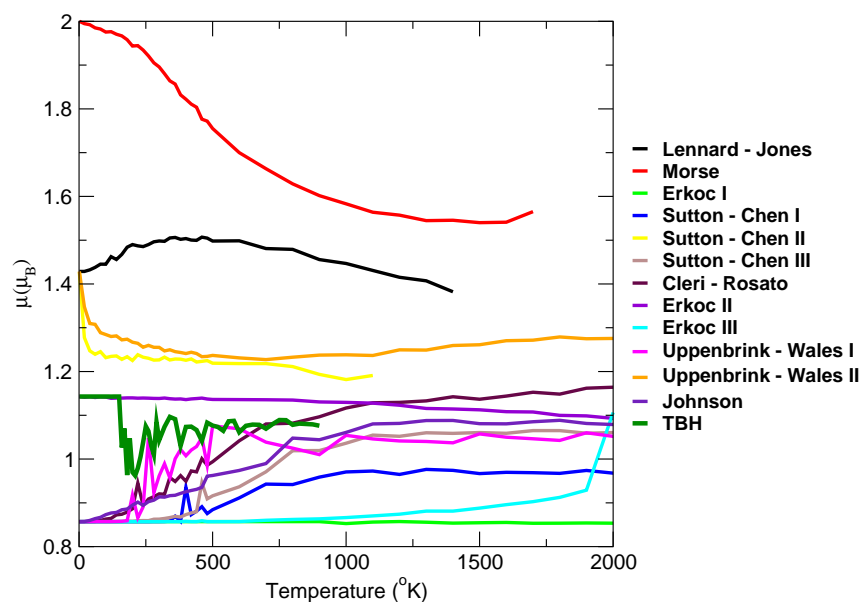
λες αυτές σε μικρές θερμοκρασίες έχουν μια σταθερή τιμή. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρουσιάζουν μια ελαφρά μείωση, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες η μαγνητική ροπή φαίνεται να μεγαλώνει. Ας σημειωθεί επίσης ότι και οι αντίστοιχες καμπύλες από τα δυναμικά Sutton - Chen II και Uppenbrink - Wales I, (για τα οποία είχαμε δει ομοιότητες στις καμπύλες της ειδικής θερμότητας και του δείκτη Lindemann με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης) βρίσκονται αντίστοιχα πάνω και κάτω από την αντίστοιχη καμπύλη που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και είναι πιο κοντά σ' αυτή από κάθε άλλη καμπύλη.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 9.1 η μαγνητική ροπή ανά άτομο της δομής του ολικού ελαχίστου του Ni_5 σε $T = 0K$ είναι ίση με $1.6\mu_B$, ενώ αντιθέτως της περίπου ισοενεργειακής δομής του τοπικού ελαχίστου είναι ίση με $1.2\mu_B$. Επειδή (για λόγους που εξηγήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο) στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 50K$), η προσομοίωση λαμβάνει υπ' όψη της το φασικό χώρο του τοπικού ελαχίστου, βλέπουμε στην εικόνα 9.3 τη μαγνητική ροπή του Ni_5 να ξεκινάει από $1.2\mu_B$, αντί για $1.6\mu_B$. Μάλιστα μια κορυφή, που εμφανίζεται στους $50K$ περίπου, οφείλεται στην ανάμειξη των φασικών χώρων των δύο δομών. Με βάση λοιπόν αυτή την εικόνα, θα περιμέναμε η μαγνητική ροπή να ακολουθεί μια πτωτική πορεία στην περιοχή από 0 ως $50K$ ξεκινώντας από $1.6\mu_B$ και στη συνέχεια να ακολουθεί τη γραφική παράσταση της εικόνας 9.3. Αυτή η εικόνα φαίνεται να ταιριάζει αρκετά καλά με το αποτέλεσμα για τη μαγνητική ροπή από το δυναμικό Johnson και για θερμοκρασίες μέχρι περίπου $500K$ με το δυναμικό Cleri - Rosato, ενώ το δυναμικό Sutton - Chen II ακολουθεί την ίδια περίπου πορεία.

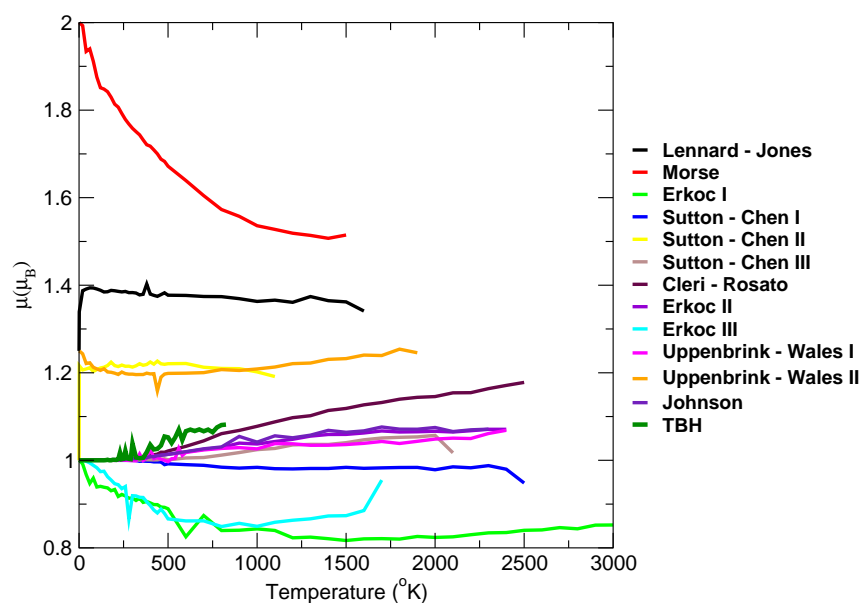
Για τη μαγνητική ροπή του Ni_6 βλέπουμε στην εικόνα 9.4 ότι οι προβλέψεις της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης σχεδόν ταυτίζονται μόνο με τις προβλέψεις του δυναμικού Uppenbrink - Wales I με δεύτερη καλύτερη πρόβλεψη αυτή του δυναμικού Erkoç III.



Σχήμα 9.4: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 9.5: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_7 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

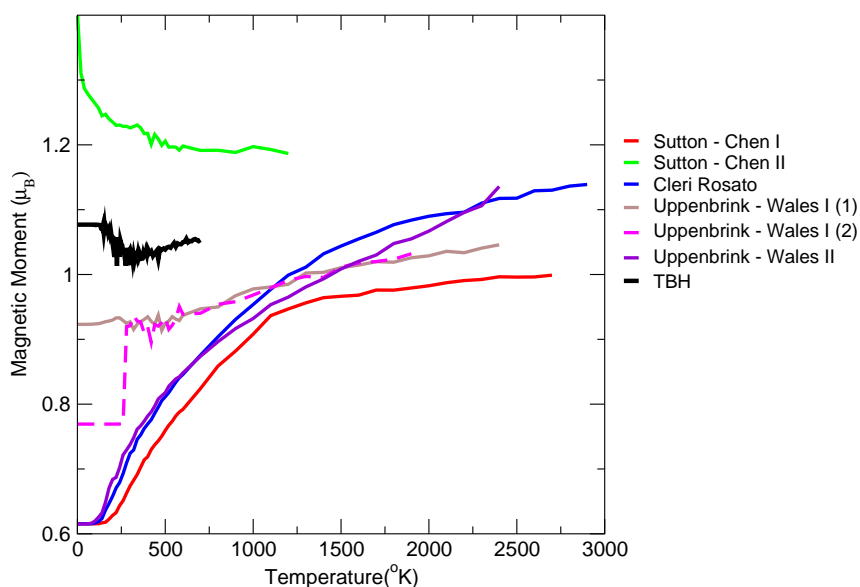


Σχήμα 9.6: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_8 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

Για τη μαγνητική ροπή του Ni_7 βλέπουμε στον πίνακα 9.1 ότι εκτός από την πρόβλεψη του δυναμικού Erkoç II, καμία από τις προβλέψεις των κλασικών δυναμικών δεν συμφωνεί με την πρόβλεψη της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης για τη μαγνητική ροπή σε $T = 0K$. Όμως και αυτή η ταύτιση της πρόβλεψης ανάμεσα στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης και στο δυναμικό Erkoç II για $T = 0K$, διαφοροποιείται μετά τη θερμοκρασία των $140K$ περίπου. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $140K$ περίπου, η μαγνητική ροπή που προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης παίρνει τιμές παρόμοιες με αυτές που προκύπτουν από τα δυναμικά Cleri - Rosato και Uppenbrink - Wales I.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 9.6 για τη μαγνητική ροπή του Ni_8 , υπάρχει μια ταύτιση των καμπυλών που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen I, Sutton - Chen III, Cleri - Rosato, Erkoç II, Uppenbrink - Wales I και Johnson με την καμπύλη που προέρχεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης μέχρι τη θερμοκρασία των $250K$ περίπου, ενώ μετά απ' αυτή τη θερμοκρασία, η πλησιέστερη καμπύλη σ' αυτή που προέρχεται από την ισχυρή δέσμηση, είναι αυτή που προέρχεται από το δυναμικό Cleri - Rosato.

Σε ότι αφορά τη μαγνητική ροπή του Ni_{13} , φαίνεται στην εικόνα 9.7, ότι καμία από τις προβλέψεις των κλασικών δυναμικών που χρησιμοποιήσαμε για το Ni_{13} , δε συμφωνεί με τις προβλέψεις της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Βλέπουμε όμως παράλληλα, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen I, Cleri - Rosato και Uppenbrink - Wales II, σχεδόν να ταυτίζονται. Θα πρέπει βεβαίως να λάβουμε σοβαρά υπ' όψη, ότι η δομή ισορροπίας του Ni_{13} , που προβλέπεται από την προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, είναι τελείως διαφορετική από τη δομή που προβλέπεται από τα κλασικά δυναμικά, η οποία συνήθως είναι εικοσαεδρική. Αυτή η ασυμφωνία των συγκεκριμένων προβλέψεων οφείλεται κυρίως στη διαφορά της γεωμετρικής δομής.



Σχήμα 9.7: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni_{13} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

9.2.6 Συμπεράσματα από τη μελέτη της μαγνητικής ροπής των μικρών συσσωματωμάτων με τη νέα μέθοδο στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, για την επιλογή του κλασικού δυναμικού

Όπως αποτυπώνεται στον πίνακα 9.1, η μαγνητική ροπή υπολογισμένη με τη νέα μέθοδο στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού για τις δομές ισορροπίας που προβλέπονται από τα διάφορα κλασικά δυναμικά για $T = 0$, παίρνει διάφορες τιμές. Αυτό, όπως είπαμε, οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία κάθε τέτοιας δομής και επομένως καθαρά για λόγους γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δομών αυτών, η μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θα έχει διαφορετικές αφετηρίες. Όπως είδαμε και στη μελέτη με τη μέθοδο ισχυρής δέσμησης στο προηγούμενο κεφάλαιο, η μαγνητική ροπή αρχικά δε διαφοροποιείται από την τιμή που έχει για $T = 0$, για λόγους που ήδη εξηγήσαμε. Όσο όμως στη συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία, η εξάρτηση της μαγνητικής ροπής από τη θερμοκρασία εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε κλασικού δυναμικού, που αντανακλούν στη δομή του συσσωματώματος κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Έτσι εμφανίζεται μια ποικιλία συμπεριφορών της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, που δεν ταυτίζονται εν γένει με αυτή της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης. Οφείλουμε ωστόσο να παρατηρήσουμε ότι υπάρχουν μεμονωμένες κάθε φορά περιπτώσεις κλασικών δυναμικών (όχι τα ίδια σε όλες τις περιπτώσεις), που προσεγγίζουν πολύ καλά τη μαγνητική ροπή, όπως αυτή υπολογίζεται αποκλειστικά από τη μέθοδο ισχυρής δέσμησης. Καταλήγουμε λοιπόν στο ίδιο συμπέρασμα που είχαμε καταλήξει και κατά τη μελέτη στα πλαίσια της ισχυρής δέσμησης, ότι δηλαδή στο επίπεδο προσέγγισης του συγγραμμικού μαγνητισμού, η τιμή της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας διαμορφώνεται

από τη γεωμετρική δομή που έχει το συσσωμάτωμα στην κατάσταση ισορροπίας και από τη γεωμετρική μορφή που θα του επιτρέψει το δυναμικό να πάρει κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Με δεδομένο ότι ούτε και τα αποτελέσματα για τη μαγνητική ροπή, που προκύπτουν με τη νέα μέθοδο με χρήση κάποιου συγκεκριμένου κλασικού δυναμικού, ταιριάζουν με τα αποτελέσματα που πήραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι δεν έχουμε βρει από τη μέχρι τώρα μελέτη μας κάποιο τρόπο για να επιλέξουμε το κατάλληλο κλασικό δυναμικό, που θα μπορούσε στα πλαίσια της νέας μεθόδου, να κάνει τις ίδιες προβλέψεις για τη μαγνητική ροπή όπως η προσέγγιση ισχυρής δέσμησης.

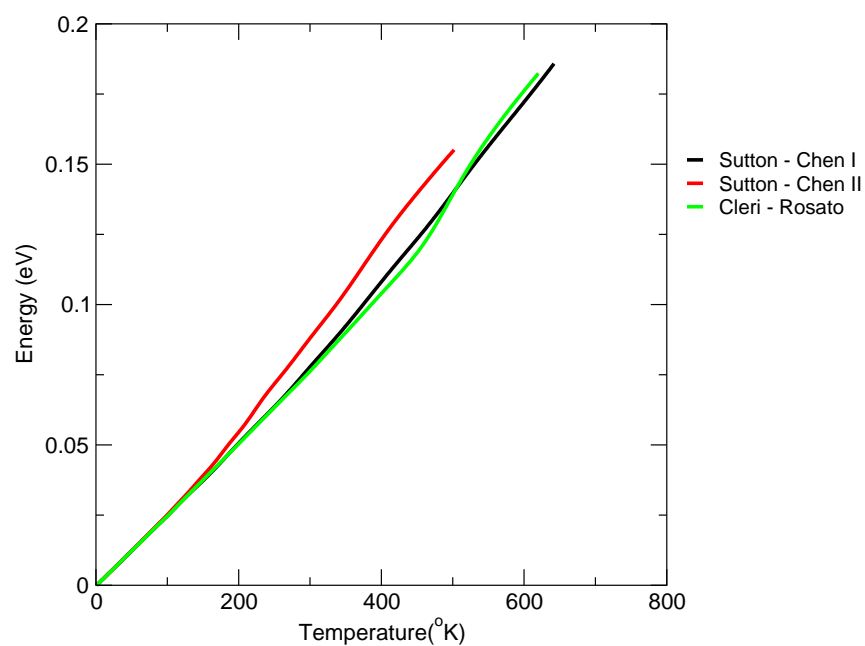
Μια επιλογή ωστόσο που θα μπορούσαμε να κάνουμε, είναι να χρησιμοποιήσουμε κάποια από τα δυναμικά Cleri - Rosato ή Sutton - Chen, ως προερχόμενα από τη μέθοδο της ισχυρής δέσμησης, με την ελπίδα ότι, για τα μεγαλύτερα συσσωματώματα, οι διαφοροποιήσεις των προβλέψεών τους από τις προβλέψεις της μεθόδου ισχυρής δέσμησης που χρησιμοποιούμε, θα είναι η μικρότερη δυνατή, συγκρινόμενη με τα άλλα κλασικά δυναμικά. Εξ άλλου, όσο το υπό μελέτη σύστημα μεγαλώνει, τόσο καλύτερα περιμένουμε να προσεγγίζουν οι προβλέψεις αυτών των συγκεκριμένων δυναμικών, τις προβλέψεις της μεθόδου ισχυρής δέσμησης, που χρησιμοποιούμε. Έτσι κι αλλιώς όμως κάτι καλύτερο δεν μπορεί να γίνει. Επιλέγουμε λοιπόν εν τέλει, να χρησιμοποιήσουμε στα πλαίσια της νέας μεθόδου υπολογισμού της μαγνητικής ροπής, το κλασικό δυναμικό Sutton-Chen I. Παρακάτω παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, ξεκινώντας αρχικά με τη θερμοδυναμικές ιδιότητες που προκύπτουν από το δυναμικό Sutton-Chen I και στη συνέχεια παρουσιάζουμε τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

9.3 Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μεγαλύτερων συσσωματωμάτων με το δυναμικό Sutton-Chen I

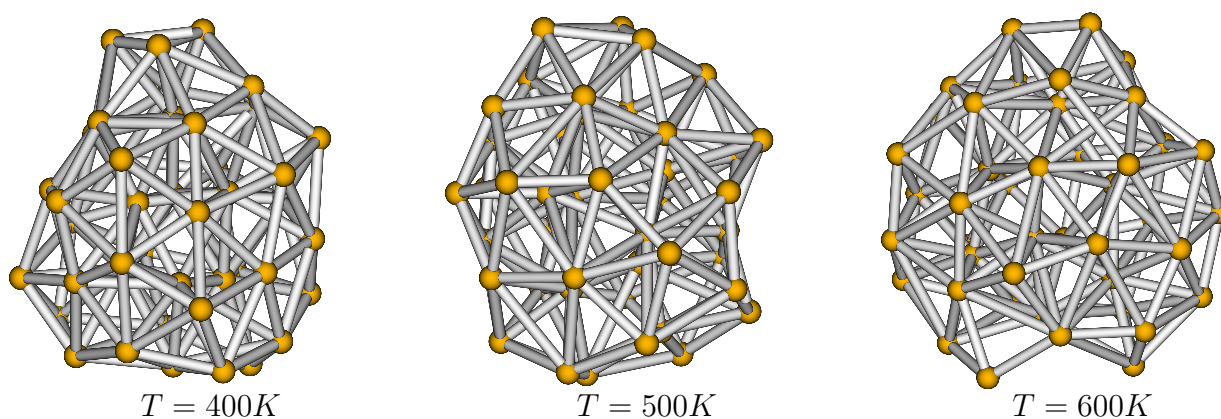
9.3.1 Ni_{43}

Κατ' αναλογία με όσα έχουμε παρουσιάσει μέχρι τώρα για τα μικρότερα συσσωματώματα, παρουσιάζουμε στις εικόνες 9.8, 9.10, 9.11 αντίστοιχα, τη μέση τιμή της ενέργεια ανά άτομο, την ειδική θερμότητα ανά άτομο και το δείκτη Lindemann για το Ni_{43} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για το δυναμικό Sutton - Chen I, που χρησιμοποιούμε στα πλαίσια της νέας μεθόδου υπολογισμού της μαγνητικής ροπής. Για σύγκριση παρουσιάζουμε στις ίδιες εικόνες τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα δυναμικά Sutton - Chen II και Cleri - Rosato. Τα γραφήματα για τη μέση ενέργεια και την ειδική θερμότητα κατασκευάστηκαν με χρήση της μεθόδου των πολλαπλών ιστογραμμάτων, ενώ τα γραφήματα του δείκτη Lindemann κατασκευάστηκαν από τις αντίστοιχες χρονικές μέσες τιμές. Επίσης στην εικόνα 9.9 δείχνουμε τρία στιγμιότυπα της δομής, που εμφανίζονται στο τελευταίο βήμα της προσομοίωσης με το δυναμικό Sutton-Chen I για θερμοκρασίες $T = 400, 500$ και 600K αντίστοιχα.

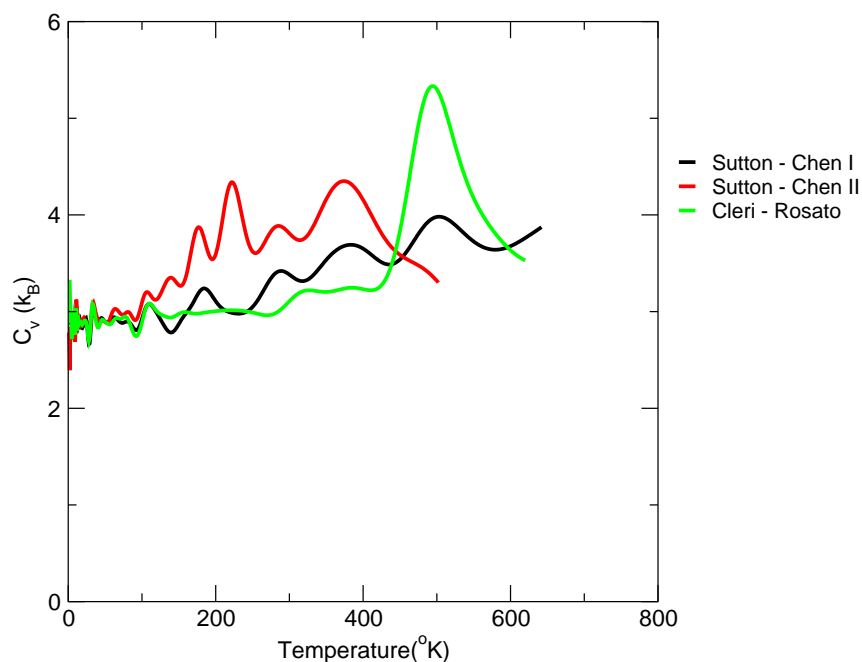
Όπως μπορεί να δει κανείς, μέχρι θερμοκρασία περίπου 150K η ενέργεια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα τρία αυτά δυναμικά δείχνει να μη διαφέρει ουσιαστικά. Μετά όμως απ' αυτή τη θερμοκρασία η πρόβλεψη του δυναμικού Sutton - Chen II αρχίζει να



Σχήμα 9.8: Η μέση ενέργεια ανά άτομο του Ni_{43} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .



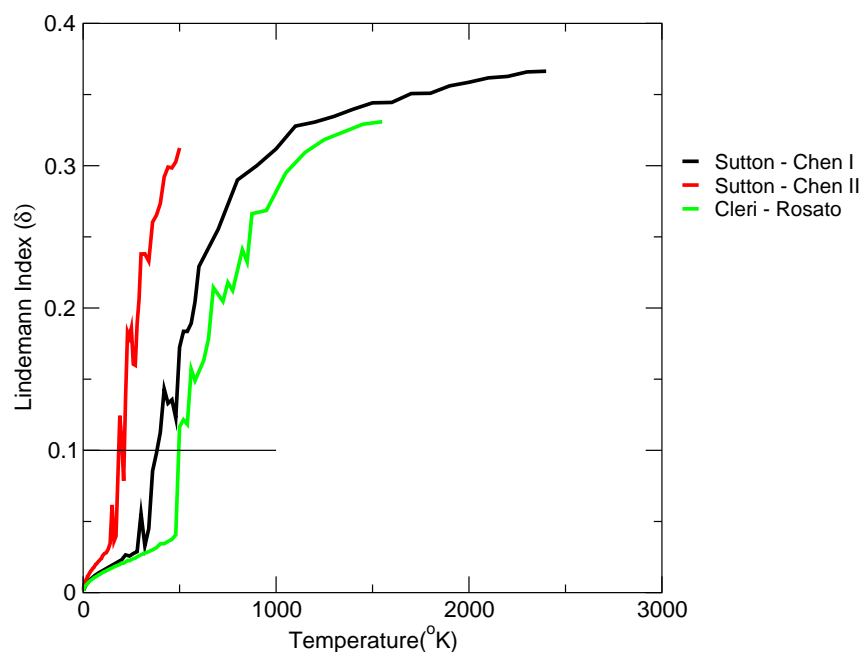
Σχήμα 9.9: Στιγμιότυπα της δομής του Ni_{43} για $T = 400K$, $500K$ και $600K$, όπως αυτά προκύπτουν από το τελευταίο βήμα της προσομοίωσης υπό σταθερή θερμοκρασία με το δυναμικό Sutton-Chen I.



Σχήμα 9.10: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο του Ni_{43} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

διαφοροποιείται σε σχέση με τα άλλα δύο, τα οποία συνεχίζουν να μην έχουν αισθητές διαφορές μέχρι τη θερμοκρασία των $300K$ περίπου, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, αν και δεν ταυτίζονται, ακολουθούν παρόμοια πορεία. Η εικόνα που βλέπουμε εδώ είναι παρόμοια με την εικόνα που είδαμε από τα δυναμικά αυτά για το Ni_{13} . Αυτό μας κάνει να σκεφτούμε ότι ενδεχομένως σε μεγαλύτερα συσσωματώματα οι διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις προβλέψεις των δυναμικών Sutton - Chen I και Cleri - Rosato να είναι ακόμα πιο μικρές, δεδομένου ότι τα δυναμικά αυτά έχουν κατασκευαστεί για να αποδίδουν σωστά κάποιες ιδιότητες του συμπαγούς στερεού (bulk), ενώ το δυναμικό Sutton - Chen II είχε προσαρμοστεί για να αποδίδει σωστά ιδιότητες του διμερούς. Κατά συνέπεια η επιλογή ανάμεσα στο ένα ή στο άλλο, για τη νέα μέθοδο υπολογισμού της μαγνητικής ροπής, ενδεχομένως να έδινε τα ίδια αποτελέσματα.

Η εικόνα που έχουμε για την ενέργεια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, περίπου εμφανίζεται και στην ειδική θερμότητα, αν και βλέπουμε να υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις. Παρ' όλα αυτά οι τιμές της ειδικής θερμότητας ανά άτομο, βρίσκονται μέσα σε ένα εύρος περίπου $1k_B$, αλλά στην περιοχή αλλαγής φάσης εμφανίζουν μια σειρά από ταλαντώσεις, πράγμα που υποδεικνύει την ύπαρξη μιας σειράς από δομικές αλλαγές φάσεων σ' εκείνη την περιοχή. Σε ότι αφορά τις προβλέψεις των τριών αυτών δυναμικών για την αλλαγή φάσης από τη στερεά στην υγρή φάση, μπορεί να δει κανείς στην εικόνα 9.11 ότι η θερμοκρασία τήξης φαίνεται να διαφέρει περίπου $150K$ από το ένα δυναμικό στο άλλο. Έτσι σύμφωνα με το δυναμικό Sutton - Chen II η θερμοκρασία τήξης είναι περίπου $200K$, σύμφωνα με το δυναμικό Sutton - Chen I είναι περίπου $350K$ και σύμφωνα με το δυναμικό Cleri - Rosato είναι περίπου $500K$.



Σχήμα 9.11: Ο δείκτης Lindemann δ για το Ni_{43} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T .

9.3.2 Ni_{80} , Ni_{147} , Ni_{177} και Ni_{201}

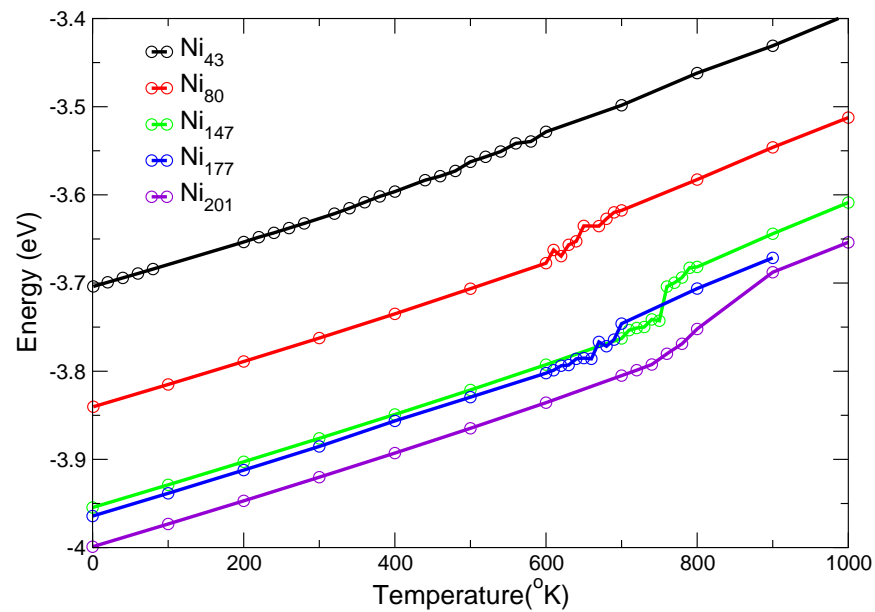
Στις εικόνες 9.12, 9.13 και 9.14 δείχνουμε αντίστοιχα την ενέργεια ανά άτομο, την ειδική θερμότητα ανά άτομο και το δείκτη Lindemann ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T , για τα συσσωματώματα Ni_{43} , Ni_{80} , Ni_{147} , Ni_{177} και Ni_{201} , όπως τα μεγέθη αυτά προκύπτουν από τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στα πλαίσια της κανονικής συλλογής με το δυναμικό Sutton - Chen I. Όπως μπορεί να δει κανείς από τις καμπύλες της εικόνας 9.13, το ύψος της κορυφής που εμφανίζει η ειδική θερμότητα ανά άτομο, φαίνεται να αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων, κάτι αναμενόμενο, αν σκεφτούμε ότι για το συμπαγές στερεό η κορυφή αυτή απειρίζεται.

Στην εικόνα 9.15 βλέπουμε τις συναρτήσεις κατανομής πιθανότητας $P_T(E)$, όπως αυτές υπολογίζονται με το δυναμικό Sutton - Chen I για το Ni_{201} . Για τη θερμοκρασία $T = 800\text{K}$ εμφανίζονται δύο κορυφές στην κατανομή, πράγμα που συμβαίνει λόγω της συνύπαρξης (coexistence) των δύο φάσεων κατά την αλλαγή φάσης.

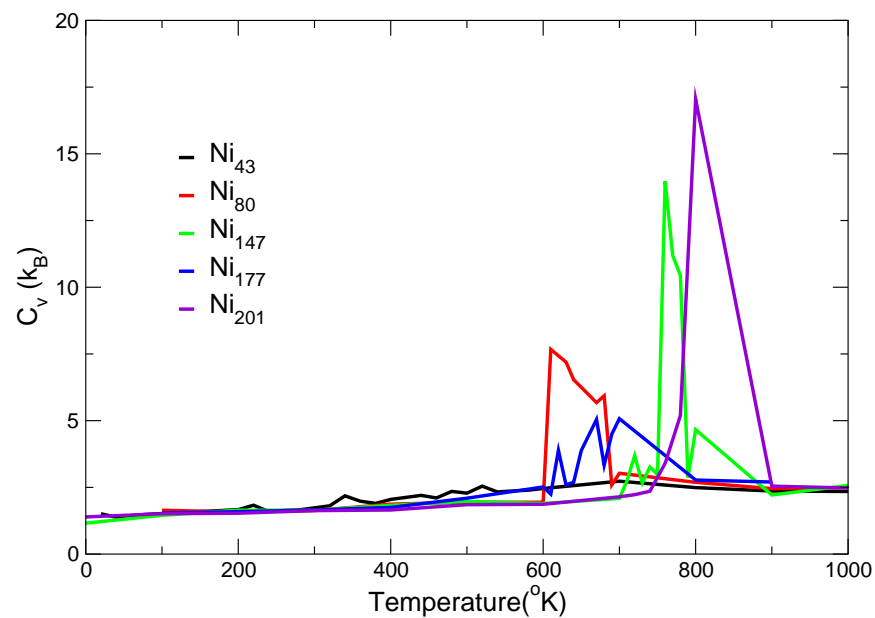
9.4 Θερμοκρασία Τήξης

Όπως μπορεί να δει κανείς από την εικόνα 9.14, η θερμοκρασία τήξης έχει μια γενικά αυξητική τάση ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων. Ωστόσο βλέπουμε στην ίδια εικόνα, ότι η θερμοκρασία τήξης του Ni_{147} είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης του Ni_{177} . Οι θερμοκρασίες τήξης, βρίσκονται από το κριτήριο Lindemann και δίνονται στον πίνακα 9.2.

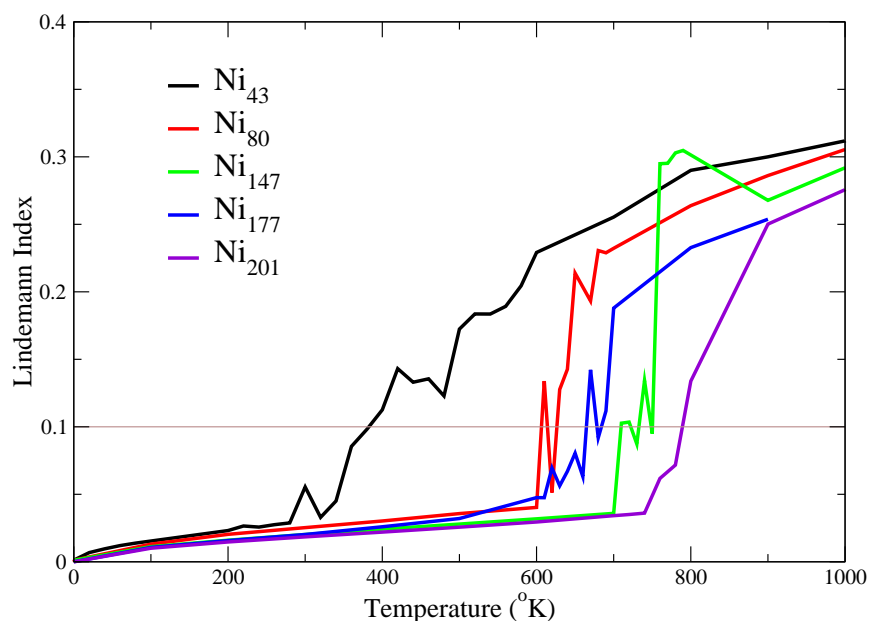
Όπως είχαμε δει στη σελίδα 148 του κεφαλαίου 5, η θερμοκρασία τήξης εμφανίζει μια



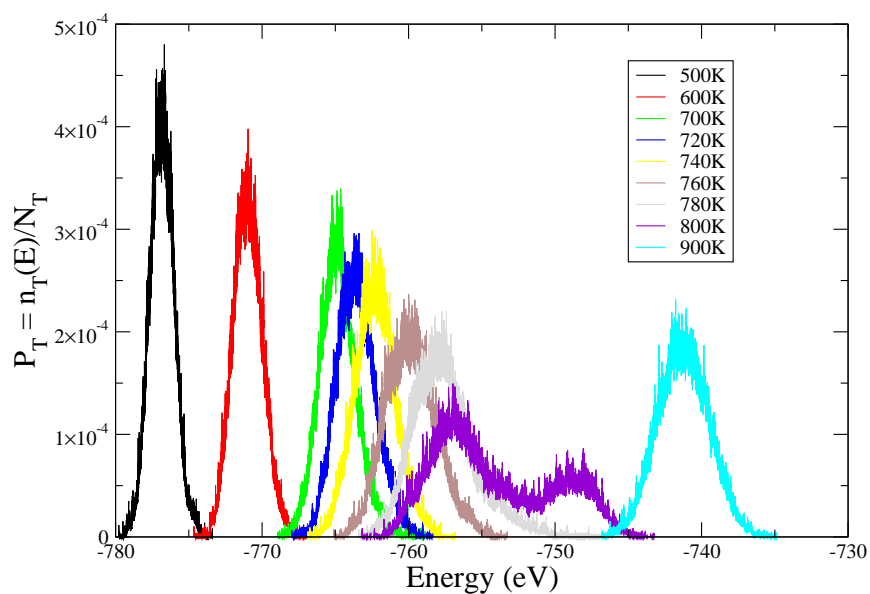
Σχήμα 9.12: Η μέση ενέργεια ανά άτομο των Ni₄₃, Ni₈₀, Ni₁₄₇, Ni₁₇₇ και Ni₂₀₁ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T με το δυναμικό Sutton - Chen I.



Σχήμα 9.13: Η ειδική θερμότητα c_V ανά άτομο των Ni₄₃, Ni₈₀, Ni₁₄₇, Ni₁₇₇ και Ni₂₀₁ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T με το δυναμικό Sutton - Chen I.



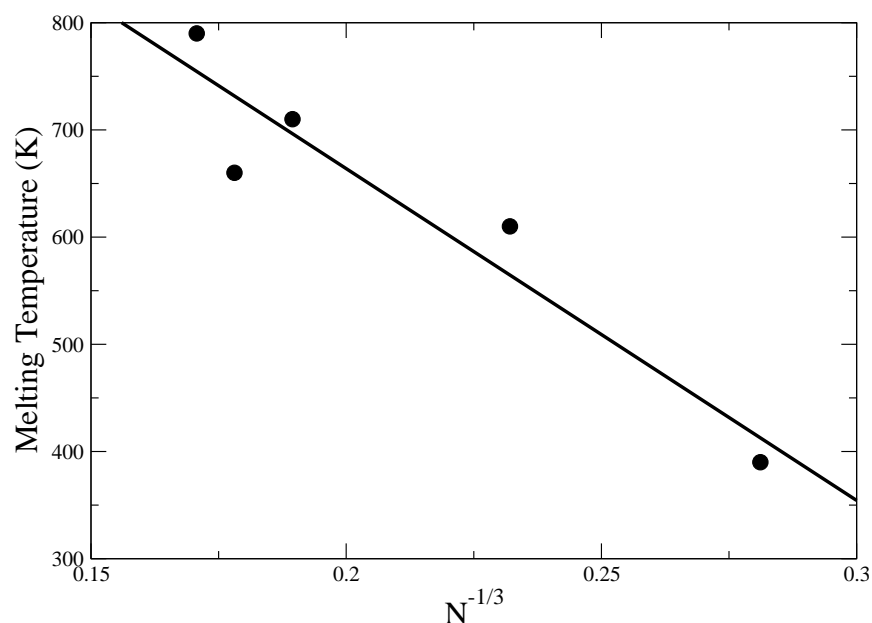
Σχήμα 9.14: Ο δείκτης Lindemann δ για τα Ni_{43} , Ni_{80} , Ni_{147} , Ni_{177} και Ni_{201} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T με το δυναμικό Sutton - Chen I.



Σχήμα 9.15: Οι συναρτήσεις κατανομής πιθανότητας $P_T(E) = n_T(E)/N_T$ ως συνάρτηση της ενέργειας για το Ni_{201} με το δυναμικό Sutton - Chen I, για θερμοκρασίες γύρω από την θερμοκρασία τήξης.

N	$T_{melt} (K)$
45	390
80	610
147	710
177	660
201	790

Πίνακας 9.2: Θερμοκρασία τήξης T_{melt} ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων N , όπως προκύπτουν από το δυναμικό Sutton - Chen I, για τα μεγάλα συσσωματώματα.



Σχήμα 9.16: Η θερμοκρασία τήξης T_{melt} ως συνάρτηση του $N^{1/3}$ για το δυναμικό Sutton - Chen I.

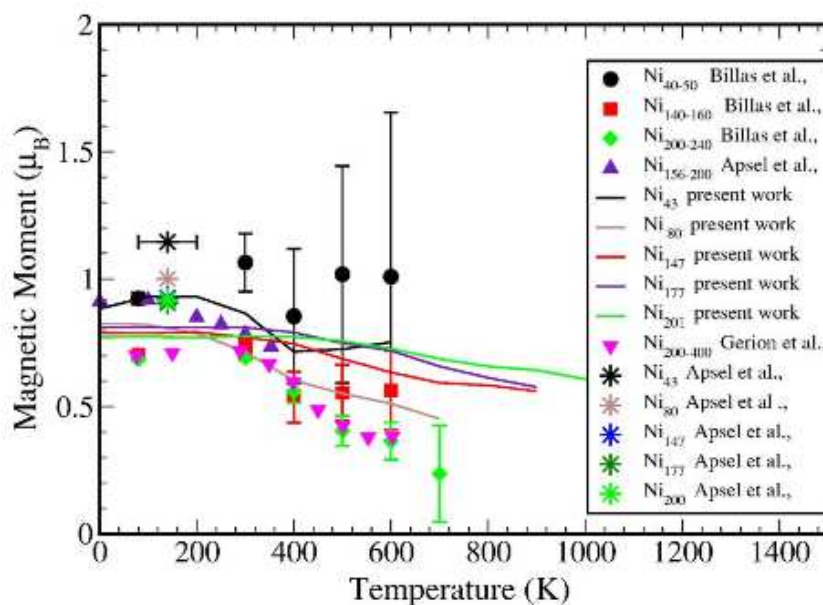
σχέση ως προς τον αριθμό των ατόμων N του συσσωματώματος, της μορφής

$$T_{melt}(N) = T_{melt}^{bulk} - \delta N^{-1/3}, \quad (9.4)$$

όπου $T_{melt}^{(N)}$ η θερμοκρασία τήξης του συσσωματώματος N ατόμων, T_{melt}^{bulk} η θερμοκρασία τήξης του συμπαγούς στερεού (bulk) και δ μια σταθερά, (βλέπε εξίσωση 5.38). Όπως εύκολα μπορούμε να δούμε στην εικόνα 9.16, η γενική αυτή τάση επαληθεύεται και στην περίπτωση των συσσωματωμάτων που μελετούμε. Η ευθεία που φαίνεται σ' αυτή την εικόνα είναι η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων η οποία έχει τη μορφή

$$T_{melt}(N) = 1282.9 - 3095.2N^{-1/3}. \quad (9.5)$$

Η πρόβλεψη επομένως από αυτή την ευθεία για τη θερμοκρασία τήξης του συμπαγούς στερεού είναι $T_{melt}^{(bulk)} = 1283K$, ενώ η πειραματική τιμή είναι $1726K$. Φυσικά τα σημεία της



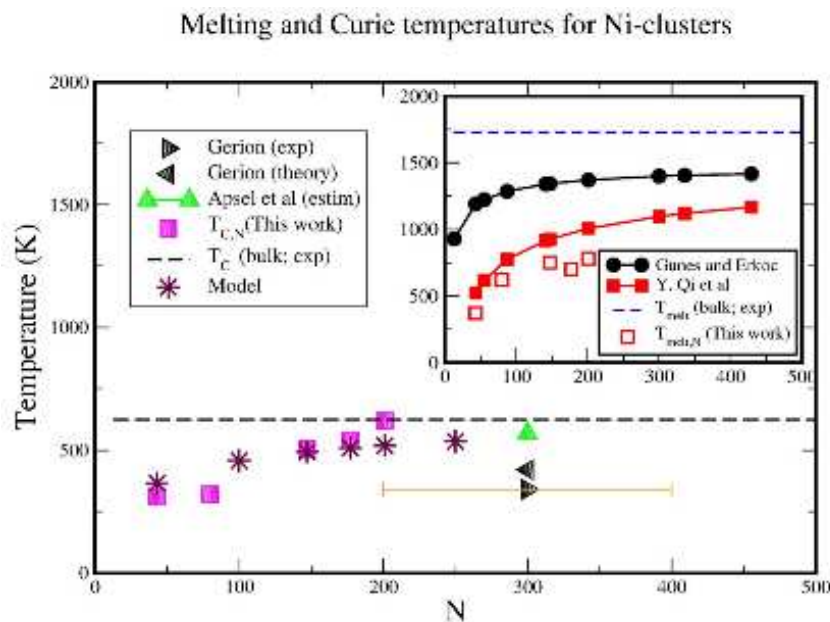
Σχήμα 9.17: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο, όπως υπολογίζεται με τη νέα μέθοδο στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και πειραματικά δεδομένα από τις μετρήσεις των Billas et al [260, 273], των Gerion et al [269] και των Apsel et al [261]. (Η αβεβαιότητα των θερμοκρασιών στις μετρήσεις των Apsel et al [261] είναι ίδια για όλες τις μετρήσεις τους, με αυτή που δείχνει η ράβδος σφάλματος για την περίπτωση του Ni_{43} .)

γραφικής παράστασης είναι πάρα πολύ λίγα για να περιμένουμε να έχουμε ένα ακριβές αποτέλεσμα και επιπλέον δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι το αποτέλεσμα αυτό προέκυψε από ένα κλασικό δυναμικό. Ας σημειωθεί ότι η τιμή της θερμοκρασίας τήξης για το συμπαγές στερεό όπως αυτή υπολογίζεται με το δυναμικό Cleri - Rosato είναι $T_{melt} = 1880K$ [113].

9.5 Μαγνητική Ροπή

Σε ότι αφορά τη μαγνητική ροπή, όπως αυτή υπολογίζεται από τη νέα μέθοδο που εφαρμόσαμε στο επίπεδο του μη συγγραμμικού μαγνητισμού, η μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εμφανίζεται στην εικόνα 9.17 για τα συσσωματώματα Ni_{43} , Ni_{80} , Ni_{147} , Ni_{177} και Ni_{201} . Στην εικόνα αυτή δείχνουμε επίσης για σύγκριση κάποια πειραματικά αποτελέσματα από τις έρευνες των Billas et al [273] για διάφορες διαστάσεις n των συσσωματωμάτων Ni ($n = 40 - 50$, $140 - 160$ και $200 - 240$ άτομα), των Gerion et al [269] για $n = 200 - 240$ άτομα και των Apsel et al [261] για $n = 43, 80, 147, 177$ και 200 άτομα.

Λαμβάνοντας υπ' όψη αυτή την αβεβαιότητα που εμφανίζεται στα πειραματικά δεδομένα (η οποία φαίνεται με τις ράβδους σφάλματος (error bars)), αντιλαμβάνεται κανείς ότι οι τιμές που βρήκαμε σε θεωρητικό επίπεδο, βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

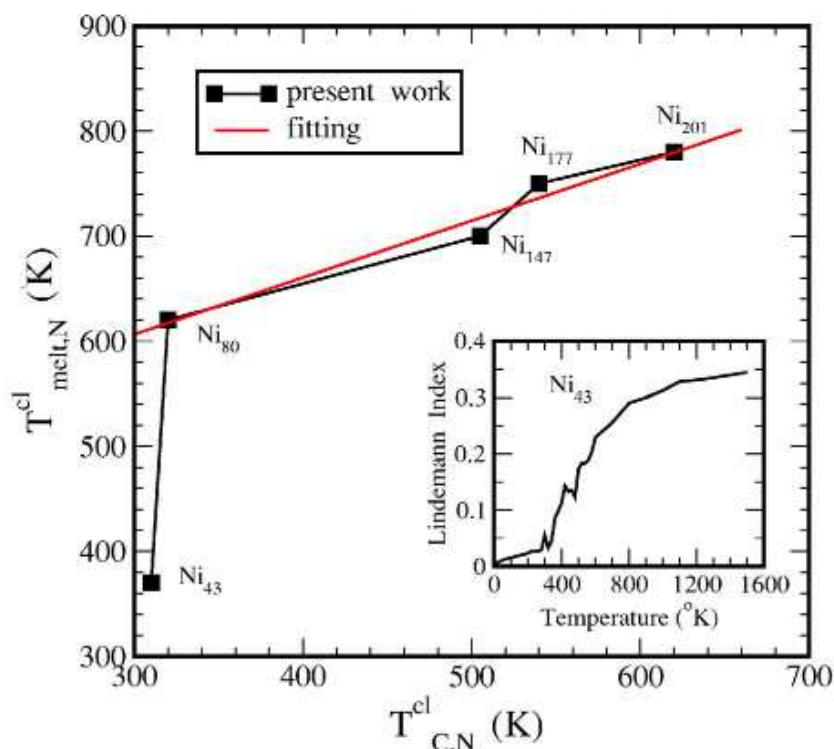


Σχήμα 9.18: Η θερμοκρασία Curie, όπως υπολογίζεται με τη νέα μέθοδο στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού, ως συνάρτηση του αριθμού των ατόμων κάθε συσσωματώματος και πειραματικά δεδομένα από τις μετρήσεις της θερμοκρασίας Curie από τους Gerion et al [269] και τους Apsel et al [261]. Στο ένθετο δείχνουμε αντίστοιχη γραφική παράσταση για τη θερμοκρασία τήξης. Η μαύρη γραμμή δείχνει τις προβλέψεις της εξίσωσης 9.4 για τις θερμοκρασίες τήξης που βρέθηκαν σύμφωνα με τις αναφορές [109] και [348], ενώ η κόκκινη σύμφωνα με την αναφορά [147].

9.6 Συσχέτιση της θερμοκρασίας Curie T_C με τη θερμοκρασία τήξης T_m

Από τη σχέση της μαγνητικής ροπής ως προς τη θερμοκρασία μπορούμε να βρούμε τη συνεισφορά της μαγνητικής ροπής στην ειδική θερμότητα, δεδομένου ότι η συνεισφορά αυτή στην ειδική θερμότητα είναι ανάλογη με την παράγωγο του τετραγώνου της μαγνητικής ροπής ως προς τη θερμοκρασία. Έχοντας βρει την καμπύλη της μαγνητικής ροπής, μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοκρασία Curie T_C από τη θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της καμπύλης αυτής. Προσαρμόζοντας τα σημεία που βρίσκουμε για τη μαγνητική ροπή σε ένα πολυώνυμο, μπορούμε να έχουμε μια αναλυτική έκφραση για τη μαγνητική ροπή, την οποία στη συνέχεια μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να βρούμε τη θερμοκρασία Curie.

Στην εικόνα 9.18 δείχνουμε τη θερμοκρασία Curie, όπως υπολογίστηκε με τον τρόπο που μόλις περιγράψαμε, ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων των συσσωματωμάτων. Στο ένθετο της ίδιας εικόνας δείχνουμε και τη θερμοκρασία τήξης ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων των συσσωματωμάτων. Και σε αυτή την εικόνα παρουσιάζουμε κάποια πειραματικά αποτελέσματα από τις μετρήσεις της θερμοκρασίας Curie από τους Gerion et al [269] και τους Apsel et al [261]. Ωστόσο για την περίπτωση της θερμοκρασίας Curie τα πειραματικά



Σχήμα 9.19: Η θερμοκρασία τήξης ως συνάρτηση της θερμοκρασία Curie. Στην ένθετη εικόνα είναι ο δείκτης Lindemann ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το Ni₄₃.

δεδομένα είναι πολύ λιγότερα απ' αυτά για τη μαγνητική ροπή. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα διαθέσιμα αυτά πειραματικά δεδομένα έχουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές, που στην περίπτωση του Ni₂₀₀ είναι της τάξης του 25%. Σε ότι αφορά την ένθετη εικόνα, δείχνουμε επίσης (εκτός από τα δικά μας αποτελέσματα) και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από άλλες έρευνες, και την προσαρμογή σε αυτά της καμπύλης που περιγράφει η εξίσωση 9.4.

Αυτό που μπορούμε να δούμε από την εικόνα 9.18 είναι ότι η θερμοκρασία Curie αυξάνεται, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων και είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης του συσσωματώματος και τη θερμοκρασία Curie που αντιστοιχεί στο συμπαγές στερεό. Πλησιάζει δε πολύ κοντά στη θερμοκρασία Curie που αντιστοιχεί στο συμπαγές στερεό, κοντά στα $n = 200$ άτομα. Επίσης τόσο η θερμοκρασία Curie, όσο και η θερμοκρασία τήξης, ακολουθούν μια αυξητική πορεία ως προς τον αριθμό ατόμων των συσσωματωμάτων, που από τη γραφική αυτή παράσταση φαίνεται να είναι παρόμοια. Αυτό μας αφήνει το περιθώριο να σκεφτούμε το ενδεχόμενο ύπαρξης κάποιας σχέσης ανάμεσα σ' αυτές τις δύο θερμοκρασίες.

Στην εικόνα 9.19 παρουσιάζουμε τη θερμοκρασία τήξης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας Curie. Στην εικόνα αυτή φαίνεται (με εξαίρεση την περίπτωση Ni₄₃) να υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση ανάμεσα στις δύο θερμοκρασίες. Με προσαρμογή των σημείων αυτών

σε μια ευθεία, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, βρίσκουμε την ευθεία

$$T_m(N) = 0.54T_C(N) + 443.82. \quad (9.6)$$

Ένας λόγος για τον οποίο το Ni_{43} δεν ακολουθεί αυτή την ευθεία, ενδεχομένως να είναι το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η τήξη, όπως φαίνεται και από την ένθετη εικόνα, που δείχνει το δείκτη Lindemann. Έτσι η τήξη για το Ni_{43} λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι θα ελάμβανε αν το εύρος αυτό των θερμοκρασιών δεν ήταν τόσο μεγάλο. Ωστόσο αν θεωρούσαμε ότι η τήξη λαμβάνει χώρα στο μισό περίπου της απότομης αύξησης του δείκτη Lindemann, τότε η θερμοκρασία τήξης θα ήταν κοντά στους $600K$, και τότε και το Ni_{43} θα ακολουθούσε τη γραμμική σχέση που εμφανίζεται ανάμεσα στις T_m και T_C .

Αν επομένως ισχύει αυτή η γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στην T_m και την T_C , τότε θα πρέπει να υπάρχει μια εξάρτηση της T_C από τον αριθμό ατόμων του συσσωματώματος, ανάλογη με τη σχέση 9.4, αφού αυτή τη σχέση ακολουθεί και η θερμοκρασία τήξης.

9.7 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύξαμε μια νέα μέθοδο για τον υπολογισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων μεγάλων συσσωματωμάτων, στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού. Σύμφωνα με τη νέα αυτή μέθοδο το συσσωμάτωμα κινείται στο χώρο των φάσεων, υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, κάτω από την επίδραση ενός κλασικού δυναμικού, (στην περίπτωση μας το δυναμικό Sutton - Chen). Η προσομοίωση της κίνησης αυτής γίνεται με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στα πλαίσια των εξισώσεων Nöse - Hoover. Ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής γίνεται με τη χρήση της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης, στην οποία ενσωματώνονται ο όρος Hubbard και ο όρος αλληλεπίδρασης σπιν - τροχιάς και έχουν δράσει οι σχετικοί τελεστές στροφής του σπιν $1/2$. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται μόνο για τις δομές που προκύπτουν μετά από συγκεκριμένα τακτά χρονικά διαστήματα της προσομοίωσης, τα οποία είναι πολλαπλάσια του χρονικού βήματος αριθμητικής επίλυσης των εξισώσεων κίνησης. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγουμε τις χρονοβόρες διαγωνοποιήσεις της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης, οι οποίες θα καθιστούσαν ακατόρθωτο τον υπολογισμό σε κάποιο λογικό χρόνο.

Στα πλαίσια της νέας μεθόδου, υπολογίσαμε κατ' αρχήν τη μαγνητική ροπή των μικρών συσσωματωμάτων Ni_N , $N = 3 - 8$ και 13 στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού με χρήση των δώδεκα κλασικών δυναμικών, που χρησιμοποιήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό που είδαμε ήταν ότι εν γένει υπήρχε ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων που προέκυπταν από τα κλασικά δυναμικά και από τα αποτελέσματα που προέκυπταν με χρήση της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμησης. Είδαμε μάλιστα και συμπεριφορές που αποκλίνουν από τα πειραματικά δεδομένα, αφού υπήρξαν υπολογισμοί όπου η μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ήταν αύξουσα συνάρτηση. Αυτοί όλοι οι υπολογισμοί της μαγνητικής ροπής, που έγιναν στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού, δεν ενσωμάτωναν τη δυνατότητα των σπιν να αλλάζουν κατεύθυνση κι έτσι τα αποτελέσματα που βρήκαμε ήταν απλώς η συνιστώσα της μαγνητικής ροπής που προέρχεται μόνο από τις

δομικές αλλαγές των συσσωματωμάτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, οι οποίες, όπως προκύπτει από αυτά τα αποτελέσματα, δεν είναι ικανές από μόνες τους να περιγράψουν σωστά τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια εφαρμόσαμε τη νέα μέθοδο στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού στα μεγαλύτερα συσσωματώματα Ni_N , $N = 43, 80, 147, 177$ και 201 και υπολογίσαμε γι' αυτά τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, τη θερμοκρασία τήξης και τη θερμοκρασία Curie. Παρατηρήσαμε την ύπαρξη μιας γραμμικής εξάρτησης της θερμοκρασίας Curie από τη θερμοκρασία τήξης, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρέπει να υπάρχει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία Curie και το $N^{-1/3}$, όπως συμβαίνει και με τη θερμοκρασία τήξης.

Μέρος V

Σύνοψη συμπερασμάτων - Μελλοντικές προοπτικές

Κεφάλαιο 10

Σύνοψη συμπερασμάτων - Μελλοντικές προοπτικές

10.1 Σύνοψη συμπερασμάτων

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης για τη μελέτη δομικών, ηλεκτρονιακών, θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων συσσωματωμάτων, και συγκεκριμένα μελετήσαμε:

- Τις δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες όλων των ισομερών των φουλλερινών C_N του άνθρακα (α) με $N \leq 42$ και (β) αυτών που ακολουθούν τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, με $60 \leq N \leq 80$, τα οποία (ισομερή) προκύπτουν με μεταθέσεις μεταξύ των πενταγώνων και των εξαγώνων τους (συνολικά 155 δομές). Υπολογίσαμε τη γεωμετρική δομή των ισομερών αυτών στην κατάσταση ισορροπίας και την ενέργεια συνοχής τους.
- Τις δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των αντίστοιχων ισομερών της φουλλερίνης Si_{38} (17 συνολικά δομές) και τη φουλλερίνη Si_{20} . Υπολογίσαμε και για αυτές τις φουλλερίνες τη γεωμετρική δομή τους και την ενέργεια συνοχής τους.
- Τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_N , $N = 3 - 8$ και 13 στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού. Για τη μελέτη αυτή εισαγάγαμε στη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης ένα όρο Hubbard και η προσομοίωση έγινε υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας.
- Τις θερμοδυναμικές και μαγνητικές ιδιότητες μεγαλύτερων συσσωματωμάτων Ni_N , $N = 43, 80, 147, 177$ και 201 στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού με μια νέα μέθοδο που συνδυάζει τα κλασικά δυναμικά με την προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης. Στα πλαίσια αυτής της νέας μεθόδου, υπολογίζονται οι δομές του συσσωματώματος με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής με χρήση ενός κλασικού δυναμικού και η μαγνητική ροπή υπολογίζεται από ένα μέρος μόνο αυτών των δομών

(οι οποίες λαμβάνονται σε ισαπέχοντα τακτά χρονικά διαστήματα) με τη χρήση της χαμιλτονιανής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης.

Επίσης μελετήσαμε (για σύγκριση) με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής υπό σταθερή θερμοκρασία

- τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_N , $N = 3 - 8$ και 13 με δώδεκα διαφορετικά κλασικά δυναμικά και
- τις μαγνητικές ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων Ni_N , $N = 3 - 8$ και 13 στα πλαίσια της νέας μεθόδου, με τη χρήση των δώδεκα παραπάνω κλασικών δυναμικών στο επίπεδο του συγγραμμικού μαγνητισμού.

Αυτά τα οποία βρήκαμε από την παραπάνω μελέτη και τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε είναι τα ακόλουθα:

- Σε ότι αφορά τις φουλλερίνες του Άνθρακα:
 - * Επιβεβαιώσαμε τη γραμμική σχέση που υπάρχει ανάμεσα στον αριθμό N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων κάθε δομής και την ενέργεια δέσμησης, που είχαν βρει οι Albertazzi et al [167] και προχωρήσαμε ένα βήμα πιο πέρα, δείχνοντας ότι η ενέργεια συνοχής E_{coh} των ισομερών των φουλλερινών του ακολουθεί μια σχέση της μορφής

$$E_{coh} = aN_p + bN^{-1} + c$$
 ή της μορφής

$$E_{coh} = aN_p + bN^{-5/6} + c,$$
 όπου N ο αριθμός των ατόμων της και τα a , b και c ελεύθερες παράμετροι που προσδιορίζονται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.
 - * Υπολογίσαμε τις γωνίες των δεσμών και το άθροισμα των τριών γωνιών που κατασκευάζουν οι δεσμοί γύρω από κάθε άτομο και βρήκαμε τις κατανομές τους. Από το άθροισμα των τριών αυτών γωνιών υπολογίσαμε τη γωνία παραμόρφωσης, που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο των ισομερών και δείξαμε ότι η μέση γωνία παραμόρφωσης έχει μια γραμμική σχέση με την ενέργεια συνοχής των ισομερών, κάτι που είναι ανάλογο της σχέσης, που έχει βρεθεί, ανάμεσα στη γωνία πυραμιδαλοποίησης και τη θερμότητα σχηματισμού ανά άτομο [182]. Συνδυάζοντας τη σχέση αυτή που βρήκαμε, με τη σχέση $E_{coh} = aN_p + bN^{-1} + c$, συναγάγαμε το συμπέρασμα ότι υπάρχει μια συσχέτιση ανάμεσα στη μέση γωνία παραμόρφωσης και στον αριθμό των κοινών πλευρών πενταγώνων. Αυτό σημαίνει ότι η εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τον αριθμό N_p των κοινών πλευρών πενταγώνων, φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της παραμόρφωσης της επίπεδης γεωμετρίας κάθε φουλλερινικής δομής.
 - * Μελετήσαμε τέλος τις αποκλίσεις του επανυβριδισμού των τροχιακών κάθε ατόμου των ισομερών από την ιδανική κατάσταση, που θα υπήρχε αν το κάθε ισομερές αποτελούνταν από κανονικά πεντάγωνα και εξαγωνα.

- Σε ότι αφορά τις φουλλερίνες του Πυριτίου:
 - * Για πρώτη φορά μελετήσαμε τα αντίστοιχα ισομερή των φουλλερινών πυριτίου με ένα συστηματικό τρόπο για την περίπτωση της φουλλερίνης Si_{38} (17 συνολικά ισομερή), χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς υπολογισμούς. Αρχικά βρήκαμε τις δομές εφησυχασμού των ισομερών αυτών με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης με χρήση ορθογώνιων τροχιακών και στη συνέχεια βελτιστοποιήσαμε τις δομές αυτές με χρήση της μεθόδου της μοριακής δυναμικής στην προσέγγιση της γενικευμένης χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης και με τη μέθοδο DFT στο επίπεδο GGA με το συναρτησοειδές B3LYP. Για σύγκριση κάναμε τους ίδιους υπολογισμούς στο μοναδικό αντίστοιχο ισομερές της φουλλερίνης Si_{20} .
 - * Βρήκαμε ότι όλα τα ισομερή καταλήγουν σε παραμορφωμένες δομές που μοιάζουν με ζαρωμένη μπάλα και στην κατάσταση ισορροπίας τους έχουν συμμετρία C_1 .
 - * Βρήκαμε ότι όλα τα ισομερή είναι μετασταθείς δομές, σχεδόν ισοενεργειακές μεταξύ τους.
 - * Βρήκαμε ότι τα μισά εκ των ατόμων κάθε δομής κινούνται ακτινικά προς τα έξω σχηματίζοντας οξείες ακμές, ενώ τα υπόλοιπα κινούνται ακτινικά προς τα μέσα και είναι με ελάχιστη απόκλιση συνεπίπεδα με τα διπλανά τους.
 - * Με βάση το παραπάνω, αλλά και με τη μελέτη του επανυβριδισμού των τροχιακών κάθε ατόμου αυτών των δομών, δείξαμε ότι η τάση των δομών αυτών για παραμόρφωση, η οποία τα οδηγεί να πάρουν το σχήμα ζαρωμένης μπάλας, δεν οφείλεται στην τάση του Si να κάνει υβριδισμό sp^3 , όπως πιστευόταν. Αυτό που δείξαμε είναι ότι τα τροχιακά των σχεδόν συνεπίπεδων με τα διπλανά τους ατόμων επανυβριδίζονται με υβριδισμό περίπου sp^2 , ενώ αυτά που σχηματίζουν οξείες ακμές με τα διπλανά τους, προτιμούν να μένουν σχεδόν ανυβρίδιστα.
 - * Δείξαμε επίσης ότι η κατανομή των γωνιών των δεσμών έχει δύο κορυφές (bimodal) και αυτό το αποδώσαμε στον επανυβριδισμό των τροχιακών των ατόμων τους.
 - * Δείξαμε τέλος ότι οι εικασίες των Marsen και Satller, ότι οι σταθερότερες δομές των φουλλερινών του πυριτίου είναι οι μικρότερες και ότι ένας κανόνας ενωμένων πενταγώνων θα μπορούσε να αποτελέσει ένα κανόνα για τη σταθερότητα των φουλλερινών του πυριτίου, δεν ευσταθούν.
- Σε ότι αφορά τα μικρά συσσωματώματα του Νικελίου:
 - * Μελετήσαμε, για πρώτη φορά, τη μαγνητική ροπή των συσσωματωμάτων αυτών στο επίπεδο του συγγραμμικού μαγνητισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και υπολογίσαμε διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως την ενέργεια και την ειδική θερμότητα. Επίσης με χρήση του κριτηρίου Lindeman υπολογίσαμε τη θερμοκρασία τήξης τους. Μέχρι πρότινος,

τέτοιες μελέτες είχαν γίνει μόνο με χρήση κλασικών δυναμικών, εκτός βεβαίως τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής.

- * Για σύγκριση κάναμε τους ίδιους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς με χρήση δώδεκα διαφορετικών κλασικών δυναμικών και καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι για τέτοια μικρά συστήματα, η χρήση κλασικών δυναμικών γι' αυτούς τους υπολογισμούς, είναι απολύτως ανασφαλής.
 - * Δείξαμε ωστόσο ότι προσαρμόζοντας τις παραμέτρους του δυναμικού Sutton - Chen σε δεδομένα του διμερούς, το δυναμικό αυτό δίνει αποτελέσματα που ταιριάζουν περισσότερο στα αποτελέσματα της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης για τα μικρά συσσωματώματα. Αυτό μας οδηγεί να σκεφτούμε ότι ενδεχομένως με κατάλληλη προσαρμογή παραμέτρων, ένα κλασικό δυναμικό να μπορεί να αποδώσει με ικανοποιητική προσέγγιση κάποιες ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων, που όπως δείξαμε, υπό τη σημερινή τους μορφή, δεν το κάνουν.
 - * Από την παραπάνω σύγκριση μεταξύ των θερμοκρασιών τήξης είδαμε ότι η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται ισχυρά από το δυναμικό που κάθε φορά χρησιμοποιούμε, με την έννοια ότι η τάση της θερμοκρασίας τήξης να παίρνει ψηλές ή χαμηλές τιμές εξαρτάται από το δυναμικό, ανεξάρτητα από τον αριθμό ατόμων του συσσωματώματος. Από την άλλη, η τάση να αυξάνεται ή να μειώνεται η τιμή της θερμοκρασίας τήξης ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων, είναι σε γενικές γραμμές η ίδια για όλα τα κλασικά δυναμικά και για τη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης.
 - * Δείξαμε ότι στο επίπεδο του συγγραμμικού μαγνητισμού, οι μεταβολές της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας οφείλονται μόνο στην αλλαγή της γεωμετρικών χαρακτηριστικών του συσσωματώματος, οι οποίες δεν είναι ικανές να περιγράψουν την αλλαγή στην κατεύθυνση του σπιν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έτσι στα πλαίσια του συγγραμμικού μαγνητισμού δεν λαμβάνεται υπ' όψη στον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής και αυτή η συνιστώσα, η οποία, όπως δείξαμε, είναι απαραίτητη για τη σωστή περιγραφή του φαινομένου.
- Σε ότι αφορά τα μεγαλύτερα συσσωματώματα Νικελίου:
 - * Αναπτύξαμε μια νέα μέθοδο για τον υπολογισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων τους στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού, η οποία συνδυάζει τα κλασικά δυναμικά (μέσω των οποίων γίνεται ο υπολογισμός του φασικού χώρου) και της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης (μέσω της οποίας γίνεται ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής).
 - * Χρησιμοποιώντας το κλασικό δυναμικό Sutton - Chen υπολογίσαμε την ενέργεια συνοχής και την ειδική θερμότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και μέσω του κριτηρίου Lindeman υπολογίσαμε τη θερμοκρασία τήξης των συσσωματωμάτων Ni_N , με $N = 43, 80, 147, 177$ και 201 .
 - * Από την καμπύλη της μαγνητικής ροπής υπολογίσαμε τη θερμοκρασία Curie και

δείξαμε ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία τήξης και στη θερμοκρασία Curie.

10.2 Μελλοντικές προοπτικές

Από την έρευνα που αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, δίνεται το έναυσμα να συνεχιστεί η μελέτη των θερμοδυναμικών και μαγνητικών ιδιοτήτων και σε συσσωματώματα άλλων μεταβατικών μετάλλων, όπως το Co και ο Fe. Δίνεται επίσης το έναυσμα να βελτιωθεί η μέθοδος που αναπτύχθηκε στα πλαίσια του μη συγγραμμικού μαγνητισμού, ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί και για ακόμα μεγαλύτερα συσσωματώματα. Ένα ενδιαφέρον θέμα θα ήταν, με βάση τα αποτελέσματα που βρήκαμε, η βελτίωση των κλασικών δυναμικών, προκειμένου να αποδίδουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ιδιότητες των μικρών συστημάτων. Σε ότι αφορά τις φουλλερίνες του άνθρακα, το επόμενο ερώτημα που θα μπορούσε να θέσει κανείς είναι η μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τους και ειδικότερα η εύρεση της θερμοκρασίας τήξης ως συνάρτηση της γεωμετρίας τους, ενώ σε ότι αφορά τις φουλλερίνες του πυριτίου, το επόμενο ερώτημα θα μπορούσε να ήταν: ποια είναι η θερμοκρασία τήξης τους ή ποιο είναι το θερμοκρασιακό όριο σταθερότητας αυτών των δομών, πριν καταρρεύσουν σε μια πιο συμπαγή - σταθερότερη δομή.

Τα ερωτήματα αυτά, ως φυσική συνέχεια αυτής της διδακτορικής διατριβής και ως συνέπεια των αποτελεσμάτων της, είναι αυτά που θα μας απασχολήσουν στο άμεσο μέλλον.-

Μέρος VI
Παραρτήματα

Παράρτημα Α΄

Στροφή σφαιρικών αρμονικών

Α΄.1 Κατασκευή σφαιρικών αρμονικών

Οι σφαιρικές αρμονικές $Y_l^m(\theta, \phi)$ είναι ιδιολύσεις της εξίσωσης ιδιοτιμών [377]

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi). \quad (\text{A'.1})$$

Γράφοντας τις συναρτήσεις $Y(\theta, \phi)$ υπό τη μορφή χωριζόμενων μεταβλητών ως

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (\text{A'.2})$$

η παραπάνω εξίσωση ιδιοτιμών χωρίζεται σε δύο εξισώσεις, οι οποίες είναι οι

$$-\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = \mu^2\Phi(\phi) \quad (\text{A'.3})$$

και

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{\mu^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) = -\lambda \Theta(\theta). \quad (\text{A'.4})$$

Δεδομένου ότι

$$L^2 = \frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (\text{A'.5})$$

και

$$l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \implies l_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (\text{A'.6})$$

όπου L^2 ο τελεστής της στροφορμής στο τετράγωνο και l_z ο τελεστής της συνιστώσας της στροφορμής στον άξονα z , οι σφαιρικές αρμονικές είναι συγχρόνως ιδιοκαταστάσεις των δύο αυτών τελεστών. Οι ιδιοτιμές τους είναι αντίστοιχα $\hbar^2 l(l+1)$ και $\hbar m$ (δηλαδή $\lambda = -l(l+1)$ και $\mu = m$), όπου μπορεί να δείξει κανείς [10], ότι οι επιτρεπές τιμές των l και m είναι

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{και} \quad m = -l, \dots, l. \quad (\text{A'.7})$$

Οι σφαιρικές αρμονικές έχουν τη μορφή

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (\text{A'.8})$$

όπου τα $P_l^m(x)$ είναι τα γνωστά πολυώνυμα Legendre, που αποτελούν λύσεις της λεγόμενης "προσαρτημένης εξίσωσης Legendre"

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] y = 0. \quad (\text{A'.9})$$

και μπορούν να κατασκευαστούν από τη σχέση

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{dx^{l+m}}. \quad (\text{A'.10})$$

Οι σφαιρικές αρμονικές μπορούν να γραφούν στη μορφή

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\phi), \quad (\text{A'.11})$$

όπου

$$\Theta_l^m(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad \text{και} \quad \Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}. \quad (\text{A'.12})$$

Εύκολα μπορεί να δείξει κανείς ότι τόσο οι συναρτήσεις $\Theta_l^m(\theta)$ όσο και οι συναρτήσεις $\Phi_m(\phi)$ είναι ορθοκανονικές. Ισχύει δηλαδή ότι

$$\int_0^\pi \Theta_l^m(\theta) \Theta_{l'}^{m'}(\theta) \sin\theta d\theta = \delta_{ll'} \quad \text{και} \quad \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_{m'}(\phi) d\phi = \delta_{mm'}. \quad (\text{A'.13})$$

Αυτό έχει σα συνέπεια και οι σφαιρικές αρμονικές να είναι ορθοκανονικές και μάλιστα να αποτελούν μια πλήρη βάση του χώρου των καταστάσεων της στροφορμής. Θα είναι δηλαδή

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (\text{A'.14})$$

Οι σφαιρικές αρμονικές είναι μιγαδικές συναρτήσεις. Θα ήταν βολικό, αν μπορούσαμε να κατασκευάσουμε κάποιες άλλες συναρτήσεις με γραμμικούς συνδυασμούς αυτών, οι οποίες να διαθέτουν την ορθοκανονικότητα των σφαιρικών αρμονικών, αλλά να είναι πραγματικές. Οι πραγματικές αυτές συναρτήσεις μπορούν να κατασκευαστούν μέσω των σχέσεων:

$$\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) + Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}, \quad m > 0, \quad (\text{A'.15})$$

$$\tilde{Y}_l^{-m}(\theta, \phi) = \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) - Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i}, \quad m > 0 \quad \text{και} \quad (\text{A'.16})$$

$$\tilde{Y}_l^0(\theta, \phi) = Y_l^0(\theta, \phi) = \Theta_l^0(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (\text{A.17})$$

Τα πολυώνυμα Legendre μπορεί κανείς να δείξει ότι έχουν την ιδιότητα

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (\text{A.18})$$

Αυτό έχει σα συνέπεια να μπορούμε να γράψουμε για τις συναρτήσεις Θ_l^m

$$\begin{aligned} \Theta_l^{-m}(\theta) &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \theta) \\ &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta) \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \\ &= (-1)^m \Theta_l^m(\theta). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Μέσω αυτής της ιδιότητας οι παραπάνω συναρτήσεις \tilde{Y}_l^m παίρνουν τη μορφή:

$$\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta) \tilde{\Phi}_m(\phi) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{\pi}} \Theta_l^m(\theta) \cos(m\phi), \quad m > 0 \quad \text{και} \quad (\text{A.20})$$

$$\tilde{Y}_l^{-m}(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta) \tilde{\Phi}_{-m}(\phi) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{\pi}} \Theta_l^m(\theta) \sin(m\phi), \quad m > 0, \quad (\text{A.21})$$

όπου βεβαίως

$$\tilde{\Phi}_m(\phi) = \frac{\Phi_m(\phi) + \Phi_{-m}(\phi)}{\sqrt{2}} = \frac{\cos(m\phi)}{\sqrt{\pi}}, \quad m > 0 \quad \text{και} \quad (\text{A.22})$$

$$\tilde{\Phi}_{-m}(\phi) = \frac{\Phi_m(\phi) - \Phi_{-m}(\phi)}{\sqrt{2}i} = \frac{\sin(m\phi)}{\sqrt{\pi}}, \quad m > 0. \quad (\text{A.23})$$

Με τον τρόπο αυτό η εξάρτηση των σφαιρικών αρμονικών από τα $e^{im\phi}$ και $e^{-im\phi}$, μετατρέπεται σε εξάρτηση από τα $\cos(m\phi)$ και $\sin(m\phi)$, απαλείφοντας έτσι το μιγαδικό μέρος των σφαιρικών αρμονικών.

Κάνοντας χρήση της ορθοκανονικότητας των σφαιρικών αρμονικών, εύκολα μπορεί να δείξει κανείς ότι και οι συναρτήσεις $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ είναι ορθοκανονικές. Δηλαδή

$$\langle \tilde{Y}_l^m(\theta, \phi) | \tilde{Y}_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (\text{A.24})$$

Μάλιστα, επειδή οι σφαιρικές αρμονικές είναι πλήρης βάση του χώρου του τελεστή της στροφορμής, και οι $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ είναι πλήρης βάση του ίδιου χώρου.

Για $l = 0, 1, 2$, οι $\tilde{Y}_l^m(\theta, \phi)$ έχουν τη μορφή:

$$\begin{aligned}
l = 0, \quad m = 0, \quad \tilde{Y}_0^0 &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
l = 1, \quad m = -1, \quad \tilde{Y}_1^{-1} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \\
l = 1, \quad m = 0, \quad \tilde{Y}_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \\
l = 1, \quad m = 1, \quad \tilde{Y}_1^1 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\
l = 2, \quad m = -2, \quad \tilde{Y}_2^{-2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \\
l = 2, \quad m = -1, \quad \tilde{Y}_2^{-1} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \\
l = 2, \quad m = 0, \quad \tilde{Y}_2^0 &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \\
l = 2, \quad m = 1, \quad \tilde{Y}_2^1 &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} \\
l = 2, \quad m = 2, \quad \tilde{Y}_2^2 &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}
\end{aligned}$$

Α'.2 Στροφή των \tilde{Y}_l^m

Ας θεωρήσουμε μια συνάρτηση $|\tilde{Y}_l^m\rangle$ η οποία στρέφεται αρχικά κατά γωνία ϕ_0 γύρω από τον άξονα z και εν συνεχεία κατά γωνία θ_0 γύρω από τον άξονα y του συστήματος συντεταγμένων που προέκυψε από την προηγούμενη στροφή. Ας συμβολίσουμε τη στραμμένη συνάρτηση ως $|\tilde{Y}_{lm}^{rot}\rangle$. Η νέα αυτή συνάρτηση $|\tilde{Y}_{lm}^{rot}\rangle$ μπορεί να προκύψει από τη συνάρτηση $|\tilde{Y}_l^m\rangle$ αν δράσουμε πάνω σ' αυτή με τον τελεστή στροφής [31] $\mathcal{R}_z(\phi_0)\mathcal{R}_y(\theta_0) = e^{(-il_z\phi/\hbar)}e^{(-il_y\theta/\hbar)}$. Θα είναι δηλαδή

$$|\tilde{Y}_{lm}^{rot}\rangle = e^{(-il_z\phi)}e^{(-il_y\theta)}|\tilde{Y}_l^m\rangle. \quad (\text{Α'.25})$$

Στην τελευταία εξίσωση έχουμε θεωρήσει ότι $\hbar = 1$. Σε αντίθετη περίπτωση θα έπρεπε να είχαμε γράψει $e^{(-il_z\phi/\hbar)}$ και $e^{(-il_y\theta/\hbar)}$.

Πριν προχωρήσουμε παρακάτω για την εύρεση των $|\tilde{Y}_{lm}^{rot}\rangle$, θα ήταν χρήσιμο να δούμε ποία είναι η δράση των τελεστών l_y και l_z πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_{lm}^{rot}\rangle$. Χρησιμοποιώντας

τελεστές δημιουργίας και καταστροφής, ο τελεστής l_y γράφεται ως

$$l_y = \frac{l_+ - l_-}{2i}. \quad (\text{A'.26})$$

Υπενθυμίζουμε ότι η δράση των τελεστών l_+ , l_- και l_z πάνω στις σφαιρικές αρμονικές $|Y_l^m\rangle$ είναι [10]:

$$l_+|Y_l^m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|Y_l^{m+1}\rangle \quad (\text{A'.27})$$

$$l_-|Y_l^m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|Y_l^{m-1}\rangle \quad \text{και} \quad (\text{A'.28})$$

$$l_z|Y_l^m\rangle = m|Y_l^m\rangle. \quad (\text{A'.29})$$

Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι αν στη σχέση Α'.10 δεν υπήρχε ο παράγοντας $(-1)^m$, ο οποίος δεν προσφέρει τίποτα περισσότερο από μια φάση στα πολυώνυμα $P_l^m(x)$ και κατ' επέκταση στις σφαιρικές αρμονικές Y_l^m , τότε η δράση των τελεστών l_+ και l_- πάνω στις σφαιρικές αρμονικές θα ήταν τελείως διαφορετική, με αποτέλεσμα να παίρναμε τελείως λάθος συμπεράσματα.

Α'.3 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0) = e^{-i\theta_0 l_y}$ πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_l^m\rangle$

Με βάση τις σχέσεις Α'.27 και Α'.28, η δράση του τελεστή l_y πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle$ για $m > 0$ γίνεται:

$$\begin{aligned} l_y|\tilde{Y}_l^m\rangle &= \frac{l_+ - l_-}{2i} \left(\frac{(-1)^m|Y_l^m\rangle + |Y_l^{-m}\rangle}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{A'.30}) \\ &= \frac{1}{2i} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \frac{(-1)^{m-1}|Y_l^{m-1}\rangle + |Y_l^{-(m-1)}\rangle}{\sqrt{2}} \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \frac{(-1)^{m+1}|Y_l^{m+1}\rangle + |Y_l^{-(m+1)}\rangle}{\sqrt{2}} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_y|\tilde{Y}_l^{-m}\rangle &= \frac{l_+ - l_-}{2i} \left(\frac{(-1)^m|Y_l^m\rangle - |Y_l^{-m}\rangle}{\sqrt{2}i} \right) \quad (\text{A'.31}) \\ &= \frac{i}{2} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \frac{(-1)^{m+1}|Y_l^{m+1}\rangle - |Y_l^{-(m+1)}\rangle}{\sqrt{2}i} \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \frac{(-1)^{m-1}|Y_l^{m-1}\rangle - |Y_l^{-(m-1)}\rangle}{\sqrt{2}i} \right] \end{aligned}$$

και για $m = 0$

$$l_y|\tilde{Y}_l^0\rangle = \frac{l_+ - l_-}{2i}|Y_l^0\rangle = i \frac{\sqrt{l(l+1)}}{\sqrt{2}} \frac{(-1)^1|Y_l^1\rangle + |Y_l^{-1}\rangle}{\sqrt{2}} = i\sqrt{\frac{l(l+1)}{2}}\tilde{Y}_l^1. \quad (\text{A'.32})$$

Για $m = 1$ οι σχέσεις Α'.30 και Α'.31 γίνονται

$$l_y |\tilde{Y}_l^1\rangle = \frac{1}{2i} \left(\sqrt{2l(l+1)} |\tilde{Y}_l^0\rangle - \sqrt{l(l+1)-2} |\tilde{Y}_l^2\rangle \right) \quad (\text{Α'.33})$$

και

$$l_y |\tilde{Y}_l^{-1}\rangle = \frac{i}{2} \sqrt{l(l+1)-2} |\tilde{Y}_l^{-2}\rangle. \quad (\text{Α'.34})$$

Για $m \geq 2$ οι σχέσεις Α'.30 και Α'.31 γίνονται

$$l_y |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle = \frac{1}{2i} \left[\sqrt{l(l+1)-m(m-1)} |\tilde{Y}_l^{\pm(m-1)}\rangle - \sqrt{l(l+1)-m(m+1)} |\tilde{Y}_l^{\pm(m+1)}\rangle \right]. \quad (\text{Α'.35})$$

Γνωρίζοντας τη δράση του τελεστή l_y πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_l^m\rangle$ μπορούμε να βρούμε τη δράση του τελεστή στροφής γύρω από τον άξονα y πάνω στις ίδιες συναρτήσεις, δεδομένου ότι

$$\mathcal{R}_y(\theta_0) = e^{-i\theta_0 l_y} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\theta_0)^k}{k!} l_y^k. \quad (\text{Α'.36})$$

Ας ξεκινήσουμε λοιπόν να δράσουμε διαδοχικά με τους τελεστές l_y^k πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_l^m\rangle$.

Α'.3.1 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_0^0\rangle$

Όπως είναι εύκολο να δει κανείς από την εξίσωση Α'.32 για $l = 0$: $l_y |\tilde{Y}_0^0\rangle = 0$. Κατά συνέπεια $l_y^k |\tilde{Y}_0^0\rangle = 0$ και επομένως

$$\mathcal{R}_y(\theta_0) |\tilde{Y}_0^0\rangle = |\tilde{Y}_0^0\rangle. \quad (\text{Α'.37})$$

Α'.3.2 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_1^m\rangle$

Για $l = 1$ οι σχέσεις Α'.32, Α'.33 και Α'.34 γίνονται

$$l_y |\tilde{Y}_1^{-1}\rangle = 0, \quad l_y |\tilde{Y}_1^0\rangle = i |\tilde{Y}_1^1\rangle \quad \text{και} \quad l_y |\tilde{Y}_1^1\rangle = -i |\tilde{Y}_1^0\rangle \quad (\text{Α'.38})$$

Έτσι θα έχουμε:

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_1^{-1}\rangle$

Όπως είναι εύκολο να δει κανείς από την πρώτη από τις εξισώσεις Α'.38: $l_y |\tilde{Y}_1^{-1}\rangle = 0$. Κατά συνέπεια $l_y^k |\tilde{Y}_1^{-1}\rangle = 0$ και επομένως

$$\mathcal{R}_y(\theta_0) |\tilde{Y}_1^{-1}\rangle = |\tilde{Y}_1^{-1}\rangle. \quad (\text{Α'.39})$$

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_1^0\rangle$

Από τη δεύτερη και τρίτη από τις εξισώσεις Α.38 εύκολα μπορεί να δει κανείς ότι $l_y|\tilde{Y}_1^0\rangle = i|\tilde{Y}_1^1\rangle$ και $l_y^2|\tilde{Y}_1^0\rangle = il_y|\tilde{Y}_1^1\rangle = |\tilde{Y}_1^0\rangle$. Χρησιμοποιώντας αυτές τις δύο σχέσεις, μπορούμε πολύ εύκολα να δείξουμε ότι $l_y^{2k+1}|\tilde{Y}_1^0\rangle = i|\tilde{Y}_1^1\rangle$ και $l_y^{2k}|\tilde{Y}_1^0\rangle = |\tilde{Y}_1^0\rangle$. Έτσι

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_1^0\rangle &= e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_1^0\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\theta_0)^{2k}}{(2k)!}|\tilde{Y}_1^0\rangle + i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\theta_0)^{2k+1}}{(2k+1)!}|\tilde{Y}_1^1\rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \theta_0^{2k}}{(2k)!}|\tilde{Y}_1^0\rangle + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \theta_0^{2k+1}}{(2k+1)!}|\tilde{Y}_1^1\rangle \\ &= \cos \theta_0 |\tilde{Y}_1^0\rangle + \sin \theta_0 |\tilde{Y}_1^1\rangle \end{aligned} \quad (\text{Α.40})$$

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_1^1\rangle$

Με παραγωγή ως προς θ_0 της προηγούμενης σχέσης Α.40 που βρήκαμε, παίρνουμε:

$$\frac{\partial e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_1^0\rangle}{\partial \theta_0} = -\sin \theta_0 |\tilde{Y}_1^0\rangle + \cos \theta_0 |\tilde{Y}_1^1\rangle \quad (\text{Α.41})$$

Για το πρώτο μέλος της εξίσωσης, με χρήση της δεύτερης από τις εξισώσεις Α.38, παίρνουμε:

$$\frac{\partial e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_1^0\rangle}{\partial \theta_0} = e^{-i\theta_0 l_y}(-il_y)|\tilde{Y}_1^0\rangle = e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_1^1\rangle. \quad (\text{Α.42})$$

Κατά συνέπεια

$$\mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_1^1\rangle = e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_1^1\rangle = \cos \theta_0 |\tilde{Y}_1^1\rangle - \sin \theta_0 |\tilde{Y}_1^0\rangle. \quad (\text{Α.43})$$

Α.3.3 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_2^m\rangle$

Για $l = 2$ οι σχέσεις Α.32, Α.33, Α.34 και Α.35 δίνουν:

$$l_y|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle = -i|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle, \quad l_y|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle = i|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle \quad (\text{Α.44})$$

και

$$l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle = \sqrt{3}i|\tilde{Y}_2^1\rangle \quad l_y|\tilde{Y}_2^1\rangle = i(|\tilde{Y}_2^2\rangle - \sqrt{3}|\tilde{Y}_2^0\rangle) \quad l_y|\tilde{Y}_2^2\rangle = -i|\tilde{Y}_2^1\rangle \quad (\text{Α.45})$$

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στις συναρτήσεις $|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle$ και $|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle$

Οι σχέσεις Α.44 θα ήταν ακριβώς οι ίδιες με τη δεύτερη και τρίτη των εξισώσεων Α.38, αν στις θέσεις των $|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle$ και $|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle$ των σχέσεων Α.44 τοποθετούνταν τα $|\tilde{Y}_1^1\rangle$ και $|\tilde{Y}_1^0\rangle$ αντίστοιχα. Κατά συνέπεια με αντικατάσταση των $|\tilde{Y}_1^0\rangle$ και $|\tilde{Y}_1^1\rangle$ στις σχέσεις Α.40 και Α.43 από τα $|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle$ και $|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle$ αντίστοιχα, παίρνουμε αμέσως τη δράση του τελεστή $e^{-i\theta_0 l_y}$ πάνω στις καταστάσεις $|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle$ και $|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle$. Θα έχουμε λοιπόν:

$$\mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle = e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle = \cos \theta_0 |\tilde{Y}_2^{-2}\rangle - \sin \theta_0 |\tilde{Y}_2^{-1}\rangle. \quad (\text{Α.46})$$

και

$$\mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle = e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle = \cos\theta_0|\tilde{Y}_2^{-1}\rangle + \sin\theta_0|\tilde{Y}_2^{-2}\rangle \quad (\text{A'.47})$$

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_2^0\rangle$

Από τις σχέσεις A.45 είδαμε ότι $l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle = \sqrt{3}i|\tilde{Y}_2^1\rangle$. Κατά συνέπεια και με χρήση των σχέσεων A.45 βρίσκουμε:

$$l_y^2|\tilde{Y}_2^0\rangle = \sqrt{3}il_y|\tilde{Y}_2^1\rangle = 3|\tilde{Y}_2^0\rangle - \sqrt{3}|\tilde{Y}_2^2\rangle \quad (\text{A'.48})$$

$$l_y^3|\tilde{Y}_2^0\rangle = 3l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle - \sqrt{3}l_y|\tilde{Y}_2^2\rangle = 4\sqrt{3}i|\tilde{Y}_2^1\rangle = 2^2l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle \quad (\text{A'.49})$$

$$l_y^4|\tilde{Y}_2^0\rangle = 2^2l_y^2|\tilde{Y}_2^0\rangle = 2^2\left(3|\tilde{Y}_2^0\rangle - \sqrt{3}|\tilde{Y}_2^2\rangle\right) \quad (\text{A'.50})$$

Από τις σχέσεις αυτές εύκολα μπορούμε να δείξουμε ότι

$$l_y^{2k+1}|\tilde{Y}_2^0\rangle = 2^{2k}l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle = 2^{2k+1}\frac{\sqrt{3}i}{2}|\tilde{Y}_2^1\rangle, \quad k \geq 1 \quad (\text{A'.51})$$

και

$$l_y^{2k}|\tilde{Y}_2^0\rangle = 2^{2k}\frac{1}{4}l_y^2|\tilde{Y}_2^0\rangle = 2^{2k}\left(\frac{3}{4}|\tilde{Y}_2^0\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}|\tilde{Y}_2^2\rangle\right), \quad k \geq 1. \quad (\text{A'.52})$$

Έτσι η δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_2^0\rangle$ θα είναι:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_2^0\rangle &= e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_2^0\rangle \quad (\text{A'.53}) \\ &= |\tilde{Y}_2^0\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i2\theta_0)^{2k}}{(2k)!} \left(\frac{3}{4}|\tilde{Y}_2^0\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}|\tilde{Y}_2^2\rangle\right) + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i2\theta_0)^{2k+1}}{(2k+1)!} \frac{i\sqrt{3}}{2}|\tilde{Y}_2^1\rangle \\ &= |\tilde{Y}_2^0\rangle + \left(\frac{3}{4}|\tilde{Y}_2^0\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}|\tilde{Y}_2^2\rangle\right)(\cos 2\theta_0 - 1) + \sin 2\theta_0 \frac{\sqrt{3}}{2}|\tilde{Y}_2^1\rangle \\ &= \frac{1}{4}(1 + 3\cos 2\theta_0)|\tilde{Y}_2^0\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\theta_0|\tilde{Y}_2^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{4}(1 - \cos 2\theta_0)|\tilde{Y}_2^2\rangle \end{aligned}$$

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_2^2\rangle$

Με δεδομένο ότι από τις σχέσεις A.45 έχουμε: $l_y|\tilde{Y}_2^2\rangle = -i|\tilde{Y}_2^1\rangle$ και $l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle = i\sqrt{3}|\tilde{Y}_2^1\rangle$, προκύπτει ότι

$$l_y|\tilde{Y}_2^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}l_y|\tilde{Y}_2^0\rangle, \quad (\text{A'.54})$$

και επομένως

$$l_y^k|\tilde{Y}_2^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}l_y^k|\tilde{Y}_2^0\rangle, \quad k \geq 1. \quad (\text{A'.55})$$

Μπορούμε επομένως να γράψουμε:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_2^2\rangle &= e^{-i\theta_0 l_y}|\tilde{Y}_2^2\rangle & (A'.56) \\
 &= |\tilde{Y}_2^2\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\theta_0)^k}{k!} l_y^k |\tilde{Y}_2^2\rangle \\
 &= |\tilde{Y}_2^2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\theta_0)^k}{k!} l_y^k |\tilde{Y}_2^0\rangle \\
 &= |\tilde{Y}_2^2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\tilde{Y}_2^0\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\theta_0)^k}{k!} l_y^k |\tilde{Y}_2^0\rangle \\
 &= |\tilde{Y}_2^2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\tilde{Y}_2^0\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} e^{-i\theta_0 l_y} |\tilde{Y}_2^0\rangle \\
 &= |\tilde{Y}_2^2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\tilde{Y}_2^0\rangle \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{4}(1 + 3 \cos 2\theta_0) |\tilde{Y}_2^0\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\theta_0 |\tilde{Y}_2^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{4}(1 - \cos 2\theta_0) |\tilde{Y}_2^2\rangle \right) \\
 &= \frac{1}{4}(3 + \cos 2\theta_0) |\tilde{Y}_2^2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{4}(1 - \cos 2\theta_0) |\tilde{Y}_2^0\rangle - \frac{1}{2} \sin 2\theta_0 |\tilde{Y}_2^1\rangle
 \end{aligned}$$

Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_y(\theta_0)$ πάνω στη συνάρτηση $|\tilde{Y}_2^1\rangle$

Με παραγωγήσι κατά μέλη της σχέσης Α'.56 ως προς θ_0 προκύπτει:

$$\frac{\partial e^{-i\theta_0 l_y}}{\partial \theta_0} |\tilde{Y}_2^2\rangle = -\frac{1}{2} \sin 2\theta_0 |\tilde{Y}_2^2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\theta_0 |\tilde{Y}_2^0\rangle - \cos 2\theta_0 |\tilde{Y}_2^1\rangle \quad (A'.57)$$

Όμως

$$\frac{\partial e^{-i\theta_0 l_y}}{\partial \theta_0} |\tilde{Y}_2^2\rangle = e^{-i\theta_0 l_y} (-i l_y) |\tilde{Y}_2^2\rangle = -e^{-i\theta_0 l_y} |\tilde{Y}_2^1\rangle. \quad (A'.58)$$

Επομένως

$$\mathcal{R}_y(\theta_0)|\tilde{Y}_2^1\rangle = e^{-i\theta_0 l_y} |\tilde{Y}_2^1\rangle = \cos 2\theta_0 |\tilde{Y}_2^1\rangle - \frac{1}{2} \sin 2\theta_0 (\sqrt{3} |\tilde{Y}_2^0\rangle - |\tilde{Y}_2^2\rangle) \quad (A'.59)$$

Α'.4 Δράση του τελεστή $\mathcal{R}_z(\phi_0) = e^{-i\phi_0 l_z}$ πάνω στις $|\tilde{Y}_l^m\rangle$

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει στη σχέση Α'.29, $l_z |\tilde{Y}_l^m\rangle = m |\tilde{Y}_l^m\rangle$. Με βάση αυτή τη σχέση θα πρέπει να βρούμε τη δράση του l_z πάνω στις $|\tilde{Y}_l^m\rangle$. Για $m = 0$ θα έχουμε

$$l_z |\tilde{Y}_l^0\rangle = l_z |Y_l^0\rangle = 0 \quad (A'.60)$$

Για $m > 0$ θα έχουμε

$$\begin{aligned}
 l_z |\tilde{Y}_l^m\rangle &= l_z \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) + Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \\
 &= m \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) - Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \\
 &= mi |\tilde{Y}_l^{-m}\rangle
 \end{aligned} \tag{A'.61}$$

και

$$\begin{aligned}
 l_z |\tilde{Y}_l^{-m}\rangle &= l_z \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) - Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i} \\
 &= m \frac{(-1)^m Y_l^m(\theta, \phi) + Y_l^{-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i} \\
 &= -mi |\tilde{Y}_l^m\rangle
 \end{aligned} \tag{A'.62}$$

Θα μπορούσαμε επομένως να γράψουμε σε ένα πιο συμπυκνωμένο συμβολισμό:

$$l_z |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle = \pm im |\tilde{Y}_l^{\mp m}\rangle. \tag{A'.63}$$

Κατά συνέπεια

$$l_z^2 |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle = \pm im l_z |\tilde{Y}_l^{\mp m}\rangle = m^2 |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle. \tag{A'.64}$$

Επομένως εύκολα μπορεί να δείξει κανείς ότι

$$l_z^{2k+1} |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle = \pm im^{2k+1} |\tilde{Y}_l^{\mp m}\rangle \tag{A'.65}$$

και

$$l_z^{2k} |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle = m^{2k} |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle. \tag{A'.66}$$

Έτσι η δράση του τελεστή $\mathcal{R}_z(\phi_0) = e^{-i\phi_0 l_z}$ πάνω στις $|\tilde{Y}_l^m\rangle$ θα δώσει:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_z(\phi_0) |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle &= e^{-i\phi_0 l_z} |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-im\phi_0)^{2k}}{(2k)!} |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle \pm i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-im\phi_0)^{2k+1}}{(2k+1)!} |\tilde{Y}_l^{\mp m}\rangle \\
 &= \cos(m\phi_0) |\tilde{Y}_l^{\pm m}\rangle \pm \sin(m\phi_0) |\tilde{Y}_l^{\mp m}\rangle
 \end{aligned} \tag{A'.67}$$

Παράρτημα Β'

Προσδιορισμός των παραμέτρων της χαμιλτονιανής ισχυρής δέσμευσης

Β'.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, προκειμένου να βρεθεί η ενέργεια ενός συστήματος ατόμων, που περιγράφεται από μια χαμιλτονιανή στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, χρειάζεται να προσδιοριστούν οι παράμετροι α και Φ_0 , όπως επίσης και οι παράμετροι a , b και c που εμφανίζονται στον όρο U_{bond} .

Υπενθυμίζουμε ότι ο παράγοντας α καθορίζει την κλιμάκωση (scaling) των παραμέτρων Slater - Koster [30] $V_{l'l'}$ (όπου $l, l' = s, p, d$ και $\mu = \sigma, \pi, \delta$), μέσω της σχέσης

$$V_{l'l'} = V_{l'l'}(r) = V_{l'l'}(d)e^{-\alpha(r-d)}, \quad (\text{B'.1})$$

όπου $V_{l'l'}(d)$ είναι οι τιμές των παραμέτρων Slater - Koster για $r = d$, όπου r η ενδοατομική απόσταση και d η απόσταση πρώτων γειτόνων στο συμπαγές στερεό (bulk) (βλέπε σελίδα 80). Η τιμή των παραμέτρων Slater - Koster για $r = d$ δίνονται από το σχήμα του Harrison [32], που έχει ήδη περιγραφεί στη σελίδα 63.

Η παράμετρος Φ_0 λειτουργεί ως πολλαπλασιαστικός παράγοντας στον απωστικό όρο της χαμιλτονιανής, ο οποίος, όπως έχουμε πει (βλέπε σελίδα 82), έχει τη μορφή:

$$U_{rep} = \sum_{i>j} \Phi_0 e^{-4\alpha(r_{ij}-d)} \quad (\text{B'.2})$$

Τέλος, όπως έχουμε ξαναπεί, ο όρος U_{bond} δρα διορθωτικά στην ενέργεια και εισήχθη επιτυχώς, για πρώτη φορά από τους Tománek και Schlüter [27, 28], προκειμένου να μπορέσουν να προσδιορίσουν σωστά την ενέργεια συνοχής μικρών συσσωματωμάτων Si και τελικώς να αποφανθούν για τις δομές των συσσωματωμάτων Si με την ελάχιστη ενέργεια. Υπενθυμίζουμε ότι η μαθηματική έκφραση του όρου U_{bond} είναι:

$$U_{bond} = N \left[a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c \right], \quad (\text{B'.3})$$

(βλέπε σελίδα 82), όπου n_b ο αριθμός των δεσμών και N ο αριθμός των ατόμων του συσσωματώματος.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων α και Φ_0 γίνεται προσαρμόζοντας την ενδοατομική απόσταση ισορροπίας και τη συχνότητα ταλάντωσης (vibrational frequency) του διμερούς στις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα ή από ακριβείς θεωρητικούς υπολογισμούς. Μετά από τον υπολογισμό των παραμέτρων α και Φ_0 , γίνεται ο υπολογισμός των παραμέτρων a , b και c του όρου U_{bond} , έτσι ώστε η χαμιλτονιανή, στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, να αποδίδει σωστά τις ενέργειες: (α) του διμερούς και (β) των δύο συνηθέστερα απαντώμενων στη φύση δομών του συμπαγούς υπό εξέταση στερεού [27, 28]. Εναλλακτικά θα μπορούσε να προσαρμόζεται στην ενέργεια συνοχής κάποιων συγκεκριμένων συσσωματωμάτων.

Ας σημειωθεί ότι στην κατάσταση ισορροπίας του διμερούς, ο όρος U_{bond} δρα απλώς ως μια προσθετική σταθερά στην ενέργεια. Κατά συνέπεια η τιμή της δύναμης ανάμεσα στα άτομα του διμερούς, όπως επίσης και της συχνότητας ταλάντωσής του, (οι οποίες προκύπτουν από την πρώτη και τη δεύτερη παράγωγο της ενέργειας ως προς την ενδοατομική απόσταση r αντίστοιχα), δεν επηρεάζονται από την τιμή του όρου U_{bond} , ο οποίος φεύγει κατά την παραγωγή. Γι αυτό ο όρος U_{bond} δεν εμπλέκεται πουθενά κατά τον προσδιορισμό των παραμέτρων α και Φ_0 , πράγμα που επιτρέπει να γίνει κατ' αρχή ο προσδιορισμός των α και Φ_0 , χωριστά και ανεξάρτητα από τον προσδιορισμό των a , b και c και στη συνέχεια (αφού έχουν προσδιοριστεί τα α και Φ_0) να γίνει ο προσδιορισμός των a , b και c . Το ίδιο συμβαίνει και για τους διορθωτικούς όρους Hubbard και σύζευξης σπιν-τροχιάς, για τους οποίους η μοναδική διαφοροποίηση στη δύναμη έρχεται μέσω των (ενδεχομένως) διαφορετικών κυματοσυναρτήσεων (ιδιοκαταστάσεων) μέσω των οποίων υπολογίζεται η δύναμη, όπως άλλωστε έχουμε αναφέρει στη σελίδα 125.

Για να βρεθούν λοιπόν τα α και Φ_0 πρέπει:

- να κατασκευαστεί η χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης που να περιγράφει το διμερές στην κατάσταση ισορροπίας του,
- να βρεθεί η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος της χαμιλτονιανής,
- από την πρώτη και δεύτερη παράγωγο της χαμιλτονιανής, να βρεθεί μια έκφραση για τη δύναμη και τη συχνότητα ταλάντωσης χρησιμοποιώντας το θεώρημα Hellman-Feynman [102] και
- θέτοντας τη δύναμη στη θέση ισορροπίας του διμερούς ίση με μηδέν και τη συχνότητα ταλάντωσης ίση με την τιμή που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα, να δημιουργηθεί ένα σύστημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους (τα α και Φ_0), η λύση του οποίου θα δώσει τα α και Φ_0 .

Εν συνεχεία, (έχοντας ήδη προσδιοριστεί οι παράμετροι α και Φ_0), οι παράγοντες a , b και c του όρου U_{bond} , προσδιορίζονται, όπως είπαμε, προσαρμόζοντας τις τιμές των ενεργειών: (α) του διμερούς και (β) των δύο συνηθέστερα απαντώμενων στη φύση δομών του συμπαγούς (bulk) υπό εξέταση υλικού. [27, 28], όπως προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, στις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από

ακριβείς θεωρητικούς υπολογισμούς. Δημιουργείτε έτσι ένα σύστημα τριών εξισώσεων με τρεις αγνώστους (τα a , b και c), η λύση του οποίου δίνει τα a , b και c .

B'.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων α και Φ_0

Όπως είπαμε, για τον προσδιορισμό των παραμέτρων α και Φ_0 , πρέπει κατ' αρχήν να κατασκευαστεί η χαμιλτονιανή που θα περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του διμερούς με τους πυρήνες των ατόμων. Στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης, ο πίνακας της χαμιλτονιανής αυτής έχει τη γενική μορφή:

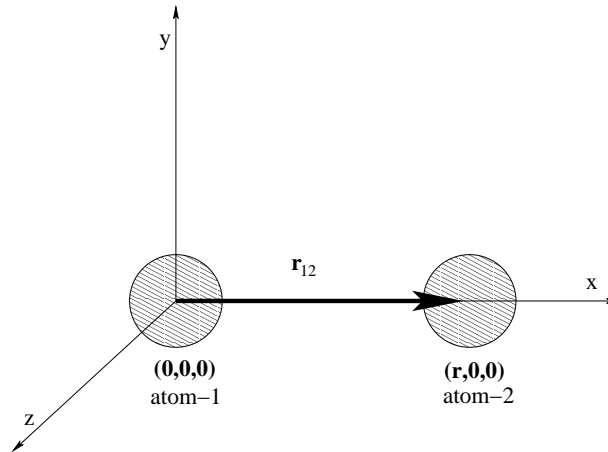
$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix},$$

όπου οι υποπίνακες H_{ij} περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων i και j με τους πυρήνες (βλέπε σελίδα 30). Η περιγραφή της αλληλεπίδρασης αυτής γίνεται με την ανάπτυξη της χαμιλτονιανής σε μια βάση ατομοειδών (atomic-like) τροχιακών $|l^k\rangle$ εντοπισμένων στις θέσεις των ατόμων¹ (βλέπε Κεφ. 2). Η βάση αυτή είναι η ελάχιστη δυνατή που απαιτείται για μια "αξιόπιστη" περιγραφή της αλληλεπίδρασης αυτής και εξαρτάται από το είδος των υπό μελέτη ατόμων. Έτσι για τον Άνθρακα και το Πυρίτιο, για τα οποία η ηλεκτρονική διάταξη των ελευθέρων ατόμων τους είναι αντίστοιχα $[He]2s^22p^2$ και $[Ne]3s^23p^2$, μια κατάλληλη βάση για την ανάπτυξη των κυματοσυναρτήσεων των διμερών τους και γενικότερα των ατομικών συσσωματωμάτων τους είναι η βάση των τεσσάρων ατομοειδών τροχιακών s , p_x , p_y και p_z , εντοπισμένων στις θέσεις των πυρήνων τους. Κατ' αναλογία, για το διμερές του Νικελίου, για το οποίο η ηλεκτρονική διάταξη των ελευθέρων ατόμων του είναι $[Ar]3d^94s^1$, η αντίστοιχη κατάλληλη βάση είναι η βάση των έξι ατομοειδών τροχιακών s , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$ και $d_{3z^2-r^2}$ επίσης εντοπισμένων στις θέσεις των πυρήνων τους. Στην περίπτωση λοιπόν των διμερών Άνθρακα και Πυριτίου θα έχουμε την ανάπτυξη σε μια βάση τροχιακών $s - p$, ενώ στην περίπτωση του Νικελίου, σε μια βάση τροχιακών $s - d$.

Για την κατασκευή των στοιχείων μήτρας $H_{l'l}^{k'k} = \langle l'k'|H|lk\rangle$ των παραπάνω χαμιλτονιανών (βλέπε σελίδες 62 και 63) χρησιμοποιούμε τις παραμέτρους Slater - Koster [30], όπως περιγράφονται από το σχήμα του Harrison [32] και τα συνημίτονα κατεύθυνσης (l, m, n) των διανυσμάτων που ορίζονται από τις ενδοατομικές αποστάσεις. Στην περίπτωση του διμερούς, και προκειμένου να απλουστεύσουμε τη μορφή του πίνακα της χαμιλτονιανής, θεωρούμε ότι το ένα άτομο βρίσκεται στην αρχή των αξόνων (θέση $(0, 0, 0)$) και το άλλο στη θέση $(r, 0, 0)$. (βλέπε Εικόνα B'.1). Έτσι τα συνημίτονα κατεύθυνσης του δευτέρου ατόμου ως προς το πρώτο παίρνουν τις τιμές $(l, m, n) = (1, 0, 0)$, ενώ του πρώτου ως προς το δεύτερο τις τιμές $(l, m, n) = (-1, 0, 0)$.

Ας ξεκινήσουμε λοιπόν να εξετάσουμε τις δύο περιπτώσεις ($s - p$ και $s - d$) διμερών χωριστά.

¹Ο συμβολισμός $|l^k\rangle$ υποδηλώνει ατομοειδές τροχιακό τύπου l , ($l = s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$ ή $d_{3z^2-r^2}$) εντοπισμένο στη θέση του ατόμου k (\mathbf{R}_k). Επομένως η αναπαράστασή τους το χώρο των θέσεων $\langle r|$ θα είναι $\langle r|l^k\rangle = \Psi_{lk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = \Phi_{lk}^{(0)}(\mathbf{r})$ (βλέπε σελίδα 47).



Σχήμα Β'.1: Διμερές με τα άτομα στις θέσεις $(0, 0, 0)$ και $(r, 0, 0)$.

Β'.2.1 $s - p$ διμερή. (Περιπτώσεις C_2 και Si_2)

Η χαμιλτονιανή

Λαμβάνοντας υπ' όψη όσα αναφέραμε παραπάνω, η χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης διμερούς που αναπτύσσεται σε μια βάση $s - p$ (όπως το διμερές C_2 και Si_2) θα έχει τη μορφή:

$$\mathbf{H}_{ij} = \begin{bmatrix} \langle s^i | H | s^j \rangle & \langle s^i | H | p_x^j \rangle & \langle s^i | H | p_y^j \rangle & \langle s^i | H | p_z^j \rangle \\ \langle p_x^i | H | s^j \rangle & \langle p_x^i | H | p_x^j \rangle & \langle p_x^i | H | p_y^j \rangle & \langle p_x^i | H | p_z^j \rangle \\ \langle p_y^i | H | s^j \rangle & \langle p_y^i | H | p_x^j \rangle & \langle p_y^i | H | p_y^j \rangle & \langle p_y^i | H | p_z^j \rangle \\ \langle p_z^i | H | s^j \rangle & \langle p_z^i | H | p_x^j \rangle & \langle p_z^i | H | p_y^j \rangle & \langle p_z^i | H | p_z^j \rangle \end{bmatrix}.$$

Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Slater - Koster, η παραπάνω χαμιλτονιανή γράφεται:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & V_{ss\sigma} & V_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & -V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} \\ V_{ss\sigma} & -V_{sp\sigma} & 0 & 0 & E_s & 0 & 0 & 0 \\ V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & E_p \end{bmatrix}$$

Η εξίσωση ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής αυτής,

$$\det(H - \epsilon_i I) = 0, \quad (\text{B'.4})$$

ανάγεται στις εξισώσεις

$$\begin{aligned} ((\epsilon_i - E_p)^2 - V_{pp\pi}^2)^2 &= 0 \quad \text{και} \\ (\epsilon_i - E_s)^2(\epsilon_i - E_p)^2 - (\epsilon_i - E_s)^2 V_{pp\sigma}^2 - (\epsilon_i - E_p)^2 V_{ss\sigma}^2 + (V_{ss\sigma} V_{pp\sigma} + V_{sp\sigma})^2 &= 0 \end{aligned}$$

Η πρώτη εκ των δύο εξισώσεων δίνει τις αναλυτικές λύσεις:

$$\epsilon_i = E_p \pm V_{pp\pi} \quad (\text{διπλά εκφυλισμένες}),$$

η δε δεύτερη, αν και μπορεί να λυθεί αναλυτικά ως πολυωνυμική 4ου βαθμού, είναι προτιμότερο να λυθεί αριθμητικά, επειδή η αναλυτική λύση θα έχει πολύπλοκη μορφή και δε θα προσφέρει πολλά πράγματα ούτε στην κατανόηση της εξάρτησης των ιδιοτιμών αυτών από την απόσταση, ούτε στην περαιτέρω επεξεργασία για την εύρεση των α και Φ_0 , μέσω των επικείμενων παραγωγίσεων. Έτσι η ενέργεια U του διμερούς θα έχει τη μορφή:

$$U(r) = \sum_{i=1}^8 \epsilon_i(r) n_{occ}(i) + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond}, \quad (\text{B'.5})$$

όπου $n_{occ}(i)$ είναι ο αριθμός κατάληψης κάθε ενεργειακής κατάστασης, δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν την κατάσταση αυτή.

Το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια σθένους, τόσο στο C_2 όσο και στο Si_2 , είναι 8, έχει σα συνέπεια να είναι πλήρως κατειλημμένες μόνο οι 4 κατώτερες ενεργειακές στάθμες², που θα προκύψουν από τη διαγωνοποίηση της παραπάνω χαμιλτονιανής. (Δηλαδή $n_{occ}(i) = 2$ για $i = 1, 2, 3, 4$ και $n_{occ}(i) = 0$ για $i = 5, 6, 7, 8$). Η ενέργεια του διμερούς C_2 και Si_2 θα έχει τη μορφή:

$$U(r) = 2 \sum_{i=1}^4 \epsilon_i(r) + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond}. \quad (\text{B'.6})$$

Θέση ισορροπίας

Ως γνωστό η θέση ισορροπίας του διμερούς προκύπτει από το μηδενισμό της ενδοατομικής δύναμης. Η δύναμη ανάμεσα στα δύο άτομα του διμερούς προκύπτει από την παραγωγή της ενέργειας ως προς την ενδοατομική απόσταση r . Θα είναι λοιπόν:

$$F = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = -\sum_{i=1}^8 \frac{\partial \epsilon_i(r)}{\partial r} n_{occ}(i) + 4\alpha \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)}. \quad (\text{B'.7})$$

Ο υπολογισμός της παραγώγου $\partial \epsilon_i(r)/\partial r$ της ιδιοενέργειας $\epsilon_i(r)$ προκύπτει από το θεώρημα Hellman - Feynman [10, 102], σύμφωνα με το οποίο:

$$\frac{\partial \epsilon_i(r)}{\partial r} = \langle i | \frac{\partial H}{\partial r} | i \rangle, \quad (\text{B'.8})$$

όπου $|i\rangle$ είναι οι ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής.

²κάθε μια με δύο ηλεκτρόνια

Δε μένει λοιπόν παρά να προσδιοριστεί η παράγωγος των στοιχείων μήτρας του πίνακα της χαμιλτονιανής. Δεδομένου ότι τα διαγώνια στοιχεία μήτρας E_s και E_p δεν έχουν εξάρτηση από την ενδοατομική απόσταση, η παράγωγός τους ως προς αυτή θα είναι μηδέν. Αντιθέτως στα μη διαγώνια στοιχεία εμφανίζονται οι όροι $V'_{lm}(r) = V'_{lm}(d)e^{-\alpha(r-d)}$, η παραγωγή των οποίων δίνει:

$$\frac{\partial V_{lm}(r)}{\partial r} = -\alpha V_{lm}(r) \quad (\text{B'.9})$$

Έτσι η παράγωγος της χαμιλτονιανής θα γράφεται σαν:

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial r} = -\alpha \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & V_{ss\sigma} & V_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} \\ V_{ss\sigma} & -V_{sp\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Αν ονομάσουμε H_{ND} (ND = Non Diagonal) και H_D (D = Diagonal) τους πίνακες που κατασκευάζονται μόνο με τα μη διαγώνια και μόνο με τα διαγώνια στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής H αντίστοιχα, τότε:

$$H_{ND} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & V_{ss\sigma} & V_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} \\ V_{ss\sigma} & -V_{sp\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

και

$$H_D = \begin{bmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p \end{bmatrix}$$

Χρησιμοποιώντας αυτούς τους συμβολισμούς μπορούμε να γράψουμε

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial r} = \langle i | \frac{\partial H}{\partial r} | i \rangle = -\alpha \langle i | H_{ND} | i \rangle = -\alpha (\langle i | H | i \rangle - \langle i | H_D | i \rangle) = \quad (B'.10)$$

$$= -\alpha \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right), \quad (B'.11)$$

όπου z_{ij} είναι η συνιστώσα j του ιδιοανύσματος i του πίνακα της χαμιλτονιανής και

$$E_j = \begin{cases} E_s, & j = 1, 5 \\ E_p, & j = 2, 3, 4, 6, 7, 8 \end{cases}$$

Επομένως στη θέση ισορροπίας $r = r_e$ του διμερούς, στην οποία $F = 0$, θα έχουμε:

$$\sum_{i=1}^8 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) n_{occ}(i) \Big|_{r=r_e} = -4\Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)}. \quad (B'.12)$$

Ειδικά για την περίπτωση των C_2 και Si_2 , για την οποία, όπως είπαμε, το άθροισμα $\sum_{i=1}^8 \frac{\partial \epsilon_i(r)}{\partial r} n_{occ}(i)$ εκτείνεται στις 4 πρώτες ιδιοτιμές ϵ_i , η παραπάνω εξίσωση για τη θέση ισορροπίας γίνεται:

$$\sum_{i=1}^4 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) \Big|_{r=r_e} = -2\Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)}. \quad (B'.13)$$

Συχνότητα ταλάντωσης

Στη θέση ισορροπίας ($r = r_e$)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = k \quad (B'.14)$$

όπου k είναι η "σταθερά ελατηρίου" που θα αντιστοιχούσε στην ταλάντωση του διμερούς.

Αυτή η "σταθερά του ελατηρίου" αντιστοιχεί σε μια συχνότητα ταλάντωσης ω_e , η οποία προκύπτει από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ \omega &= 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda} = 2\pi c \omega_e \end{aligned} \right\} \implies k = 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2,$$

όπου μ είναι η ανηγμένη μάζα (στην περίπτωση του διμερούς $\mu = m/2$, όπου m η μάζα του ατόμου) και c η ταχύτητα του φωτός³.

³Επειδή στην περίπτωση μας είναι βολική η χρήση των μονάδων eV , \AA και m_p (όπου m_p είναι η μάζα του πρωτονίου), η ταχύτητα του φωτός c αυτές τις μονάδες είναι $c = 3.065 \times 10^4 \sqrt{eV/m_p}$.

Για να προσαρμοστούν λοιπόν τα α και Φ_0 στην πειραματική ή τη θεωρητική τιμή της συχνότητας ταλάντωσης του διμερούς, θα πρέπει να βρεθεί η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας ως προς την ενδοατομική απόσταση. Η παράγωγος αυτή θα είναι:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = 2 \sum_{i=1}^8 \frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial r^2} n_{occ}(i) \Big|_{r=r_e} + 16\alpha^2 \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)}. \quad (B'.15)$$

Για να βρούμε μια μαθηματική έκφραση για τη δεύτερη παράγωγο των ιδιοενεργειών ως προς την ενδοατομική απόσταση $\partial^2 U / \partial r^2$, μπορούμε και πάλι να χρησιμοποιήσουμε το θεώρημα Hellman - Feynman, όπως κάναμε και στην περίπτωση της δύναμης. Σύμφωνα με το θεώρημα Hellman - Feynman για τη δεύτερη παράγωγο $\partial^2 U / \partial r^2$, θα έχουμε

$$\frac{\partial^2 \epsilon_i(r)}{\partial r^2} = \langle i | \frac{\partial^2 H}{\partial r^2} | i \rangle. \quad (B'.16)$$

Η δεύτερη παράγωγος της χαμιλτονιανής θα είναι

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial H}{\partial r} \right) = -\alpha \frac{\partial}{\partial r} (H - H_D) = -\alpha \frac{\partial H}{\partial r} = \alpha^2 (H - H_D) \quad (B'.17)$$

Κατά συνέπεια

$$\frac{\partial^2 \epsilon_i(r)}{\partial r^2} = \alpha^2 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) \quad (B'.18)$$

Έτσι

$$k = \alpha^2 \sum_{i=1}^8 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) n_{occ}(i) \Big|_{r=r_e} + 16\alpha^2 \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)} \quad (B'.19)$$

Ειδικά για την περίπτωση των διμερών C_2 και Si_2 , όπου όπως είπαμε είναι πλήρως κατεληγμένες μόνο οι τέσσερις κατώτατες ενεργειακές στάθμες, η εξίσωση B'.19 γίνεται

$$k = 2\alpha^2 \sum_{i=1}^4 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) \Big|_{r=r_e} + 16\alpha^2 \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)} \quad (B'.20)$$

Προσδιορισμός των α και Φ_0

Χρησιμοποιώντας τη σχέση B'.12, η εξίσωση B'.19 γράφεται

$$k = 12\alpha^2 \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)}, \quad (B'.21)$$

από την οποία προκύπτει η σχέση

$$\Phi_0 = \frac{k}{12\alpha^2} e^{4\alpha(r_e-d)}. \quad (B'.22)$$

Αντικαθιστώντας το Φ_0 , που βρίσκουμε απ' αυτή την τελευταία σχέση, στη σχέση B'.12, βρίσκουμε

$$\sum_{i=1}^8 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) n_{occ}(i) \Big|_{r=r_e} = -\frac{k}{3\alpha^2} \quad (B'.23)$$

Στην τελευταία εξίσωση εμφανίζονται οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα της χαμιλτονιανής μαζί με την παράμετρο α . Επειδή τα ιδιοανύσματα αυτά και οι ιδιοτιμές αυτές εξαρτώνται μόνο από την παράμετρο α (και όχι από την παράμετρο Φ_0), η εξίσωση αυτή έχει ως μοναδικό άγνωστο το α . Λύνοντας λοιπόν αυτή την εξίσωση αριθμητικά⁴, βρίσκουμε το α , το οποίο όταν το αντικαταστήσουμε στην εξίσωση B'.22, βρίσκουμε και το Φ_0 . Έτσι βρίσκουμε τα κατάλληλα α και Φ_0 που δίνουν τη σωστή συχνότητα ταλάντωσης του διμερούς και μηδενίζουν τη δύναμη μεταξύ των ατόμων στη θέση ισορροπίας.

Ειδικά για την περίπτωση των C_2 και Si_2 η εξίσωση B'.23 γράφεται

$$\sum_{i=1}^4 \left(\epsilon_i - \sum_{j=1}^8 z_{ij}^2 E_j \right) \Big|_{r=r_e} = -\frac{k}{6\alpha^2} \quad (B'.24)$$

Για τον διμερές C_2 η θέση ισορροπίας είναι $r_e = 1.2378\text{\AA}$ [378], η συχνότητα ταλάντωσης είναι $\omega_e = 1829,57\text{cm}^{-1}$ [378] και η ανηγμένη του μάζα είναι $\mu = m/2 = 12.01/2m_p = 6.005m_p$. Από τις τιμές αυτές προκύπτει μια "σταθερά ελατηρίου" $k = 74.547\text{eV/\AA}^2$ Προσαρμόζοντας τα α και Φ_0 σ' αυτές τις τιμές βρίσκουμε $\alpha = 0.77746\text{\AA}^{-1}$ και $\Phi_0 = 4.015576\text{eV}$.

Ομοίως για τον διμερές Si_2 η θέση ισορροπίας είναι $r_e = 2.246\text{\AA}$ [378], η συχνότητα ταλάντωσης είναι $\omega_e = 511\text{cm}^{-1}$ [378] και η ανηγμένη του μάζα είναι $\mu = m/2 = 28.09/2m_p = 14.045m_p$. Από τις τιμές αυτές προκύπτει μια "σταθερά ελατηρίου" $k = 13.604867\text{eV/\AA}^2$ Προσαρμόζοντας τα α και Φ_0 σ' αυτές τις τιμές βρίσκουμε $\alpha = 0.56657\text{\AA}^{-1}$ και $\Phi_0 = 2.790224\text{eV}$.

B'.2.2 $s - d$ διμερή. (Περίπτωση Ni_2)

Η χαμιλτονιανή

Η χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης διμερούς που αναπτύσσεται σε μια βάση $s - d$ (όπως το διμερές Ni_2) δημιουργείται από τους υποπίνακες H_{ij} , που φαίνεται στην εικόνα B'.2. Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Slater - Koster, η χαμιλτονιανή αυτή γράφεται με τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα B'.3.

Στο πλαίσιο του σχήματος του Harrison, όπου

$$E_s = E_d \quad \text{και} \quad V_{dd\delta} = 0, \quad (B'.25)$$

η εξίσωση ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής,

$$\det(H - \epsilon_i I) = 0, \quad (B'.26)$$

⁴αναλυτικά δεν μπορεί να λυθεί

$$\mathbf{H}_{ij} = \begin{bmatrix} \langle s^i | H | s^j \rangle & \langle s^i | H | d_{xy}^j \rangle & \langle s^i | H | d_{yx}^j \rangle & \langle s^i | H | d_{zx}^j \rangle & \langle s^i | H | d_{x^2-y^2}^j \rangle & \langle s^i | H | d_{3z^2-r^2}^j \rangle \\ \langle d_{xy}^i | H | s^j \rangle & \langle d_{xy}^i | H | d_{xy}^j \rangle & \langle d_{xy}^i | H | d_{yx}^j \rangle & \langle d_{xy}^i | H | d_{zx}^j \rangle & \langle d_{xy}^i | H | d_{x^2-y^2}^j \rangle & \langle d_{xy}^i | H | d_{3z^2-r^2}^j \rangle \\ \langle d_{yz}^i | H | s^j \rangle & \langle d_{yz}^i | H | d_{xy}^j \rangle & \langle d_{yz}^i | H | d_{yx}^j \rangle & \langle d_{yz}^i | H | d_{zx}^j \rangle & \langle d_{yz}^i | H | d_{x^2-y^2}^j \rangle & \langle d_{yz}^i | H | d_{3z^2-r^2}^j \rangle \\ \langle d_{zx}^i | H | s^j \rangle & \langle d_{zx}^i | H | d_{xy}^j \rangle & \langle d_{zx}^i | H | d_{yx}^j \rangle & \langle d_{zx}^i | H | d_{zx}^j \rangle & \langle d_{zx}^i | H | d_{x^2-y^2}^j \rangle & \langle d_{zx}^i | H | d_{3z^2-r^2}^j \rangle \\ \langle d_{x^2-y^2}^i | H | s^j \rangle & \langle d_{x^2-y^2}^i | H | d_{xy}^j \rangle & \langle d_{x^2-y^2}^i | H | d_{yx}^j \rangle & \langle d_{x^2-y^2}^i | H | d_{zx}^j \rangle & \langle d_{x^2-y^2}^i | H | d_{x^2-y^2}^j \rangle & \langle d_{x^2-y^2}^i | H | d_{3z^2-r^2}^j \rangle \\ \langle d_{3z^2-r^2}^i | H | s^j \rangle & \langle d_{3z^2-r^2}^i | H | d_{xy}^j \rangle & \langle d_{3z^2-r^2}^i | H | d_{yx}^j \rangle & \langle d_{3z^2-r^2}^i | H | d_{zx}^j \rangle & \langle d_{3z^2-r^2}^i | H | d_{x^2-y^2}^j \rangle & \langle d_{3z^2-r^2}^i | H | d_{3z^2-r^2}^j \rangle \end{bmatrix}$$

Σχήμα Β.2: Η μορφή των υποπίνακων H_{ij} της Χαμιλτονιανής για $s - d$ συστήματα.

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{ss\sigma} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}V_{sd\sigma} & -\frac{1}{2}V_{sd\sigma} \\ 0 & E_d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{dd\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{dd\delta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{dd\pi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}V_{sd\sigma} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4}(3V_{dd\sigma} + V_{dd\delta}) & -\frac{\sqrt{3}}{4}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & -\frac{1}{2}V_{sd\sigma} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) & \frac{1}{4}(V_{dd\sigma} + 3V_{dd\delta}) \\ V_{ss\sigma} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}V_{sd\sigma} & -\frac{1}{2}V_{sd\sigma} & E_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{dd\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{dd\delta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{dd\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}V_{sd\sigma} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4}(3V_{dd\sigma} + V_{dd\delta}) & -\frac{\sqrt{3}}{4}V_{dd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 \\ -\frac{1}{2}V_{sd\sigma} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) & \frac{1}{4}(V_{dd\sigma} + 3V_{dd\delta}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d \end{bmatrix}$$

Σχήμα B.3: Η χαμηλοτιονιανή του διμερούς για $s - d$ συστήματα

λύνεται αναλυτικά. Οι ιδιοτιμές, που προκύπτουν από τη λύση της, είναι οι παρακάτω:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{1,2,3,4} &= E_0 = E_s = E_d \\
 \epsilon_{5,6} &= E_0 - V_{dd\pi} \\
 \epsilon_{7,8} &= E_0 + V_{dd\pi} \quad \text{και} \\
 \epsilon_{9,10,11,12} &= E_0 \pm \left[\frac{1}{2} \left(V_{ss\sigma}^2 + 2V_{sd\sigma}^2 + V_{dd\sigma}^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \pm \sqrt{(V_{ss\sigma}^2 - V_{dd\sigma}^2)^2 + 4V_{sd\sigma}^2 (V_{ss\sigma} + V_{dd\sigma})^2} \right) \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

Όπως εύκολα μπορεί να δει κανείς, οι ιδιοτιμές αυτές περιλαμβάνουν ως προσθετική σταθερά τον όρο E_0 . Για ευκολία θα μπορούσαμε να πάρουμε τον όρο αυτό ίσο με μηδέν, αφού ούτως ή άλλως μια προσθετική σταθερά που δρα με τον ίδιο τρόπο, υπάρχει και στον όρο U_{bond} . Για τον υπολογισμό λοιπόν των παραπάνω ιδιοτιμών, για ενδοατομική απόσταση $r = d$, το μόνο που χρειάζεται να γνωρίζουμε είναι η απόσταση d των πλησιέστερων γειτόνων στο συμπαγές στερεό. Η απόσταση αυτή για την περίπτωση του Ni στη δομή FCC είναι: $d = 2.49\text{\AA}$ [379]. Στα πλαίσια λοιπόν του σχήματος του Harrison⁵, και θεωρώντας ότι $E_0 = 0$, οι ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής του Ni₂, για ενδοατομική απόσταση $r = d$, είναι:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{1,2,3,4} &= 0 \\
 \epsilon_{5,6} &= -0.2493109eV \\
 \epsilon_{7,8} &= 0.2493109eV \\
 \epsilon_9 &= 0.07456431eV \\
 \epsilon_{10} &= -0.07456431eV \\
 \epsilon_{11} &= 1.1137815eV \\
 \epsilon_{12} &= -1.1137815eV
 \end{aligned}$$

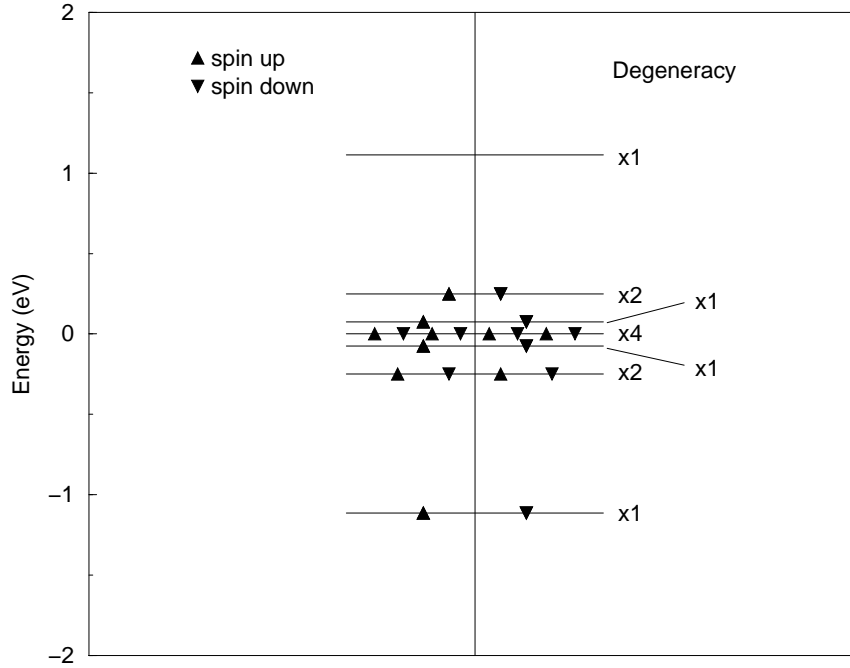
Οι ιδιοενέργειες αυτές, καθώς και η κατάληψή τους από τα 20 ηλεκτρόνια του Ni₂, φαίνονται παραστατικά στο σχήμα Β'.4.

Λαμβάνοντας υπ' όψη μας ότι η κλιμάκωση των παραμέτρων Slater - Koster έχει την εκθετική μορφή $V_{nml} = V_{nml}(r) = V_{nml}(d)e^{-\alpha(r-d)}$, είναι εύκολο να καταλάβει κανείς, (τόσο από τη μορφή των ιδιοτιμών ϵ_i , που προκύπτουν από τη διαγωνοποίηση της χαμιλτονιανής, όσο και από τη μορφή της ίδιας της χαμιλτονιανής του διμερούς⁶), ότι οι ιδιοτιμές της θα έχουν την ίδια κλιμάκωση. Λαμβάνοντας επίσης υπ' όψη ότι η ενέργεια των ελευθέρων ατόμων είναι ίση με $Nn_{el}E_0$,⁷ όπου n_{el} ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους κάθε ατόμου - η οποία μπορεί να ληφθεί ίση με μηδέν, αν θεωρήσουμε ότι $E_0 = 0$ - η ενέργεια δέσμευσης

⁵έχοντας πάρει ως $\eta_{ss\sigma} = -0.47$

⁶τα διαγώνια στοιχεία είναι ίδια και τα μη διαγώνια έχουν όλα ως κοινό παράγοντα το $e^{-\alpha(r-d)}$ της κλιμάκωσης

⁷οι ιδιοτιμές του ελευθέρου ατόμου είναι $\epsilon_i = E_s = E_d = E_0$



Σχήμα Β'.4: Ενεργειακές καταστάσεις του Ni_2 για $r = d$.

(binding energy) του διμερούς θα έχει τη μορφή :

$$U = \sum_{i=1}^{12} \epsilon_i n_{occ}(i) + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond} - N n_{el} E_0 \quad (B'.27)$$

$$= \left[\sum_{i=1}^{12} \epsilon_i(d) n_{occ}(i) \right] e^{-\alpha(r-d)} + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond}, \quad (B'.28)$$

Επειδή το ίχνος (trace) της χαμιλτονιανής διατηρείται, και επειδή αν υποθέσουμε ότι $E_0 = 0$, το ίχνος της είναι μηδέν· το άθροισμα των ιδιοτιμών των κατειλημμένων ιδιοκαταστάσεων είναι ίσο με το αρνητικό άθροισμα των μη κατειλημμένων ιδιοκαταστάσεων. Την παρατήρηση αυτή τη χρησιμοποιούμε για βολικότητα, επειδή στην περίπτωση του Ni, οι μη κατειλημμένες καταστάσεις είναι μόνο 2, ενώ οι κατειλημμένες 10, όπως φαίνεται και από το σχήμα Β'.4. Κατά συνέπεια, για $r = d$:

$$\sum_{i=1}^{12} \epsilon_i(d) n_{occ}(i) = 2 \sum_{i=1}^{10} \epsilon_i(d) = -2 \sum_{i=11}^{12} \epsilon_i d = \quad (B'.29)$$

$$= -(1.1137815 + 0.2493109) \times 2eV = \quad (B'.30)$$

$$= -2.7261848eV, \quad (B'.31)$$

Για οικονομία συμβόλων, ας συμβολίσουμε αυτή τη σταθερή τιμή του αθροίσματος ως A . Θα έχουμε δηλαδή: $A = -2.7261848eV$. Έτσι η παραπάνω εξίσωση για την ενέργεια U

του διμερούς θα γράφεται:

$$U = Ae^{-\alpha(r-d)} + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond}, \quad (B'.32)$$

Θέση ισορροπίας και συχνότητα ταλάντωσης

Όπως είναι φυσικό, με μια τέτοια απλοποιημένη έκφραση για την ενέργεια, εύκολα μπορούμε να βρούμε αναλυτικές εκφράσεις για την πρώτη και δεύτερη παράγωγό της, τις οποίες (όπως είδαμε και στις περιπτώσεις των C και Si), τις χρειαζόμαστε για τον υπολογισμό των παραμέτρων α και Φ_0 . Για την πρώτη παράγωγο θα έχουμε:

$$\frac{\partial U}{\partial r} = -\alpha(Ae^{-\alpha(r-d)} + 4\Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)}) \quad (B'.33)$$

Στη θέση ισορροπίας του διμερούς ($r = r_e$) η πρώτη παράγωγος (που εκφράζει το αντίθετο της δύναμης μεταξύ των ατόμων του διμερούς) θα είναι μηδέν. Επομένως:

$$Ae^{-\alpha(r_e-d)} = -4\Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)} \quad (B'.34)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να δώσει το Φ_0 αν είναι γνωστό το α . Το Φ_0 τότε θα είναι:

$$\Phi_0 = -\frac{A}{4} e^{3\alpha(r_e-d)}. \quad (B'.35)$$

Η δεύτερη παράγωγος στη θέση ισορροπίας θα είναι ίση με την αντίστοιχη "σταθερά του ελατηρίου" k και επομένως θα είναι:

$$k = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right|_{r=r_e} = \alpha^2 (Ae^{-\alpha(r_e-d)} + 16\Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)}) \quad (B'.36)$$

Προσδιορισμός των α και Φ_0

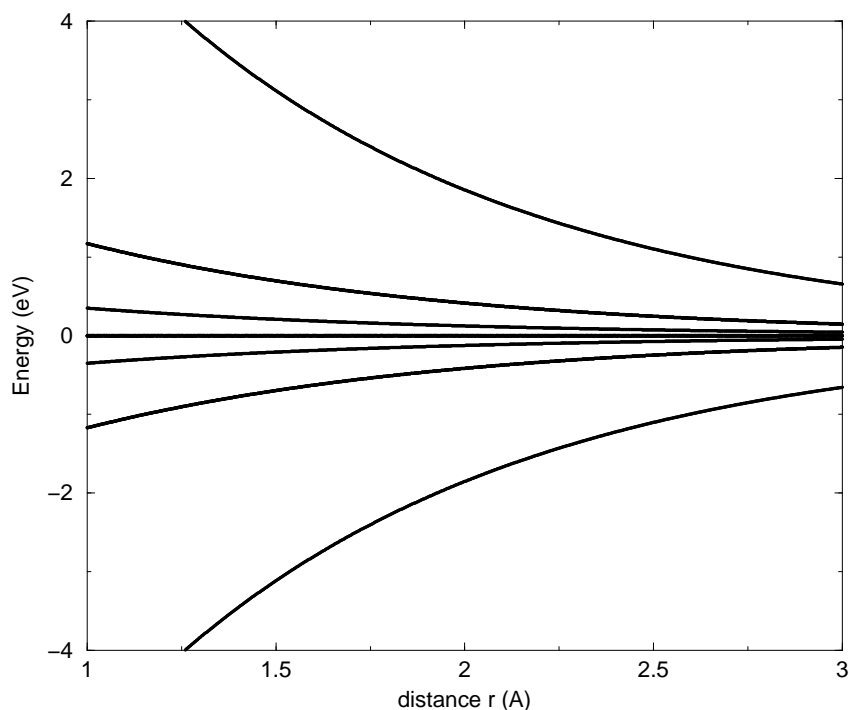
Συνδυάζοντας τις εξισώσεις B'.34 και B'.36 παίρνουμε:

$$k = -3\alpha^2 A e^{-\alpha(r_e-d)} \quad (B'.37)$$

Η εξίσωση αυτή, έχει ως μοναδικό άγνωστο το α και μπορεί να λυθεί αριθμητικά. Αντικαθιστώντας το α , που βρίσκουμε απ' αυτή την εξίσωση, στην εξίσωση B'.35, βρίσκουμε και το Φ_0 .

Για το Ni_2 η τιμή των r_e και ω_e είναι $r_e = 2.20\text{\AA}$ και $\omega_e = 330\text{cm}^{-1}$ [309], ενώ το μ που χρειάζεται για να βρεθεί το $k = 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2$ είναι $\mu = m/2 = 58.70m_p/2 = 29.35m_p$. Βρίσκουμε έτσι το k να είναι $k = 11.853755\text{eV}/\text{\AA}^2$. Με αυτά τα δεδομένα προκύπτει: $\alpha = 1.0378965\text{\AA}^{-1}$ και $\Phi_0 = 0.2639145\text{eV}^{-1}$.

Χρησιμοποιώντας αυτή την τιμή για το α , η κλιμάκωση των ιδιοτιμών του Ni_2 ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης r φαίνεται στο σχήμα B'.5.



Σχήμα B'.5: Ιδιοενέργειες του Ni_2 ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης.

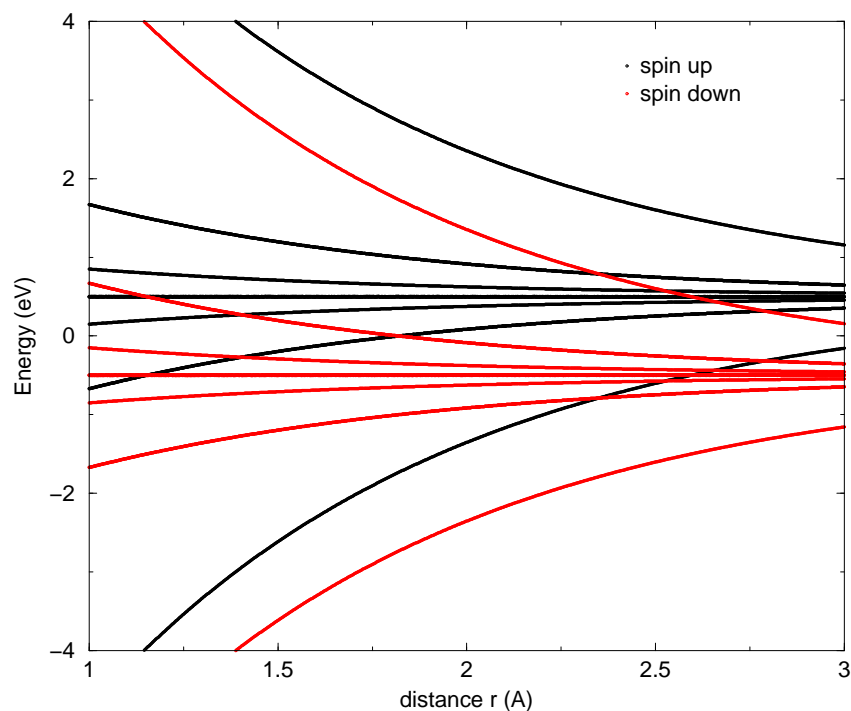
Εισαγωγή του όρου U_{Hub}

Λόγω του ότι έχουμε θεωρήσει ότι ο όρος U_{Hub} είναι απλώς μια προσθετική σταθερά $\pm s_0$ στα διαγώνια στοιχεία, οι ιδιοτιμές ϵ_i , όπως βρέθηκαν χωρίς την παρουσία του όρου U_{Hub} , γίνονται $\epsilon_i \pm s_0$, με το πρόσημο “+” να εμφανίζεται όταν έχουμε σπιν πάνω και το πρόσημο “-” όταν έχουμε σπιν κάτω (βλέπε σελίδα 65).

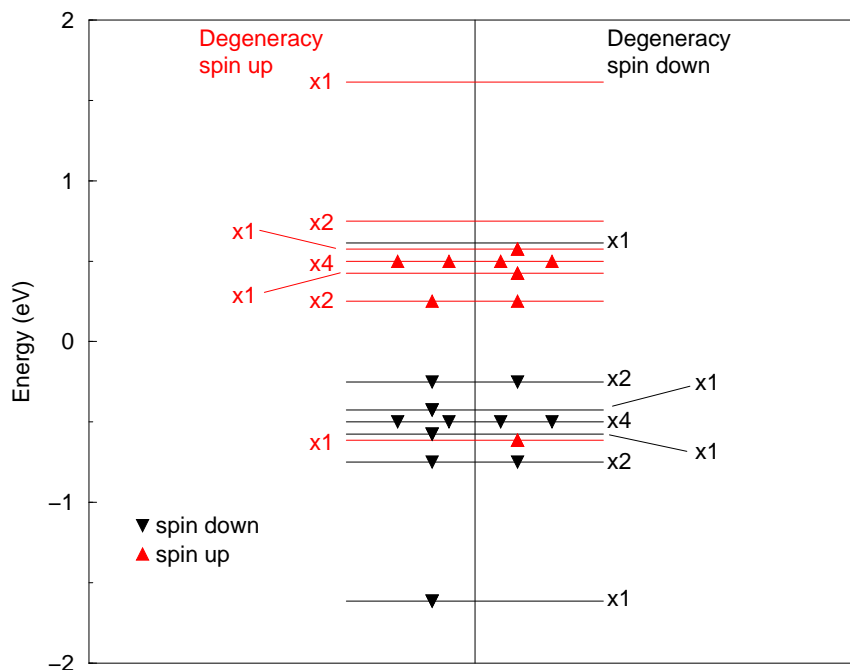
Έχοντας ήδη θεωρήσει ότι $E_s = E_d = E_0 = 0$, οι ιδιοενέργειες των μονοηλεκτρονιακών καταστάσεων του ελεύθερου ατόμου θα παίρνουν τις τιμές $\epsilon_i^{(0)} = \pm s_0$. Έτσι με την παρουσία του όρου U_{Hub} οι ιδιοτιμές του Ni_2 , που βρήκαμε προηγουμένως χωρίς την παρουσία αυτού του όρου, μετακινούνται προς τα πάνω και προς τα κάτω κατά s_0 . Οι ιδιοτιμές αυτές ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης r , φαίνονται στη γραφική παράσταση B'.6.

Η τιμή s_0 είναι κι αυτή μια παράμετρος, η οποία προσδιορίζεται με προσαρμογή της μαγνητικής ροπής στη μαγνητική ροπή των μικρών συσσωματωμάτων [45] και παίρνει την τιμή $s_0 = 0.5eV$.

Ο εποικισμός των μονοηλεκτρονιακών αυτών καταστάσεων με τα 20 ηλεκτρόνια σθένους του Ni_2 για $r = d$, φαίνεται στην εικόνα B'.7. Από την εικόνα αυτή φαίνεται καθαρά ότι από τα 20 αυτά ηλεκτρόνια, τα 9 έχουν σπιν πάνω, ($n_{\uparrow} = 9$) ενώ τα υπόλοιπα 11 έχουν σπιν κάτω ($n_{\downarrow} = 11$). Προκύπτει λοιπόν ότι το Ni_2 έχει μια μαγνητική ροπή ανά άτομο ίση με $(n_{\downarrow} - n_{\uparrow})/N = (11 - 9)/2 = 1\mu_B$, όπως ακριβώς προκύπτει και από πειραματικά δεδομένα [380]. Εκείνο το οποίο επίσης μπορεί να δει κανείς απ' αυτή την εικόνα σε



Σχήμα Β'.6: Ιδιοενέργειες του Ni_2 , μετά την εισαγωγή του όρου U_{Hub} , ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης.



Σχήμα Β'.7: Ενεργειακές καταστάσεις του Ni_2 , μετά την εισαγωγή του όρου U_{Hub} , για $r = d$

συνδυασμό με την εικόνα B'.6 είναι ότι στη θέση ισορροπίας του διμερούς ($r = r_e$), οι ιδιοενέργειες που συμμετέχουν στην ενέργεια του διμερούς, (με εξαίρεση τον αθροιστικό όρο U_{Hub} που εισάγεται στις ιδιοενέργειες), είναι οι ίδιες με αυτές που συμμετείχαν, όταν δε λαμβάναμε υπ' όψη τον όρο U_{Hub} στη χαμιλτονιανή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές των Φ_0 και α να μην αλλάζουν με την εισαγωγή του συγκεκριμένου όρου U_{Hub} , μιας και οι εκφράσεις των παραγώγων της ενέργειας ως προς την ενδοατομική απόσταση παραμένουν οι ίδιες⁸.

Με την εισαγωγή λοιπόν του όρου U_{Hub} , η ενέργεια δέσμευσης του διμερούς παίρνει τη μορφή

$$U = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})s_0 + Ae^{-\alpha(r-d)} + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond} - 2U_{free}. \quad (B'.38)$$

η οποία, για αποστάσεις r γύρω από τη θέση ισορροπίας, γίνεται

$$U = -1eV + Ae^{-\alpha(r-d)} + \Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + U_{bond} - 2U_{free}, \quad (B'.39)$$

όπου

$$U_{free} = \sum_{i=1}^{10} \epsilon_i^{(0)} = 6 \times (-0.5eV) + 4 \times 0.5eV = -2 \times 0.5eV = -1eV, \quad (B'.40)$$

είναι η ενέργεια των ελευθέρων ατόμων. Ας σημειωθεί ότι μακριά από τη θέση ισορροπίας δε θα ισχύει $n_{\uparrow} = 11$ και $n_{\downarrow} = 9$ και επομένως δε θα είναι $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})s_0 = -1eV$.

B'.3 Υπολογισμός των παραμέτρων a , b και c του όρου

U_{bond}

Όπως έχουμε πει, ο προσδιορισμός των παραγόντων a , b και c του όρου U_{bond} γίνεται με την προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα ή σε ακριβείς θεωρητικούς υπολογισμούς, έτσι ώστε οι ενέργειες συνοχής (α) του διμερούς και (β) των δύο συνηθέστερα απαντώμενων στη φύση δομών του συμπαγούς στερεού, όπως υπολογίζονται με την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, να είναι ίσες με τις αντίστοιχες τιμές της ενέργειας συνοχής που προκύπτουν είτε πειραματικά, είτε από ακριβείς θεωρητικούς υπολογισμούς [27, 28]. Σε κάθε περίπτωση λοιπόν θα πρέπει: (α) να κατασκευαστεί η κατάλληλη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμευσης που να περιγράφει τη συγκεκριμένη δομή στην κατάσταση ισορροπίας της, (β) να διαγωνοποιηθεί η εν λόγω χαμιλτονιανή και (γ) από τις ιδιοενέργειες, που θα προκύψουν από τη διαγωνοποίηση, να βρεθεί η τιμή της ενέργειας που θα πρέπει να προσαρμοστεί στα πειραματικά ή στα θεωρητικά δεδομένα.

⁸Ο όρος U_{Hub} είναι σταθερός γύρω από τη θέση ισορροπίας r_e , και κατά συνέπεια η παράγωγός του είναι μηδέν.

Β'.3.1 Αναπαράσταση της χαμιλτονιανής στη βάση των τροχιακών Bloch

Τις χαμιλτονιανές που περιγράφουν τα διμερή, τις έχουμε ήδη δει στην προηγούμενη παράγραφο. Για την περιγραφή όμως του συμπαγούς στερεού, η χαμιλτονιανή είναι βολικό να εκφραστεί στο χώρο των ορμών (χώρος - k) εκμεταλλευόμενοι το θεώρημα Bloch για τα περιοδικά στερεά [9], και όχι στο χώρο των θέσεων, όπως κάναμε στην περίπτωση των διμερών. Η βάση, στην οποία αναπτύσσονται οι κυματοσυναρτήσεις στο χώρο των ορμών, είναι μια βάση από συναρτήσεις Bloch (τροχιακά Bloch), οι οποίες κατασκευάζονται από ατομοειδή τροχιακά, η μορφή των οποίων είναι:

$$|n, \beta_m, \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |n, \beta_m, \mathbf{R}\rangle, \quad (\text{B'.41})$$

όπου $|n, \beta_m, \mathbf{R}\rangle$ είναι ατομοειδή τροχιακά τύπου n , ($n = s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, \dots$), εντοπισμένα γύρω από τη θέση που ορίζει το διάνυσμα βάσης β_m , η αρχή του οποίου είναι η πλεγματική θέση \mathbf{R} του κρυσταλλικού πλέγματος⁹.

Η χαμιλτονιανή επομένως αναπτύσσεται σε μια βάση τροχιακών Bloch, τα οποία προκύπτουν από τα αντίστοιχα ατομοειδή τροχιακά των ηλεκτρονίων σθένους κάθε ατόμου, που είναι εντοπισμένα γύρω από τις θέσεις των ατόμων της βάσης. Έτσι η διάσταση της χαμιλτονιανής, από $N \cdot n_{orb} \cdot n_b$ που θα ήταν στη βάση των ατομοειδών τροχιακών, περιορίζεται σε $n_{orb} \cdot n_b$, όπου N ο αριθμός των ατόμων (πρακτικά άπειρος για το συμπαγές στερεό), n_{orb} ο αριθμός των τροχιακών σθένους ανά πλεγματική θέση και n_b ο αριθμός ατόμων της βάσης του κρυσταλλικού πλέγματος.

Για να κατασκευαστεί η χαμιλτονιανή αυτή, χρειάζεται να υπολογιστούν τα αντίστοιχα στοιχεία μήτρας της, όταν αυτή αναπτύσσεται στη βάση των τροχιακών Bloch, χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα στοιχεία μήτρας στη βάση των ατομοειδών τροχιακών. Θέλουμε δηλαδή να υπολογίσουμε τα στοιχεία μήτρας $\langle n', \beta_{m'}, \mathbf{k}' | H | n, \beta_m, \mathbf{k} \rangle$. Θα είναι

$$\begin{aligned} H_{n',n}^{\beta_{m'},\beta_m}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= \langle n', \beta_{m'}, \mathbf{k}' | H | n, \beta_m, \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R} - \mathbf{k}'\mathbf{R}')} \langle n', \beta_{m'}, \mathbf{R}' | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} e^{i\mathbf{R}'(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \langle n', \beta_{m'}, \mathbf{R}' | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle \\ &= \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{R}'(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \right] \left[\sum_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle n', \beta_{m'}, 0 | H | n, \beta_m, \mathbf{R} - \mathbf{R}' \rangle \right] \\ &= \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{G}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \langle n', \beta_{m'}, 0 | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle, \end{aligned}$$

όπου \mathbf{G} άνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Στο τέταρτο βήμα των παραπάνω πράξεων μετατρέψαμε το άθροισμα ως προς τα διανύσματα \mathbf{R} του κρυσταλλικού πλέγματος σε άθροισμα ως προς $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$. Αυτό μπορεί να γίνει επειδή τα \mathbf{R} και \mathbf{R}' είναι ανεξάρτητα μεταξύ

⁹ στο χώρο των θέσεων \mathbf{r} $\langle \mathbf{r} | n, \beta, \mathbf{R} \rangle = \Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \beta)$

τους. Καταφέρνουμε έτσι να δημιουργήσουμε δύο ανεξάρτητα μεταξύ τους αθροίσματα. Στο πέμπτο βήμα χρησιμοποιήσαμε την ισότητα

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}'(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{G}} \quad (\text{B'.42})$$

Η ισότητα αυτή μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ως εξής: Αν $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$, τότε εξ ορισμού του αντιστρόφου πλέγματος θα είχαμε

$$\forall \mathbf{R} \quad \text{άνυσμα του ευθέως πλέγματος,} \quad \mathbf{G}\mathbf{R} = 2\pi n, \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

οπότε

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}\mathbf{G}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i2n\pi} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} 1 = \frac{1}{N} N = 1$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \neq \mathbf{G}$. Λόγω της περιοδικότητας του πλέγματος, άλλα και επειδή η άθροιση είναι πάνω σε όλα τα ανύσματα \mathbf{R} του πλέγματος, μια μετατόπιση της αρχής των αξόνων κατά ένα σταθερό διάνυσμα \mathbf{R}_0 του πλέγματος, δε θα επηρεάσει την άθροιση. Έτσι θα έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}_0} e^{i(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = e^{-i\mathbf{R}_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} \end{aligned}$$

και επομένως

$$\left(1 - e^{-i\mathbf{R}_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} \right) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = 0$$

Ο παράγοντας $1 - e^{-i\mathbf{R}_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}$ δεν μπορεί να γίνει μηδέν αν $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \neq \mathbf{G}$. Άρα

$$\text{όταν} \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}' \neq \mathbf{G} \quad \text{τότε} \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = 0. \quad (\text{B'.43})$$

Ο. Ε. Δ.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι

$$H_{n',n}^{\beta_{m'},\beta_m}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k},\mathbf{G}} H_{n',n}^{\beta_{m'},\beta_m}(\mathbf{k}), \quad (\text{B'.44})$$

όπου

$$H_{n',n}^{\beta_{m'},\beta_m}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \langle n', \beta_{m'}, 0 | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle. \quad (\text{B'.45})$$

Αυτό σημαίνει ότι η χαμιλτονιανή στη βάση των τροχιακών Bloch είναι μπλοκ-διαγώνια (block diagonal) ως προς το \mathbf{k} , με συνέπεια να απλοποιούνται αρκετά τα πράγματα, αφού είναι αρκετό να διαγωνοποιηθεί η χαμιλτονιανή στον υπόχωρο κάθε διαφορετικού \mathbf{k} , για

κάθε \mathbf{k} χωριστά, αντί να πρέπει να διαγωνοποιηθεί μια απειροδιάστατη πρακτικά χαμιλτονιανή για όλα τα \mathbf{k} μαζί, όπως ακριβώς θα συνέβαινε αν αναπτύσσαμε τη χαμιλτονιανή στη βάση των εντοπισμένων ατομοειδών τροχιακών. Αυτή τη βολικότητα και την ευκολία παρέχει ουσιαστικά η ανάπτυξη της χαμιλτονιανής στη βάση των τροχιακών Bloch. Επιπλέον λόγω της ύπαρξης του παράγοντα $\delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k},\mathbf{G}}$ οι μπλοκ-διαγώνιες χαμιλτονιανές στους υποχώρους των \mathbf{k} και $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, $\forall \mathbf{G}$, είναι οι ίδιες. Κατά συνέπεια δε χρειάζεται να διαγωνοποιήσει κανείς τη χαμιλτονιανή στον υπόχωρο του κάθε διαφορετικού \mathbf{k} , αλλά μόνο για τα διανύσματα \mathbf{k} της πρώτης ζώνης Brillouin του αντιστρόφου χώρου [9]. Επιπροσθέτως λόγω της συμμετρίας του πλέγματος, η χαμιλτονιανή μπορεί να είναι η ίδια για διαφορετικά ανύσματα \mathbf{k} της πρώτης ζώνης Brillouin. Αυτό οδηγεί στο να μειωθεί ακόμα περισσότερο ο αριθμός των διανυσμάτων \mathbf{k} της πρώτης ζώνης Brillouin, που απαιτείται για έχουμε μια διαφορετική μορφή της χαμιλτονιανής. Π.χ. για κυβικά πλέγματα, η περιοχή άντλησης διανυσμάτων \mathbf{k} περιορίζεται στο $1/48$ της πρώτης ζώνης Brillouin [32].

Στους υπολογισμούς που κάνουμε στη συνέχεια, το παραπάνω άθροισμα περιορίζεται μόνο πάνω στους πρώτους γείτονες και τα στοιχεία μήτρας $\langle n', \beta_{m'}, 0 | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle$ είναι τα ίδια με τα $H_{a,b}$ που είδαμε στα κεφάλαια 1 και 2, τα οποία προκύπτουν μέσω των παραμέτρων Slater - Koster και των συνημιτόνων κατεύθυνσης. Τέλος η εξάρτηση των παραμέτρων Slater - Koster από την απόσταση (και κατ' επέκταση η εξάρτηση των $\langle n', \beta_{m'}, 0 | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle$) δίνεται από τη σχέση Β'.1 και είναι η ίδια που χρησιμοποιούμε για την κατασκευή της χαμιλτονιανής των συσσωματωμάτων (βλέπε κεφάλαιο 2).

Επιτρεπτές τιμές των ανυσμάτων \mathbf{k}

Ένα εύλογο ερώτημα, που μπορεί να θέσει κανείς, είναι, ποιες τιμές μπορεί να παίρνουν τα ανύσματα \mathbf{k} . Η απάντηση στο ερώτημα αυτό έρχεται από το θεώρημα Bloch και τις γενικευμένες περιοδικές συνθήκες Born - von Karman [9, 29].

Σύμφωνα με το θεώρημα Bloch, [9, 10, 29] αν $\Psi(\mathbf{r})$ είναι οι ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής ενός περιοδικού συστήματος, τότε για κάθε άνυσμα \mathbf{R} του ευθέως πλέγματος θα ισχύει

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{B'.46})$$

όπου

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad \forall \mathbf{R} \in \text{πλέγμα Bravais}, \quad (\text{B'.47})$$

ή ισοδύναμα

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{R} \in \text{πλέγμα Bravais}. \quad (\text{B'.48})$$

Ας υποθέσουμε ότι ο υπό μελέτη κρύσταλλος αποτελείται από N_{cell} πλεγματικές θέσεις κατανεμημένες στις 3 διαστάσεις. Αν N_1 , N_2 και N_3 είναι το πλήθος των πλεγματικών θέσεων σε καθεμιά από τις 3 διαστάσεις του κρυστάλλου, τότε

$$N_{cell} = N_1 N_2 N_3. \quad (\text{B'.49})$$

Αν το πλέγμα Bravais της συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής περιγράφεται από τα θεμελιώδη ανύσματα \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 και \mathbf{a}_3 του ευθέως πλέγματος, τότε τα μήκη των τριών διαστάσεων του κρυστάλλου θα είναι ίσα με τα μέτρα των ανυσμάτων $N_1 \mathbf{a}_1$, $N_2 \mathbf{a}_2$ και $N_3 \mathbf{a}_3$.

Οι περιοδικές συνοριακές συνθήκες Born - von Karman περιγράφουν το γεγονός ότι στα όρια αυτών των διαστάσεων του κρυστάλλου, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να έχει την ίδια τιμή. Αυτό περιγράφεται με την εξίσωση

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{Συνοριακές συνθήκες Born - von Karman}), \quad (\text{B'.50})$$

Χρησιμοποιώντας τη δεύτερη διατύπωση του θεωρήματος Bloch (εξίσωση B'.48) και τις συνοριακές συνθήκες Born - von Karman, έχουμε

$$\left. \begin{aligned} \Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) &= e^{i\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i} \Psi(\mathbf{r}) \\ \Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) &= \Psi(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \right\} \implies e^{i\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i} = 1 \quad i = 1, 2, 3.$$

Επειδή τα θεμελιώδη ανύσματα \mathbf{b}_i , $i = 1, 2, 3$ του αντιστρόφου πλέγματος αποτελούν βάση πάνω στην οποία μπορούν να αναπτυχθούν όλα τα ανύσματα του τρισδιάστατου χώρου, θα γράψουμε το διάνυσμα \mathbf{k} με τη μορφή $\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$, όπου προς στιγμήν θα θεωρήσουμε ότι $x_1, x_2, x_3 \in \mathbb{R}$. Έτσι θα έχουμε $e^{i\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i} = e^{i(x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3) \cdot N_i \mathbf{a}_i} = e^{i2\pi x_i N_i}$, οπότε η τελευταία εξίσωση γίνεται $e^{i2\pi x_i N_i} = 1$, η οποία περιορίζει τις τιμές των $x_i N_i$ σε ακέραιες τιμές, οπότε $x_i = m_i / N_i$, όπου m_i ακέραιος αριθμός. Κατά συνέπεια οι επιτρεπτές τιμές των ανυσμάτων \mathbf{k} περιορίζονται στις τιμές

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}. \quad (\text{B'.51})$$

Όπως εύκολα μπορεί να δει κανείς, όταν όλα τα m_i είναι πολλαπλάσια των αντίστοιχων N_i , τότε τα ανύσματα \mathbf{k} είναι ανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος. Προκειμένου να περιοριστούν τα ανύσματα \mathbf{k} μέσα στην πρώτη ζώνη Brillouin, θα πρέπει $0 \leq m_i \leq N_i - 1$, $i = 1, 2, 3$. Κατά συνέπεια εντός της πρώτης ζώνης Brillouin βρίσκονται $N_1 N_2 N_3$ ανύσματα \mathbf{k} , δηλαδή όσες ακριβώς είναι και οι πλεγματικές θέσεις N_{cell} του κρυστάλλου (βλέπε εξίσωση B'.49). Καταλήγουμε επομένως σε ένα βασικό συμπέρασμα, ότι ο αριθμός n_k των ανυσμάτων \mathbf{k} εντός της πρώτης ζώνης Brillouin, είναι ίσος με τον αριθμό των πλεγματικών θέσεων N_{cell} του κρυστάλλου.

$$n_k = N_{cell} \quad (\text{B'.52})$$

Β'.3.2 Ενέργεια συνοχής

Εξ ορισμού η ενέργεια συνοχής (cohesive energy) είναι η ενέργεια δέσμησης (binding energy) ανά άτομο. Θα είναι λοιπόν

$$U_{coh} = \frac{U}{N} = \frac{U_{BS}}{N} + \frac{U_{rep}}{N} + \frac{U_{bond}}{N}, \quad (\text{B'.53})$$

όπου

$$\frac{U_{BS}}{N} = \frac{1}{N} \sum_i^{n_{occ}} \epsilon_i - U_{free}, \quad (\text{B'.54})$$

$$\frac{U_{rep}}{N} = \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} \Phi_0 e^{-4\alpha(R_{ij}-d)}, \quad (\text{B'.55})$$

και

$$\frac{U_{bond}}{N} = a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c, \quad (B'.56)$$

όπου U_{free} είναι η ενέργεια του ελεύθερου ατόμου.

Για τον όρο U_{BS} αξίζει να σημειώσουμε τρεις παρατηρήσεις:

1. Όπως είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς, οι ιδιοτιμές ϵ_i (και κατ' επέκταση ο όρος U_{BS}) έχουν εξάρτηση από την απόσταση πρώτων γειτόνων R , τόσο μέσω της κλιμάκωσης των παραμέτρων Slater - Koster (βλέπε εξίσωση Β'.1), όσο και μέσω του παράγοντα $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$, που εμφανίζεται στα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής, όταν αυτή αναπτύσσεται στη βάση των τροχιακών Bloch (βλέπε εξίσωση Β'.45).
2. Επειδή ο αριθμός n_k των ανυσμάτων \mathbf{k} της πρώτης ζώνης Brillouin είναι ίσος με τον αριθμό των πλεγματικών θέσεων N_{cell} του κρυστάλλου (βλέπε εξίσωση Β'.52), αν ο κρύσταλλος έχει βάση n_B ατόμων, τότε ο αριθμός N των ατόμων του κρυστάλλου είναι $N = N_{cell}n_b = n_k n_b$.
3. Αν ο υπό μελέτη κρύσταλλος αποτελείται από άτομα του ίδιου στοιχείου, καθένα εκ των οποίων έχει n_e ηλεκτρόνια σθένους, τότε τα συνολικά ηλεκτρόνια σθένους του κρυστάλλου είναι $n_e N = n_e n_k n_B$ και επομένως ο αριθμός των κατειλημμένων καταστάσεων από δύο ηλεκτρόνια είναι $n_e n_k n_B / 2$. Στην περίπτωση βεβαίως που χρησιμοποιούμε το μοντέλο Hubbard, κάθε μονοηλεκτρονιακή σπιν-κατάσταση καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο, οπότε ο αριθμός των κατειλημμένων μονοηλεκτρονιακών καταστάσεων παραμένει $n_e n_k n_B$.

Επίσης ο όρος U_{rep} μπορεί να απλοποιηθεί, αν λάβει κανείς υπ' όψη την περιοδικότητα του πλέγματος, και το γεγονός ότι η ύπαρξη της συνάρτησης αποκοπής (cut-off), που πολλαπλασιάζει τους όρους του απωστικού δυναμικού, περιορίζει το άθροισμα μόνο στους πρώτους γείτονες. Έτσι ο όρος U_{rep} γίνεται

$$\frac{U_{rep}}{N} = \frac{1}{2N} N \sum_{i=n.n.} \Phi_0 e^{-4\alpha(R_{i0}-d)} = \frac{n_{n.n.}}{2} \Phi_0 e^{-4\alpha(R-d)}, \quad (B'.57)$$

όπου $n_{n.n.}$ είναι ο αριθμός πρώτων γειτόνων (n.n. = nearest neighbours). Αν λάβουμε υπ' όψη μας ότι ο αριθμός πρώτων γειτόνων είναι ίσος με το διπλάσιο του αριθμού των δεσμών ανά άτομο ($n_{n.n.} = 2n_b/N$), η τελευταία εξίσωση γίνεται

$$\frac{U_{rep}}{N} = \frac{n_b}{N} \Phi_0 e^{-4\alpha(R-d)}. \quad (B'.58)$$

Έτσι η εξίσωση Β'.53 γίνεται

$$U_{coh}(R) = \frac{2}{n_k n_B} \sum_i^{\frac{n_e n_k n_B}{2}} \epsilon_i(R) - U_{free} + \frac{n_b}{N} \Phi_0 e^{-4\alpha(R-d)} + a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c. \quad (B'.59)$$

Όταν η απόσταση πρώτων γειτόνων R είναι ίση με εκείνη στην κατάσταση ισορροπίας, (δηλαδή $R = d$), η τελευταία εξίσωση γράφεται

$$U_{coh}(d) = \frac{2}{n_k n_B} \sum_i^{\frac{n_e n_k n_B}{2}} \epsilon_i(d) - U_{free} + \frac{n_b}{N} \Phi_0 + a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c, \quad (B'.60)$$

και βεβαίως όταν στον όρο U_{BS} αθροίζονται καταστάσεις σπιν, τότε η εξίσωση γίνεται

$$U_{coh}(d) = \frac{1}{n_k n_B} \sum_i^{n_e n_k n_B} \epsilon_i(d) - U_{free} + \frac{n_b}{N} \Phi_0 + a \left(\frac{n_b}{N} \right)^2 + b \left(\frac{n_b}{N} \right) + c, \quad (B'.61)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση αυτή την πειραματική τιμή της ενέργειας συνοχής U_{coh} στην κατάσταση ισορροπίας και υπολογίζοντας το άθροισμα $\sum_i^{n_{occ}} \epsilon_i(d)$, προκύπτει μια εξίσωση με αγνώστους τα a , b και c , η οποία είναι μια από τις 3 εξισώσεις, που θα τα προσδιορίσει.

B'.3.3 Υπολογισμός των a , b και c για το Si.

Δομή διαμαντιού

Η δομή διαμαντιού είναι μια κρυσταλλική δομή FCC με βάση δύο σημείων. Το κρυσταλλικό πλέγμα FCC ορίζεται από τα διανύσματα :

$$\mathbf{a} = (1, 1, 0)a \quad \mathbf{b} = (1, 0, 1)a \quad \mathbf{c} = (0, 1, 1)a \quad (B'.62)$$

και η βάση από τα διανύσματα :

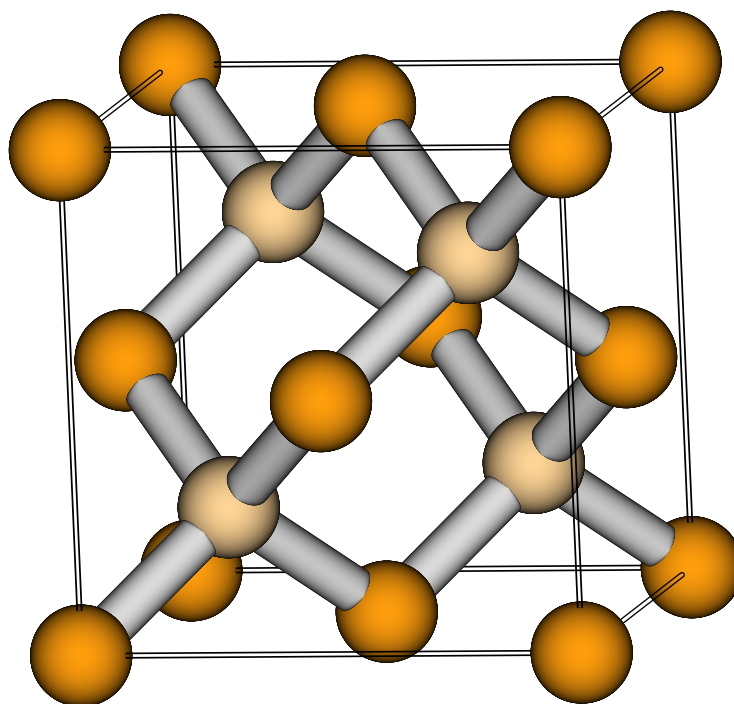
$$\beta_1 = (0, 0, 0) \quad \beta_2 = (1/4, 1/4, 1/4)a \quad (B'.63)$$

όπου a είναι η πλεγματική σταθερά. Στην περίπτωση της δομής διαμαντιού η πλεγματική σταθερά a συνδέεται με την απόσταση πρώτων γειτόνων d με τη σχέση $d = \sqrt{3}/4a$.

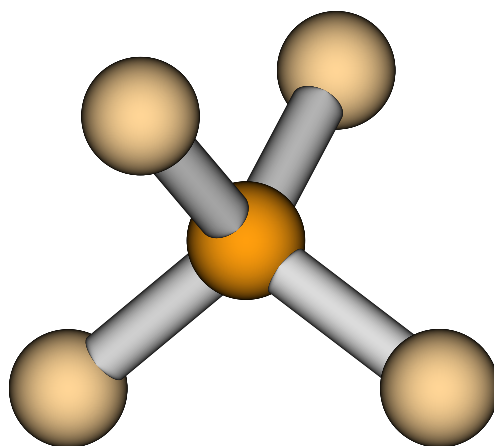
Στο σχήμα B'.8 φαίνεται η συμβατική κυψελίδα της δομής του διαμαντιού, με τα σημεία της βάσης να ξεχωρίζουν μεταξύ τους από το χρώμα. (Το ένα σημείο της βάσης φαίνεται με πιο σκούρο χρώμα, ενώ το άλλο με πιο ανοικτό.) Οποιοδήποτε άτομο της δομής διαμαντιού θα έχει 4 πρώτους γείτονες, οι οποίοι θα είναι διατεταγμένοι σε δομή τετραέδρου, όπως φαίνεται στο σχήμα B'.9.

Για κάθε άτομο της δομής διαμαντιού που βρίσκεται σε θέση που καθορίζεται από το πρώτο διάνυσμα της βάσης, οι 4 πρώτοι γείτονές του βρίσκονται σε θέσεις που καθορίζονται από το δεύτερο διάνυσμα της βάσης και αντιστρόφως. Έτσι για το άτομο που βρίσκεται στην αρχή των αξόνων οι πρώτοι γείτονές του μαζί με τα αντίστοιχα διανύσματα κατεύθυνσής τους, δίνονται στον πίνακα B'.1. Τα διανύσματα αυτά των πρώτων γειτόνων του ατόμου, που βρίσκεται στη θέση $(0, 0, 0)$, ανήκουν κατά σειρά στις πλεγματικές θέσεις $(0, 0, 0)$, $(0, -1/2, -1/2)a$, $(-1/2, 0, -1/2)a$ και $(-1/2, -1/2, 0)a$ του πλέγματος FCC.

Στην προσέγγιση της ισχυρής δέσμησης η χαμιλτονιανή θα έχει τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα B'.10, στην οποία δεν εμφανίζεται η εξάρτηση των στοιχείων μήτρας από το k



Σχήμα Β'.8: Δομή διαμαντιού



Σχήμα Β'.9: Πρώτοι γείτονες στη δομή διαμαντιού

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \langle s, \beta_1 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle s, \beta_1 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle p_x, \beta_1 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle p_x, \beta_1 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle p_y, \beta_1 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle p_y, \beta_1 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle p_z, \beta_1 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle p_z, \beta_1 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle s, \beta_2 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle s, \beta_2 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle p_x, \beta_2 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle p_x, \beta_2 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle p_y, \beta_2 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle p_y, \beta_2 | H | p_z, \beta_2 \rangle \\ \langle p_z, \beta_2 | H | s, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | p_x, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | p_y, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | p_z, \beta_1 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | s, \beta_2 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | p_x, \beta_2 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | p_y, \beta_2 \rangle & \langle p_z, \beta_2 | H | p_z, \beta_2 \rangle \end{bmatrix}$$

Σχήμα Β.10: Η Χαμιλτονιανή της δομής διαμάντιού στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης

A/A	\mathbf{r}_i (a/4)	l	m	n
1	(1, 1, 1)	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
2	(1, -1, -1)	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
3	(-1, 1, -1)	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
4	(-1, -1, 1)	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

Πίνακας Β'.1: Τα διανύσματα των πρώτων γειτόνων του ατόμου που βρίσκεται στην πλεγματική θέση $(0, 0, 0)$ στη δομή διαμαντιού, μαζί με τα συνημίτονα κατεύθυνσής τους (l, m, n) .

για οικονομία χώρου και για απλοποίηση. Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Slater - Koster (ολοκληρώματα δύο κέντρων) και αθροίζοντας μόνο πάνω στους πρώτους γείτονες, προκύπτει η χαμιλτονιανή που φαίνεται στην εικόνα Β'.11.

Όπως είναι εύκολο κανείς να δείξει, τα αθροίσματα της μορφής $\sum e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \langle n', \beta'_m, 0 | H | n, \beta_m, \mathbf{R} \rangle$, που αποτελούν τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής, είναι τα παρακάτω, τα οποία ανάγονται στα αθροίσματα S_1, S_2, S_3 και S_4 , που εμφανίζονται στην εικόνα Β'.11.

$$\begin{aligned} \sum_{i=n.n.} l_i^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} &= \sum_{i=n.n.} m_i^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} = \sum_{i=n.n.} n_i^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} = \frac{1}{3} S_1 \\ \sum_{i=n.n.} l_i m_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} &= \frac{1}{\sqrt{3}} S_4 \\ \sum_{i=n.n.} m_i n_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} &= \frac{1}{\sqrt{3}} S_2 \\ \sum_{i=n.n.} n_i l_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} &= \frac{1}{\sqrt{3}} S_3. \end{aligned}$$

Για να βρούμε την τιμή του όρου U_{BS} , διαγωνοποιούμε αυτή τη χαμιλτονιανή και αθροίζουμε τις ιδιοτιμές της μέχρι τη μέγιστη κατειλημμένη, όπως έχουμε ήδη περιγράψει. Λόγω της συμμετρίας του πλέγματος περιορίσαμε την άθροιση αυτή σε $n_k = 89726$ διανύσματα \mathbf{k} στο μη ανηγμένο (irreducible) κομμάτι της πρώτης ζώνης Brillouin, που αποτελεί το 1/48 της συνολικής [32].

Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων (density of states - DOS) του Si στη δομή διαμαντιού, όπως υπολογίζεται από τις ιδιοτιμές που προκύπτουν από τη διαγωνοποίηση της παραπάνω χαμιλτονιανής για τα n_k αυτά σημεία, φαίνεται στην εικόνα Β'.12. Στην ίδια εικόνα φαίνεται και η θέση του επιπέδου Fermi.

Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι ένα απομονωμένο άτομο Si έχει ενέργεια¹⁰ $U_{free} = 2(E_s + E_p)$ και ότι το Si στη δομή διαμαντιού έχει $n_B = 2$, $n_e = 4$, $n_b/N = 2$ και $d = 2.35\text{\AA}$ [379], η ενέργεια συνοχής U_{coh} στη δομή διαμαντιού, όπως προκύπτει από την εξίσωση Β'.59, είναι:

$$U_{coh}(R) = \frac{1}{n_k} \sum_i^{4n_k} \epsilon_i(R) - 2(E_s + E_p) + 2\Phi_0 e^{-4\alpha(r-d)} + 4a + 2b + c. \quad (\text{B'.64})$$

¹⁰δύο από τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του θα καταλάμβαναν πλήρως την κατάσταση s και τα άλλα δύο θα καταλάμβαναν κάποιες καταστάσεις p

Σχήμα Β.11: Η Χαμιλτονιανή της δομής διαμαντιού

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & V_{ss\sigma} S_1 & V_{sp\sigma} S_2 & V_{sp\sigma} S_3 & V_{sp\sigma} S_4 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & -V_{sp\sigma} S_2 & \frac{V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}}{3} S_1 & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_4 & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_3 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & -V_{sp\sigma} S_3 & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_4 & \frac{V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}}{3} S_1 & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_2 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & -V_{sp\sigma} S_4 & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_3 & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_2 & \frac{V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}}{3} S_1 \\ V_{ss\sigma} S_1^* & -V_{sp\sigma} S_2^* & -V_{sp\sigma} S_3^* & -V_{sp\sigma} S_4^* & E_s & 0 & 0 & 0 \\ V_{sp\sigma} S_2^* & \frac{V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}}{3} S_1^* & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_4^* & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_3^* & 0 & E_p & 0 & 0 \\ V_{sp\sigma} S_3^* & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_4^* & \frac{V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}}{3} S_1^* & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_2^* & 0 & 0 & E_p & 0 \\ V_{sp\sigma} S_4^* & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_3^* & \frac{V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}}{\sqrt{3}} S_2^* & \frac{V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}}{3} S_1^* & 0 & 0 & 0 & E_p \end{bmatrix}$$

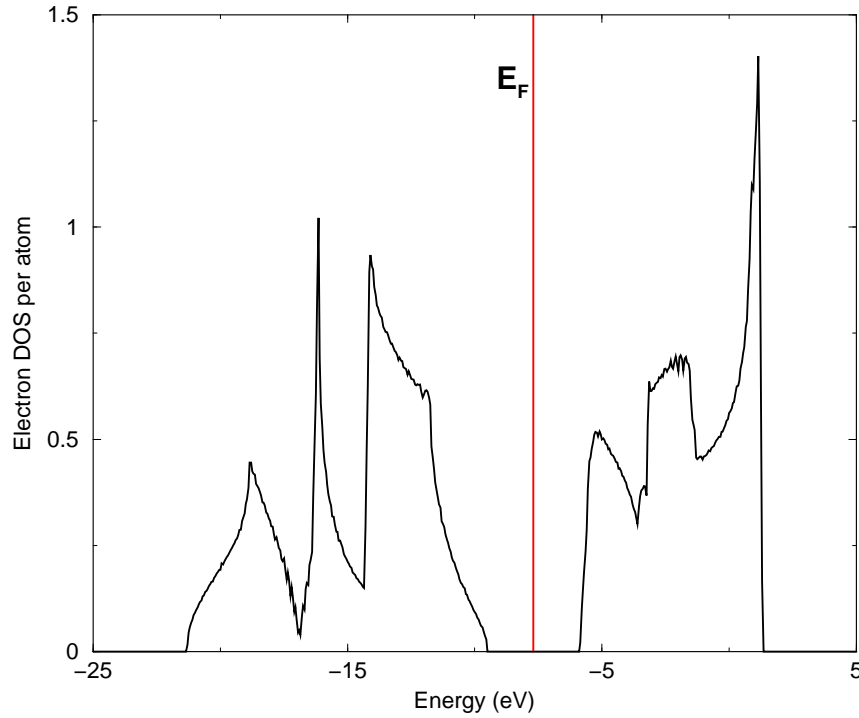
όπου

$$S_1 = \sum_{i=n.n.} e^{i\mathbf{kR}_i} = e^{i(k_x + k_y + k_z)\frac{a}{4}} + e^{i(-k_x + k_y - k_z)\frac{a}{4}} + e^{i(k_x - k_y - k_z)\frac{a}{4}} + e^{i(-k_x - k_y + k_z)\frac{a}{4}}$$

$$S_2 = \sum_{i=n.n.} l_i e^{i\mathbf{kR}_i} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[e^{i(k_x + k_y + k_z)\frac{a}{4}} - e^{i(-k_x + k_y - k_z)\frac{a}{4}} + e^{i(k_x - k_y - k_z)\frac{a}{4}} - e^{i(-k_x - k_y + k_z)\frac{a}{4}} \right]$$

$$S_3 = \sum_{i=n.n.} m_i e^{i\mathbf{kR}_i} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[e^{i(k_x + k_y + k_z)\frac{a}{4}} + e^{i(-k_x + k_y - k_z)\frac{a}{4}} - e^{i(k_x - k_y - k_z)\frac{a}{4}} - e^{i(-k_x - k_y + k_z)\frac{a}{4}} \right]$$

$$S_4 = \sum_{i=n.n.} n_i e^{i\mathbf{kR}_i} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[e^{i(k_x + k_y + k_z)\frac{a}{4}} - e^{i(-k_x + k_y - k_z)\frac{a}{4}} - e^{i(k_x - k_y - k_z)\frac{a}{4}} + e^{i(-k_x - k_y + k_z)\frac{a}{4}} \right].$$



Σχήμα Β'.12: Η DOS του Si στη δομή διαμαντιού

Για $R = d$, η εξίσωση αυτή γίνεται:

$$U_{coh}(d) = \frac{1}{n_k} \sum_i^{4n_k} \epsilon_i(d) - 2(E_s + E_p) + 2\Phi_0 + 4a + 2b + c. \quad (\text{B'.65})$$

Αθροίζοντας πάνω στα σημεία του χώρου k που περιγράψαμε παραπάνω, τις ιδιοτιμές των κατειλημμένων ιδιοενεργειών της χαμιλτονιανής, βρίσκουμε $1/n_k \sum_{4n_k} \epsilon_i(d) - 2(E_s + E_p) = -18.970590 \text{ eV}$. Δεδομένου ότι η ενέργεια συνοχής του Si στην κατάσταση ισορροπίας του είναι $U_{coh}(d) = -4.63 \text{ eV}$ [379], και ότι $\Phi_0 = 2.790224 \text{ eV}$ (όπως βρήκαμε νωρίτερα), καταλήγουμε στην εξίσωση

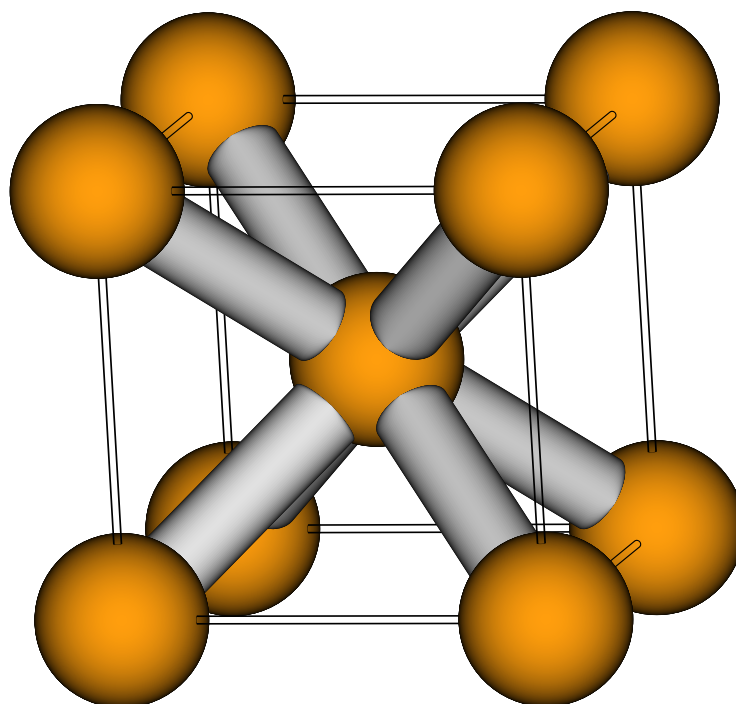
$$4a + 2b + c = 8.760024 \text{ eV}. \quad (\text{B'.66})$$

Δομή BCC

Κατά τον ίδιο τρόπο μπορεί να κατασκευαστεί η χαμιλτονιανή για τη δομή BCC του άνθρακα και του πυριτίου. Η δομή BCC, η συμβατική κυψελίδα της οποίας φαίνεται στο σχήμα Β'.13, έχει ως βάση ένα μόνο σημείο, το οποίο προφανώς βολεύει να τοποθετηθεί στην αρχή των αξόνων ¹¹. Το κρυσταλλικό πλέγμα BCC ορίζεται από τα διανύσματα

$$\mathbf{a} = (-1, 1, 1) \frac{a}{2} \quad \mathbf{b} = (1, -1, 1) \frac{a}{2} \quad \mathbf{c} = (1, 1, -1) \frac{a}{2}, \quad (\text{B'.67})$$

¹¹δηλαδή $\beta = (0, 0, 0)$



Σχήμα Β'.13: Συμβατική κυψελίδα της δομής BCC

όπου a η πλεγματική σταθερά. Η απόσταση d των πλησιέστερων γειτόνων στο πλέγμα BCC σχετίζεται με την πλεγματική σταθερά a μέσω της σχέσης $d = \sqrt{3}/2a$. Οι πρώτοι γείτονες του πλεγματικού σημείου $(0, 0, 0)$ είναι οκτώ, τα διανύσματα και τα συνημίτονα κατεύθυνσης των οποίων φαίνονται στον πίνακα Β'.2.

Κατά συνέπεια η χαμιλτονιανή στην προσέγγιση ισχυρής δέσμησης θα έχει τη μορφή

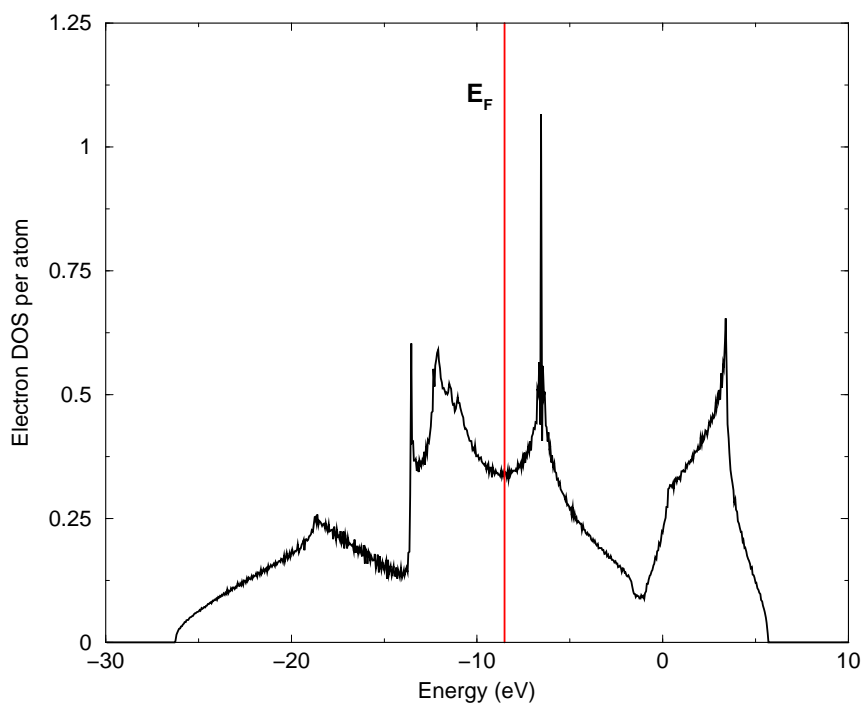
$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \langle s|H|s \rangle & \langle s|H|p_x \rangle & \langle s|H|p_y \rangle & \langle s|H|p_z \rangle \\ \langle p_x|H|s \rangle & \langle p_x|H|p_x \rangle & \langle p_x|H|p_y \rangle & \langle p_x|H|p_z \rangle \\ \langle p_y|H|s \rangle & \langle p_y|H|p_x \rangle & \langle p_y|H|p_y \rangle & \langle p_y|H|p_z \rangle \\ \langle p_z|H|s \rangle & \langle p_z|H|p_x \rangle & \langle p_z|H|p_y \rangle & \langle p_z|H|p_z \rangle \end{bmatrix},$$

όπου για λόγους οικονομίας δεν εμφανίζονται οι δείκτες \mathbf{k} και β στα στοιχεία μήτρας. Εννοείται δηλαδή ότι κάθε στοιχείο μήτρας της παραπάνω χαμιλτονιανής, που συμβολίζεται με $\langle n'|H_k|n \rangle$, είναι το στοιχείο μήτρας $\langle n', \beta, k|H|n, \beta, k \rangle$ εκφρασμένο στο χώρο \mathbf{k} . Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Slater - Koster και αθροίζοντας μόνο πάνω στους πρώτους γείτονες, όπως και στην περίπτωση που εξετάσαμε νωρίτερα για τη δομή διαμαντιού, προκύπτει η χαμιλτονιανή που φαίνεται στην εικόνα Β'.15.

Η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (DOS) ανά άτομο, για την δομή BCC του Si παρουσιάζεται στην εικόνα Β'.14.

A/A	\mathbf{R}_i ($a/2$)	l	m	n
1	(1,1,1)	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
2	(-1,1,1)	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
3	(-1,1,-1)	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
4	(1,1,-1)	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
5	(1,-1,1)	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
6	(-1,-1,1)	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
7	(1,-1,-1)	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
8	(-1,-1,-1)	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

Πίνακας Β'.2: Οι πρώτοι γείτονες του ατόμου που βρίσκεται στην πλεγματική θέση (0, 0, 0) στο πλέγμα BCC, μαζί με τα συνημίτονα κατεύθυνσής τους (l, m, n).



Σχήμα Β'.14: Η DOS ανά άτομο του Si στη δομή BCC.

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} E_s + 3V_{ss\sigma}S_1 & \sqrt{3}iV_{sp\sigma}S_2 & \sqrt{3}iV_{sp\sigma}S_3 & \sqrt{3}iV_{sp\sigma}S_4 \\ -\sqrt{3}iV_{sp\sigma}S_2 & E_p + (V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})S_1 & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})S_5 & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})S_7 \\ -\sqrt{3}iV_{sp\sigma}S_3 & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})S_5 & E_p + (V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})S_1 & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})S_6 \\ -\sqrt{3}iV_{sp\sigma}S_4 & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})S_7 & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})S_6 & E_p + (V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})S_1 \end{bmatrix}$$

όπου

$$S_1 = \frac{2}{3} \left[\cos(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \cos(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \cos(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} + \cos(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

$$S_2 = \frac{2}{3} \left[\sin(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} - \sin(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \sin(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} + \sin(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

$$S_3 = \frac{2}{3} \left[\sin(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \sin(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} - \sin(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} + \sin(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

$$S_4 = \frac{2}{3} \left[\sin(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \sin(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \sin(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} - \sin(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

$$S_5 = \frac{2}{3} \left[\cos(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} - \cos(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} - \cos(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} + \cos(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

$$S_6 = \frac{2}{3} \left[\cos(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \cos(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} - \cos(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} - \cos(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

$$S_7 = \frac{2}{3} \left[\cos(k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} - \cos(-k_x + k_y + k_z) \frac{a}{2} + \cos(k_x - k_y + k_z) \frac{a}{2} - \cos(k_x + k_y - k_z) \frac{a}{2} \right]$$

Σχήμα Β.15: Η Χαμηλότονησίτη του Si στη δομή BCC.

Για να βρούμε την ενέργεια και σ' αυτή την περίπτωση, θα πρέπει να αθροίσουμε τις ιδιοενέργειες, που θα προκύψουν από τη διαγωνοποίηση της παραπάνω χαμιλτονιανής, για όλα τα διανύσματα \mathbf{k} του μη ανηγμένου τμήματος της πρώτης ζώνης Brillouin, (το οποίο και πάλι αντιστοιχεί στο $1/48$ της συνολικής ζώνης), για όλες τις κατειλημμένες καταστάσεις.

Στην περίπτωση του πυριτίου χρησιμοποιήσαμε $n_k = 149226$ ανύσματα \mathbf{k} , ομοιόμορφα καταναμεημένα στο μη ανηγμένο τμήμα της πρώτης ζώνης Brillouin. Για τη δομή BCC έχουμε $n_B = 1$, $n_e = 4$, $n_b/N = 4$, οπότε σύμφωνα με την εξίσωση Β'.59 η ενέργεια συνοχής U_{coh} στη δομή BCC θα είναι

$$U_{coh}(R) = \frac{2}{n_k} \sum_i^{2n_k} \epsilon_i(R) - 2(E_s + E_p) + 4\Phi_0 e^{-4\alpha(R-d)} + 16a + 4b + c \quad (\text{B'.68})$$

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς LDA των Yin και Cohen [381], η πλεγματική σταθερά της δομής BCC του Si στην κατάσταση ισορροπίας είναι $a = 4.42\text{\AA}$ και η ενέργεια συνοχής του κρυστάλλου ίση με $U_{coh} = -4.24\text{eV}$. Δεδομένου ότι για τη δομή BCC η απόσταση πρώτων γειτόνων d είναι ίση με $d = 2/\sqrt{3}a$, εύκολα βρίσκουμε ότι στη θέση ισορροπίας $d = 2.702\text{\AA}$. Για αυτή την τιμή της απόστασης πρώτων γειτόνων οι όροι U_{BS} και U_{rep} παίρνουν τις τιμές $U_{BS} = -18.972554\text{eV}$ και $U_{rep} = 4\Phi_0 = 5.026308\text{eV}$. Έτσι η εξίσωση Β'.68 γίνεται:

$$16a + 4b + c = -9.706246\text{eV} \quad (\text{B'.69})$$

Διμερές Si₂

Όπως έχουμε πει, η τρίτη εξίσωση για τον προσδιορισμό των a , b και c του όρου U_{bond} , προκύπτει με την προσαρμογή τους στην ενέργεια συνοχής του διμερούς στη θέση ισορροπίας του. Η ενέργεια συνοχής του διμερούς στην κατάσταση ισορροπίας προκύπτει από την εξίσωση Β'.6, που ήδη έχουμε καταλήξεινωρίτερα. Ο όρος U_{bond} της εξίσωσης αυτής, γίνεται U_{bond}/N στην έκφραση για την ενέργεια συνοχής U_{coh} , όπου $N = 2$. Δεδομένου ότι στα διμερή $n_b/N = 1/2$, ο όρος U_{bond}/N θα γράφεται:

$$\frac{U_{bond}}{N} = \frac{a}{4} + \frac{b}{2} + c. \quad (\text{B'.70})$$

Έτσι η έκφραση για την ενέργεια συνοχής του διμερούς στη θέση ισορροπίας r_e θα είναι:

$$U_{coh}(r = r_e) = \frac{U(r = r_e)}{2} = \sum_{i=1}^4 \epsilon_i(r = r_e) + \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)} + \frac{a}{4} + \frac{b}{2} + c. \quad (\text{B'.71})$$

Χρησιμοποιώντας τις τιμές για τα α και Φ_0 που προσδιορίσαμε για το Si και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι η ενέργεια συνοχής του διμερούς Si₂ είναι $U_{coh} = -3.12/2 = -1.56\text{eV}$ [378], καταλήγουμε στην τρίτη εξίσωση για τα a , b και c , που είναι η:

$$\frac{a}{4} + \frac{b}{2} + c = -3.2975205\text{eV} \quad (\text{B'.72})$$

Παράμετροι a , b και c για το Si

Οι εξισώσεις B'.66, B'.69 και B'.72, οδηγούν στο γραμμικό σύστημα εξισώσεων

$$\begin{aligned}4a + 2b + c &= 8.760025eV \\16a + 4b + c &= 9.706246eV \\0.25a + 0.5b + c &= 3.2975205eV\end{aligned}$$

η λύση του οποίου δίνει τα a , b και c για το Si. Έτσι οι τιμές των a , b και c για το Si είναι οι παρακάτω

$$a = -0.90530228eV, \quad b = 5.9049247eV \quad \text{και} \quad c = 0.57138377eV. \quad (\text{B'.73})$$

Προβλέψεις του μοντέλου ισχυρής δέσμησης σε δομές του συμπαγούς στερεού

Από τη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης είναι εφικτό να προσδιοριστεί ικανοποιητικά η δομή ζώνης των στερεών και η αντίστοιχη DOS. Αυτό συμβαίνει γιατί οι παράμετροι Slater - Koster έχουν κατασκευαστεί έτσι ώστε να αποδίδουν σωστά τη δομή ζώνης σε κάποια συγκεκριμένα σημεία συμμετρίας του χώρου k . Ωστόσο μόνο με τη γνώση της χαμιλτονιανής δεν είναι εφικτή η πρόβλεψη της γεωμετρίας των δομών, στην κατάσταση ισορροπίας. Για να γίνει κάτι τέτοιο εφικτό, χρειάζεται να εισαχθεί στην ενέργεια ο απωστικός όρος U_{rep} . Όπως ήδη έχουμε δει, ο όρος αυτός προσδιορίζεται από τις παραμέτρους α και Φ_0 , οι τιμές των οποίων προσδιορίζονται με την προσαρμογή της θέσης ισορροπίας και της συχνότητας ταλάντωσης του διμερούς - που προκύπτουν από τη χαμιλτονιανή ισχυρής δέσμησης - σε πειραματικά δεδομένα. Όπως είναι λοιπόν προφανές, το συγκεκριμένο μοντέλο ισχυρής δέσμησης που χρησιμοποιούμε, εκ κατασκευής αποδίδει σωστά τη θέση ισορροπία και τη συχνότητα ταλάντωσης του διμερούς. Αυτό ωστόσο δεν εξασφαλίζει ότι το μοντέλο προβλέπει σωστά τα αντίστοιχα μεγέθη του συμπαγούς στερεού, δηλαδή την απόσταση πρώτων γειτόνων και το μέτρο ελαστικότητας όγκου (bulk modulus).

Εκείνο λοιπόν που θα αποπειραθούμε να κάνουμε στη συνέχεια, είναι να ελέγξουμε αν οι προβλέψεις του μοντέλου της ισχυρής δέσμησης, σχετικά με τις τιμές της απόστασης πρώτων γειτόνων και του μέτρου ελαστικότητας όγκου στη θέση ισορροπίας, είναι αυτές που έχουν βρεθεί πειραματικά, ή έχουν προβλεφθεί από ακριβείς υπολογιστικές μεθόδους. Θα περιοριστούμε στις δομές διαμαντιού και BCC, με τις οποίες άλλωστε ήδη ασχοληθήκαμε για τον προσδιορισμό των παραμέτρων a , b και c του όρου U_{bond} . Όπως θα δούμε οι προβλέψεις του μοντέλου είναι αρκετά καλές, πράγμα που ενισχύει την πεποίθηση ότι το μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία και σε άλλες δομές, τόσο του συμπαγούς στερεού, όσο και των συσσωματωμάτων, χωρίς βεβαίως να αγνοούμε πιθανά προβλήματα μεταφερσιμότητας (transferability) των παραμέτρων, που ενδέχεται να υπάρχουν σε ένα τόσο απλό μοντέλο.

Υπενθυμίζουμε ότι η τιμή της απόστασης πρώτων γειτόνων d στην κατάσταση ισορροπίας είναι εκείνη που ελαχιστοποιεί την ενέργεια συνοχής. Με άλλα λόγια, η απόσταση πρώτων γειτόνων στην κατάσταση ισορροπίας είναι εκείνη για την οποία η παράγωγος της ενέργειας συνοχής ως προς αυτή την απόσταση είναι μηδέν [379]. Επειδή $U_{coh} = (U_{BS} + U_{rep} +$

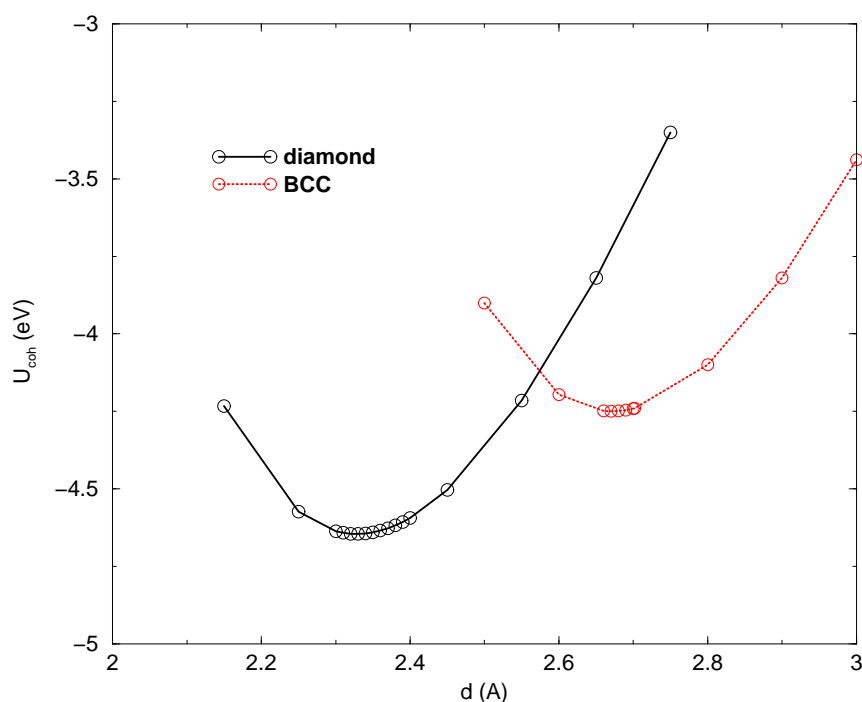
$d(\text{\AA})$	U_{BS}/N (eV)	U_{rep}/N (eV)	$(U_{BS} + U_{rep})/N$ (eV)
1.95	-24.92713209093861	13.81565272672246	-11.11147936421615
2.05	-23.29667613831740	11.01407725357535	-12.28259888474205
2.15	-21.76367457968715	8.780612841627555	-12.98306173805959
2.25	-20.32319440375171	7.000056391426437	-13.32313801232528
2.30	-19.63618744282112	6.250142134070001	-13.38604530875112
2.31	-19.5013726981625	6.110089400691897	-13.39128329747067
2.32	-19.36740993276464	5.973174958844764	-13.39423497391987
2.33	-19.23429481136897	5.839328485918700	-13.39496632545027
2.34	-19.10202302428449	5.708481235087789	-13.39354178919670
2.35	-18.97059028722617	5.580566000000000	-13.39002428722617
2.36	-18.83999234108666	5.455517080258406	-13.38447526082826
2.37	-18.71022495177137	5.333270247675804	-13.37695470409556
2.38	-18.58128390998959	5.213762713285592	-13.36752119670399
2.39	-18.45316503105900	5.096933095091775	-13.35623193596723
2.40	-18.32586415472827	4.982721386541709	-13.34314276818656
2.45	-17.70148588737673	4.448923714171664	-13.25256217320507
2.55	-16.51175474774134	3.546758915586522	-12.96499583215482
2.65	-15.39750036228143	2.827537537949135	-12.56996282433229
2.75	-14.35503478222923	2.254161818943181	-12.10087296328604

Πίνακας Β'.3: Οι όροι U_{BS}/N , U_{rep}/N της ενέργειας συνοχής και το άθροισμά τους ($U_{BS} + U_{rep})/N$ ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d για το Si στη δομή διαμαντιού.

$U_{bond})/N$ και επειδή ο όρος U_{bond} εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των δεσμών ανά άτομο¹², η θέση ισορροπίας μπορεί να προσδιοριστεί από το ελάχιστο του αθροίσματος ($U_{BS} + U_{rep})/N$, αντί για το ελάχιστο της ενέργειας συνοχής. Στη θέση αυτή υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας όγκου B , από τη δεύτερη παράγωγο της ενέργειας του κρυστάλλου ως προς τον όγκο του, $B = Vd^2U/dV^2$, ή της ενέργειας συνοχής ως προς τον όγκο V_{at} που καταλαμβάνει ένα άτομο, $B = V_{at}d^2U_{coh}/dV_{at}^2$ [379].

Για τη δομή διαμαντιού Στον πίνακα Β'.3 μπορεί κανείς να δει τις τιμές των όρων U_{BS}/N , U_{rep}/N καθώς και το άθροισμά τους ($U_{BS} + U_{rep})/N$ σα συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων. Στη δομή διαμαντιού η ενέργεια Fermi πέφτει πάντα μέσα στο χάσμα που έχει η DOS και κατά συνέπεια η τιμή της δεν αλλάζει με την αλλαγή της απόστασης d . Η γραφική παράσταση της ενέργειας συνοχής ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων (συνεχής μαύρη γραμμή) φαίνεται στην εικόνα Β'.16. Όπως μπορεί κανείς να δει, η απόσταση πρώτων γειτόνων στη θέση ισορροπίας είναι ίση με 2.33\AA , η οποία ελάχιστα διαφέρει από την πειραματική τιμή $d = 2.35\text{\AA}$, που ήδη χρησιμοποιήσαμε παραπάνω. Το σφάλμα της υπολογισθείσας τιμής σε σχέση με την πειραματική είναι 0.85% . Η δε διαφορά της ενέργειας συνοχής ανάμεσα στις θέσεις $d = 2.33\text{\AA}$ και $d = 2.35\text{\AA}$, (όπως φαίνεται από τον πίνακα Β'.3)

¹²ο οποίος είναι σταθερός γύρω από τη θέση ισορροπίας του κρυστάλλου



Σχήμα Β.16: Ενέργεια συνοχής U_{coh} ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d για το Si στις δομές (α) διαμαντιού (συνεχής μαύρη γραμμή) και (β) BCC (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή).

είναι μικρότερη από $\delta U = 0.05 eV$ και επομένως η υπολογισθείσα τιμή σε σχέση με την πειραματική έχει σφάλμα 1%.

Το μέτρο ελαστικότητας όγκου, που υπολογίζεται στις δύο αυτές θέσεις με αριθμητική παραγωγή, προκύπτει να είναι $B(d = 2.35 \text{ \AA}) = 0.9801 \times 10^{11} \text{ Nt/m}^3$ και $B(d = 2.33 \text{ \AA}) = 1.068 \times 10^{11} \text{ Nt/m}^3$. Η πειραματική τιμή είναι $B = 0.988 \times 10^{11} \text{ Nt/m}^3$ [379]. Το σφάλμα επομένως της πρώτης τιμής σε σχέση με την πειραματική είναι 0.8%, ενώ της δεύτερης 9%.

Για τη δομή BCC Στον πίνακα Β.4 βλέπουμε τους αντίστοιχους όρους U_{BS}/N , U_{rep}/N και το άθροισμά τους $(U_{BS} + U_{rep})/N$ ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων r για την περίπτωση της δομής BCC. Στον πίνακα αυτό φαίνεται και η τιμή E_F της ενέργειας Fermi, η οποία στην περίπτωση της δομής BCC δεν πέφτει μέσα σε χάσμα, (όπως στη δομή διαμαντιού) και κατά συνέπεια αλλάζει και αυτή ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων r . Στη γραφική παράσταση Β.16 φαίνεται η ενέργεια συνοχής U_{coh} ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή). Όπως μπορεί κανείς να δει, τόσο από τον πίνακα Β.4, όσο και από τη γραφική παράσταση Β.16, η απόσταση πρώτων γειτόνων στη θέση ισορροπίας είναι ίση με 2.67 \AA , ενώ η αντίστοιχη πειραματική τιμή είναι 2.702 \AA . Επομένως και στην περίπτωση της δομής BCC το σφάλμα υπολογισμού της απόστασης πρώτων γειτόνων σε σχέση με την πειραματική τιμή είναι μικρό. Το σφάλμα

$d(\text{\AA})$	$E_F(\text{eV})$	$U_{BS}/N(\text{eV})$	$U_{rep}/N(\text{eV})$	$(U_{BS} + U_{rep})/N(\text{eV})$
2.5	-8.6705	-21.551609	7.944455	-13.607154
2.6	-8.5955	-20.234260	6.333457	-13.900803
2.66	-8.5523	-19.482974	5.528240	-13.954734
2.67	-8.5453	-19.360262	5.404363	-13.955899
2.68	-8.5383	-19.238293	5.283263	-13.955030
2.69	-8.5310	-19.117405	5.164876	-13.952529
2.702	-8.5220	-18.971869	5.026308	-13.945561
2.7	-8.5235	-18.996451	5.049142	-13.947310
2.8	-8.4515	-17.830601	4.025263	-13.805338
2.9	-8.3810	-16.734418	3.209009	-13.525408
3.0	-8.3110	-15.702876	2.558278	-13.144599

Πίνακας Β'.4: Οι όροι U_{BS}/N , U_{rep}/N της ενέργειας συνοχής και το άθροισμά τους $(U_{BS} + U_{rep})/N$ ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d για το Si στη δομή BCC.

αυτό είναι ίσο με 1.2%. Η δε διαφορά της ενέργειας συνοχής ανάμεσα στις θέσεις $d = 2.67\text{\AA}$ και $d = 2.702\text{\AA}$, (όπως φαίνεται από τον πίνακα Β'.4) είναι μικρότερη από $\delta U = 0.01\text{eV}$ και επομένως η υπολογισθείσα τιμή σε σχέση με την πειραματική έχει σφάλμα 0.2%.

Υπολογίζοντας τώρα αριθμητικά το μέτρο ελαστικότητας όγκου για τη θέση ισορροπίας, που προβλέπει το μοντέλο της ισχυρής δέσμησης, βρίσκουμε ότι η τιμή του είναι $B = 1.77 \times 10^{11} \text{Nt/m}^2$. Για τον έλεγχο της ορθότητας αυτής της τιμής που προέκυψε για το B , τη συγκρίνουμε με τις τιμές που προκύπτουν από την εργασία των McMahan et. al [382]. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται γραφικές παραστάσεις της ενέργειας συνοχής ως συνάρτηση του όγκου του κρυστάλλου, για τις δομές BCC, FCC και HCP του Si, οι οποίες έχουν υπολογιστεί με τρεις μεθόδους, μεταξύ των οποίων και με μια μέθοδο *ab initio*. Η *ab initio* μέθοδος αυτή, είναι μια μέθοδος DFT, η οποία χρησιμοποιεί το ψευδοδυναμικό των Yin και Cohen [383]. Σε ότι αφορά το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης χρησιμοποιεί αυτό του Wigner [384] και αυτό των von Barth και Hedin [385].

Από τις γραφικές παραστάσεις αυτές, οι οποίες φαίνονται στην εικόνα Β'.17, μπορεί κανείς να υπολογίσει με αριθμητική παραγωγή την τιμή του μέτρου ελαστικότητας όγκου B . Η τιμή, που υπολογίζεται αριθμητικά για το B από την DFT με χρήση του ψευδοδυναμικού και με χρήση του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης του Wigner, είναι $B = 0.535 \times 10^{11} \text{Nt/m}^2$, ενώ οι τιμές του B που υπολογίζονται με τις υπόλοιπες μεθόδους, που αναφέρονται στη μελέτη, κυμαίνονται από $B = 0.363 \times 10^{11} \text{Nt/m}^2$ μέχρι $B = 0.548 \times 10^{11} \text{Nt/m}^2$. Η ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των τιμών αυτών και της τιμής που προβλέπει το μοντέλο της ισχυρής δέσμησης, δεν είναι μικρή. Ωστόσο το αποτέλεσμα είναι ικανοποιητικό, αν αναλογιστεί κανείς ότι το εύρος των τιμών του B , που προκύπτουν από τις διαφορετικές μεθόδους στη μελέτη των McMahan et. al, επίσης δεν είναι μικρό, παρά το γεγονός ότι οι μέθοδοι που χρησιμοποιήσαν, θα περίμενε κανείς να δίνουν ακριβέστερα αποτελέσματα.

Δεδομένης λοιπόν της απλότητας του πρότυπου της ισχυρής δέσμησης, αντιλαμβάνεται κανείς ότι η προσέγγιση είναι αρκετά ικανοποιητική, αφού οι προβλέψεις της είναι πολύ

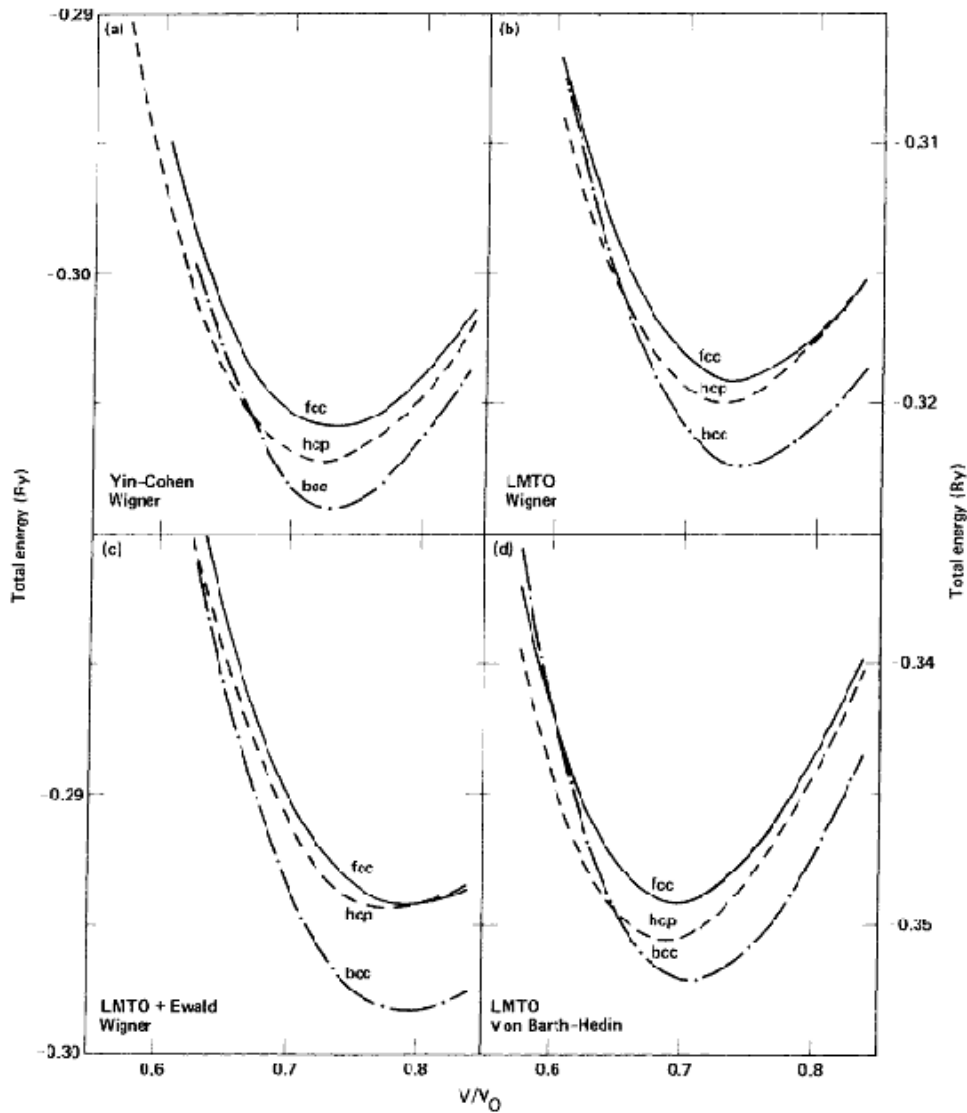


FIG. 2. Total energy of the bcc, fcc, and hcp phases of Si as a function of relative volume. Results of four different calculations are compared, all making the pseudopotential approximation. The techniques used were: (a) that of Yin and Cohen (Ref. 5) with the Wigner correlation, (b) LMTO with Wigner correlation, (c) LMTO with the Wigner correlation and with the Ewald correction added, and (d) LMTO with the von Barth-Hedin correlation. The total energies are given relative to the energy of the isolated pseudatom.

tion. However, the Ewald correction appears essential to get meaningful results for shear moduli.²¹

The effect of the choice of exchange-correlation

potential may be seen by comparing total energies obtained with the Wigner interpolation formula⁸ [Fig. 2(b)] with those obtained using the von Barth-Hedin expression⁹ [Fig. 2(d)]. Both are

Σχήμα Β.17: Οι γραφικές παραστάσεις της ενέργειας συνοχής ως συνάρτηση του όγκου, όπως παρουσιάζονται στην εργασία των McMahan et. al [382].

κοντά στις ακριβείς τιμές.

Β'.3.4 Υπολογισμός των a , b και c για το Ni.

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων a, b και c του όρου U_{bond} γίνεται με προσαρμογή της ενέργειας του διμερούς και του συμπαγούς στερεού στις αντίστοιχες ενέργειες που προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα και με προσαρμογή της ενέργειας N ελευθέρων ατόμων στην τιμή μηδέν. Η ενέργεια που προκύπτει με αυτή την προσαρμογή είναι η ενέργεια δέσμησης (binding energy) του συσσωματώματος.

Παρακάτω εξετάζουμε χωριστά τις δύο περιπτώσεις: (α) $s_0 = 0$ και (β) $s_0 = 0.5eV$. Όπως είπαμε, οι δύο αυτές επιλογές για το U_{Hub} δεν επηρεάζουν τις τιμές των Φ_0 και α .

N ελεύθερα άτομα

Ένα σύστημα N ατόμων Ni έχει $10N$ ηλεκτρόνια, τα οποία εποικίζουν $10N$ μονοηλεκτρονιακές καταστάσεις (στην περίπτωση που $s_0 \neq 0$) ή $5N$ καταστάσεις με 2 ηλεκτρόνια η κάθε μία (στην περίπτωση που $s_0 = 0$).

Για να προκύψει ένα σύστημα N ελευθέρων ατόμων, θα πρέπει οι ενδοατομικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων να είναι άπειρες¹³. Στην κατάσταση αυτή οι μη διαγώνιοι όροι της χαμιλτονιανής μηδενίζονται, αφού έχουν μια εκθετικά αποσβενούμενη εξάρτηση με την ενδοατομική απόσταση. Έτσι η χαμιλτονιανή γίνεται διαγώνια με στοιχεία μήτρας ίσα με $E_s \pm s_0$ ή $E_d \pm s_0$, όπου (όπως έχουμε πει) έχουμε θέσει για βολικότητα $E_s = E_d = 0$. Έτσι οι ιδιοενέργειες του συστήματος είναι οι $\epsilon_i = \pm s_0$ και κατά συνέπεια ο όρος της ενέργειας, που προκύπτει από το άθροισμα των εποικισμένων ιδιοκαταστάσεων του συστήματος, γίνεται ίσο με

$$\sum_{i=1}^{10N} \epsilon_i = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})s_0 = (4N - 6N) \times s_0 = -2N \times s_0, \quad (\text{B'.74})$$

όπου n_{\uparrow} και n_{\downarrow} είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και κάτω αντίστοιχα.

Επίσης λόγω της εκθετικά αποσβενούμενης εξάρτησης με την ενδοατομική απόσταση του όρου U_{rep} , ο όρος αυτός μηδενίζεται στο σύστημα των ελευθέρων ατόμων. Ομοίως, επειδή στο σύστημα των ελευθέρων ατόμων δεν υπάρχουν δεσμοί μεταξύ των ατόμων του συστήματος, θα έχουμε $n_b = 0$ και κατά συνέπεια ο όρος U_{bond} γίνεται $U_{bond} = Nc$. Έτσι η ενέργεια U_{free} των N ελευθέρων ατόμων γίνεται:

$$U_{free} = -2Ns_0 + Nc. \quad (\text{B'.75})$$

Θέτοντας την ενέργεια αυτή ίση με μηδέν ($U_{free} = 0$), βρίσκουμε

$$c = 2s_0. \quad (\text{B'.76})$$

Οπότε για $U_{Hub} \neq 0$ και $s_0 = 0.5eV$ παίρνουμε $c = 1eV$ και για $U_{Hub} = 0$, ($s_0 = 0$) παίρνουμε $c = 0$.

¹³στην πράξη, μέσα στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, αρκεί όλες οι ενδοατομικές αποστάσεις να είναι μεγαλύτερες από την απόσταση αποκοπής r_{cut}

Διμερές Ni_2

Είδαμε ήδη ότι στα διμερή $n_b/N = 1/2$. Έτσι η ενέργεια συνοχής (βλέπε εξίσωση B'.32) για το διμερές Ni_2 στη θέση ισορροπίας ($r = r_e$), όταν $U_{Hub} = 0$, θα γράφεται:

$$U = Ae^{-\alpha(r_e-d)} + \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)} + 2 \left(\frac{a}{4} + \frac{b}{2} + 0 \right). \quad (B'.77)$$

Στην περίπτωση που $U_{Hub} \neq 0$ και $s_0 = 0.5eV$ η παραπάνω εξίσωση θα γράφεται (βλέπε εξίσωση B'.39):

$$U = -1eV + Ae^{-\alpha(r_e-d)} + \Phi_0 e^{-4\alpha(r_e-d)} + 2 \left(\frac{a}{4} + \frac{b}{2} + 1 \right). \quad (B'.78)$$

Χρησιμοποιώντας τις τιμές που βρήκαμε για τα A και Φ_0 και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι η ενέργεια συνοχής του διμερούς Ni_2 είναι $U_{coh} = -0.93eV$ [309], καταλήγουμε αντίστοιχα στις εξισώσεις:

$$\frac{a}{2} + b = 0.94505 \quad \text{για } U_{Hub} = 0 \quad (B'.79)$$

και

$$\frac{a}{2} + b = -0.054953 \quad \text{για } U_{Hub} \neq 0 \quad (B'.80)$$

Δομή FCC

Στη μορφή του συμπαγούς στερεού το Ni έχει την κρυσταλλική δομή FCC. Η δομή αυτή φαίνεται στην εικόνα B'.18. Το κρυσταλλικό πλέγμα FCC ορίζεται από τα διανύσματα

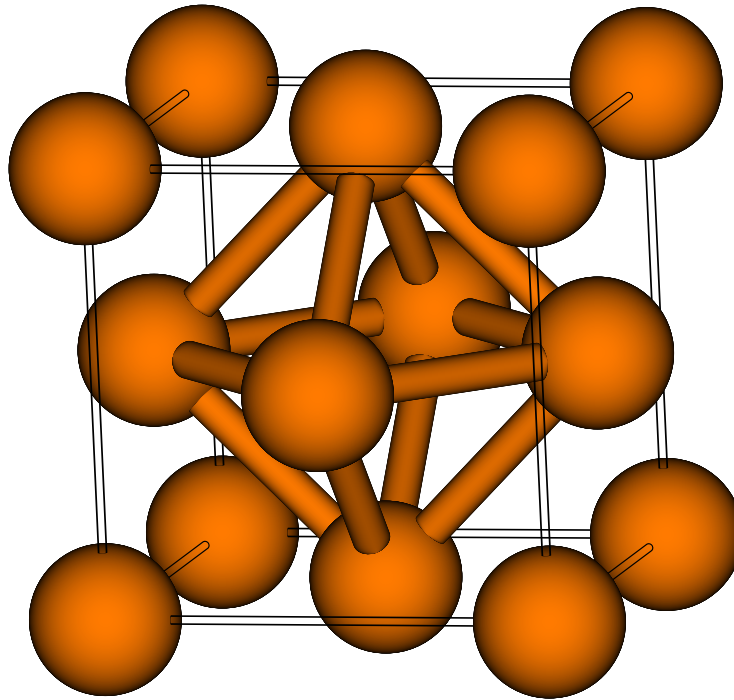
$$\mathbf{a} = (1, 1, 0)a \quad \mathbf{b} = (1, 0, 1)a \quad \mathbf{c} = (0, 1, 1)a, \quad (B'.81)$$

όπου a είναι η πλεγματική σταθερά. Επομένως κάθε άτομο του Ni έχει 12 πρώτους γείτονες. Οι 12 πρώτοι γείτονες του ατόμου που βρίσκεται στη θέση $(0, 0, 0)$ παρουσιάζονται στον πίνακα B'.5. Η απόσταση πρώτων γειτόνων d στην περίπτωση του πλέγματος FCC συνδέεται με τη σταθερά πλέγματος a μέσω της σχέσης $d = a/\sqrt{2}$.

Η χαμιλτονιανή στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης θα αναπτύσσεται στη βάση των s και d κυματοσυναρτήσεων Bloch του Ni και η μορφή της θα είναι ίδια με αυτή του υποπίνακα H_{ij} της χαμιλτονιανής του διμερούς, που φαίνεται στην εικόνα B'.2, με τη διαφορά ότι οι τα στοιχεία μήτρας $\langle n'_i | H | n_j \rangle$ του υποπίνακα H_{ij} της χαμιλτονιανής του διμερούς, θα πρέπει να αντικατασταθούν από τα αντίστοιχα στοιχεία μήτρας $\langle n', 0, \mathbf{k} | H | n, 0, \mathbf{k} \rangle$ ¹⁴.

Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Slater - Koster η χαμιλτονιανή για $H_{Hub} = 0$ παίρνει τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα B'.19. Χρησιμοποιήσαμε $n_k = 89726$ διανύσματα \mathbf{k} του αντιστρόφου χώρου στο μη ανηγμένο κομμάτι της πρώτης ζώνης Brillouin και διαγωνοποιώντας τη χαμιλτονιανή χωρίς τον όρο U_{Hub} για αυτά τα \mathbf{k} , βρήκαμε τις ιδιοτιμές της. Από

¹⁴το 0 που εμφανίζεται στο συμβολισμό του στοιχείου μήτρας της χαμιλτονιανής, αντιστοιχεί στο διάνυσμα βάσης β της κρυσταλλικής δομής, το οποίο στην περίπτωσή μας είναι το $\beta = (0, 0, 0)$, το οποίο για συντομία συμβολίσαμε ως 0.



Σχήμα Β'.18: Συμβατική κυψελίδα της δομής FCC. Για ευκρίνεια δεν εμφανίζονται οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στις κορυφές με τα άτομα στα κέντρα των πλευρών.

A/A	$\mathbf{r}_i (a/2)$	l	m	n
1	(1, 1, 0)	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
2	(1,-1, 0)	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
3	(-1, 1, 0)	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
4	(-1,-1, 0)	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
5	(1, 0, 1)	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
6	(1, 0,-1)	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
7	(-1, 0, 1)	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
8	(-1, 0,-1)	$-1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
9	(0, 1, 1)	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
10	(0, 1,-1)	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
11	(0,-1, 1)	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
12	(0,-1,-1)	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

Πίνακας Β'.5: Τα διανύσματα των πρώτων γειτόνων του ατόμου που βρίσκεται στην πλεγματική θέση (0, 0, 0) στη δομή FCC, μαζί με τα συννημίτονα κατεύθυνσής τους (l, m, n).

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_s + V_s & -2\sqrt{3}V_{sd\sigma}S_{xy} & -2\sqrt{3}V_{sd\sigma}S_{yz} & -2\sqrt{3}V_{sd\sigma}S_{zx} & V_{sd1} & V_{sd2} \\ -2\sqrt{3}V_{sd\sigma}S_{xy} & E_d + V_{xy} & -2V_{dd\pi}S_{zx} & -2V_{dd\pi}S_{yz} & 0 & \sqrt{3}V_{dd\sigma}S_{xy} \\ -2\sqrt{3}V_{sd\sigma}S_{yz} & -2V_{dd\pi}S_{zx} & E_d + V_{yz} & -2V_{dd\pi}S_{xy} & \frac{3}{2}V_{dd\sigma}S_{yz} & -\frac{\sqrt{3}}{2}V_{dd\sigma}S_{yz} \\ -2\sqrt{3}V_{sd\sigma}S_{zx} & -2V_{dd\pi}S_{yz} & -2V_{dd\pi}S_{xy} & E_d + V_{zx} & -\frac{3}{2}V_{dd\sigma}S_{zx} & -\frac{\sqrt{3}}{2}V_{dd\sigma}S_{zx} \\ V_{sd1} & 0 & \frac{3}{2}V_{dd\sigma}S_{yz} & -\frac{3}{2}V_{dd\sigma}S_{zx} & E_d + V_{x^2+y^2} & V_{sd3} \\ V_{sd2} & \sqrt{3}V_{dd\sigma}S_{xy} & -\frac{\sqrt{3}}{2}V_{dd\sigma}S_{yz} & -\frac{\sqrt{3}}{2}V_{dd\sigma}S_{zx} & V_{sd3} & E_d + V_{3z^2-r^2} \end{bmatrix}$$

όπου

$$V_s = 4V_{ss\sigma}(C_{xy} + C_{yz} + C_{zx}), \quad V_{ij} = 3V_{dd\sigma}C_{ij} + 2V_{dd\pi}(C_{jk} + C_{ki}), \quad i, j, k = x, y, z,$$

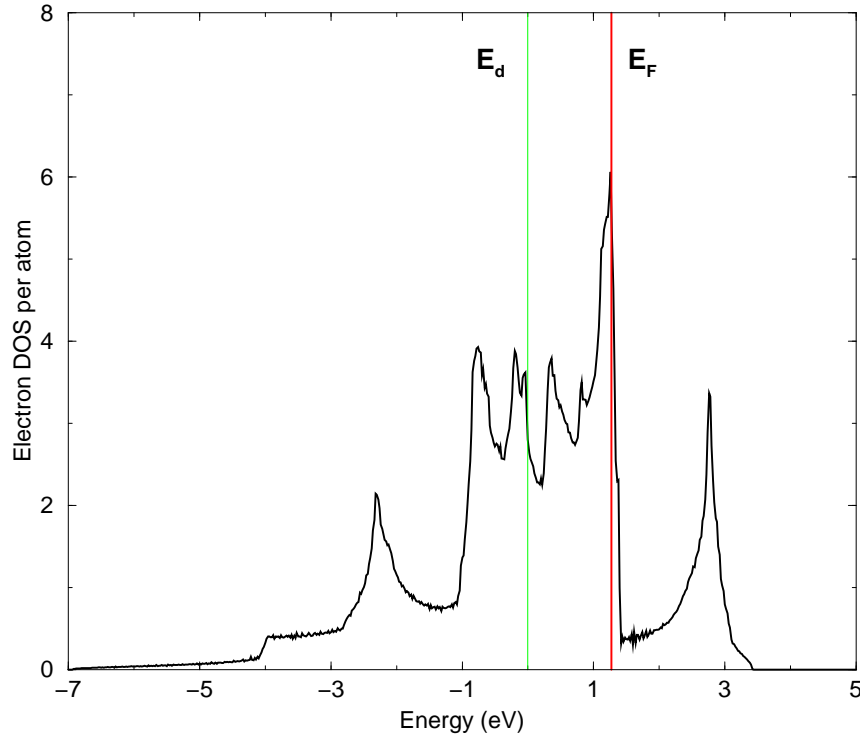
$$V_{x^2+y^2} = \left(\frac{3}{4}V_{dd\sigma} + V_{dd\pi}\right)(C_{yz} + C_{zx}) + 4V_{dd\pi}C_{xy}, \quad V_{3z^2-r^2} = V_{dd\sigma}C_{xy} + \left(\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + 3V_{dd\pi}\right)(C_{zx} + C_{yz}),$$

$$C_{ij} = \frac{1}{4}\left(e^{i(k_i+k_j)\frac{a}{2}} + e^{-i(k_i+k_j)\frac{a}{2}} + e^{i(k_i-k_j)\frac{a}{2}} + e^{-i(k_i-k_j)\frac{a}{2}}\right) = \cos k_i \frac{a}{2} \cos k_j \frac{a}{2} \quad i, j = x, y, z,$$

$$S_{ij} = -\frac{1}{4}\left(e^{i(k_i+k_j)\frac{a}{2}} + e^{-i(k_i+k_j)\frac{a}{2}} - e^{i(k_i-k_j)\frac{a}{2}} - e^{-i(k_i-k_j)\frac{a}{2}}\right) = \sin k_i \frac{a}{2} \sin k_j \frac{a}{2} \quad i, j = x, y, z,$$

$$V_{sd1} = \sqrt{3}V_{sd\sigma}(C_{zx} - C_{yz}), \quad V_{sd2} = V_{sd\sigma}(C_{zx} + C_{yz} - 2C_{xy}) \quad \text{και} \quad V_{sd3} = \sqrt{3}\left(\frac{1}{4}V_{dd\sigma} - V_{dd\pi}\right)(C_{zx} - C_{yz}).$$

Σχήμα Β.19: Η μορφή της χαμιλιονιανής του Ni στη δομή FCC, θεωρώντας ότι $V_{dd\sigma} = 0$.



Σχήμα Β'.20: Η DOS του Ni στη δομή FCC χωρίς τον όρο U_{Hub} . ($E_s = E_d = 0$, $s_0 = 0$, $E_F = 1.2742eV$)

τις ιδιοτιμές αυτές βρίσκουμε την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων ανά άτομο, η οποία παρουσιάζεται στην εικόνα Β'.20. Στην εικόνα αυτή έχουμε θεωρήσει ότι $E_s = E_d = 0$. Εποικίζοντας τις καταστάσεις αυτές με 2 ηλεκτρόνια την κάθε μία, για όλα τα $10n_k$ ηλεκτρόνια της δομής¹⁵, εντοπίζουμε την ενέργεια Fermi, η οποία παίρνει την τιμή $E_F = 1.2742eV$. Η θέση της ενέργειας Fermi φαίνεται στην παραπάνω αναφερόμενη γραφική παράσταση.

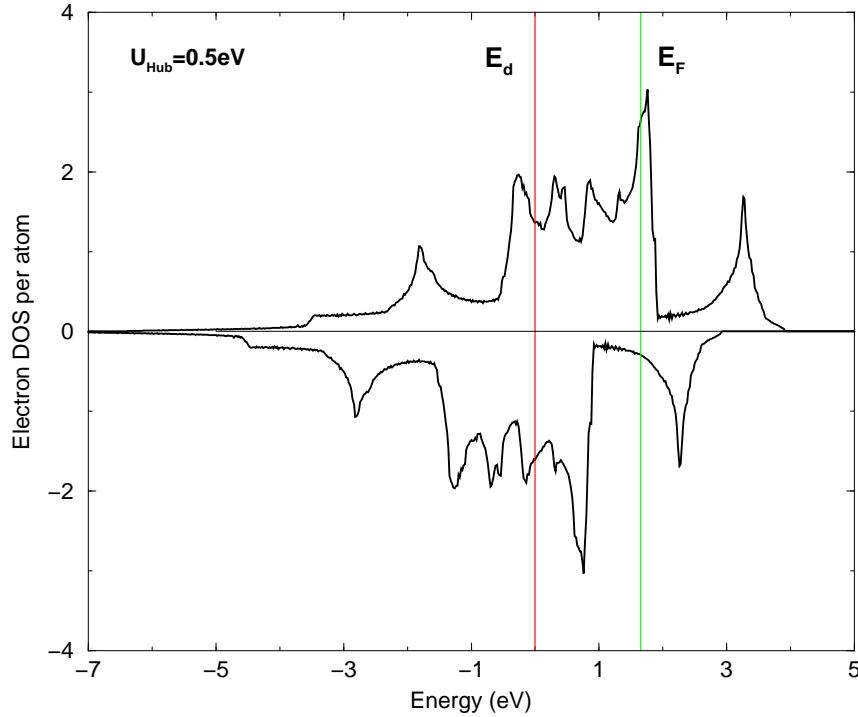
Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το Ni στη δομή FCC έχει $n_B = 1$, $n_e = 10$, $n_b/N = 6$ και $d = 2.49\text{\AA}$ [379], η ενέργεια συνοχής U_{coh} για το Ni στη δομή FCC, όπως προκύπτει από την εξίσωση Β'.59 είναι:

$$U_{coh} = \frac{2}{n_k} \sum_i^{5n_k} \epsilon_i(R) + 6\Phi_0 e^{-4\alpha(R-d)} + 36a + 6b \quad (\text{B'.82})$$

Για $R = d$ η παραπάνω εξίσωση γίνεται

$$U_{coh} = \frac{2}{n_k} \sum_i^{5n_k} \epsilon_i(d) + 6\Phi_0 + 36a + 6b. \quad (\text{B'.83})$$

¹⁵το κάθε άτομο συνεισφέρει 10 ηλεκτρόνια σθένους

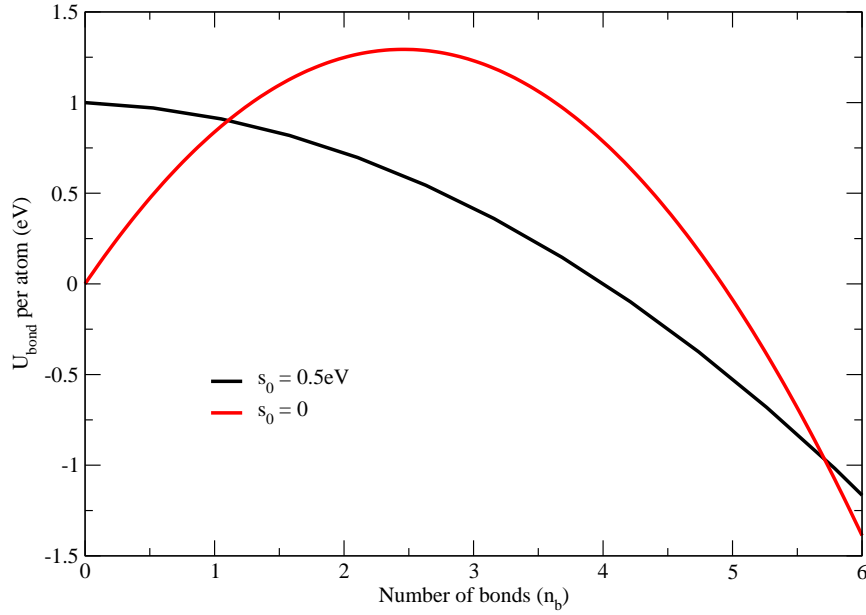


Σχήμα Β.21: Η DOS του Ni στη δομή FCC με τον όρο U_{Hub} . ($E_s = E_d = 0, E_F = 1.6522eV, s_0 = 0.5eV$)

Το άθροισμα των ιδιοτιμών $2/n_k \sum_i^{5n_k} \epsilon_i(d)$ παίρνει την τιμή $-4.6357547eV$. Δεδομένου ότι η ενέργεια συνοχής του Ni στην κατάσταση ισορροπίας είναι $U_{coh} = -4.44eV$ [379], και ότι $\Phi_0 = 0.2639145eV$ (όπως βρήκαμε νωρίτερα), η εξίσωση Β.83 γίνεται

$$36a + 6b = -1.38773eV \quad (\text{B'.84})$$

Στην περίπτωση που $U_{Hub} \neq 0$ και $s_0 = 0.5eV$, τότε οι ιδιοτιμές των μονοηλεκτρονιακών καταστάσεων με σπιν πάνω μετατοπίζονται κατά $0.5eV$, ενώ οι ιδιοτιμές των μονοηλεκτρονιακών καταστάσεων με σπιν κάτω μετατοπίζονται κατά $-0.5eV$. Κάνοντας την ίδια διαδικασία όπως και πριν, για τον ίδιο αριθμό k σημείων, παίρνουμε τις πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων με σπιν πάνω και κάτω αντίστοιχα, που φαίνονται στη γραφική παράσταση Β.21. Η ενέργεια Fermi βρίσκεται να είναι $E_F = 1.6522eV$. Από τις $2 \times n_k \times 6 = 1076712$ μονοηλεκτρονιακές καταστάσεις που δημιουργούνται, οι $n_k \times n_e = 897260$ είναι κατειλημμένες. Απ' αυτές, οι 417828 έχουν σπιν πάνω και οι υπόλοιπες 479432 έχουν σπιν κάτω, όπως προκύπτει από την άθροιση των κατειλημμένων μονοηλεκτρονιακών καταστάσεων. Κατά συνέπεια η μαγνητική ροπή ανά άτομο για το Ni στη δομή FCC είναι $\mu = 0.6866\mu_B$. Η άθροιση των ιδιοενεργειών των κατειλημμένων αυτών μονοηλεκτρονιακών καταστάσεων ανά άτομο δίνει $1/n_k \sum_i^{10n_k} \epsilon_i(d) = -4.86193966eV$. Στην προκειμένη περίπτωση λοιπόν,



Σχήμα Β'.22: Ο όρος U_{bond} ως συνάρτηση του αριθμού n_b των δεσμών, για τις δύο περιπτώσεις $U_{Hub} = 0$ και $U_{Hub} \neq 0$.

η εξίσωση Β'.60, που δίνει την ενέργεια συνοχής στη θέση ισορροπίας, θα γράφεται:

$$U_{coh} = \frac{1}{n_k} \sum_i^{10n_k} \epsilon_i(d) - U_{free} + 6\Phi_0 + 36a + 6b + 1eV, \quad (B'.85)$$

όπου τώρα $U_{free} = -1eV$. Προκύπτει έτσι η εξίσωση

$$36a + 6b = -2.16155eV \quad (B'.86)$$

Εύρεση των b και c

Οι εξισώσεις Β'.79 και Β'.84 δημιουργούν το γραμμικό σύστημα εξισώσεων, που αντιστοιχεί στην περίπτωση $U_{Hub} = 0$,

$$0.5a + b = 0.94505eV$$

$$36a + 6b = -1.3877eV,$$

από το οποίο προκύπτουν οι τιμές

$$a = -0.213880eV, \quad b = 1.05199eV \quad \text{και} \quad c = 0. \quad (B'.87)$$

Αντίστοιχα οι εξισώσεις Β'.80 και Β'.86 που αντιστοιχούν στην περίπτωση $U_{Hub} \neq 0$ με $s_0 = 0.5eV$, δημιουργούν το γραμμικό σύστημα εξισώσεων

$$0.5a + b = -0.054953eV$$

$d(\text{\AA})$	$E_F(eV)$	$U_{BS}/N (eV)$	$U_{rep}/N (eV)$	$(U_{BS} + U_{rep})/N (eV)$
2.40	1.398921	-5.089653	2.300835	-2.788818
2.49	1.2741645	-4.635755	1.583487	-3.052268
2.50	1.2610083	-4.587889	1.519093	-3.068796
2.57	1.1726415	-4.266387	1.135988	-3.130399
2.58	1.1605335	-4.222335	1.089792	-3.132543
2.59	1.1485508	-4.178738	1.045474	-3.133264
2.60	1.1366915	-4.135592	1.002959	-3.132632
2.61	1.124955	-4.092890	0.962173	-3.130717
2.70	1.0246307	-3.727884	0.662189	-3.065695
2.80	0.9236175	-3.360370	0.437201	-2.923169

Πίνακας Β'.6: Οι όροι U_{BS}/N , U_{rep}/N της ενέργειας συνοχής και το άθροισμά τους $(U_{BS} + U_{rep})/N$ ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d για το Ni στη δομή FCC. ($s_0 = 0$)

$$36a + 6b = -2.16155eV,$$

από το οποίο προκύπτουν οι τιμές

$$a = -0.055510eV, \quad b = -0.027198eV \quad \text{και} \quad c = 1eV. \quad (\text{B'.88})$$

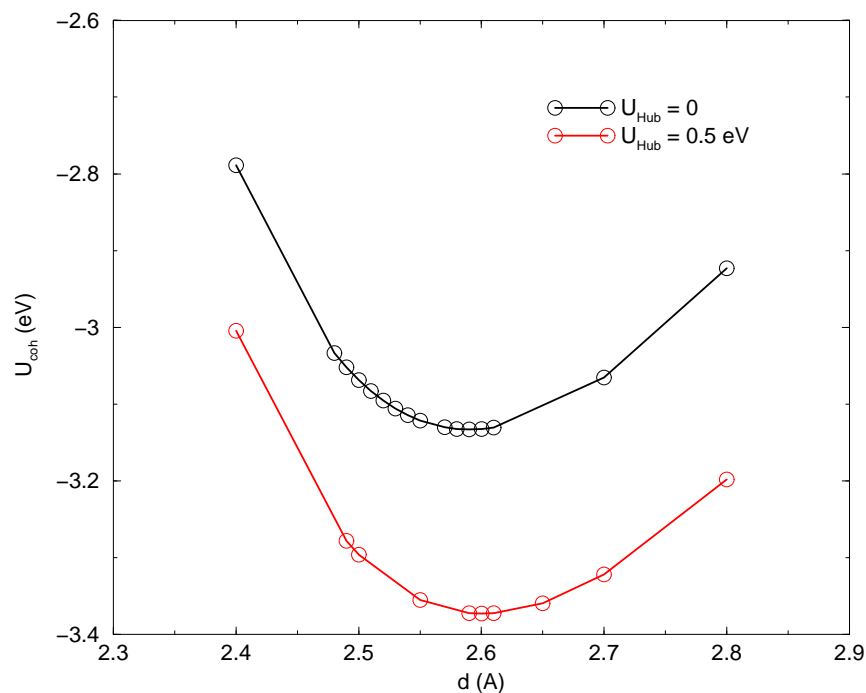
Η γραφική παράσταση του όρου U_{bond} ως συνάρτηση του αριθμού των δεσμών φαίνεται στην εικόνα Β'.22.

Β'.3.5 Προβλέψεις του μοντέλου ισχυρής δέσμευσης στη δομή FCC του Ni

Χωρίς τον όρο U_{Hub}

Κατ' αναλογία με αυτό που κάναμε για τις δομές του συμπαγούς στερεού του Si, θα βρούμε την απόσταση πρώτων γειτόνων που προβλέπει το μοντέλο ισχυρής δέσμευσης καθώς επίσης και το αντίστοιχο μέτρο ελαστικότητας όγκου, στη θέση ισορροπίας. Εκείνο λοιπόν που θα κάνουμε, είναι να βρούμε τις τιμές των όρων U_{BS}/N και U_{rep}/N για διάφορες τιμές της απόστασης d των πρώτων γειτόνων. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα Β'.6.

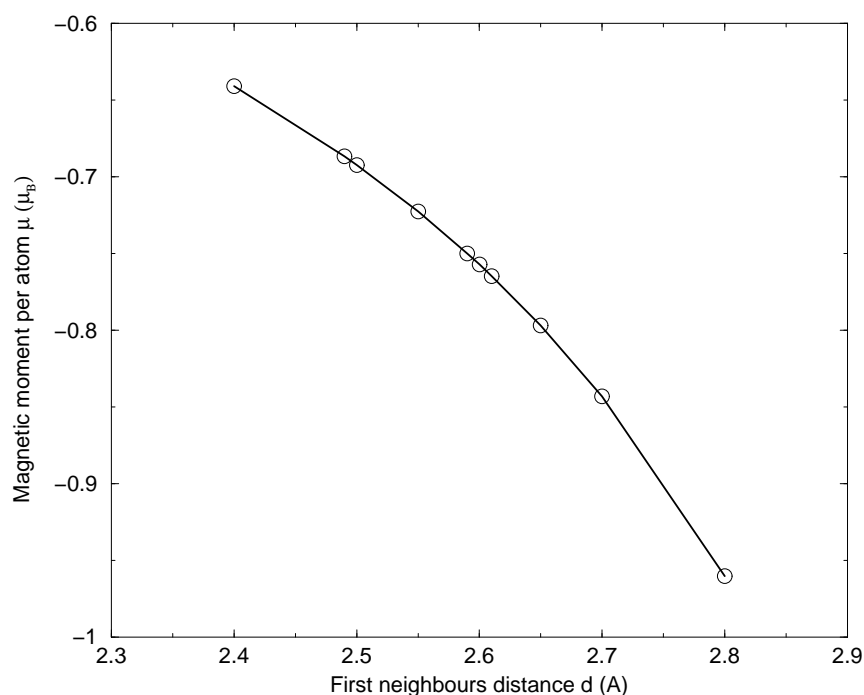
Όπως μπορεί κανείς να δει απ' αυτό τον πίνακα, το ελάχιστο της ενέργειας εμφανίζεται στη θέση $d = 2.59\text{\AA}$, το οποίο ελάχιστα διαφέρει από την πειραματική τιμή των 2.49\AA . Το σχετικό σφάλμα είναι 4%. Η δε ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις τιμές της ενέργειας συνοχής για τις θέσεις 2.49 και 2.59\AA , είναι $0.08eV$, η οποία αντιστοιχεί σε σχετικό σφάλμα της τάξης του 1.8%. Από την ενεργειακή καμπύλη σε συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων, η οποία φαίνεται στη γραφική παράσταση Β'.23, μπορεί κανείς με αριθμητικό τρόπο να υπολογίσει το μέτρο ελαστικότητας όγκου B . Η τιμή που προκύπτει είναι $B = 1.367 \times 10^{11} \text{ Nt/m}^2$, ενώ η πειραματική τιμή είναι [379] $B = 1.86 \times 10^{11} \text{ Nt/m}^2$. Βλέπουμε λοιπόν μια αρκετά καλή σύμπτωση της προβλεπόμενης τιμής του B με αυτή της πειραματικής. Το σχετικό σφάλμα στο B είναι 26.5%.



Σχήμα Β'.23: Η ενέργεια συνοχής του Ni στη δομή FCC ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d , για $s_0 = 0$ (μαύρη γραμμή) και $s_0 = 0.5eV$ (κόκκινη γραμμή). (Δεν περιλαμβάνεται ο όρος U_{bond} .)

$d(\text{\AA})$	$E_F(eV)$	U_{BS}/N (eV)	U_{rep}/N (eV)	$(U_{BS} + U_{rep})/N$ (eV)	μ (μ_B)
2.40	1.774315	-5.305507	2.300835	-3.004672	0.6410
2.49	1.652145	-4.861940	1.583487	-3.278453	0.6866
2.50	1.639085	-4.815299	1.519093	-3.296205	0.6923
2.55	1.576287	-4.589666	1.234337	-3.355329	0.7224
2.59	1.527890	-4.417989	1.045474	-3.372515	0.7499
2.60	1.515900	-4.376263	1.002959	-3.373303	0.7571
2.61	1.504167	-4.335005	0.962173	-3.372832	0.7645
2.65	1.457930	-4.174586	0.814953	-3.359633	0.7967
2.70	1.402480	-3.984192	0.662189	-3.322003	0.8430
2.80	1.296887	-3.635746	0.437201	-3.198545	0.9601

Πίνακας Β'.7: Οι όροι U_{BS}/N , U_{rep}/N της ενέργειας συνοχής και το άθροισμά τους $(U_{BS} + U_{rep})/N$ ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d για το Ni στη δομή FCC. ($s_0 = 0.5eV$). Στην τελευταία στήλη εμφανίζεται η μαγνητική ροπή ανά άτομο.



Σχήμα B'.24: Η μαγνητική ροπή ανά άτομο του Ni στη δομή FCC, ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων d .

Με τον όρο U_{Hub}

Ο αντίστοιχος πίνακας με τους όρους U_{BS}/N και U_{rep}/N , για την περίπτωση που εισάγουμε και τον όρο U_{Hub} στη χαμιλτονιανή, είναι ο πίνακας B'.7. Σ' αυτή την περίπτωση το ελάχιστο της ενέργειας συνοχής εμφανίζεται στη θέση $d = 2.60\text{\AA}$, που ελάχιστα διαφέρει από την προηγούμενη τιμή. Επίσης η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις ενέργειες συνοχής για τις θέσεις 2.49 και 2.60\AA , είναι $0.095eV$, η οποία αντιστοιχεί σε σχετικό σφάλμα της τάξης του 2.1%. Η καμπύλη της ενέργειας συνοχής ως συνάρτηση της απόστασης, φαίνεται στην εικόνα B'.23. Από την καμπύλη αυτή υπολογίζουμε με αριθμητικό τρόπο το μέτρο ελαστικότητας όγκου B το οποίο το βρίσκουμε να είναι $B = 1.22 \times 10^{11} Nt/m^2$. Και σ' αυτή την περίπτωση το αποτέλεσμα για το B προσεγγίζει καλά την πειραματική τιμή με ένα σχετικό σφάλμα της τάξης του 34%.

Ακόμα μια πρόβλεψη του μοντέλου ισχυρής δέσμησης για το συμπαγές στερεό Ni στη δομή FCC, προκύπτει από τα στοιχεία του πίνακα B'.7. Η πρόβλεψη αυτή σχετίζεται με την τιμή της μαγνητικής ροπής ανά άτομο στο συμπαγές στερεό ως συνάρτηση της απόστασης πρώτων γειτόνων. Η σχετική γραφική παράσταση φαίνεται στο σχήμα B'.24.

Παράρτημα Γ'

Επανυβριδισμός

Γ'.1 Υβριδισμός - Υβριδισμένα τροχιακά

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια σε μια χημική ένωση, τα άτομα, που μετέχουν σ' αυτή, θα πρέπει να διαταχθούν έτσι ώστε τα τροχιακά τους να έχουν τη μέγιστη δυνατή αλληλεπικάλυψη. Σε πρώτη προσέγγιση, θα περίμενε κανείς η κατεύθυνση των δεσμών να καθορίζεται από την κατεύθυνση των ατομικών τροχιακών p , τα οποία είναι εκείνα που έχουν κάποια συγκεκριμένη "προεπιλεγμένη" κατευθυντικότητα, σε αντίθεση με τα τροχιακά s , που είναι σφαιρικά και κατά συνέπεια όλες οι κατευθύνσεις είναι το ίδιο προτιμητέες για αυτά. Αν όμως έτσι είχαν τα πράγματα, τότε σε κάθε περίπτωση που ένα άτομο με τροχιακά σθένους p ενωνόταν με δύο άλλα άτομα, οι γωνίες μεταξύ των δεσμών του θα έπρεπε να είναι ίσες με 90° , αφού οι κατευθύνσεις των τροχιακών p είναι μεταξύ τους κάθετες. Αυτό όμως δε συμβαίνει πάντα και οφείλεται στο ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου όταν κάποια άτομα σχηματίζουν χημικές ενώσεις, οι ατομικές τους κυματοσυναρτήσεις s και p προτιμούν να αναμιγνύονται μεταξύ τους, παρά να παραμένουν στη μορφή των ατομικών κυματοσυναρτήσεων των ελευθέρων ατόμων. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται χαμηλότερη ενέργεια για το μόριο ¹, απ' αυτή που θα πετυχαινόταν αν δεν αναμιγνυόταν, παράλληλα όμως αλλάζει και η κατευθυντικότητα των αναμειγμένων πλέον τροχιακών κι έτσι οι γωνίες μεταξύ των δεσμών δεν είναι πλέον σ' αυτές τις περιπτώσεις 90° . Αυτή ακριβώς είναι η ιδέα του υβριδισμού.

Τα λεγόμενα υβριδισμένα (ή υβριδικά) τροχιακά είναι επομένως αναμίξεις των s και p τροχιακών σθένους. Είναι δηλαδή γραμμικοί συνδυασμοί ενός $|s\rangle$ τροχιακού και ενός $|p\rangle$ τροχιακού με συγκεκριμένη κάθε φορά κατεύθυνση στο χώρο, η οποία καθορίζεται από ένα επίσης γραμμικό συνδυασμό των τροχιακών $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, και $|p_z\rangle$ [10]. Μοναδική απαίτηση για τα νέα υβριδισμένα τροχιακά είναι, να είναι ορθοκανονικοποιημένα μεταξύ τους.

Η θεωρία του υβριδισμού των s και p τροχιακών βρήκε εφαρμογή, κυρίως, στην ερμηνεία της κατευθυντικότητας των απλών, διπλών και τριπλών δεσμών των οργανικών ενώσεων. Τα τρία είδη υβριδισμού (sp^1 , sp^2 και sp^3) ερμηνεύουν ουσιαστικά την κατευθυντικότητα των τριπλών, διπλών και απλών δεσμών του άνθρακα αντίστοιχα. Η εναλλαγή απλών και

¹ που αποτελεί παράγοντα σταθερότητας

διπλών δεσμών σε μια οργανική ένωση (π.χ. συζυγείς υδρογονάνθρακες², γραφίτης, βενζόλιο, κ.τ.λ.) ισοδυναμεί με την εμφάνιση sp^2 υβριδισμού στα άτομα του C. Η παρουσία συνεχόμενων διπλών δεσμών (π.χ. αλκένια), ή η εναλλαγή απλών και τριπλών δεσμών (π.χ. ορισμένα αλκίνια) ισοδυναμεί αντίστοιχα με την εμφάνιση sp^1 υβριδισμού, ενώ η παρουσία μόνο απλών δεσμών σε ένα άτομο C (π.χ. δομή διαμαντιού, αλκάνια κ.τ.λ.) οδηγεί σε τετραεδρική διάταξη που ερμηνεύεται με τον υβριδισμό sp^3 .

Τα υβριδισμένα τροχιακά στις τρεις περιπτώσεις υβριδισμού (sp^1 , sp^2 και sp^3) είναι τα παρακάτω:

- Υβριδισμός sp^3 . Στον υβριδισμό sp^3 τα υβριδισμένα τροχιακά έχουν κατευθύνσεις από το κέντρο προς τις ακμές ενός τετραέδρου και κατά συνέπεια η μεταξύ τους γωνία είναι $109.47^\circ (= \arccos(-1/3))$. Τα τροχιακά αυτά μπορούν να γραφούν ως:

$$|h_1\rangle = \frac{1}{2}|s\rangle + \frac{1}{2}(|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle), \quad (\Gamma.1)$$

$$|h_2\rangle = \frac{1}{2}|s\rangle + \frac{1}{2}(|p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle), \quad (\Gamma.2)$$

$$|h_3\rangle = \frac{1}{2}|s\rangle + \frac{1}{2}(-|p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad \text{και} \quad (\Gamma.3)$$

$$|h_4\rangle = \frac{1}{2}|s\rangle + \frac{1}{2}(-|p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle). \quad (\Gamma.4)$$

- Υβριδισμός sp^2 . Στον υβριδισμό sp^2 τα τρία εκ των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών είναι συνεπίπεδα και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Το τέταρτο είναι ανυβριδιστο $|p\rangle$ τροχιακό, κάθετο στο επίπεδο που σχηματίζουν τα τρία πρώτα. Τα τροχιακά αυτά μπορούν να γραφούν ως:

$$|h_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|p_x\rangle, \quad (\Gamma.5)$$

$$|h_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}|p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|p_y\rangle\right), \quad (\Gamma.6)$$

$$|h_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}|p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|p_y\rangle\right) \quad \text{και} \quad (\Gamma.7)$$

$$|h_4\rangle = |p_z\rangle \quad (\Gamma.8)$$

- Υβριδισμός sp^1 . Στον υβριδισμό sp^1 τα δύο εκ των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών έχουν αντίθετες κατευθύνσεις και τα δύο άλλα είναι ανυβριδιστα $|p\rangle$ τροχιακά, με κατευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους και κάθετες στα δύο πρώτα. Η γωνία επομένως των

² συζυγείς είναι οι υδρογονάνθρακες στους οποίους εμφανίζονται εναλλάξ απλοί και διπλοί δεσμοί

δύο υβριδισμένων τροχιακών είναι 180° . Τα τροχιακά αυτά μπορούν να γραφούν ως:

$$|h_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle, \quad (\Gamma.9)$$

$$|h_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle, \quad (\Gamma.10)$$

$$|h_3\rangle = |p_y\rangle \quad \text{και} \quad (\Gamma.11)$$

$$|h_4\rangle = |p_z\rangle \quad (\Gamma.12)$$

Χρησιμοποιώντας τη θεωρία του υβριδισμού, μπορεί να δείξει κανείς, ότι στους συζυγείς υδρογονάνθρακες (κυκλικούς ή γραμμικούς), εμφανίζεται ο υβριδισμός sp^2 . Τα τρία υβριδισμένα τροχιακά sp^2 κάθε ατόμου άνθρακα σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς σ με τα γειτονικά τους άτομα άνθρακα και με ένα άτομο υδρογόνου, ενώ το τέταρτο ανυβριδιστό p τροχιακό σχηματίζει δεσμούς π με τα επίσης ανυβριδιστά p τροχιακά των γειτονικών ατόμων άνθρακα. Προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή αλληλεπικάλυψη ανάμεσα στο ανυβριδιστό τροχιακό p ενός ατόμου και στο ανυβριδιστό τροχιακό p ενός γειτονικού του ατόμου C , επιβάλλεται τα δύο αυτά τροχιακά p να είναι παράλληλα μεταξύ τους. Επίσης προκειμένου να επιτευχθεί στο μέγιστο βαθμό η αλληλεπικάλυψη των ανυβριδιστων p τροχιακών όλων των ατόμων C του συγκεκριμένου μορίου, μπορεί να δείξει κανείς ότι είναι προτιμότερο ενεργειακά για το μόριο, όλα τα p τροχιακά να είναι παράλληλα μεταξύ τους. Αυτό επιβάλλει στο μόριο να είναι επίπεδο, αφού κάθε ανυβριδιστό τροχιακό p είναι κάθετο στα υπόλοιπα τρία υβριδισμένα τροχιακά του συγκεκριμένου ατόμου. Εκείνο το οποίο επίσης επιτυγχάνεται με αυτή τη διάταξη είναι ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων p πάνω στα ανυβριδιστά αυτά τροχιακά, αιτία του οποίου είναι η ελαχιστοποίηση της ενέργειας αυτών των μορίων και η ξεχωριστή σταθερότητα που εμφανίζουν [10].

Γ.2 Αποκλίσεις από την επίπεδη δομή στον υβριδισμό sp^2 .

Παρά την τεράστια επιτυχία της θεωρίας του υβριδισμού στην ερμηνεία της κατευθυντικότητας των δεσμών, στις προβλέψεις της για τη σταθερότητα, τη γεωμετρική δομή κ.τ.λ. για ένα μεγάλο μέρος (κυρίως οργανικών) χημικών ενώσεων, υπήρξαν περιπτώσεις όπου εμφανίστηκαν αποκλίσεις από τα προβλεπόμενα. Εκ κατασκευής τα sp^1 , sp^2 και sp^3 τροχιακά προβλέπουν τρεις συγκεκριμένες διατάξεις των δεσμών, τις οποίες ήδη αναφέραμε παραπάνω. Κατά συνέπεια δεν έχουν τη δυνατότητα να ερμηνεύσουν μικρές ή μεγάλες αποκλίσεις από αυτές τις τρεις συγκεκριμένες διατάξεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων δομών είναι τα αννουλένια, τα οποία είναι κυκλικοί υδρογονάνθρακες με εναλλάξ διπλούς και απλούς δεσμούς και γενικό τύπο C_nH_n (όταν n είναι άρτιος) και C_nH_{n+1} (όταν n είναι περιττός). Με εξαίρεση: (α) το κυκλοβουταδιένιο (ή [4]-αννουλένιο) (C_4H_4) (στο οποίο δεν εμφανίζεται υβριδισμός), και (β) το βενζόλιο (C_6H_6), το [14]- και το [18]-αννουλένιο (που ακολουθούν τον κανόνα του Hückel), κανένα από τα υπόλοιπα αννουλένια δεν είναι επίπεδο μόριο. Είναι επομένως φυσικό να συμπεράνει κανείς ότι οι δομές αυτές δεν ακολουθούν

κάποιο από τα τρία υβριδικά μοντέλα των sp^1 , sp^2 και sp^3 υβριδισμών, αλλά ενδεχομένως ένα άλλο υβριδικό μοντέλο με ένα άλλου τύπου ενδιάμεσο υβριδισμό, ο οποίος να μπορεί να καλύψει και αυτές τις περιπτώσεις.

Γ'.3 Ανάλυση διανύσματος άξονα τροχιακού p (POAV-1)

Στην εργασία των Haddon και Scott [386] γίνεται για πρώτη φορά προσπάθεια παρουσίασης ενός ενδιάμεσου μοντέλου υβριδισμού το οποίο καλείται να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη μικρών αποκλίσεων συζυγών οργανικών μορίων από την επίπεδη διάταξη, όπως τα γεφυρωμένα αννουλένια (bridged annulenes). Το ζητούμενο ήταν, δοθέντων των τριών υβριδισμένων τροχιακών σ κατά την κατεύθυνση των δεσμών ενός ατόμου με τρισθενή δεσμικότητα (3-fold coordinated atom), να βρεθεί το τέταρτο τροχιακό, που θα είναι το τροχιακό π . Σε απάντηση αυτού του ερωτήματος, θεώρησαν ότι το π τροχιακό είναι εκείνο, η κατεύθυνση του οποίου σχηματίζει ίσες γωνίες με τα τροχιακά σ , (προσέγγιση POAV-1 (π -Orbital Axis Vector)). Πριν κάνουν αυτή τη θεώρηση και προκειμένου να δείξουν ότι αυτή θα μπορούσε να είναι μια βολική επιλογή για το τροχιακό π , έδειξαν ότι: (α) οι κατευθύνσεις που ορίζονται από τη διεδρη γωνία, που δημιουργούν οι δεσμοί, δεν αποτελεί κατ' ανάγκη σωστή επιλογή για την κατεύθυνση των τροχιακών π , (β) ο επανυβριδισμός μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην κατευθυντικότητα των τροχιακών π και (γ) η κατευθυντικότητα των τροχιακών π , που προβλέπεται από τη θεωρία του επανυβριδισμού, σε μόρια όπως τα γεφυρωμένα αννουλένια, ήταν πολύ καλύτερη από τις μέχρι εκείνη τη στιγμή θεωρήσεις.

Γ'.4 POAV-2

Μια βελτίωση του προηγούμενου μοντέλου υβριδισμού POAV-1 αποτελεί η προσέγγιση POAV-2. Ας δούμε τι επιπλέον εισάγει.

Ας υποθέσουμε ότι σε ένα μόριο έχουμε ένα άτομο με τρισθενή δεσμικότητα (3-fold coordinated). Σύμφωνα με τη θεώρηση POAV-2, τα τρία από τα τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά κατευθύνονται κατά μήκος των τριών δεσμών, ενώ η μορφή και η κατεύθυνση του τέταρτου υβριδισμένου τροχιακού καθορίζεται από τις συνθήκες ορθοκανονικότητας μεταξύ των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών.

Ας χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες 1,2,3 για τα υβριδισμένα τροχιακά που κατευθύνονται κατά μήκος των τριών δεσμών και ας ονομάζουμε αυτά τα τροχιακά "δεσμικά τροχιακά" για βολικότητα. Τα τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά μπορούν να γραφούν με τη γενική μορφή

$$|h_i\rangle = s_i|s\rangle + p_i|p_i\rangle \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (\Gamma.13)$$

όπου s_i και p_i είναι δύο συντελεστές, $|s\rangle$ είναι το τροχιακό s και $|p_i\rangle$ είναι ένα τροχιακό p , του οποίου η κατεύθυνση ορίζεται από κάποιο μοναδιαίο διάνυσμα $\hat{n}_i = (n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)})$. Προφανώς για τα τροχιακά 1,2,3 (εξ ορισμού) τα μοναδιαία διανύσματα \hat{n}_i , έχουν την κατεύθυνση των αντιστοίχων δεσμών.

Ο συντελεστής s_i μπορεί εκ των προτέρων να ληφθεί ως θετικός αριθμός, μιας και το πρόσημο του τροχιακού $|h_i\rangle$ δεν έχει καμιά σημασία. Αν επιπλέον θεωρήσουμε ότι το τροχιακό $|s\rangle$ είναι θετικό και η κατεύθυνση του θετικού λοβού του τροχιακού $|p_i\rangle$ είναι αυτή του διανύσματος \hat{n}_i , τότε και ο συντελεστής p_i πρέπει να είναι θετικός, ώστε η κατεύθυνση του υβριδισμένου τροχιακού να συμπίπτει με την κατεύθυνση του διανύσματος \hat{n}_i . Σε αντίθετη περίπτωση, το αρνητικό πρόσημο του p_i πολλαπλασιαζόμενο με τον αρνητικό λοβό του τροχιακού $|p_i\rangle$ θα δώσει θετικό πρόσημο στη συνεισφορά του αρνητικού λοβού, με αποτέλεσμα η κατεύθυνση του υβριδισμένου τροχιακού να είναι αντίθετη από την κατεύθυνση του ανύσματος \hat{n}_i και επομένως του δεσμού.

Το τυχαίο τροχιακό $|p_i\rangle$ που η κατεύθυνσή του ορίζεται από το μοναδιαίο άνυσμα $\hat{n}_i = (n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)})$, μπορεί να γραφεί ως $|p_i\rangle = n_x^{(i)}|p_x\rangle + n_y^{(i)}|p_y\rangle + n_z^{(i)}|p_z\rangle$ [10]. Επομένως τα υβριδισμένα τροχιακά $|h_i\rangle$ της εξίσωσης Γ.13 μπορούν να γραφούν ως:

$$|h_i\rangle = s_i|s\rangle + p_i(n_x^{(i)}|p_x\rangle + n_y^{(i)}|p_y\rangle + n_z^{(i)}|p_z\rangle) \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (\Gamma.14)$$

Η απαίτηση, τα υβριδισμένα τροχιακά $|h_i\rangle$ να είναι ορθοκανονικά μεταξύ τους, είναι ισοδύναμη με τις σχέσεις

$$\langle h_i|h_j\rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3, 4. \quad (\Gamma.15)$$

Αναλυτικότερα αυτές γράφονται ως:

- $$\langle h_i|h_i\rangle = 1 \implies s_i^2 + p_i^2 = 1, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad \text{για} \quad i = j \quad (\Gamma.16)$$

- $$\langle h_i|h_j\rangle = 0 \implies s_i s_j + p_i p_j \hat{n}_i \hat{n}_j = 0, \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad \text{για} \quad i \neq j \quad (\Gamma.17)$$

Το εσωτερικό γινόμενο δύο οποιωνδήποτε μοναδιαίων διανυσμάτων είναι ίσο με το συνημίτονο της γωνίας που σχηματίζουν. Κατά συνέπεια αν συμβολίσουμε με ϕ_{ij} τη γωνία ανάμεσα στα μοναδιαία ανύσματα \hat{n}_i και \hat{n}_j , οι παραπάνω σχέσεις ορθογωνιότητας (σχέσεις Γ.17) μεταξύ των τριών δεσμικών τροχιακών γράφονται:

$$s_1 s_2 = -p_1 p_2 \cos \phi_{12}, \quad (\Gamma.18)$$

$$s_2 s_3 = -p_2 p_3 \cos \phi_{23} \quad (\Gamma.19)$$

$$s_3 s_1 = -p_3 p_1 \cos \phi_{31}, \quad (\Gamma.20)$$

ενώ οι σχέσεις ορθογωνιότητας μεταξύ των τριών δεσμικών και του τέταρτου υβριδισμένου τροχιακού γράφονται:

$$s_1 s_4 = -p_1 p_4 \cos \phi_{14} \quad (\Gamma.21)$$

$$s_2 s_4 = -p_2 p_4 \cos \phi_{24} \quad (\Gamma.22)$$

$$s_3 s_4 = -p_3 p_4 \cos \phi_{34}. \quad (\Gamma.23)$$

Αντιλαμβάνεται κανείς ότι αν $s_i \geq 0$ και $p_i \geq 0$, ($i = 1, 2, 3, 4$), όπως είπαμε νωρίτερα, τότε από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι

$$\cos \phi_{ij} \leq 0 \implies \frac{\pi}{2} \leq \phi_{ij} \leq \pi, \quad i, j = 1, 2, 3, 4. \quad (\Gamma.24)$$

Ο περιορισμός αυτός δεν επιτρέπει στις γωνίες των δεσμών να γίνουν μικρότερες από 90° . Αυτό ωστόσο δεν απαγορεύει στους δεσμούς να δημιουργούν τέτοιες "απαγορευμένες" γωνίες. Απλά εφ' όσον εμφανιστούν τέτοιες, δεν θα μπορούμε να τις χειριστούμε με την παρούσα θεωρία του επανυβριδισμού.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι επειδή ο υβριδισμός (ή ο επανυβριδισμός γενικότερα) οδηγεί ουσιαστικά σε μια άλλη βάση της χαμιλτονιανής του συστήματος και μάλιστα ορθοκανονικής, (διαφορετική εν γένει από τη βάση των τροχιακών $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ και $|p_z\rangle$), το ίχνος της χαμιλτονιανής διατηρείται. Έτσι αν $\langle s|H|s\rangle = E_s$ και $\langle p_i|H|p_i\rangle = E_p$, $i = x, y, z$, τότε το ίχνος $Tr(H)$ της χαμιλτονιανής θα είναι

$$Tr(H) = E_s + 3E_p. \quad (\Gamma.25)$$

Στη βάση των επανυβριδισμένων τροχιακών $|h_i\rangle$ θα έχουμε $\langle h_i|H|h_i\rangle = s_i^2 E_s + p_i^2 E_p$ και κατά συνέπεια το ίχνος θα είναι

$$Tr(H) = \left(\sum_{i=1}^4 s_i^2 \right) E_s + \left(\sum_{i=1}^4 p_i^2 \right) E_p. \quad (\Gamma.26)$$

Κάνοντας χρήση των σχέσεων Γ.16 θα έχουμε

$$Tr(H) = \left(\sum_{i=1}^4 s_i^2 \right) E_s + \left(\sum_{i=1}^4 (1 - s_i^2) \right) E_p = \left(\sum_{i=1}^4 s_i^2 \right) (E_s - E_p) + 4E_p. \quad (\Gamma.27)$$

Εξισώνοντας τις σχέσεις Γ.25 και Γ.27, παίρνουμε

$$\begin{aligned} \left(\sum_{i=1}^4 s_i^2 \right) (E_s - E_p) + 4E_p &= E_s + 3E_p \implies \\ \left(\sum_{i=1}^4 s_i^2 - 1 \right) (E_s - E_p) &= 0 \implies \sum_{i=1}^4 s_i^2 = 1. \end{aligned} \quad (\Gamma.28)$$

Τέλος ο συνδυασμός της τελευταίας σχέσης με τις σχέσεις Γ.16 δίνει

$$\sum_{i=1}^4 p_i^2 = 3. \quad (\Gamma.29)$$

Ας υπολογίσουμε τώρα τις τιμές των συντελεστών s_i και p_i , καθώς και την κατεύθυνση του τέταρτου επανυβριδισμένου τροχιακού.

Γ'.4.1 Όλες οι γωνίες των δεσμών είναι διαφορετικές από $\pi/2$

Ας θεωρήσουμε κατ' αρχάς ότι οι γωνίες που σχηματίζουν οι κατευθύνσεις των τριών δεσμών είναι όλες διαφορετικές από $\pi/2$, δηλαδή

$$\forall i, j = 1, 2, 3 \quad \cos \phi_{ij} \neq 0. \quad (\Gamma.30)$$

Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να δείξουμε ότι κανένα από τα p_i , $i = 1, 2, 3$ δεν μπορεί να παίρνει την τιμή μηδέν. Η απόδειξη είναι πολύ απλή:

Ας υποθέσουμε ότι κάποιο από τα p_i (έστω το p_1) είναι μηδέν ($p_1 = 0$). Τότε από την αντίστοιχη εξίσωση Γ.16 της κανονικοποίησης θα έχουμε $s_1 = 1$, με συνέπεια οι εξισώσεις Γ.18, Γ.20 και Γ.21 να δίνουν $s_2 = 0$, $s_3 = 0$ και $s_4 = 0$ αντίστοιχα, οπότε οι εξισώσεις Γ.16 της κανονικοποίησης δίνουν $p_2 = 1$, $p_3 = 1$ και $p_4 = 1$. Αυτό έχει σα συνέπεια οι εξισώσεις Γ.19, Γ.22 και Γ.23 να δίνουν $\cos \phi_{23} = 0$, $\cos \phi_{24} = 0$ και $\cos \phi_{34} = 0$. Πολύ απλά αυτό σημαίνει ότι αν κάποιο από τα p_i είναι μηδέν, τότε τα υποτιθέμενα υβριδισμένα τροχιακά $|h_i\rangle$ είναι όλα ανυβρίδιστα, και επομένως οι μεταξύ τους γωνίες είναι ίσες με $\pi/2$. Έχοντας υποθέσει όμως ότι οι γωνίες ϕ_{ij} μεταξύ των δεσμών είναι διαφορετικές από $\pi/2$, καταλήγουμε σε άτοπο. Επομένως αν οι γωνίες ϕ_{ij} μεταξύ των δεσμών είναι διαφορετικές από $\pi/2$, τότε τα p_i , $i = 1, 2, 3, 4$, δεν μπορούν να είναι μηδέν.

Εκτός από αυτό το συμπέρασμα καταλήγουμε επίσης και στο συμπέρασμα ότι αν έστω ένα από τα p_i είναι μηδέν, τότε το σύστημα των εξισώσεων για τα s_i και p_i οδηγεί στην τετριμμένη λύση των ανυβρίδιστων τροχιακών, που μόλις δείξαμε. Εξαιρώντας αυτή την τετριμμένη λύση, θα θεωρήσουμε στη συνέχεια ότι κανένα από τα p_i δεν είναι μηδέν.

Το συμπέρασμα αυτό, σε συνδυασμό με την υπόθεση ότι καμιά γωνία ανάμεσα στους δεσμούς δεν είναι μηδέν, οδηγεί μέσω των εξισώσεων Γ.18 - Γ.23 στο συμπέρασμα ότι ούτε και κανένα από τα s_i , $i = 1, 2, 3$ είναι μηδέν. Υπ' αυτές τις συνθήκες μπορούμε να διαιρέσουμε κατά μέλη δύο από τις εξισώσεις Γ.18 - Γ.20 και να πάρουμε

$$\frac{s_i}{s_k} = \frac{p_i \cos \phi_{ij}}{p_k \cos \phi_{jk}}, \quad (\Gamma.31)$$

η οποία μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{s_i}{p_i} = \frac{s_k \cos \phi_{ij}}{p_k \cos \phi_{jk}}. \quad (\Gamma.32)$$

Η τρίτη από τις εξισώσεις Γ.18 - Γ.20 μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{s_i}{p_i} = -\frac{p_k}{s_k} \cos \phi_{ki}. \quad (\Gamma.33)$$

Όπως μπορεί να δει κανείς, το πρώτο μέλος των εξισώσεων Γ.32 και Γ.33 είναι το ίδιο, κατά συνέπεια από την ισότητα των δευτέρων μελών θα έχουμε

$$\frac{s_k \cos \phi_{ij}}{p_k \cos \phi_{jk}} = -\frac{p_k}{s_k} \cos \phi_{ki} \quad (\Gamma.34)$$

και επομένως

$$\frac{s_k^2}{p_k^2} = -\frac{\cos \phi_{jk} \cos \phi_{ki}}{\cos \phi_{ij}}. \quad (\Gamma.35)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Γ.16, η εξίσωση Γ.35 γράφεται

$$\frac{1 - p_k^2}{p_k^2} = -\frac{\cos \phi_{jk} \cos \phi_{ki}}{\cos \phi_{ij}}, \quad (\Gamma.36)$$

η οποία οδηγεί στην εξίσωση

$$p_k^2 = \frac{1}{1 - \frac{\cos \phi_{jk} \cos \phi_{ki}}{\cos \phi_{ij}}}, \quad (\Gamma.37)$$

όπου τα i, j και k παίρνουν οποιεσδήποτε από τις τιμές 1, 2 ή 3. Θα είναι δηλαδή:

$$p_1^2 = \frac{1}{1 - \frac{\cos \phi_{31} \cos \phi_{12}}{\cos \phi_{23}}}, \quad p_2^2 = \frac{1}{1 - \frac{\cos \phi_{12} \cos \phi_{23}}{\cos \phi_{31}}} \quad \text{και} \quad p_3^2 = \frac{1}{1 - \frac{\cos \phi_{23} \cos \phi_{31}}{\cos \phi_{12}}} \quad (\Gamma.38)$$

και βεβαίως

$$s_i = \sqrt{1 - p_i^2}. \quad (\Gamma.39)$$

Στους παραπάνω συμβολισμούς χρησιμοποιήσαμε τους δείκτες i, j και k για να συμβολίσουμε ένα οποιοδήποτε από τους δείκτες 1, 2 ή 3, με την προϋπόθεση βεβαίως ότι κάθε φορά οι δείκτες i, j και k είναι διαφορετικοί μεταξύ τους. Θα κρατήσουμε αυτό το συμβολισμό και στη συνέχεια.

Το μόνο που μένει λοιπόν ακόμα, είναι να υπολογίσουμε το τέταρτο υβριδισμένο τροχιακό. Για τον υπολογισμό αυτού του τροχιακού, ας γράψουμε τις εξισώσεις Γ.21, Γ.22 και Γ.23 ως:

$$\frac{p_4 p_1}{s_4 s_1} \hat{\mathbf{n}}_1 \hat{\mathbf{n}}_4 = -1 \quad (\Gamma.40)$$

$$\frac{p_4 p_2}{s_4 s_2} \hat{\mathbf{n}}_2 \hat{\mathbf{n}}_4 = -1 \quad (\Gamma.41)$$

$$\frac{p_4 p_3}{s_4 s_3} \hat{\mathbf{n}}_3 \hat{\mathbf{n}}_4 = -1 \quad (\Gamma.42)$$

Εξισώνοντας τα πρώτα μέλη των παραπάνω σχέσεων ανά δύο, προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$\left(\frac{p_1}{s_1} \hat{\mathbf{n}}_1 - \frac{p_2}{s_2} \hat{\mathbf{n}}_2 \right) \hat{\mathbf{n}}_4 = 0 \quad (\Gamma.43)$$

$$\left(\frac{p_2}{s_2} \hat{\mathbf{n}}_2 - \frac{p_3}{s_3} \hat{\mathbf{n}}_3 \right) \hat{\mathbf{n}}_4 = 0 \quad (\Gamma.44)$$

Αυτό που βλέπει κανείς απ' αυτές τις εξισώσεις είναι ότι τα διανύσματα $\mathbf{A} = p_1/s_1 \hat{\mathbf{n}}_1 - p_2/s_2 \hat{\mathbf{n}}_2$ και $\mathbf{B} = p_2/s_2 \hat{\mathbf{n}}_2 - p_3/s_3 \hat{\mathbf{n}}_3$ είναι και τα δύο κάθετα στο $\hat{\mathbf{n}}_4$. Κατά συνέπεια η διεύθυνση του $\hat{\mathbf{n}}_4$ καθορίζεται από το εξωτερικό γινόμενο $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$. Θα είναι λοιπόν

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \left(\frac{p_1}{s_1} \hat{\mathbf{n}}_1 - \frac{p_2}{s_2} \hat{\mathbf{n}}_2 \right) \times \left(\frac{p_2}{s_2} \hat{\mathbf{n}}_2 - \frac{p_3}{s_3} \hat{\mathbf{n}}_3 \right) = \quad (\Gamma.45)$$

$$= \frac{p_1 p_2}{s_1 s_2} \hat{\mathbf{n}}_1 \times \hat{\mathbf{n}}_2 + \frac{p_2 p_3}{s_2 s_3} \hat{\mathbf{n}}_2 \times \hat{\mathbf{n}}_3 - \frac{p_3 p_1}{s_3 s_1} \hat{\mathbf{n}}_3 \times \hat{\mathbf{n}}_1 \quad (\Gamma.46)$$

Χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις για τα $(p_i s_i)/(p_j s_j)$ που προκύπτουν από τις εξισώσεις Γ.18, Γ.19 και Γ.20 η παραπάνω εξίσωση γίνεται

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = -\frac{\hat{\mathbf{n}}_1 \times \hat{\mathbf{n}}_2}{\cos \phi_{12}} - \frac{\hat{\mathbf{n}}_2 \times \hat{\mathbf{n}}_3}{\cos \phi_{23}} - \frac{\hat{\mathbf{n}}_3 \times \hat{\mathbf{n}}_1}{\cos \phi_{31}} \quad (\Gamma.47)$$

Δεδομένου ότι $\cos \phi_{ij} < 0$ και ότι $|\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j| = -\cos \phi_{ij}$, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί πιο κομψά

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \frac{\hat{\mathbf{n}}_1 \times \hat{\mathbf{n}}_2}{|\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2|} + \frac{\hat{\mathbf{n}}_2 \times \hat{\mathbf{n}}_3}{|\hat{\mathbf{n}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}_3|} + \frac{\hat{\mathbf{n}}_3 \times \hat{\mathbf{n}}_1}{|\hat{\mathbf{n}}_3 \cdot \hat{\mathbf{n}}_1|} \quad (\Gamma.48)$$

και

$$\hat{\mathbf{n}}_4 = \frac{\mathbf{A} \times \mathbf{B}}{|\mathbf{A} \times \mathbf{B}|} \quad (\Gamma.49)$$

Βρήκαμε έτσι τη διεύθυνση του τροχιακού $|h_4\rangle$. Το μόνο που μένει ακόμα να προσδιοριστεί είναι οι συντελεστές s_4 και p_4 .

Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τις σχέσεις Γ.21 και Γ.22 παίρνουμε

$$\frac{s_1 s_2}{p_1 p_2} = \frac{p_4^2}{s_4^2} \cos \phi_{14} \cos \phi_{24} \quad (\Gamma.50)$$

Από τη σχέση Γ.18 προκύπτει ότι

$$\frac{s_1 s_2}{p_1 p_2} = -\cos \phi_{12}. \quad (\Gamma.51)$$

Επομένως η εξίσωση Γ.50 γίνεται

$$-\cos \phi_{12} = \frac{p_4^2}{s_4^2} \cos \phi_{14} \cos \phi_{24}. \quad (\Gamma.52)$$

Ανακαλώντας στη μνήμη μας ότι από την κανονικοποίηση του $|h_4\rangle$, προκύπτει ότι $s_4^2 = 1 - p_4^2$, βρίσκουμε

$$p_4 = \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{\cos \phi_{14} \cos \phi_{24}}{\cos \phi_{12}}}} \quad (\Gamma.53)$$

και

$$s_4 = \sqrt{1 - p_4^2}. \quad (\Gamma.54)$$

Για τον υπολογισμό των p_4 και s_4 θα μπορούσαμε βεβαίως να χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις Γ.28 και Γ.29, οπότε θα βρίσκαμε

$$p_4 = \sqrt{3 - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2} \quad \text{και} \quad s_4 = \sqrt{1 - s_1^2 - s_2^2 - s_3^2}. \quad (\Gamma.55)$$

Γ'.4.2 Αν κάποια γωνία μεταξύ των δεσμών είναι ίση με $\pi/2$

Ας δούμε τώρα πώς θα υπολογίσουμε τα υβριδισμένα τροχιακά, αν κάποια γωνία από τις γωνίες των δεσμών είναι ίση με $\pi/2$. Χωρίς βλάβη της γενικότητας μπορούμε να πάρουμε ως τέτοια γωνία μια οποιαδήποτε από τις τρεις γωνίες των δεσμών. Αν λοιπόν $\phi_{ij} = \pi/2$, τότε $\cos \phi_{ij} = 0$ και η εξίσωση Γ'.17 δίνει $s_i s_j = 0$, δηλαδή $s_i = 0$ ή $s_j = 0$. Αν όμως $s_i = 0$, τότε από την κανονικοποίηση προκύπτει $p_i = 1$ και επομένως το τροχιακό $|h_i\rangle$ είναι ένα ανυβριδιστο τροχιακό p . Επίσης η δεύτερη από τις εξισώσεις Γ'.18, Γ'.19 και Γ'.20 που περιέχει το s_i , θα γίνει $p_k \cos \phi_{ik} = 0$, πράγμα που σημαίνει ότι $p_k = 0$ ή $\cos \phi_{ik} = 0$. Αν $p_k = 0$, τότε οδηγούμαστε στην τριτομμένη λύση των ανυβριδιστων τροχιακών, την οποία είδαμε νωρίτερα. Αν $p_k \neq 0$, τότε $\cos \phi_{ik} = 0$. Αυτό σε πρακτικό επίπεδο, σημαίνει ότι η θεωρία του επανυβριδισμού δεν μπορεί να εφαρμοστεί αν μία μόνο γωνία των δεσμών είναι ίση με $\pi/2$, αλλά χρειάζεται τουλάχιστον δύο τέτοιες γωνίες. Κατά τον ίδιο τρόπο, από τη σχέση $s_i s_4 = -p_i p_4 \cos \phi_{i4}$ θα προκύψει $\cos \phi_{i4} = 0$. Επομένως η κατεύθυνση του ανυβριδιστου τροχιακού $|h_i\rangle$ θα είναι κάθετη στις κατευθύνσεις των τροχιακών $|h_j\rangle$, $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$. Μοναδικός τρόπος για να μπορεί να συμβεί αυτό, είναι τα τροχιακά $|h_j\rangle$, $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$ να είναι συνεπίπεδα. Καταλήγουμε έτσι στις σχέσεις

$$\cos \phi_{ij} = \cos \phi_{ik} = \cos \phi_{i4} = 0, \quad s_i = 0, \quad p_i = 1 \quad (\Gamma.56)$$

και

$$\phi_{jk} + \phi_{j4} + \phi_{k4} = 2\pi. \quad (\Gamma.57)$$

Ας βρούμε λοιπόν την κατεύθυνση του τροχιακού $|h_4\rangle$.

Στην περίπτωση μας, οι εξισώσεις Γ'.21, Γ'.22 και Γ'.23 μπορούν να γραφούν ως:

$$\hat{\mathbf{n}}_i \hat{\mathbf{n}}_4 = 0 \quad (\Gamma.58)$$

$$\frac{p_j p_j}{s_j s_j} \hat{\mathbf{n}}_j \hat{\mathbf{n}}_4 = -1 \quad (\Gamma.59)$$

$$\frac{p_k p_k}{s_k s_k} \hat{\mathbf{n}}_k \hat{\mathbf{n}}_4 = -1 \quad (\Gamma.60)$$

Εξισώνοντας τα πρώτα μέλη των δύο τελευταίων σχέσεων προκύπτει

$$\left(\frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_j - \frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_k \right) \hat{\mathbf{n}}_4 = 0. \quad (\Gamma.61)$$

Επομένως τα διανύσματα $\mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}}_i$ και $\mathbf{B} = \frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_j - \frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_k$ είναι και τα δύο κάθετα στο $\hat{\mathbf{n}}_4$ και κατά συνέπεια η κατεύθυνση του $\hat{\mathbf{n}}_4$ καθορίζεται από το εξωτερικό γινόμενο των δύο αυτών διανυσμάτων. Θα είναι δηλαδή

$$\hat{\mathbf{n}}_4 = \frac{\mathbf{A} \times \mathbf{B}}{|\mathbf{A} \times \mathbf{B}|}, \quad (\Gamma.62)$$

όπου

$$\mathbf{n}_4 = \mathbf{A} \times \mathbf{B} = \hat{\mathbf{n}}_i \times \left(\frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_j - \frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_k \right) = \frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j - \frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k. \quad (\Gamma.63)$$

Οι γωνίες που σχηματίζει η κατεύθυνση του τροχιακού $|h_4\rangle$ με τις κατευθύνσεις των τροχιακών $|h_j\rangle$ και $|h_k\rangle$ είναι

$$\begin{aligned}\cos \phi_{j4} &= \hat{\mathbf{n}}_j \cdot \hat{\mathbf{n}}_4 = \hat{\mathbf{n}}_j \cdot \frac{\mathbf{n}_4}{|\mathbf{n}_4|} = \frac{1}{|\mathbf{n}_4|} \left(\frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_j \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j) - \frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_j \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k) \right) \\ &= -\frac{1}{|\mathbf{n}_4|} \left(\frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_j \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k) \right)\end{aligned}\quad (\Gamma.64)$$

και

$$\begin{aligned}\cos \phi_{k4} &= \hat{\mathbf{n}}_k \cdot \hat{\mathbf{n}}_4 = \hat{\mathbf{n}}_k \cdot \frac{\mathbf{n}_4}{|\mathbf{n}_4|} = \frac{1}{|\mathbf{n}_4|} \left(\frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_k \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j) - \frac{p_k}{s_k} \hat{\mathbf{n}}_k \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k) \right) \\ &= \frac{1}{|\mathbf{n}_4|} \left(\frac{p_j}{s_j} \hat{\mathbf{n}}_k \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j) \right).\end{aligned}\quad (\Gamma.65)$$

Κατά συνέπεια, αν τα διανύσματα $\hat{\mathbf{n}}_j$ και $\hat{\mathbf{n}}_k$ δεν είναι κάθετα μεταξύ τους, τότε οι γωνίες ϕ_{j4} και ϕ_{k4} δεν είναι ίσες με $\pi/2$. Στην περίπτωση επομένως αυτή, κανένα από τα $\cos \phi_{jk}$, $\cos \phi_{j4}$ και $\cos \phi_{k4}$ δεν είναι μηδέν. Έτσι από τις εξισώσεις Γ.18 - Γ.23 προκύπτει το συμπέρασμα ότι κανένα από τα s_j , s_k και s_4 , ($j, k \neq i$) δεν είναι μηδέν και οι εξισώσεις αυτές καταλήγουν στις εξισώσεις

$$\begin{aligned}s_j s_k &= -p_j p_k \cos \phi_{jk}, \\ s_j s_4 &= -p_j p_4 \cos \phi_{j4}, \\ s_k s_4 &= -p_k p_4 \cos \phi_{k4}\end{aligned}\quad (\Gamma.66)$$

και

$$\cos \phi_{ij} = \cos \phi_{ik} = \cos \phi_{i4} = 0 \quad p_i = 1 \quad s_i = 0. \quad (\Gamma.67)$$

Οι εξισώσεις Γ.66 θα ήταν ακριβώς οι ίδιες με τις εξισώσεις Γ.18, Γ.19 και Γ.20, αν στη θέση του δείκτη 4 ήταν ο δείκτης i . Η λύση αυτών των εξισώσεων έχει ήδη δοθεί στις σχέσεις Γ.38 και Γ.39 και επομένως αρκεί να αντικαταστήσουμε σ' αυτές τις εξισώσεις το δείκτη i με το δείκτη 4, για να έχουμε τη λύση του συστήματος των εξισώσεων Γ.66. Στην περίπτωση αυτή ωστόσο δεν είναι γνωστές οι γωνίες ϕ_{j4} και ϕ_{k4} και επομένως η λύση του συστήματος των εξισώσεων Γ.66 θα προσδιορίζεται με απροσδιοριστία ως προς αυτές τις γωνίες. Λόγω ωστόσο της σχέσης Γ.57, η απροσδιοριστία περιορίζεται μόνο ως προς μία από τις δύο αυτές γωνίες.

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις Γ.66 η κατεύθυνση του υβριδισμένου τροχιακού $|h_4\rangle$ μπορεί να καθοριστεί από το διάνυσμα

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_4^* &= \frac{p_4}{s_4} \mathbf{n}_4 = \frac{p_4 p_j}{s_4 s_j} \hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j - \frac{p_4 p_k}{s_4 s_k} \hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k = -\frac{\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j}{\cos \phi_{4j}} + \frac{\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k}{\cos \phi_{4k}} \\ &= -\frac{\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j}{\cos \phi_{4j}} + \frac{\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k}{\cos(2\pi - \phi_{jk} - \phi_{4j})}.\end{aligned}\quad (\Gamma.68)$$

Επομένως εκτός από την απροσδιοριστία με την οποία υπολογίζονται οι συντελεστές p_j , p_k και p_4 από τη γωνία ϕ_{4j} , και η κατεύθυνση του τροχιακού $|h_4\rangle$ έχει απροσδιοριστία η οποία εξαρτάται από την ίδια γωνία ϕ_{4j} .

Γ'.4.3 Οι γωνίες των δεσμών είναι όλες ίσες με $\pi/2$

Στην περίπτωση που όλες οι γωνίες των δεσμών είναι ίσες με $\pi/2$ θα έχουμε

$$\cos \phi_{ij} = \cos \phi_{jk} = \cos \phi_{ki} = 0 \quad (\Gamma.69)$$

και επομένως από τις σχέσεις Γ.18, Γ.19 και Γ.20 θα έχουμε (εκτός από την τετριμμένη λύση που θα προέκυπτε αν κάποιο από τα p_i , $i = 1, 2, 3$ ήταν ίσο με μηδέν)

$$s_i s_j = s_j s_k = s_k s_i = 0, \quad (\Gamma.70)$$

η οποία καταλήγει στο ότι δύο τουλάχιστον από τα s_i , s_j , s_k είναι ίσα με μηδέν. Ας υποθέσουμε ότι αυτά είναι τα s_i και s_j , δηλαδή $s_i = s_j = 0$. Τότε οι αντίστοιχες εξισώσεις κανονικοποίησης δίνουν $p_i = p_j = 1$ και από τις εξισώσεις Γ.21, Γ.22 και Γ.23 προκύπτει

$$\cos \phi_{i4} = \cos \phi_{j4} = \frac{\pi}{2} \quad (\Gamma.71)$$

και

$$s_k s_4 = -p_k p_4 \cos \phi_{k4}. \quad (\Gamma.72)$$

Όπως μπορεί να δει κανείς, η κατεύθυνση των τροχιακών $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$ είναι συγχρόνως κάθετη στην κατεύθυνση των ανυβριδιστων τροχιακών $|h_i\rangle$ και $|h_j\rangle$, τα οποία είναι επίσης κάθετα μεταξύ τους. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο αν η κατεύθυνση των τροχιακών $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$ είναι παράλληλη ή αντιπαράλληλη. Επειδή όμως, όπως είπαμε νωρίτερα, $\pi/2 \leq \phi_{ij} \leq \pi$, ($i, j = 1, 2, 3, 4$), θα είναι $\phi_{k4} = \pi$ και επομένως η κατεύθυνση των τροχιακών $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$ θα είναι αντιπαράλληλη. Έτσι η σχέση Γ.72 θα γίνει

$$s_k s_4 = p_k p_4 \implies s_k^2 s_4^2 = (1 - s_k^2)(1 - s_4^2) \implies s_k^2 + s_4^2 = 1. \quad (\Gamma.73)$$

Η εξίσωση αυτή θα μπορούσε βεβαίως να προκύψει αμέσως από την εξίσωση Γ.28, αν θέταμε $s_i = s_j = 0$. Η τελευταία αυτή σχέση, σε συνδυασμό με τις σχέσεις κανονικοποίησης $s_k^2 + p_k^2 = 1$ και $s_4^2 + p_4^2 = 1$, δίνει

$$s_4 = p_k, \quad p_4 = \sqrt{1 - p_k^2} \quad \text{και} \quad s_k = \sqrt{1 - p_k^2}. \quad (\Gamma.74)$$

Έτσι στην περίπτωση αυτή τα δύο υβριδισμένα τροχιακά έχουν μια απροσδιοριστία μιας ελεύθερης παραμέτρου και μπορούν να γραφούν ως

$$|h_k\rangle = \sqrt{1 - \lambda^2}|s\rangle + \lambda|p\rangle, \quad (\Gamma.75)$$

$$|h_4\rangle = \lambda|s\rangle - \sqrt{1 - \lambda^2}|p\rangle \quad (\Gamma.76)$$

όπου το τροχιακό $|p\rangle$ έχει την κατεύθυνση του δεσμού και λ είναι μια θετική αυθαίρετη παράμετρος.

Ας σημειωθεί ότι εκτός από την απροσδιοριστία ως προς την παράμετρο λ , υπάρχει απροσδιοριστία και ως προς την επιλογή του τροχιακού k που θα είναι υβριδισμένο, αφού

κάλλιστα θα μπορούσαν να εναλλαχθούν οι ρόλοι ανάμεσα στο τροχιακό $|h_k\rangle$ με οποιοδήποτε από τα δύο τροχιακά $|h_i\rangle$ και $|h_j\rangle$.

Όπως μπορεί να δει κανείς, ο υβριδισμός sp^1 είναι μια υποπερίπτωση αυτής της περίπτωσης, όταν $\lambda = 1/\sqrt{2}$. Ωστόσο η παράμετρος λ μπορεί να πάρει και άλλες θετικές τιμές διαφορετικές από $1/\sqrt{2}$. Αυτό δε θα επηρεάσει την κατευθυντικότητα των δεσμών, θα αλλάξει όμως την αναλογία μεταξύ των τροχιακών $|s\rangle$ και $|p\rangle$ στα δύο υβριδισμένα τροχιακά.

Όταν η παράμετρος λ πάρει την τιμή 1 ή 0, τότε η περίπτωση αυτή ανάγεται στην τριτομμένη λύση με όλα τα τροχιακά ανυβριδιστά.

Συμπερασματικά, εξ όσων είδαμε μέχρι τώρα, τα υβριδισμένα τροχιακά στην προσέγγιση ΡΟΑΥ-2 κατασκευάζονται κατά μοναδικό τρόπο μόνο όταν οι δεσμοί δεν είναι κάθετοι μεταξύ τους.

Γ.5 Σύνοψη

Στη θεώρηση ΡΟΑΥ-2, τα τρία υβριδισμένα τροχιακά $|h_i\rangle = s_i|s\rangle + p_i|p_i\rangle$, $i = 1, 2, 3$ έχουν τις κατευθύνσεις των δεσμών, δηλαδή $|p_i\rangle = n_x|p_x\rangle + n_y|p_y\rangle + n_z|p_z\rangle$, όπου $\hat{n}_i = (n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)})$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα που έχει την κατεύθυνση του δεσμού. Το τέταρτο υβριδισμένο τροχιακό $|h_4\rangle = s_4|s\rangle + p_4|p_4\rangle$ κατασκευάζεται έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι σχέσεις ορθοκανονικότητας μεταξύ των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών.

Εξεχωρίζουμε τρεις περιπτώσεις:

- (α) Όταν οι τρεις γωνίες ανάμεσα στους δεσμούς είναι όλες διαφορετικές από $\pi/2$, τότε οι συντελεστές των τριών πρώτων υβριδισμένων τροχιακών δίνονται από τις σχέσεις

$$p_i^2 = \frac{1}{1 - \frac{\cos \phi_{ki} \cos \phi_{ij}}{\cos \phi_{jk}}}, \quad i \neq j \neq k \neq i, \quad (\Gamma.77)$$

και

$$s_i = \sqrt{1 - p_i^2}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (\Gamma.78)$$

Η κατεύθυνση του τέταρτου υβριδισμένου τροχιακού καθορίζεται από το διάνυσμα

$$\mathbf{n}_4 = \mathbf{A} \times \mathbf{B} = -\frac{\hat{n}_1 \times \hat{n}_2}{\cos \phi_{12}} - \frac{\hat{n}_2 \times \hat{n}_3}{\cos \phi_{23}} - \frac{\hat{n}_3 \times \hat{n}_1}{\cos \phi_{31}} \quad (\Gamma.79)$$

και οι συντελεστές p_4 και s_4 δίνονται από τις σχέσεις

$$p_4 = \sqrt{3 - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2} \quad \text{και} \quad s_4 = \sqrt{1 - p_4^2}. \quad (\Gamma.80)$$

- (β) Όταν δύο μόνο από τις τρεις γωνίες των δεσμών είναι ίσες με $\pi/2$, (έστω ότι αυτές είναι οι ϕ_{ij} και ϕ_{ik}), τότε το τροχιακό $|h_i\rangle$ είναι ανυβριδιστο τροχιακό $|p\rangle$ και οι κατευθύνσεις των τριών υπολοίπων τροχιακών είναι συνεπίπεδες μεταξύ τους και κάθετες στην κατεύθυνση αυτού του τροχιακού. Θα είναι δηλαδή

$$\phi_{ij} = \phi_{ik} = \phi_{i4} = \frac{\pi}{2} \quad \text{και} \quad p_i = 1, \quad s_i = 0 \quad (\Gamma.81)$$

και

$$\phi_{jk} + \phi_{k4} + \phi_{j4} = 2\pi. \quad (\Gamma.82)$$

Το τέταρτο τροχιακό θα έχει μια απροσδιοριστία ως προς την κατεύθυνσή του, η οποία θα προσδιορίζεται ως συνάρτηση μιας από τις γωνίες ϕ_{j4} ή ϕ_{k4} και θα καθορίζεται από το διάνυσμα

$$\mathbf{n}_4 = -\frac{\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_j}{\cos \phi_{j4}} + \frac{\hat{\mathbf{n}}_i \times \hat{\mathbf{n}}_k}{\cos (2\pi - \phi_{j4} - \phi_{jk})}, \quad (\Gamma.83)$$

ενώ οι συντελεστές p_j, p_k, p_4 θα δίνονται από την παραπάνω σχέση Γ.77, όπου τις θέσεις των i, j, k παίρνουν τώρα τα j, k και 4 και προσδιορίζονται και αυτά με μια απροσδιοριστία ως προς την γωνία ϕ_{j4} .

- (γ) Όταν και οι τρεις γωνίες των δεσμών είναι ίσες με $\pi/2$, τότε τουλάχιστον δύο από τα τρία τροχιακά που έχουν τις κατευθύνσεις των δεσμών είναι ανυβρίδια τροχιακά $|p\rangle$, με κατευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους και κάθετες στις κατευθύνσεις των υπόλοιπων δύο τροχιακών. Αν θεωρήσουμε ότι αυτά τα ανυβρίδια τροχιακά είναι τα τροχιακά $|h_i\rangle$ και $|h_j\rangle$, τότε τα τροχιακά $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$ θα γράφονται με τη μορφή

$$|h_k\rangle = \sqrt{1 - \lambda^2}|s\rangle + \lambda|p\rangle, \quad (\Gamma.84)$$

$$|h_4\rangle = \lambda|s\rangle - \sqrt{1 - \lambda^2}|p\rangle, \quad (\Gamma.85)$$

όπου λ μια αυθαίρετη παράμετρος. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει μια ακόμα απροσδιοριστία ως προς την επιλογή των δύο εκ των τριών τροχιακών τα οποία είναι ανυβρίδια, αφού κάθε ζευγάρι από τα τρία τροχιακά των δεσμών μπορεί να επιλεγθεί με αυτή την ιδιότητα. Τα τροχιακά $|h_k\rangle$ και $|h_4\rangle$ είτε θα έχουν αντίθετες μεταξύ τους κατευθύνσεις (όταν $\lambda \neq 1$ και $\lambda \neq 0$), είτε το ένα απ' αυτά θα είναι ένα ανυβρίδιο τροχιακό $|p\rangle$ και το άλλο ένα ανυβρίδιο τροχιακό $|s\rangle$ (όταν $\lambda = 1$ ή $\lambda = 0$).

Στην περίπτωση που μία μόνο από τις τρεις γωνίες των δεσμών να είναι ίση με $\pi/2$, δεν είναι εφικτό να κατασκευαστούν υβριδισμένα τροχιακά στα πλαίσια της θεώρησης ΡΟΑΥ-2.

Bibliography

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. *Nature*, 318:162, 1985.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [3] R. L. Whetten, G. S. Ezra and E. R. Grant. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 36:277, 1985.
- [4] J. N. Murell, S. F. A. Kettle and J. N. Tedder. *Ο Χημικός Δεσμός (Μετάφραση: Σταύρος Φαράντος)*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1992.
- [5] W. Kolos and L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 41:3663, 1964.
- [6] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phyl. Soc.*, 24:89, 1927.
- [7] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen. *Molecular Electronic - Structure Theory*. John Willey & Sons, West Sussex, England, 2000.
- [8] J. M. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2000.
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Harcourt College Publishers, New York, 1976.
- [10] Στέφανος Τραχανάς. *Κβαντομηχανική II*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1986.
- [11] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 34:1293, 1929.
- [12] V. A. Fock. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [13] P. Hohenberg and W. Khon. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [14] W. Khon and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [17] U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.

- [18] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, 13:4274, 1976.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [20] L. A. Cole and J. P. Perdew. *Phys. Rev. A*, 25:1265, 1982.
- [21] D. C. Langreth and M. J. Mehl. *Phys. Rev. B*, 47:446, 1981.
- [22] Harris J. *Phys. Rev. B*, 31:1770, 1985.
- [23] W. M. C. Foulkes and R. Haydock. *Phys. Rev. B*, 39:12520, 1989.
- [24] W. M. C. Foulkes. PhD thesis, University of Cambridge, 1987.
- [25] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor and Y. Ohta. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21:35, 1988.
- [26] E. Lindholm and S. Lundqvist. *Phys. Scr.*, 32:220, 1985.
- [27] D. Tománek and M. A. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1055, 1986.
- [28] D. Tománek and M. A. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 36:1208, 1987.
- [29] Γ. Χ. Ψαλτάκης. *Φυσική Στερεάς Κατάστασης - Εισαγωγικές Σημειώσεις*. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 1989.
- [30] J. C. Slater and G. F. Koster. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [31] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë. *Quantum Mechanics, vol. 1*. Hermann and John Wiley & Sons, France, 1977.
- [32] W. A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. 1989.
- [33] K. Lendi. *Phys. Rev. B*, 9:2433, 1974.
- [34] K. Lendi. *Phys. Rev. B*, 10:1768, 1974.
- [35] W. Andreoni and F. Casula. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 8:1371, 1975.
- [36] A. K. McMahan. *Phys. Rev. B*, 58:4293, 1998.
- [37] S. Froyen and W. A. Harrison. *Phys. Rev. B*, 20:2420, 1979.
- [38] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. Springer, , 1986.
- [39] W. A. Harrison. *Phys. Rev. B*, 24:5835, 1981.
- [40] S. Louie. *Phys. Rev. B*, 22:1933, 1980.

- [41] J. Hubbard. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 276:238, 1963.
- [42] J. Hubbard. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 281:401, 1964.
- [43] J. Kanamori. *Prog. Theor. Phys.*, 30:275, 1963.
- [44] M. C. Gutzwiller. *Phys. Rev. Lett.*, 10:159, 1963.
- [45] A. N. Andriotis and M. Menon. *Phys. Rev. B*, 57:10069, 1998.
- [46] R. J. Elliott. *Phys. Rev.*, 96:266, 1954.
- [47] Στέφανος Τραχανάς. *Κβαντομηχανική III*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1988.
- [48] J. Sticht, K.-H. Höck and J. Kübler. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:8155, 1989.
- [49] J. Kübler, K.-H. Höck, J. Sticht and A. R. Williams. *J. Appl. Phys.*, 63:3482, 1988.
- [50] N. N. Lathiotakis, A. N. Andriotis, M. Menon and J. Connolly. *J. Chem. Phys.*, 104:992, 1996.
- [51] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chang, and K. M. Ho. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:6047, 1992.
- [52] E. Curotto, A. Matro, D. L. Freeman and J. D. Doll. *J. Chem. Phys.*, 108:729, 1998.
- [53] Y. Xie and J. A. Blackman. *Phys. Rev. B*, 63:125105, 2001.
- [54] Y. Xie and J. A. Blackman. *Phys. Rev. B*, 64:195115, 2001.
- [55] C. Luo. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 6:603, 1998.
- [56] M. Menon and R. E. Allen. *Phys. Rev. B*, 33:7099, 1986.
- [57] M. Menon and R. E. Allen. *Phys. Rev. B*, 38:6196, 1988.
- [58] A. N. Andriotis and M. Menon and G. E. Froudakis and Z. Fthenakis and J. E. Lowther. *Chem. Phys. Lett.*, 292:487, 1998.
- [59] M. Menon. *J. Chem. Phys.*, 114:7731, 2001.
- [60] A. N. Andriotis, Z. G. Fthenakis and M. Menon. *Europhys. Lett*, 76:1088, 2006.
- [61] A. N. Andriotis, Z. G. Fthenakis and M. Menon. *Phys. Rev. B*, 75:073413, 2007.
- [62] M. Menon and K. R. Subbaswamy. *Phys. Rev. B*, 47:12754, 1993.
- [63] P. Ordejón, D. Lebedenko and M. Menon. *Phys. Rev. B*, 50:5645, 1994.

- [64] M. Menon and K. R. Subbaswamy. *Phys. Rev. Lett*, 67:9231, 1991.
- [65] M. Menon and K. R. Subbaswamy. *Phys. Rev. B*, 55:3487, 1997.
- [66] M. Menon and K. R. Subbaswamy. *Phys. Rev. B*, 50:11577, 1994.
- [67] M. Menon, K. R. Subbaswamy and M. Sawtarie. *Phys. Rev. B*, 48:8398, 1993.
- [68] R. Hoffman. *J. Chem. Phys.*, 39:1397, 1963.
- [69] R. Hoffman. *Solids and Surfaces*. VCH, New York, 1988.
- [70] M. van Schilfgaarde and W. A. Harrison. *Phys. Rev. B*, 33:2653, 1986.
- [71] M. van Schilfgaarde and W. A. Harrison. *J. Phys. Chem. Solids*, 46:1093, 1985.
- [72] Z. G. Fthenakis, R. W. A. Havenith, M. Menon and P. W. Fowler. In *J. Phys: Conf. Series*, volume 10, page 117, 2005.
- [73] Z. G. Fthenakis, R. W. A. Havenith, M. Menon and P. W. Fowler. *Phys. Rev. B*, 75:155435, 2007.
- [74] J. M. Hammersley and D. C. Handscomb. *Monte Carlo Methods*. Methuen, London, 1964.
- [75] Αντώνιος Ν. Ανδριώτης. *Υπολογιστική Φυσική*. Αθήνα, 1995.
- [76] J. P. Valleau. In M. Mayer and V. Pontikis, Kluwer, editor, *NATO ASI Series E: Computer Simulation in Material Science*, volume 205, page 67. 1991.
- [77] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [78] H. Goldstein, C. P. Poole and J. L. Safko. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2001.
- [79] B. J. Adler and T. E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, 27:1208, 1957.
- [80] A. Rahman. *Phys. Rev.*, 136:A405, 1964.
- [81] S. Nosé. *J. Chem. Phys.*, 81:511, 1984.
- [82] S. Nosé. *Mol. Phys.*, 52:255, 1984.
- [83] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31:1695, 1985.
- [84] Γ. Φανουργάκης. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 1999.
- [85] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak. *J. Chem. Phys.*, 81:3684, 1984.

- [86] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery . *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1998.
- [87] Z. G. Fthenakis. *Phys. Rev. E*, 70:066704, 2004.
- [88] D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin F. Calvo, J. Hernández-Rojas and T. F. Middleton,. The Cambridge Cluster Database, URL <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [89] D. J. Wales and J. P. K. Doye. *J. Phys. Chem. A*, 101:5111, 1997.
- [90] Z. Li and H. A. Scheraga. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 84:6611, 1987.
- [91] D. J. Wales and H. A. Scheraga. *Science*, 285:1368, 1999.
- [92] In D. B. Fogel, editor, *Evolutionary Computation: The Fossil Record*. IEEE, Piscataway, NJ, 1998.
- [93] R. L. Johnston and C. Roberts. In H. Cartwright and L. Sztandera, editor, *Soft Computing Approaches in Chemistry*. Physica-Verlag, Heidelberg, 2001.
- [94] B. Hartke. *J. Comput. Chem.*, 20:1752, 1999.
- [95] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.
- [96] A. R. Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson Education Limited, Essex, England, 2001.
- [97] A. Rahman and F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 55:3336, 1971.
- [98] C. W. Gear. *Argonne National Laboratory, Report No. ANL-7126*, 1966.
- [99] C. G. Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice - Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [100] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [101] K. Nordlund,. Introduction to Atomistic Simulations (Lecture Notes - Univ. of Helsinki - (2003)).
- [102] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, 56:340, 1939.
- [103] P. Pulay. *Molec. Phys.*, 17:197, 1969.
- [104] P. Pulay. *Adv. Chem. Phys.*, 69:241, 1987.

- [105] Ş. Erkoç . In Dietrich Stauffer, editor, *Annual Reviews of Computational Physics IX - Chapter: Empirical Potential Energy Functions Used in the Simulations of Material Properties*. World Scientific, , 2001.
- [106] T. Halicioğlu and G. M. Pound. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 30:619, 1975.
- [107] P. G. Flahive and W. R. Graham. *Surf. Sci.*, 91:449, 1980.
- [108] P. M. Morse. *Phys. Rev.*, 34:57, 1929.
- [109] B. Günes and Ş. Erkoç. *Int. J. Mod. Phys. C*, 11:1567, 2000.
- [110] A. P. Sutton and J. Chen. *Philos. Mag. Lett.*, 61:139, 1990.
- [111] προσαρμοσμένο στο διμερές.
- [112] Y. Qi, T. Çağın, Y. Kimura and W. A. Goddard III. *Phys. Rev. B*, 59:3527, 1999.
- [113] F. Cleri and V. Rosato. *Phys. Rev. B*, 48:22, 1993.
- [114] Ş. Erkoç. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 152:447, 1989.
- [115] S. Erkoç. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 155:461, 1989.
- [116] S. Erkoç. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 161:211, 1990.
- [117] J. Uppenbrink and D. J. Wales. *J. Chem. Phys.*, 96:8520, 1992.
- [118] R. A. Johnson. *Phys. Rev. B*, 39:12554, 1989.
- [119] D. G. Pettifor. *J. Phys. F*, 8:219, 1978.
- [120] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. *Philos. Mag.*, 50:45, 1984.
- [121] T. Halicioğlu, H. Ö. Pamuk and S. Erkoç. *Surf. Sci.*, 143:601, 1984.
- [122] B. M. Axilrod and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 11:229, 1943.
- [123] B. M. Axilrod. *J. Chem. Phys.*, 17:1349, 1949.
- [124] B. M. Axilrod. *J. Chem. Phys.*, 19:724, 1951.
- [125] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2635, 1988.
- [126] P. Labastie and R. L. Whetten. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1567, 1990.
- [127] S. Weerasinghe and F. G. Amar. *J. Chem. Phys.*, 98:4967, 1993.
- [128] R. Poteau, F. Spiegelmann and P. Labastie. *Z. Phys. D*, 30:57, 1994.
- [129] D. J. Evans and B. L. Holian. *J. Chem. Phys.*, 83:4069, 1985.

- [130] G. S. Fanourgakis, S. C. Farantos, P. Parneix and P. Brechignac. *J. Chem. Phys.*, 106:4954, 1997.
- [131] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmuller, B. von Issendorff and H. Haberland. *Phys. Rev. Lett.*, 79:99, 1997.
- [132] M. Schmidt and H. Haberland. *C. R. Physique*, 3:327, 2002.
- [133] P. Pawlow. *Z. Phys. Chem.*, 66:1, 1909.
- [134] P. Pawlow. *Z. Phys. Chem.*, 66:545, 1909.
- [135] N. Ju and A. Bulgac. *Phys. Rev. B*, 48:2721, 1993.
- [136] X. Yu and P. M. Duxbury. *Phys. Rev. B*, 52:2102, 1995.
- [137] O. H. Nielsen, J. P. Sethna, P. Stoltze, K. W. Jacobsen and J. K. Nørskov. *Europhys. Lett.*, 26:51, 1994.
- [138] H. Cheng, X. Li, R. L. Whetten and R. S. Berry. *Phys. Rev. A*, 46:791, 1992.
- [139] R. M. Lynden-Bell. *Mol. Phys.*, 86:1353, 1995.
- [140] P. A. Hervieux and D. H. E. Gross. *Z. Phys. D*, 33:295, 1995.
- [141] J. B. Maillet, A. Boutin and A. H. Fuchs. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4336, 1996.
- [142] M. Takagi. *J. Phys. Soc. Japan*, 9:359, 1954.
- [143] D. A. Buffat and J. P. Borel. *Phys. Rev. A*, 13:229, 1976.
- [144] Y. Leereah, G. Deutscher, P. Cheyssac and R. Kofman. *Europhys. Lett.*, 12:709, 1990.
- [145] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L. H. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, 77:99, 1996.
- [146] K. M. Unruh, T. E. Huber and C. A. Huber. *Phys. Rev. B*, 48:9021, 1993.
- [147] Y. Qi, T. Çağın, W. L. Johnson and W. A. Goddard III. *J. Chem. Phys.*, 115:385, 2001.
- [148] S. Valkealathi and M. Manninen. *Phys. Rev. B*, 45:9459, 1992.
- [149] J. J. Gilvarry. *Phys. Rev.*, 102:308, 1956.
- [150] D. D. Frantz. *J. Chem. Phys.*, 102:3747, 1995.
- [151] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. *Nature*, 347:354, 1990.

- [152] T. Braun, A. P. Schubert and R. N. Kostoff. *Chem. Rev.*, 100:23, 1999.
- [153] R. E. Smalley. Discovering the Fullerenes, Nobel Lecture Dec.7, 1996, URL <http://smalley.rice.edu/Papers/nobel.html>.
- [154] R. E. Smalley. *Rev. Mod. Phys.*, 69:723, 1997.
- [155] E. Osawa. *Kagaku*, 25:854, 1970.
- [156] Z. Yoshida and E. Osawa. *In section 5.6.2 of Aromatic Compounds (in Japanese)*. Kagakudojin, Kyoto, 1971.
- [157] D. A. Bochvar and E. G. Gal'pern. *Proc. Acad. Sci. USSR*, 209:610, 1973.
- [158] E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, 81:3322, 1984.
- [159] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos. *An atlas of fullerenes*. Clarendon Press Oxford, 1995.
- [160] P. Calaminici, G. Geudtner and A. M. Köster. *J. Chem. Theory Comput.*, 5:29, 2009.
- [161] T. A. Witten and H. Li. *Europhys. Lett*, 23:51, 1993.
- [162] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:1113, 1988.
- [163] P. J. Federico. *Descartes on Polyhedra*. Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [164] H. W. Kroto. *Nature*, 329:529, 1987.
- [165] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite. *Chem. Phys. Lett.*, 130:203, 1986.
- [166] Z. Slanina, K. Ishimura, K. Kobayashi and S. Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, 384:114, 2004.
- [167] E. Albertazzi, C. Domene, P. W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. Van Alsenoy and F. Zerbetto. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:2913, 1999.
- [168] E. E. B. Campbell, P. W. Fowler, D. Mitchell and F. Zerbetto. *Chem. Phys. Lett.*, 250:544, 1996.
- [169] A. Ayuela, P. W. Fowler, D. Mitchell, R. Schmidt, G. Seifert and F. Zerbetto. *J. Phys. Chem.*, 100:15634, 1996.
- [170] G. B. Adams, O. F. Sankey, M. O'Keffe, J. B. Page and D. A. Drabold. *Science*, 256:1792, 1992.

- [171] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, 46:15546, 1992.
- [172] A. Šiber. *Nanotechnology*, 17:3598, 2006.
- [173] D. W. Brenner. *Phys. Rev. B*, 42:9458, 1990.
- [174] A. Maiti, C. J. Brabec and J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, 70:3023, 1993.
- [175] J. L. Morán-López, K. H. Bennemann, M. Cabrera-Trujillo and J. Dorantes-Dávila. *Solid State Commun.*, 89:977, 1994.
- [176] S. Itoh, P. Ordejón, D. A. Drabold and R. M. Martin. *Phys. Rev. B*, 53:2132, 1996.
- [177] B. I. Dunlap and R. R. Zope. *Chem. Phys. Lett.*, 422:451, 2006.
- [178] A. Shoaib. *J. Chem. Phys.*, 116:3396, 2002.
- [179] A. Šiber. *Eur. Phys. J. B*, 53:395, 2006.
- [180] R. C. Haddon. *Chem. Phys. Lett.*, 125:231, 1986.
- [181] R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:2837, 1986.
- [182] D. Bakowies and W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:3704, 1991.
- [183] B. Paulus. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:3364, 2003.
- [184] B. X. Li and P. L. Cao and D. L. Que. *Phys. Rev. B*, 61:1685, 2000.
- [185] M. Menon and K. R. Subbaswamy. *Chem. Phys. Lett.*, 219:219, 1994.
- [186] Z. Chen, H. Jiao, G. Seifert, A. H. C. Horn, D. Yu, T. Clark, W. Thiel, P. von Raugé Schleyer. *J. Comput. Chem.*, 24:948, 2003.
- [187] M. Harada, S. Osawa, E. Osawa and E. D. Jemmis. *Chem. Lett.*, 1:1037, 1994.
- [188] S. Osawa, M. Harada and E. Osawa. *Fullerene Sci. Technol.*, 3:225, 1995.
- [189] D. E. Jemmis, J. Leszczynski and E. Osawa. *Fullerene Sci. Technol.*, 6:271, 1998.
- [190] E. F. Sheka, E. A. Nikitina, V. A. Zayets and I. Y. Ginzburg. *Int. J. Quantum Chem.*, 88:441, 2002.
- [191] H. Tanaka, J. Onoe, T. Hara, A. Nakao and K. Takeuchi. *J. Phys. Chem. B*, 103:5939, 1999.
- [192] Q. Sun and Q. Wang and P. Jena and B. K. Rao and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, 90:135503, 2003.

- [193] Q. Sun and Q. Wang and T. M. Briere and V. Kumar and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, 65:235417, 2002.
- [194] X. G. Gong. *Phys. Rev. B*, 52:14677, 1995.
- [195] B. Marsen and K. Sattler. *Phys. Rev. B*, 60:11593, 1999.
- [196] A. N. Andriotis, G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis and M. Menon. *New J. Phys.*, 4:78, 2002.
- [197] B. X. Li, P. L. Cao, R. Q. Zhang and S. T. Lee. *Phys. Rev. B*, 65:125305, 2002.
- [198] A. K. Singh, T. M. Briere, V. Kumar and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146802, 2003.
- [199] M. Menon, A. N. Andriotis, and G. Froudakis. *Nanolett.*, 2:301, 2002.
- [200] A. K. Singh, V. Kumar, T. M. Briere and Y. Kawazoe. *Nanolett.*, 2:1243, 2002.
- [201] M. Menon and E. Richter. *Phys. Rev. Lett.*, 83:792, 1999.
- [202] A. S. Barnard and S. P. Russo. *J. Phys. Chem. B*, 107:7577, 2003.
- [203] U. Landman, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov and P. Avouris. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1958, 2000.
- [204] R. Q. Zhang, S. T. Lee, C. K. Law, W. K. Li and B. K. Teo. *Chem. Phys. Lett.*, 364:251, 2002.
- [205] G. Seifert, T. Köhler, H. M. Urbassek, E. Hernández and T. Frauenheim. *Phys. Rev. B*, 63:193409, 2001.
- [206] V. Kumar and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, 87:045503, 2001.
- [207] V. Kumar. *Bull. Mater. Soc.*, 26:109, 2003.
- [208] A. San-Miguel and P. Kéghélian and X. Blase and P. Mélinon and A. Perez and J. P. Itié and A. Polian and E. Reny and C. Cros and M. Pouchard. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5290, 1999.
- [209] G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, S. K. Deb, M. Somayazulu, J. Gryko, J. Dong and O. F. Sankey. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:4013, 2000.
- [210] S. Munetoh, K. Moriguchi, K. Kamei and A. Shintani. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4879, 2001.
- [211] H. Fukuoka, K. Ueno and S. Yamanaka. *J. Organomet. Chem.*, 611:543, 2000.
- [212] T. Kawaguchi, K. Tanigaki and M. Yasukawa. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3189, 2000.

- [213] T. Yokoya, A. Fukushima, T. Kiss, K. Kobayashi, S. Shin, K. Moriguchi, A. Shintani, H. Fukuoka and S. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, 64:172504, 2001.
- [214] F. Brunet, P. Mélinon, A. San-Miguel, P. Kéghélian, A. Perez, A. M. Flank, E. Reny, C. Cros and M. Pouchard. *Phys. Rev. B*, 61:16550, 2000.
- [215] M. Menon and N. N. Lathiotakis and A. N. Andriotis. *Phys. Rev. B*, 56:1412, 1997.
- [216] C. Ray, M. Pellarin, J. L. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Mélinon, P. Kéghélian and A. Perez. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5365, 1998.
- [217] J. Zhao, J. Wang, J. Jellinek, S. Yoo and X. C. Zeng. *Eur. Phys. Jour. D*, 34:35, 2005.
- [218] M. Menon and K. R. Subbaswamy. *Phys. Rev. B*, 51:17952, 1995.
- [219] U. Röthlisberger, W. Andreoni and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 72:665, 1994.
- [220] D. W. Brenner, B. I. Dunlap, J. A. Harrison, J. W. Mintmire, R. C. Mowrey, D. H. Robertson and C. T. White. *Phys. Rev. B*, 44:3479, 1991.
- [221] K. Kobayashi and S. Nagase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66:3334, 1993.
- [222] M. Ramakrishna and J. Pan. *J. Chem. Phys.*, 101:8108, 1994.
- [223] E. Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, 64:551, 1990.
- [224] C. H. Patterson and R. P. Messmer. *Phys. Rev. Lett.*, 42:7530, 1990.
- [225] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, S. Waterman and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. A*, 67:063201, 2003.
- [226] T. Nagano, K. Tsumuraya, H. Eguchi and D. J. Singh. *Phys. Rev. B*, 64:155403, 2001.
- [227] K. Jackson and B. Nellermoe. *Chem. Phys. Lett.*, 254:249, 1996.
- [228] L. Türker. *ACH-Models in Chemistry*, 137:511, 2000.
- [229] L. Türker. *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 546:45, 2001.
- [230] L. Türker. *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 548:185, 2001.
- [231] S. Nagase and K. Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.*, 187:291, 1991.
- [232] X. G. Gong and Q. Q. Zheng. *Phys. Rev. B*, 52:4756, 1995.
- [233] V. Kumar and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, 90:055502, 2003.
- [234] K. Jackson, G. Jungnickel and T. Frauenheim. *Chem. Phys. Lett.*, 292:235, 1998.

- [235] L. Türker. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 545:151, 2001.
- [236] E. F. Sheka, E. A. Nikitina, V. A. Zaets and I. Y. Ginzburg. *JETP Lett.*, 74:177, 2001.
- [237] E. Kaxiras and K. Jackson. *Phys. Rev. Lett.*, 71:727, 1993.
- [238] B. X. Li and P. L. Cao. *J. Phys: Condens. Matter*, 13:10865, 2001.
- [239] B. X. Li and P. L. Cao. *Phys. Rev. A*, 62:023201, 2000.
- [240] L. Mitás, J. C. Grossman, I. Stich and J. Tobik. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1479, 2000.
- [241] B. X. Li, P. L. Cao, B. Song and Z. Z. Ye. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 620:189, 2003.
- [242] F. S. Khan and J. Q. Broughton. *Phys. Rev. B*, 43:11754, 1991.
- [243] M. C. Piqueras, R. Crespo, E. Ortí and F. Tomás. *Chem. Phys. Lett.*, 213:509, 1993.
- [244] B. X. Li, M. Jiang and P. L. Cao. *J. Phys: Cond. Matter*, 11:8517, 1999.
- [245] M. C. Piqueras, R. Crespo, E. Ortí and F. Tomás. *Synth. Met.*, 61:155, 1993.
- [246] R. Crespo, M. C. Piqueras, and F. Tomás. *Synth. Met.*, 77:13, 1996.
- [247] S. Nagase. *Pure Appl. Chem.*, 65:675, 1993.
- [248] Z. Slanina, S. L. Lee, K. Kobayashi and S. Nagase. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 312:175, 1994.
- [249] L. Türker. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 13:119, 1999.
- [250] J. Leszczynski and I. Yanov. *J. Phys. Chem. A*, 103:396, 1999.
- [251] C. Zybilla. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31:173, 1992.
- [252] Y. L. Li and C. L. Luo. *Acta Phys. Sinica*, 51:2589, 2002.
- [253] M. C. Piqueras, R. Crespo and F. Tomás. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 330:177, 1995.
- [254] J. G. Han, Z. Y. Ren, L. S. Sheng, Y. W. Zhang, J. A. Morales and F. Hagelberg. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 625:47, 2003.
- [255] D. K. Yu, R. Q. Zhang and S. T. Lee. *Phys. Rev. B*, 65:245417, 2002.
- [256] Baletto F. and Ferrando R. *Rev. Mod. Phys.*, 77:371, 2005.

- [257] GAMESS-UK is a package of *ab initio* programs written by M. F. Guest, J. H. van Lenthe, J. Kendrick, K. Schoffel, and P. Sherwood, with contributions from R.D. Amos, R. J. Buenker, H. J. J. van Dam, M. Dupuis, N. C. Handy, I. H. Hillier, P. J. Knowles, V. Bonacic-Koutecky, W. von Niessen, R. J. Harrison, A. P. Rendell, V. R. Saunders, A. J. Stone, D. J. Tozer, and A. H. de Vries. The package is derived from the original GAMESS code due to M. Dupuis, D. Spangler and J. Wendoloski, NRCC Software Catalog, Vol. 1, Program No. QG01 (GAMESS), 1980.
- [258] Z. Fthenakis, A. N. Andriotis and M. Menon. *J. Chem. Phys.*, 119:10911, 2003.
- [259] J. A. Alonso. *Chem. Rev.*, 100:637, 2000.
- [260] I. M. L. Billas, A. Chatelain and W. A. de Heer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 168:64, 1997.
- [261] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng and L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1441, 1996.
- [262] B. V. Reddy, S. N. Khanna and B. I. Dunlap. *Phys. Rev. Lett.*, 70:3323, 1993.
- [263] A. J. Cox, J. G. Louderback and L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.*, 71:923, 1993.
- [264] E. K. Parks, K. P. Kerns and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 109:10207, 1998.
- [265] E. K. Parks, K. P. Kerns and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 114:2228, 2001.
- [266] E. K. Parks, G. C. Niemann, K. P. Kerns and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 108:3731, 1998.
- [267] J. P. K. Doye and D. J. Wales. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1357, 1998.
- [268] J. P. K. Doye and F. Calvo. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3570, 2001.
- [269] D. Gerion, A. Hirt, I. M. L. Billas, A. Chatelain and W. A. de Heer. *Phys. Rev. B*, 62:7491, 2000.
- [270] M. Hou, M. E. Azzaouri, H. Pattyn, J. Verheyden, G. Koops and G. Zhang. *Phys. Rev. B*, 62:5117, 2000.
- [271] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmuller, B. von Issendorff and H. Haberland. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1191, 2001.
- [272] S. Kummel, J. Akola and M. Manninen. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3827, 2000.
- [273] I. M. L. Billas, A. Chatelain and W. A. de Heer. *Science*, 265:1682, 1994.
- [274] J. P. K. Doye and D. J. Wales. *New J. Chem.*, 22:733, 1998.
- [275] Y. Xiang, D. Y. Sun and X. G. Gong. *J. Phys. Chem. A*, 104:2746, 2000.

- [276] S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao and P. Jena. *J. Phys. Chem. A*, 101:1072, 1997.
- [277] S. K. Nayak, B. Reddy, B. K. Rao, S. N. Khanna, and P. Jena. *Chem. Phys. Lett.*, 253:390, 1996.
- [278] H. Arslan and M. H. Güven. *New J. Phys.*, 7:60, 2005.
- [279] J. P. K. Doye, D. J. Wales and R. S. Berry. *J. Chem. Phys.*, 103:4234, 1995.
- [280] J. P. K. Doye and D. J. Wales. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93:4233, 1997.
- [281] W. J. Hu, L. M. Mei and H. Li. *Sol. St. Commun.*, 100:129, 1996.
- [282] Ş. Erkoç, B. Güneş and P. Güneş. *Int. J. Mod. Phys. C*, 11:1013, 2000.
- [283] M. H. Güven and M. Eryürek. *phys. stat. sol. (b)*, 213:283, 1999.
- [284] Z. El-Bayyari. *J. Mol. Struct.: Theochem*, 716:165, 2005.
- [285] C. Rey, L. J. Gallego, J. García-Rodeja, J. A. Alonso and M. P. Iñiguez. *Phys. Rev. B*, 48:8253, 1993.
- [286] L. D. Lloyd and R. L. Johnston. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3:307, 2000.
- [287] V. G. Grigoryan and M. Spingborg. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:5135, 2001.
- [288] V. G. Grigoryan and M. Spingborg. *Chem. Phys. Lett.*, 375:219, 2003.
- [289] V. G. Grigoryan and M. Spingborg. *Phys. Rev. B*, 70:205415, 2004.
- [290] V. G. Grigoryan, D. Alamanova and M. Spingborg. *Eur. Phys. J. D*, 34:187, 2005.
- [291] M. Büyükata, Z. B. Güvneş, S. Özçelik, P. Durmus and J. Jellinek. *Int. J. Quant. Chem.*, 84:208, 2001.
- [292] J. M. Montejano-Carrizales, M. P. Iñiguez, J. A. Alonso and M. J. López. *Phys. Rev. B*, 54:5961, 1996.
- [293] J. García-Rodeja, C. Rey, L. J. Gallego, J. A. Alonso. *Phys. Rev. B*, 49:8495, 1994.
- [294] B. Tansel, E. Kasap and Z. B. Güvenç. *ARI*, 51:15, 1998.
- [295] L. García González and J. M. Montejano-Carrizales. *phys. stat. sol. a*, 220:357, 2000.
- [296] C. L. Cleveland and U. Landman. *J. Chem. Phys.*, 94:7376, 1991.
- [297] K. Michaelian, N. Rendón and I. L. Garzón. *Phys. Rev. B*, 60:2000, 1999.

- [298] S. Bouarab, A. Vega, M. J. López, M. P. Iñiguez and J. A. Alonso. *Phys. Rev. B*, 55:13279, 1997.
- [299] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis and A. N. Andriotis. *Phys. Rev. B*, 50:8903, 1994.
- [300] A. N. Andriotis, N. Lathiotakis and M. Menon. *Chem. Phys. Lett.*, 260:15, 1996.
- [301] A. N. Andriotis, N. N. Lathiotakis and M. Menon. *Europhys. Lett.*, 36:37, 1996.
- [302] C. Luo. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 8:95, 2000.
- [303] C. Luo. *New J. Phys.*, 4:10, 2002.
- [304] J. Guevara, F. Parisi, A. M. Llois and M. Weissmann. *Phys. Rev. B*, 55:13283, 1997.
- [305] S. E. Aspel, J. W. Emmert, J. Deng and L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1441, 1996.
- [306] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila and K. H. Bennemann. *Phys. Rev. B*, 40:7642, 1989.
- [307] F. Aguilera-Granja, S. Bouarab, M. J. López, A. Vega, J. M. Montejano-Carrizales, M. P. Iñiguez and J. A. Alonso. *Phys. Rev. B*, 57:12469, 1998.
- [308] J. L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, A. Vega and J. A. Alonso. *Eur. Phys. J. D*, 6:235, 1999.
- [309] H. Basch, M. D. Newton and J. W. Moskowitz. *J. Chem. Phys.*, 73:4492, 1980.
- [310] M. Tomonari, H. Tatewaki and T. Nakamura. *J. Chem. Phys.*, 85:2875, 1986.
- [311] K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang and A. Ziegler. *Phys. Rev. B*, 11:1796, 1985.
- [312] F. A. Reuse and S. N. Khanna. *Chem. Phys. Lett.*, 234:77, 1995.
- [313] F. A. Reuse, S. N. Khanna and S. Bernel. *Phys. Rev. B*, 52:R11650, 1995.
- [314] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao and P. Jena. *J. Phys. Chem. A*, 102:1748, 1998.
- [315] DMOL code, Biosym Technologies Inc., San Diego.
- [316] Gaussian 94, Revision B.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [317] P. Mlynarski and D. R. Salahub. *J. Chem. Phys.*, 95:6050, 1991.

- [318] M. Castro, C. Jamorski and D. R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.*, 271:133, 1997.
- [319] M. Calleja, C. Rey, M. M. G. Alemany, L. J. Gallego, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, 60:2020, 1999.
- [320] H. M. Duan, X. G. Gong, Q. Q. Zheng and H. Q. Lin. *J. Appl. Phys.*, 89:7308, 2001.
- [321] F. Ruetter and C. González. *Chem. Phys. Lett.*, 359:428, 2002.
- [322] S. Krüger, T. J. Seemüller, A. Wörndle and N. Rösch. *Int. J. Quant. Chem.*, 80:567, 2000.
- [323] T. Futschek, J. Hafner and M. Marsman. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:9703, 2006.
- [324] Z. Xie, Q. M. Ma, Y. Liu and Y. G. Li. *Phys. Lett. A*, 342:459, 2005.
- [325] S. Sahoo, G. Rollmann and P. Entel. *Phase Transitions*, 78:723, 2005.
- [326] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [327] M. C. Michelini, R. Pis Diez and A. H. Jubert. *Int. J. Quant. Chem.*, 70:693, 1998.
- [328] M. C. Michelini, R. Pis Diez and A. H. Jubert. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 490:181, 1999.
- [329] M. C. Michelini, R. Pis Diez and A. H. Jubert. *Int. J. Quant. Chem.*, 85:22, 2001.
- [330] N. Desmarais, C. Jamorski, F. A. Reuse and S. N. Khanna. *Chem. Phys. Lett.*, 294:480, 1998.
- [331] N. Rösch, L. Ackermann and G. Pacchioni. *Chem. Phys. Lett.*, 199:275, 1992.
- [332] G. Pacchioni, S. C. Chung, S. Krüger and N. Rösch. *Chem. Phys.*, 184:125, 1994.
- [333] M. A. Nyrgen, P. E. M. Siegbahn, U. Wahlgren and H. Akeby. *J. Phys. Chem.*, 96:3633, 1992.
- [334] G. L. Estiu and M. C. Zerner. *J. Phys. Chem.*, 100:16874, 1996.
- [335] M. S. Stave and E. DePristo. *J. Chem. Phys.*, 97:3386, 1992.
- [336] T. L. Wetzel and E. DePristo. *J. Chem. Phys.*, 105:572, 1996.
- [337] E. Viitala, H. Häkkinen, M. Manninen and J. Timonen. *Phys. Rev. B*, 61:8851, 2000.
- [338] T. P. Martin, U. Näher, T. Bergmann, H. Göhlich and T. Lange. *Chem. Phys. Lett.*, 183:119, 1991.

- [339] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich and T. Lange. *Chem. Phys. Lett.*, 176:343, 1991.
- [340] P. J. Jensen and K. H. Bennemann. *Z. Phys. D*, 35:273, 1995.
- [341] N. Fujima and T. Yamaguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 58:3290, 1989.
- [342] N. Fujima and T. Yamaguchi. *Phys. Rev. B*, 54:26, 1996.
- [343] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen. *J. Phys. Chem.*, 91:4050, 1987.
- [344] S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao and P. Jena. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:10853, 1998.
- [345] Y. J. Lee, J. Y. Maeng, E. K. Lee, B. Kim, S. Kim and K.-K. Han. *J. Comput. Chem.*, 21:380, 2000.
- [346] Yu. Ya. Gafner, S. L. Gafner, R. Meyer, L. V. Redel and P. Entel. *Phys. Sol. State*, 47:1353, 2005.
- [347] H. S. Anderson. *J. Phys. Chem.*, 72:2384, 1980.
- [348] X. Chen, J. Zhao, Q. Sun, F. Liu, G. Wang and X. C. Shen. *phys. stat. sol. b*, 193:335, 1996.
- [349] Z. B. Güvenç and J. Jellinek. *Z. Phys. D*, 26:304, 1993.
- [350] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt and R. Aris. *J. Chem. Phys.*, 96:6880, 1992.
- [351] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt and R. Aris. *J. Chem. Phys.*, 96:6891, 1992.
- [352] J. Jellinek and I. L. Garzón. *Z. Phys. D*, 20:239, 1991.
- [353] Z. B. Güvenç, J. Jellinek and A. F. Voter. In P. Jena, S. N. Khanna and B. K. Rao, editor, *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals, Vol. 374 of NATO Advanced Study Institute, Series C: Mathematical and Physical Sciences*, page 411. Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [354] P. Vargas, J. d'Albuquerque e Castro and D. Altbir. *Phys. Rev. B*, 60:6541, 1999.
- [355] E. K. Parks, L. Zhu, J. Ho and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 102:7377, 1995.
- [356] E. K. Parks, L. Zhu, J. Ho and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 100:7206, 1994.
- [357] E. K. Parks, G. C. Nieman, K. P. Kerns and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 107:1861, 1997.
- [358] K. P. Kerns, L. Zhu, J. Ho and S. J. Riley. *Z. Phys. D*, 26:41, 1992.

- [359] E. K. Parks and S. J. Riley. *Z. Phys. D*, 33:59, 1995.
- [360] E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 94:1882, 1991.
- [361] E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 96:8267, 1992.
- [362] K. P. Kerns, E. K. Parks and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 112:3394, 2000.
- [363] J. L. Persson, M. Andersson and A. Rosén. *Z. Phys. D*, 26:334, 1993.
- [364] M. Pellarin, B. Baguenard, J. L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller and A. Perez. *Chem. Phys. Lett.*, 217:349, 1994.
- [365] M. B. Knickelbein, S. Yang and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 93:94, 1990.
- [366] J. G. Louderback, A. J. Cox, L. J. Lising, D. C. Douglas and L. A. Bloomfield. *Z. Phys. D*, 26:301, 1992.
- [367] J. P. Bucher, D. C. Douglas and L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3052, 1991.
- [368] J. P. Bucher, D. C. Douglas, P. Xia, B. Haynes and L. A. Bloomfield. *Z. Phys. D*, 19:251, 1991.
- [369] D. C. Douglas, A. J. Cox, J. P. Bucher and L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. B*, 47:12874, 1993.
- [370] M. B. Knickelbein. *J. Chem. Phys.*, 116:9703, 2002.
- [371] W. A. de Heer, P. Milani and A. Chatelain. *Phys. Rev. Lett.*, 65:488, 1990.
- [372] W. A. de Heer, P. Milani and A. Chatelain. *Z. Phys. D*, 19:241, 1991.
- [373] S. N. Khanna and S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.*, 67:742, 1991.
- [374] P. Borrmann, D. Gloski, E. R. Hilf. *Surf. Rev. Lett.*, 3:103, 1996.
- [375] E. Yurtsever and F. Calvo. *Phys. Rev. B*, 62:9977, 2000.
- [376] R. C. Longo, C. Rey and L. J. Gallego. *Surf. Sci.*, 424:311, 1999.
- [377] Ι. Δ. Βέργαδος. *Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής (τόμος ΙΙ)*. Ο.Ε.Δ.Β., Αθήνα, 1986.
- [378] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [379] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Willey & Sons, New York, 1976.
- [380] J. W. Moskovits and J. E. Hulse. *J. Chem. Phys.*, 66:3988, 1977.

- [381] M. T. Yin and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 26:5668, 1982.
- [382] A. K. MacMahan, M. T. Yin and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 24:7210, 1981.
- [383] M. T. Yin and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1004, 1980.
- [384] E. Wigner. *Phys. Rev.*, 46:1002, 1934.
- [385] U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [386] R. C. Haddon and L. T. Scott. *Pure & Appl. Chem.*, 58:137, 1986.