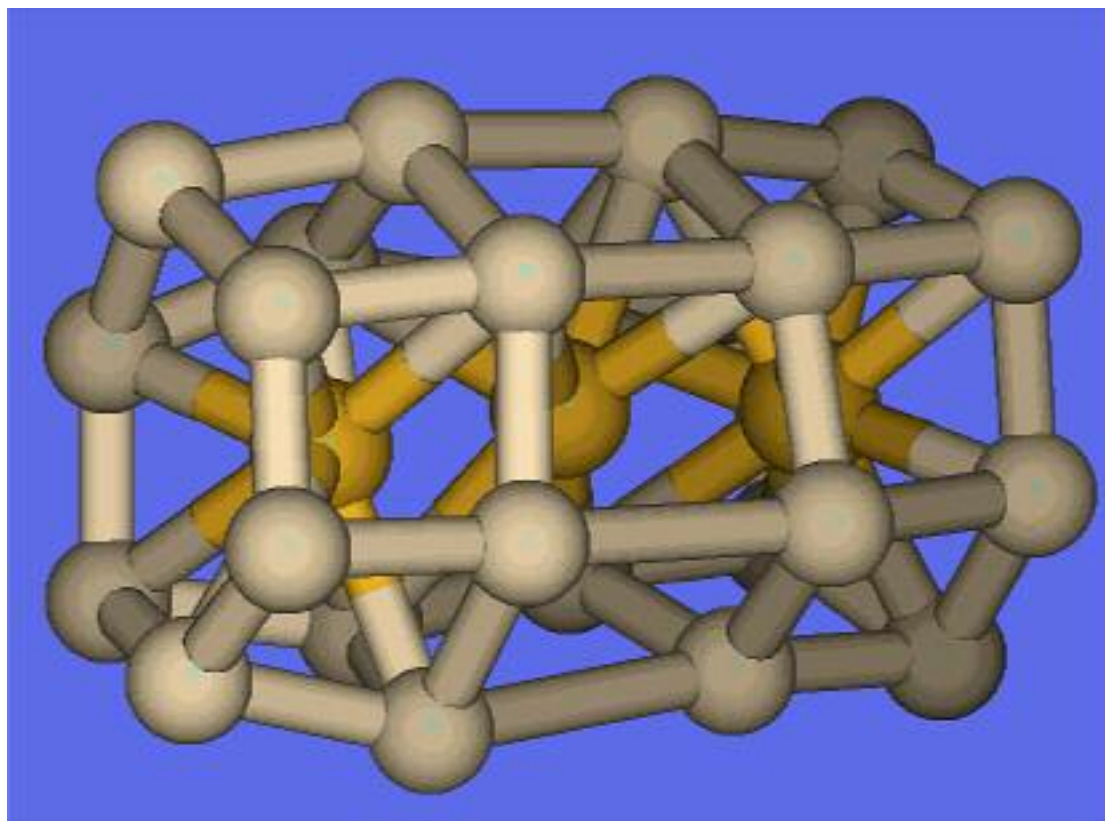


Μεταπτυχιακή ερευνητική εργασία

«Θεωρητική μελέτη ενθυλάκωσης μεταβατικών
μετάλλων σε συσσωματώματα Si
- δημιουργία νανοσωλήνων»



Μπουρμπάκης Γιάννης

Νοέμβριος 03

Υπεύθυνος καθηγητής:
Φρουδάκης Γιώργος

Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.
Εφαρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Κρήτης

Θερμά ευχαριστώ,

τον υπεύθυνο για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας επίκουρο καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης **κ. Γεώργιο Φρουδάκη**,

τον ερευνητή Α' βαθμίδας του Ινστιτούτου Τεχνολογίας και Έρευνας του τομέα Υπολογιστικής Φυσικής **κ. Αντώνη Ανδριώτη**,

το μεταπτυχιακό πρόγραμμα Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ. Εφαρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας του τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης,

και την ερευνητική ομάδα της Υπολογιστικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με υπεύθυνο καθηγητή τον **κ. Φαράντο Σταύρο**.

Με εκτίμηση,

Μπουρμπάκης Γιάννης

Δημοσιεύσεις

- 1) Importance of Multi-Reference Configuration Interaction for ${}^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ transitions of linear HC₇H
Giannis Mpourmpakis, Max Mühlhäuser, George E. Froudakis and Sigrid D. Peyerimhoff
Chemical Physics Letters 356, (3-4) ,pp.398-402 (2002)
- 2) Stabilization of Si-based cage clusters and nanotubes by encapsulation of transition metal atoms.
Antonis N Andriotis, Giannis Mpourmpakis, George E Froudakis and Madhu Menon
New Journal of Physics vol.4, pp78.1-78.14, (2002)
- 3) Ene Hydroperoxydation of Isobutenylarenes within Dye-Exchanged Zeolite Na-Y: Control of Site Selectivity by Cation – Arene Interactions.
Stratakis M., Rabalakos C., Mpourmpakis G., Froudakis G.
Journal of Organic Chemistry Vol.68 No.7 (2003).
- 4) Understanding the structure of metal encapsulated Si cages and nanotubes: The interplay of symmetry and d band filling.
Giannis Mpourmpakis, George E. Froudakis, Antonis N. Andriotis, and Madhu Menon.
Journal of Chemical Physics, 119 ,14,7498-7502 (2003).
- 5) Fe encapsulation by silicon clusters: Ab initio electronic structure calculations
Giannis Mpourmpakis, George E. Froudakis, Antonis Andriotis and Madhu Menon. **Physical Review B**, P 68, 125407 (2003)
- 6) Ab initio MRD-CI Investigation of linear HC₅H⁺ and HC₇H⁺
Max Mühlhäuser , Jan Haubrich, Giannis Mpourmpakis, George E. Froudakis
Internet Electronic **Journal of Molecular Design** 2003, 2 biochem press
- 7) Magnetic enhancement and magnetic reduction in binary clusters of transition metal atoms.
Antonis N. Andriotis, Giannis Mpourmpakis and George E. Froudakis, Madhu Menon.
(accepted in **Journal of Chemical Physics**)

Οι δημοσιεύσεις 2,4,5,7 παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία

**Στον Μπάμπη,
την Μαρία
και τη Βούλα..**

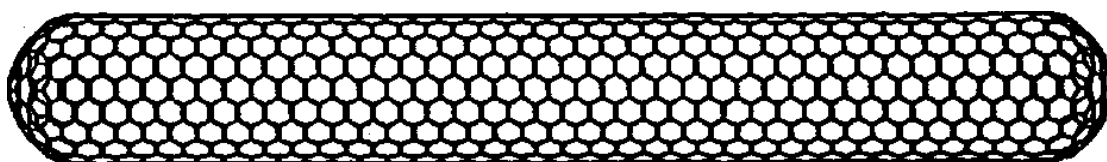
1) Εισαγωγή	(σελ 5)
2) Η μέθοδος DFT	(σελ 9)
2.1 Εισαγωγή	(σελ 9)
2.2 Μοντέλα Hartree και Hartree Fock	
2.3 Post Hartree Fock και Density Functional μέθοδοι	(σελ 15)
2.4 Βασικά χαρακτηριστικά της DFT	(σελ 17)
2.4.1 Η έννοια της ηλεκτρονιακής πυκνότητας	
2.4.2 Θεωρήματα Hohenberg και Kohn.	
2.5 Αλγόριθμος DFT	(σελ 31)
2.6 Σύγκριση DFT με Hartree Fock	(σελ 32)
2.7 Υπολογισμός πυκνότητας καταστάσεων	(σελ 34)
2.8 Τι χρησιμοποιούμε και γιατί	(σελ 35)
3) Αποτελέσματα	
3.1 Ενθυλάκωση των μετάλλων Ni και V σε συμπλέγματα πυριτίου.	(σελ 36)
3.1.1 Ενθυλάκωση του Ni	
3.1.2 Ενθυλάκωση του V	
3.2 Αλληλεπίδραση της συμμετρίας και της κατάληψης της d ζώνης του μετάλλου στη σταθεροποίηση κλουβιών και νανοσωλήνων πυριτίου	(σελ 45)
3.3 Ενθυλάκωση του μετάλλου Fe σε συμπλέγματα πυριτίου	(σελ 52)
3.3.1 Μικρά συστήματα (Si_nFe , $n = 1, 2, 5, 6$)	
3.3.2 Μεγάλα συστήματα. (Si_nFe , $n = 10, 12, 14$)	
3.4 Μελέτη μεταβολής μαγνητισμού σε συσσωματώματα δύο μεταβατικών μετάλλων	(σελ 59)
4) Σύνοψη – συζήτηση αποτελεσμάτων	(σελ 65)
Αναφορές	(σελ 68)
Παράρτημα	(σελ 73)

1. Εισαγωγή

Τα φουλερένια αποτελούνται από κλειστές (sp^2 υβριδοποιημένες) ενώσεις άνθρακα, που οργανώνονται βάσει 12 πενταγώνων και οποιουδήποτε αριθμού εξαγώνων εκτός από ένα. Αυτή είναι η ορολογία που περιγράφει τα επιμηκυμένα φουλερένια, τα οποία είναι γνωστά ως νανοσωλήνες [1] (σχ. 1). Το 1991, ο Iijima (νεκ) δημοσίευσε την ύπαρξη τέτοιων δομών που αποτελούνταν από ομόκεντρους κύκλους γραφίτη και είχαν παραχθεί στον αντιδραστήρα Kratschmer/Huffman [2]. Μερικούς μήνες μετά τη δημοσίευση του Iijima, οι Ebbesen και Ajayan περιέγραψε τη μαζική σύνθεση των νανοσωλήνων [3] που διαμορφώθηκαν ως εσωτερική καθοδική εναπόθεση πυρήνων δημιουργημένα από τοξοειδή ηλεκτρόδια γραφίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα. Μια διαδικασία που είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για τα φουλερένια.

Σήμερα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με διάφορες τεχνικές όπως εκκένωση ηλεκτρικών τόξων [4 - 8], πυρόλυση υδρογονανθράκων πάνω από καταλύτες [9-11], ατμοποίηση γραφίτη με λέιζερ [12,13] και με ηλεκτρόλυση αλάτων μετάλλων χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια γραφίτη [14,15]. Τα προϊόντα που παράγονται ποικίλλουν μορφολογίας (π.χ. ευθύγραμμο, καμπυλοειδή, ελικοειδή, διακλαδισμένα, κ.α.).

Από την αρχή της ιστορίας των νανοσωλήνων προβλέφθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα θα συμπεριφέρονταν ως αγωγοί, ημιαγωγοί ή μονωτές ανάλογα με τη διάμετρό τους και της chirality που είχαν (εξαγωνικού τους σχεδίου κατά μήκος της κατεύθυνσης του άξονα των σωλήνων) [16,17]. Μετρήσεις μεταφοράς σε ογκώδη νανοσωλήνες [18,19], μεμονωμένους πολυστρωματικούς σωλήνες [20,21] και απλού πλέγματος σωληνίσκους [22,23], έχουν αποκαλύψει ότι οι αγώγιμες ιδιότητες τους εξαρτώνται από το βαθμό γραφίτοποίησης, την ελικοειδικότητα και τη διάμετρό τους. Μετρήσεις συντελεστών του Young επίσης έδειξαν ότι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες (multi layered) είναι μηχανικά ισχυρότεροι από τις συμβατικές ίνες άνθρακα [24,25] και είναι εξαιρετικά εύκαμπτοι όταν υποβάλλονται σε μεγάλη πίεση [26].



Σχήμα 1.1 Απεικόνιση ενός νανοσωλήνα, ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ως επιμηκυμένο φουλερένιο

Εκτός από τον γραφίτη, άλλα στρωματοποιημένα υλικά όπως BN, BC₂N [27] και BC₃ [28], είχαν προβλεφθεί πως θα δημιουργούσαν φουλερενοειδής δομές. Η σύνθεση τέτοιων υλικών σύντομα ακολουθήθηκε από σύνθεση νέων οικογενειών κλουβιών (π.χ. BN [29-31], BC₂N [32-36], BC₃ [34-36], MoS₂ [37], WS₂ [38] και VS₂ [39]). Είναι αξιοσημείωτο ότι, σχετικές δομές B/N/C περιγράφηκαν το 1986 από Bartlett [40,41] ως αποτέλεσμα θερμόλυσης διαφόρων προδρόμων μορίων (π.χ. C₂H₂ + BCl₃).

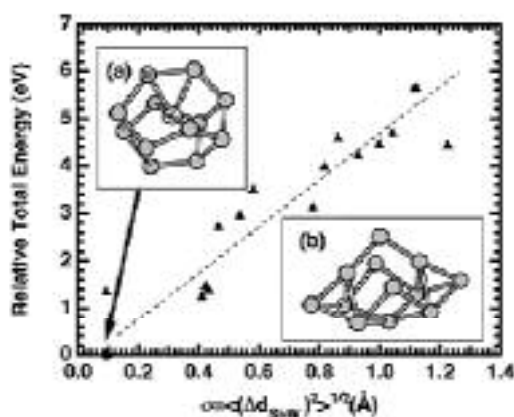
Στις μέρες μας, το ποσοστό των δημοσιεύσεων που αφιερώνονται στις εφαρμογές των νανοσωλήνων (ευρέως γνωστή ως νανομηχανική) από θεωρητική και πειραματική έρευνα έχει αυξηθεί δραματικά. Ένα μεγάλο ποσοστό έρευνας έχει στραφεί προς τα μονοδιάστατα νανο-υλικά και συγκεκριμένα στη χρήση των δυναμικών τους στην νανοηλεκτρονική. Γενικά υπάρχουν δύο ερευνητικές κατευθύνσεις: μελέτη των ιδιοτήτων των ήδη υπάρχον νανο-υλικών και σχεδιασμός νέων υλικών που παρουσιάζουν τις συγκεκριμένες ιδιότητες. Πολλές ερευνητικές ομάδες, ακολουθώντας τη δεύτερη κατεύθυνση προσπάθησαν είτε να συνθέσουν νέους νανοσωλήνες που βασίζονται όχι μόνο στον άνθρακα [42-44] είτε να διαμορφώσουν θεωρητικά, υποθετικούς σωλήνες [45]. Και στις δύο περιπτώσεις ο κύριος υποψήφιος για να αντικαταστήσει τον άνθρακα ήταν το πυρίτιο.

Σήμερα, είναι παγκοσμίως γνωστό ότι ο άνθρακας και το πυρίτιο παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικό χαρακτήρα δέσμευσης, παρότι βρίσκονται στην ίδια ομάδα (4^η στήλη του περιοδικού πίνακα) και έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους. Αυτό συμβαίνει επειδή ο άνθρακας, μπορεί να υβριδίζει sp^2 τα τροχιακά του, ενώ το πυρίτιο δεν προτιμά αυτό τον υβριδισμό και προτιμά τον sp^3 . Ακόμα και από μικρά συσσωματώματα, ο άνθρακας προτιμά να φτιάχνει γραμμικές αλυσίδες και επίπεδες δομές, ενώ το πυρίτιο προτιμά τις τρισδιάστατες δομές.

Η πρώτη προσπάθεια να αντικατασταθούν τα άτομα άνθρακα με το πυρίτιο στους σχηματισμούς κλουβιών πραγματοποιήθηκε στα φουλερένια χωρίς όμως επιτυχία. Το πυρίτιο προτιμά τις πραγματικές τρισδιάστατες, συμπαγείς δομές και είναι απολύτως ασταθές στη δημιουργία κενών κελιών. Εντούτοις, μεγάλου μεγέθους σφαιρικές δομές πυριτίου υπάρχουν και μερικές από αυτές (Si₃₃, Si₄₅) παρουσιάζουν αξιοπρόσεκτη σταθερότητα (μαγικοί αριθμοί) αλλά είναι στερεές, περιέχοντας άτομα στο εσωτερικό τους [46]. Παρακολουθώντας τον χαρακτήρα σύνδεσης που παρουσιάζει το πυρίτιο στις μικρές και μεγάλες δομές του, είναι προφανές γιατί οι νανοσωλήνες πυριτίου (SiNTs) είναι ακόμα υποθετικά υλικά [45] ενώ η σύνθεση νανοκαλωδίων (nanowires) πυριτίου (και γερμανίου) πραγματοποιήθηκε ήδη το 1992 [47].

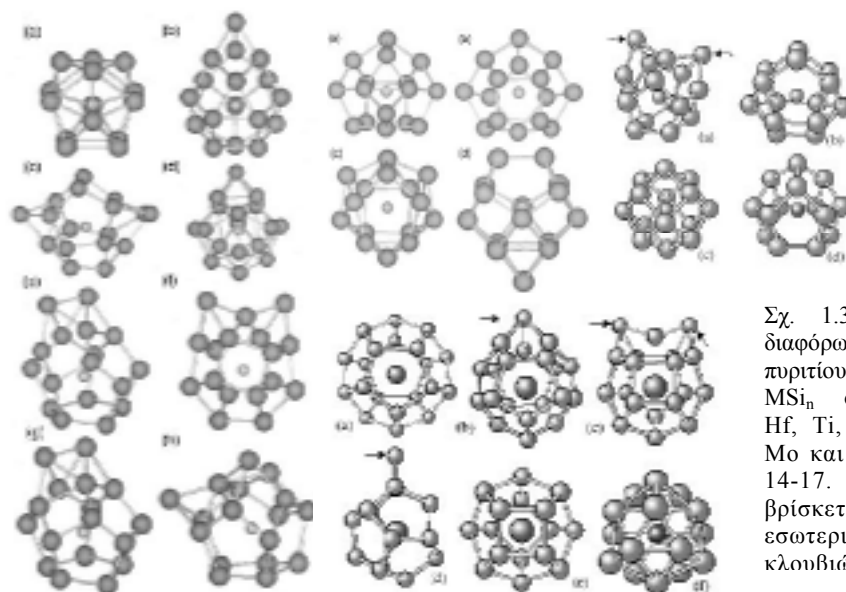
Εντούτοις, πρόσφατες μελέτες [48]-[53] επιβεβαιώνουν τη σταθερότητα συστημάτων της μορφής M_nSi_m , με το M να είναι είτε ένα μέταλλο μετάπτωσης (transition metal, TM) είτε Cu. Αυτές οι μελέτες αποκάλυψαν επίσης ότι είναι δυνατό να σταθεροποιηθούν κλουβιά πυριτίου με την ενθυλάκωση (συγκράτηση στο εσωτερικό) ατόμων μετάλλων. Ειδικότερα, ο Hiura [48] και η ομάδα του, κατάφεραν να συνθέσουν σταθερά ιονισμένα συμπλέγματα πυριτίου τα οποία περιείχαν ένα μέταλλο. Στο πείραμά τους το ιόν μετάλλου βρέθηκε να χρησιμεύει ως μια περιοχή αντίδρασης, όπου δημιουργόταν ένα σύμπλεγμα ατόμων Si τριγύρω του, έως ότου το μέταλλο καλυφθεί εντελώς. Αν και τα αρχικά άτομα μετάλλων ήταν ιονισμένα θετικά, έγιναν ουδέτερα μετά την κάλυψη από το Si. Επιπλέον, ο αριθμός των ατόμων Si που δημιούργησε το σύμπλεγμα εξαρτήθηκε από τη χημική ταυτότητα του μετάλλου. Παρατηρήθηκε ότι τα άτομα μετάλλων μετάβασης (TMAs) υποβλήθηκαν σε πλήρη κάλυψη από τα άτομα πυριτίου (τα μέταλλα ήταν Cr, Mo, W, Hf, Ta, Re, Ir, Nb, Mo, Co και Ni).

Ο Hiura και η ομάδα του παρείχαν επίσης και θεωρητική υποστήριξη των αποτελεσμάτων τους εκτελώντας από πρώτες αρχές βελτιστοποιήσεις για το συσσωμάτωμα WSi_{12} . Βρήκαν ότι η σταθερότερη γεωμετρία για αυτό το δυαδικό σύστημα είναι ένα κανονικό εξαγωνικό πρίσμα Si_{12} το οποίο περιέχει ενσωματωμένο το άτομο W. Επιπλέον, βρήκαν επίσης μια δομή σαν καλάθι (συμμετρίας C_{2v}) ως τοπικό ελάχιστο, και 1 eV υψηλότερο σε ενέργεια από τη βασική κατάσταση.



Σχ. 1.2. Διάγραμμα ολικής ενέργειας του συστήματος WSi_{12} συναρτήσει της τυπικής απόκλισης της απόστασης WSi σε ένα σύμπλεγμα. Η δομή (α) είναι η βασική κατάσταση του WSi_{12} της οποίας η ενέργεια απεικονίζεται με κύκλο ενώ με τρίγωνα απεικονίζονται οι ενέργειες των ισομερών. Η δομή (β) είναι η βασική κατάσταση του συστήματος Si_{12} .

Μετά από αυτήν την εργασία οι Kumar και Kawazoe [51,52], χρησιμοποίησαν από πρώτες αρχές υπολογισμούς ενσωματώνοντας την cage shrinkage μέθοδο [52] και προέβλεψαν την ύπαρξη σταθερών συσσωματωμάτων MSi_n με $M = Zr, Hf, Ti, Ru, Os, Cr, Mo$ και W και $n = 14-17$. Η μορφή που είχαν τα μικρά κλουβιά βρέθηκε ότι ήταν διαφόρων τύπων, παρόμοια με φουλερένια, Frank-Kasper πολύεδρα, κυβικού και δεκαεδρικού τύπου [51].



Σχ. 1.3 Απεικόνιση διαφόρων κλουβιών πυριτίου του τύπου MSi_n όπου $M = Zr, Hf, Ti, Ru, Os, Cr, Mo$ και W και $n = 14-17$. Το μέταλλο βρίσκεται πάντα στο εσωτερικό των κλουβιών.

Λεπτομερής μελέτη με μοριακής δυναμικής προσομοιώσεις από την ερευνητική μας ομάδα έχει αποκαλύψει ότι η σταθερότητα των συμπλεγμάτων πυριτίου που προκαλείται από την ενθυλάκωση μετάλλων μπορεί να επεκταθεί και σε συστήματα νανοσωλήνων [54]. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι ένας νανοσωλήνας πυριτίου που σταθεροποιείται από μια αλυσίδα ατόμων Νί στο εσωτερικό του, παρουσιάζει ένα ενεργειακό κενό στην ενέργεια fermi, E_F , το οποίο γίνεται εξαιρετικά μικρό καθώς το μήκος του σωλήνα αυξάνει.

Σκοπός της παρούσα εργασίας είναι

- η από πρώτες αρχές μελέτη σταθερότητας νανοσωλήνων πυριτίου που περιέχουν αλυσίδα μετάλλων μετάπτωσης στο εσωτερικό τους
- η εξήγηση του χαρακτήρα σύνδεσης αυτών μέσα από την μελέτη διαφόρων μεγέθους συσσωματωμάτων-κλουβιών και
- η μελέτη των ιδιοτήτων τους δίνοντας έμφαση κυρίως στις μαγνητικές.

Συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία έγινε μια επισταμένη μελέτη δομών που δημιουργούν κλουβιά πυριτίου που ενθυλακώνουν άτομα μετάλλων από την 3d σειρά του περιοδικού πίνακα. Μελετήθηκαν δομές πυριτίου που ενθυλακώνουν V (αρχή της 3d σειράς), Ni (τέλος της 3d σειράς) και Fe (μέση της 3d σειράς). Οι δομές των κλουβιών που δημιουργούνται είναι οι περισσότερες συμμετρικές και ελέγχθηκε η δυνατότητα να δημιουργηθούν και νανοσωλήνες παρόμοιας μορφής.

2. Θεωρία

Η μέθοδος DFT

Εισαγωγή

Θα μπορούσαν να οριστούν τρεις βασικές κατηγορίες προσεγγίσεων της Υπολογιστικής Χημείας, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μοντέλων μοριακών συστημάτων:

A) Οι Απλές Συγκριτικές και Γραφικές Προσεγγίσεις (Simple Comparative and Graphical Approaches) – που περιλαμβάνουν μεθόδους όπως η graphical inspection, molecular superposition, κ.λπ. Χρησιμοποιούνται σαν ένα πρώτο βήμα για την πιστοποίηση βιολογικά ενεργών μορίων, καθώς και στην ανίχνευση μοριακών ιδιοτήτων που απαιτούνται ώστε να είναι κάποιο μόριο ενεργό. Παρ' όλ' αυτά, τα αποτελέσματα που δίνουν τέτοιες μέθοδοι είναι κυρίως ποιοτικά.

B) Οι Εμπειρικές Μέθοδοι – Μοριακή Δυναμική, Μοριακή Μηχανική. Εδώ βασικές ενεργειακές συγκρίσεις και βελτιστοποίηση γεωμετρίας επιτυγχάνονται μέσω κάποιων σχετικά απλών διαατομικών δυναμικών, ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και δυνάμεων διασποράς (dispersion forces). Πρόκειται για εύχρηστες και κυρίως γρήγορες μεθόδους σε σχέση με τους αυστηρούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι απαιτούν αρκετά πειραματικά και θεωρητικά δεδομένα για τη βελτιστοποίηση των μοντέλων και των παραμέτρων. Κατά κανόνα, δεν χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μοντέλων που περιγράφουν χημικές αντιδράσεις και σπάσιμο ή σχηματισμό δεσμών, μια και δεν εισάγεται σε αυτά η ηλεκτρονική δομή.

Γ) Κβαντικές Προσεγγίσεις – Σ' αυτές λαμβάνεται αυστηρά υπόψη η ηλεκτρονική δομή γι' αυτό και έχουν τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ. Μπορούν να χωριστούν στις εξής δύο υποκατηγορίες:

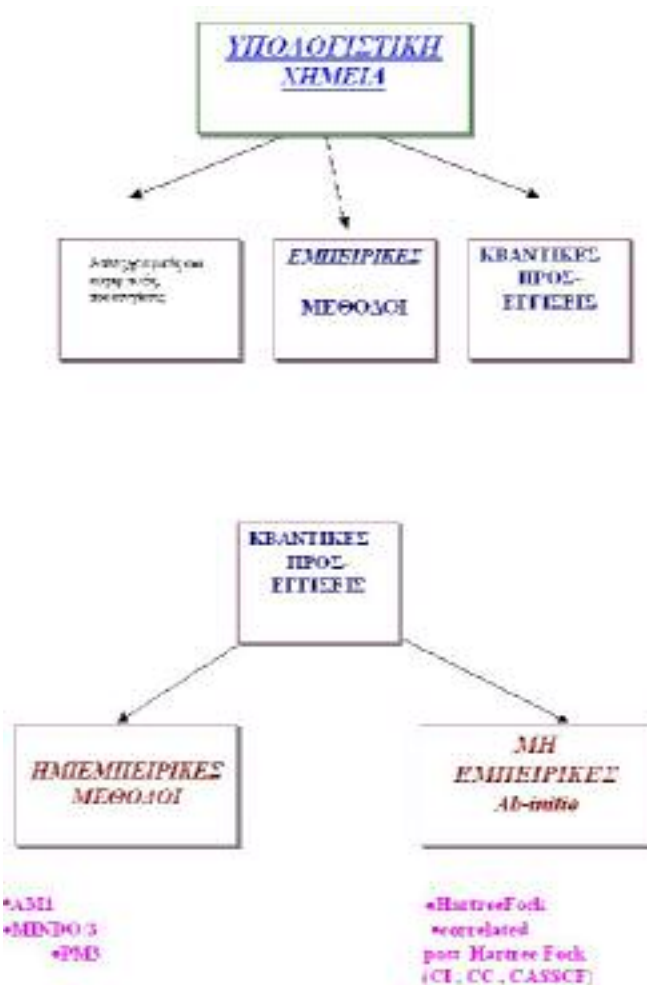
α) Ημιεμπειρικές μέθοδοι: Πρόκειται για κβαντικές μεθόδους στις οποίες κάποιες ποσότητες λαμβάνονται από πειράματα και κάποιες άλλες μικρότερες από προσαρμογές καμπύλων σε πειραματικά δεδομένα.

β) μέθοδοι από πρώτες αρχές - ab-initio, οι οποίες δεν περιέχουν εμπειρικές παραμέτρους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιοδήποτε μοριακό σύστημα, σε αντίθεση με τις ημιεμπειρικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο στα συστήματα από τα

οποία παίρνονται τα πειραματικά δεδομένα. Οι πιο βασικές κατηγορίες μεθόδων από πρώτες αρχές είναι:

- οι παραδοσιακές *ab-initio* μέθοδοι όπου σημείο εκκίνησης είναι η θεωρία *Hartree-Fock* (περιγραφή ηλεκτρονικής δομής μέσω της κυματοσυνάρτησης),
- οι λεγόμενες *correlated post-HF* μέθοδοι (π.χ. Configuration Interaction, Coupled Cluster κ.λπ. , μοντέρνες εξελίξεις των HF)
- οι μέθοδοι που στηρίζονται στη θεωρία του *Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory Methods)* η οποία αποτελεί και τη βάση εκκίνησης για την περιγραφή του συστήματος.

Σχήμα 2.1



Στις μέρες μας υπάρχει διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις DFT μεθόδους από τη μεριά της Χημείας, παρόλο που οι ρίζες της πηγάζουν από τη Φυσική Συμπυκνωμένης ύλης.

Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας παραδοσιακές από πρώτες αρχές μεθόδους – το βασικό μέχρι τώρα εργαλείο της Κβαντικής Χημείας- είναι δυνατό να υπολογιστούν τιμές διαφόρων

χημικών ιδιοτήτων μορίων με οσοδήποτε μεγάλη ακρίβεια. Στην πράξη όμως, ακριβείς ποσοτικές μελέτες έχουν επιτευχθεί κυρίως σε άτομα και μικρά μόρια. Σε μεγαλύτερα συστήματα, η τεράστια υπολογιστική ισχύς που απαιτείται και η μεγάλη ευαισθησία στην επιλογή των συναρτήσεων βάσης, κάνουν τους υπολογισμούς εξαιρετικά δύσκολους και χρονοβόρους, αν όχι αδύνατους.

Η Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT), η οποία είναι σε εξέλιξη τα τελευταία χρόνια, παρέχει ισχυρές ενδείξεις για την ανάπτυξη μεθόδων που θα επιτρέπουν όχι μόνο την ποιοτική αλλά πολύ περισσότερο την ποσοτική μελέτη φαινομένων που σχετίζονται με τα μόρια και τα συσσωματώματα της ύλης. Ήδη έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα, νέες υπολογιστικές τεχνικές βασιζόμενες στη θεωρία αυτή. Οι τελευταίες σημειώνουν ιδιαίτερη επιτυχία στο χώρο των μοριακών συστημάτων της Χημείας των ενώσεων συναρμογής, της Χημείας της Στερεάς Κατάστασης και συχνά σε περιπτώσεις όπου είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί μια συμβατική από πρώτες αρχές μέθοδος, όπως π.χ. στα στοιχεία μεταπτώσεως.

Ο στόχος της Υπολογιστικής Μοριακής Χημείας είναι η ανάπτυξη μεθόδων με τις δυνατότητες που συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 2.2

Criterion	Goal
GENERALITY	<ul style="list-style-type: none"> • all atoms of the periodic table • all types of bonding situations • equilibrium and non-equilibrium geometries
ACCURACY	<ul style="list-style-type: none"> • crystallographic positions $\pm 0.001 \text{ \AA}$ • bond lengths $\pm 0.001 \text{ \AA}$ • bond angles $\pm 1^\circ$ • dihedral angles $\pm 1^\circ$ • binding (dissociation) energies 0.1 kJ/mol • vibrational frequencies 1 cm⁻¹ • dipole moments 0.01 Debye • visible and UV spectra 0.01 eV • photoemission spectra 0.01 eV • magnetic moments 0.01 Bohr magnetons
SYSTEM SIZE	<ul style="list-style-type: none"> • 104 atoms on ab initio level of theory • 106 atoms with parameterized approaches
TIME SCALE	<ul style="list-style-type: none"> • 1 second

2.2 Μοντέλα Hartree και Hartree-Fock

Η μέθοδος Hartree-Fock ξεκινά από την θεώρηση της αλληλεπίδρασης του κάθε ηλεκτρονίου του συστήματος με όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες. Ο “ακριβής” πολυηλεκτρονιακός Χαμιλτονιανός τελεστής της εξίσωσης Schrodinger που περιγράφει το σύστημα μπορεί να γραφεί, χωρίς να είναι όμως γνωστή η ακριβής μορφή της πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης. Η θεωρία Hartree εισάγει την απλούστερη δυνατή προσέγγιση για να την εκφράσει: ένα γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Το κάθε ηλεκτρόνιο κινείται στο δικό του τροχιακό υπό την επίδραση ενός μέσου πεδίου που οφείλεται σε όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια απ’ τη μια, το δυναμικό Hartree, και στους πυρήνες από την άλλη (*Προσέγγιση Κεντρικού ή Μέσου Πεδίου (Central or Mean Field Approximation)*). Οι υπολογισμοί στηρίζονται στη θεωρία των μεταβολών και συνεχίζονται μέχρις ότου επιτευχθεί αυτοσυνέπεια. Παρ’όλ’αυτά, τα αποτελέσματα που δίνει η μέθοδος δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Για παράδειγμα, προβλέπει ότι σε ένα ουδέτερο σύστημα με ομοιόμορφα κατανεμημένο φορτίο π.χ. ένα στερεό, δεν υπάρχει ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων με αυτό, κάτι που δεν ισχύει.

Στη βελτιωμένη προσέγγιση *Hartree-Fock* λαμβάνεται υπόψιν μια επιπλέον παράμετρος: η Αρχή του Pauli. Έτσι, το γινόμενο της Hartree γενικεύεται σε ένα άθροισμα τέτοιων γινομένων με εναλλασσόμενο πρόσημο (συμβατικά γράφεται με τη μορφή ορίζουσας Slater) οπότε εξασφαλίζεται η απαίτηση της αντισυμμετρικότητας της κυματοσυνάρτησης. Ταυτόχρονα, ικανοποιείται η ομόνυμη Απαγορευτική Αρχή (ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν αποφεύγουν το ένα το άλλο). Θα μπορούσε να πει κανείς ότι κάθε ηλεκτρόνιο περιβάλλεται από μια περιοχή στο χώρο, γνωστή σαν “οπή ανταλλαγής” (*exchange or Fermi hole*) και η οποία είναι απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν. Η παρουσία της οπής αυτής έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνονται οι απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν, δρώντας έτσι για αυτά σαν ένα ενεργό ελκτικό δυναμικό (*exchange potential*), οπότε σταθεροποιείται το σύστημα και βελτιώνονται τα αποτελέσματα της Hartree.

Μονοηλεκτρονιακές Εξισώσεις

Hartree

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{\text{ion}}(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Hartree Fock

$$\begin{aligned} \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) \\ &- \sum_j \delta_{s_i s_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2)$$

Ο τελευταίος όρος στη δεύτερη έκφραση είναι η ενέργεια ανταλλαγής (exchange energy), ενώ το s_i αναφέρεται στο σπιν. Ο όρος αυτός είναι μη μηδενικός μόνο στις περιπτώσεις ηλεκτρονίων με όμοιο σπιν.

Οι συμβατικοί ab-initio HF υπολογισμοί χρησιμοποιούν σαν προσέγγιση της κυμ/σης μια και μόνο Slater ορίζουσα. Στη γλώσσα της Κβαντικής Χημείας, τέτοιοι υπολογισμοί αναφέρονται σαν “υπολογισμοί σε επίπεδο SCF” λόγω της διαδικασίας που ακολουθείται για τη λύση των εξισώσεων Hartree-Fock και η οποία περιγράφεται σύντομα στο παράρτημα Π.2. Πιο ακριβείς προσεγγίσεις με τη μορφή μιας σειράς τέτοιων οριζουσών οδηγούν στις λεγόμενες correlated ή post-HF μεθόδους.

Λόγω της μαθηματικής φύσης της προσέγγισης HF, οι συναρτήσεις τύπου Gauss αποδείχτηκαν οι πιο αποτελεσματικές και ίσως οι πιο πρακτικές για την περιγραφή των μονοηλεκτρονιακών κυμ/σεων. Από τον καιρό που ανακαλύφθηκαν (Boys, 1950) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις HF μεθόδους, για περίπου μισό αιώνα, ενώ τεράστια έρευνα γίνεται για την ανάπτυξη των λεγόμενων “optimal” Gaussian Basis Sets. Η ποιότητα των βάσεων φαίνεται να είναι το μέσο ελέγχου της αναλογίας ταχύτητας και ακρίβειας των υπολογισμών.

Έχουν γίνει λοιπόν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Για πολλά μόρια, όπως π.χ. H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , CO , N_2 και NH_3 οι προβλεπόμενες τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων και γωνιών πλησιάζουν εκπληκτικά τις πειραματικές. Ακόμα και οι δονητικές συχνότητες (λαμβάνονται μέσω της κλίσης της καμπύλης της ολικής ενέργειας συναρτήσει των αποστάσεων των πυρήνων) διαφέρουν μόνο κατά 10% περίπου. Ωστόσο οι τιμές όσον αφορά τις ολικές ενέργειες είναι λιγότερο ικανοποιητικές. Θεωρητικά, π.χ. η διαφορά ανάμεσα στην ολική ενέργεια ενός μορίου N_2 και σε αυτές που αντιστοιχούν σε δύο ξεχωριστά άτομα N θα έπρεπε να δίνει την ενέργεια σύνδεσης του μορίου. Βρέθηκε τελικά ότι οι τιμές της ολικής ενέργειας ήταν εξαιρετικά ευαίσθητες στην ποιότητα των συναρτήσεων βάσης και ότι ακόμα και με μεγάλα σύνολα βάσεων η συμφωνία ανάμεσα στη θεωρία και το πείραμα δεν ήταν

ικανοποιητική. Γενικά φαίνεται ευκολότερη η εύρεση της σωστής γεωμετρίας από τη λήψη σωστών ενεργειακών αποτελεσμάτων.

Επιπλέον, ενώ οι HF μέθοδοι φαίνονταν ευρέως εφαρμόσιμοι, υπήρχαν συστήματα όπου αντιμετώπιζαν σοβαρά προβλήματα. Για παράδειγμα ένα μόριο F_2 προβλέπεται να είναι λιγότερο σταθερό απ'ότι δύο απομονωμένα άτομα F. Ο προσδιορισμός της γεωμετρίας και των δονητικών χαρακτηριστικών στο O_3 αποδείχτηκε ακόμα πιο δύσκολος. Παρ'όλ'αυτά, μπορεί οι (απόλυτες) ενέργειες σύνδεσης να είναι πρόβλημα, οι σχετικές όμως ενέργειες, π.χ. μεταξύ δύο διαφορετικών μορφών του ίδιου μορίου ή μεταξύ δύο ισομερών, είναι συχνά ακριβείς στο όριο των 10 kJ/mol (περίπου 0.1 eV) ή καλύτερα.

Μέχρι αυτό το σημείο βέβαια, η θεωρία HF είχε χρησιμοποιηθεί κυρίως σε μικρά μόρια. Το πεδίο των στερεών και των επιφανειών αποτελούσε για χρόνια αντικείμενο των φυσικών της Στερεάς Κατάστασης. Η πρόβλεψη ενεργειακών διαφορών είναι δυνατή μόνο αν η γεωμετρία ισορροπίας των μορίων μπορεί να προσδιοριστεί καλά. Η λεπτομερής παρακολούθηση όλων των δυνατών θέσεων των πυρήνων στο χώρο είναι δυνατή μόνο για πολύ απλά μόρια. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας μεγαλύτερων μορίων χρειάζονται άλλες πιο πολύπλοκες τεχνικές.

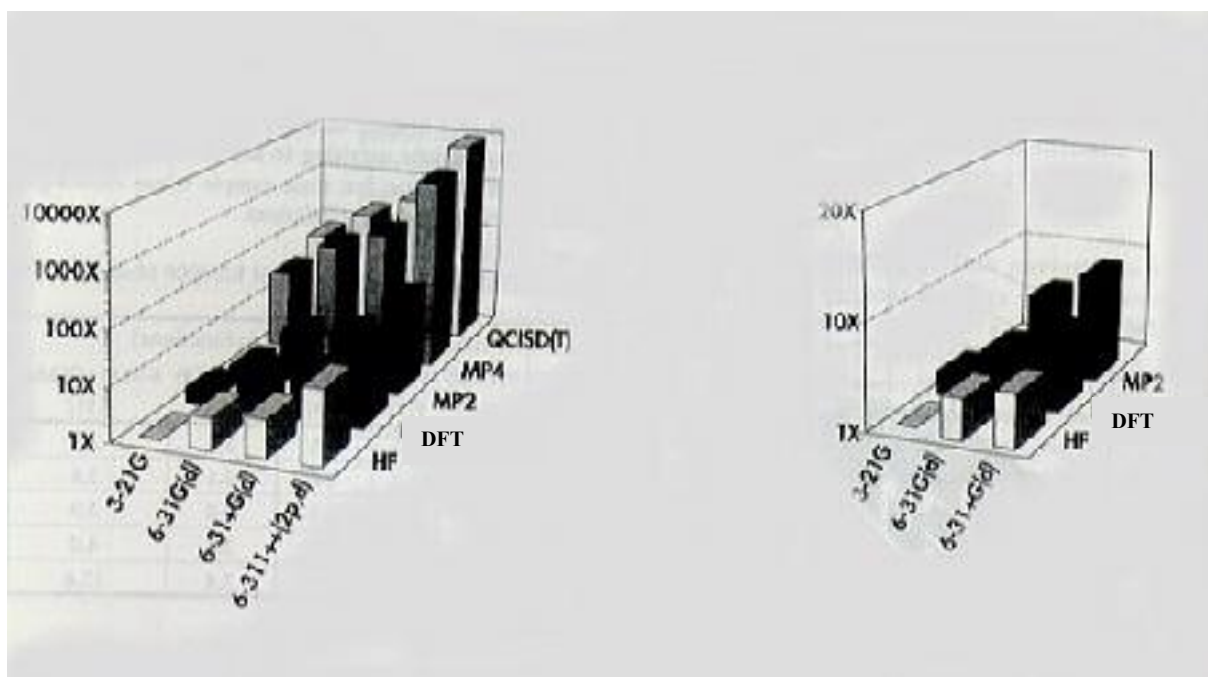
Εξάλλου, σε μεγάλα μόρια το πρόβλημα των αλληλεπιδράσεων και της συσχετισμένης κίνησης των ηλεκτρονίων είναι εντονότερο. Στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης και την Κβαντική Χημεία των μεγάλων ατομικών και μοριακών συστημάτων αυτό είναι το λεγόμενο “πρόβλημα των πολλών σωμάτων”. Οι διάφορες συσχετίσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος χαρακτηρίζονται είτε σαν μικρής εμβέλειας (short range) είτε σαν μεγάλης (long range). Οι δεύτερες μπορούν σχετικά εύκολα να αναπαρασταθούν με προσεγγίσεις όπως αυτή του μέσου πεδίου στη θεωρία HF. Οι δε πρώτες έχουν να κάνουν με την περιοχή γύρω από το κάθε άτομο (ή καλύτερα γύρω από κάθε ηλεκτρόνιο) του μορίου ή του στερεού και είναι πολύ πιο δύσκολο να παρασταθούν. Σε μεγάλο βαθμό, το κεντρικό πρόβλημα είναι η αναζήτηση τρόπων ώστε να εισαχθούν με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια οι συσχετίσεις μικρής εμβέλειας στην προσέγγιση μέσου πεδίου. Υπάρχουν μάλιστα περιπτώσεις συστημάτων, ειδικά στη Στερεά Κατάσταση (όπως οι υψηλών θερμοκρασιών υπεραγωγοί), όπου οι συσχετίσεις είναι τόσο ζωτικής σημασίας (γιατί είναι πολύ ισχυρές) αλλά και τόσο δύσκολο να εισαχθούν στους υπολογισμούς ώστε τα αποτελέσματα κάθε άλλο παρά αξιόπιστα είναι.

2.3. Post-HF και Density Functional μέθοδοι

Καθώς εξελισσόταν η Κβαντική και Υπολογιστική Χημεία αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι, οι οποίες η κάθε μια σε ορισμένο βαθμό και με τον τρόπο της, εισάγουν στο πρόβλημα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος και την επίδραση που έχουν αυτές στην επίλυση της εξίσωσης Schrodinger.

Η πρώτη μεγάλη κατηγορία τέτοιων μεθόδων είναι οι λεγόμενες Post-HF μέθοδοι με πιο γνωστές τις ακόλουθες: *Configuration Interaction (CI)*, *Quadratic Configuration Interaction (QCI)*, *Coupled Cluster (CC)*, *Moller-Plesset Perturbation Theory (MP)*, *GAUSSIAN 2 (G2)* [95].

Παρ'όλο που οι μέθοδοι αυτές αποτελούν σαφείς και αποτελεσματικές βελτιώσεις της HF θεωρίας έχουν και αυτές κάποιο όριο εφαρμογής. Στις *CI* μεθόδους για παράδειγμα, όπου η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση εκφράζεται μέσω, όχι μιας, αλλά μιας ολόκληρης σειράς Slater οριζουσών έχουμε τελικά σύγκλιση στην ακριβή λύση αλλά με δραματικά αυξανόμενες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ και χρόνο CPU.



Σχ. 2.3 Γράφημα στο οποίο φαίνεται πόσο αυξάνει η υπολογιστική ισχύς αυξάνοντας τις βάσεις που αναλύουμε τα τροχιακά και το επίπεδο της θεωρίας που αντιμετωπίζουμε το σύστημά μας.

Γενικά, έχει αποδειχθεί [56] ότι υπάρχουν κάποια βασικά κριτήρια τα οποία θα πρέπει να ικανοποιεί μια υπολογιστική μέθοδος ώστε να θεωρείται αποτελεσματική και ακριβής για εφαρμογή σε οποιοδήποτε σύστημα. Μια τέτοια μέθοδος οφείλει να είναι:

- Καλά ορισμένη – να δίνει μια συνεχή δυναμική επιφάνεια και μια μοναδική τιμή της ενέργειας για δεδομένη διάταξη των πυρήνων
- Συνέπεια ως προς μέγεθος.
- Ακριβής όταν εφαρμόζεται σε σύστημα δύο ηλεκτρονίων
- Εύχρηστη- Το απαιτούμενο υπολογιστικό κόστος να αυξάνει σχετικά αργά με το μέγεθος του υπό μελέτη συστήματος
- Αποτελέσματα όσο το δυνατόν πιο κοντά στα πραγματικά (πειραματικά)
- Μεταβολική: προκύπτουσα ενεργειακή τιμή-άνω όριο στην ακριβή

Δυστυχώς, καμία από τις Post-HF μεθόδους δεν ικανοποιεί όλα τα παραπάνω κριτήρια.

Η δεύτερη μεγάλη κατηγορία μεθόδων και η οποία δίνει τα πιο ικανοποιητικά μέχρι στιγμής αποτελέσματα ιδιαίτερα σε μεγάλα (πολυηλεκτρονιακά και κατ'έκταση πολυατομικά) συστήματα είναι οι Density Functional μέθοδοι, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς τα τελευταία χρόνια και βελτιώνονται συνεχώς. Όσο για το αν ικανοποιούν ή όχι το σύνολο των παραπάνω κριτηρίων αυτό εξακολουθεί να είναι υπό μελέτη.

2.4 Βασικά χαρακτηριστικά της θεωρίας DFT

Οι διάφορες υπολογιστικές τεχνικές οι οποίες βασίζονται στη *θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας*, αναπτύχθηκαν κυρίως χάρη στην εντατική έρευνα των κβαντικών φυσικών κατά τη δεκαετία του 1920 (μοντέλο Thomas-Fermi-Dirac), και αργότερα, χάρη στη θεμελιώδη δουλειά στα πλαίσια της Κβαντικής Χημείας από τον Slater κατά τη δεκαετία του '50.

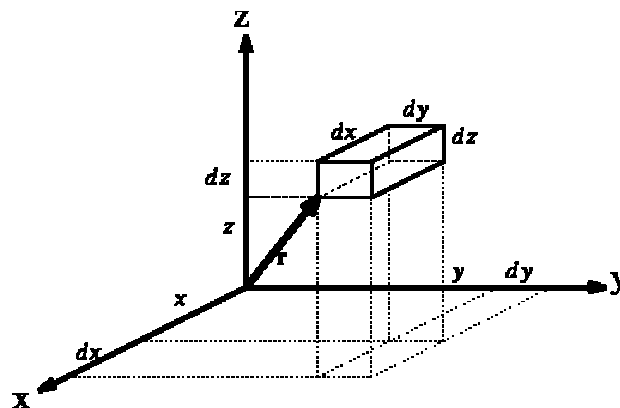
Οι θεωρίες *Hartree* και *Hartree-Fock* που παρουσιάστηκαν μέχρι στιγμής βασίζονται στη μέθοδο των μεταβολών. Παρ'ότι πρόκειται για ισχυρό μαθηματικό εργαλείο, η επιτυχία της μεθόδου αυτής στηρίζεται αποκλειστικά στη σωστή εκλογή των παραμέτρων βάσει των οποίων θα ληθεί το πρόβλημα (στην προκειμένη περίπτωση η ελαχιστοποίηση της ενέργειας). Αν πάρουμε για παράδειγμα ένα σώμα που πέφτει μέσα σε μια κοιλότητα, τότε το ύψος από το κατώτερο σημείο της κοιλότητας (και όχι π.χ. η θερμοκρασία του περιβάλλοντος) είναι μια καλή μεταβλητή βάσει της οποίας θα αναζητηθεί το ενεργειακό ελάχιστο. Ομοίως, στο κβαντομηχανικό πρόβλημα που εξετάζουμε, όσο καλύτερη είναι η μορφή της κυματοσυνάρτησης (όσο πιο πολύ ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα), τόσο καλύτερα αποτελέσματα θα πάρουμε από τη μεταβολική προσέγγιση. Γι αυτό και στη *HF* η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση βοηθά στην περιγραφή της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής (exchange interaction) και δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε μικρά συστήματα, κάτι που δε γίνεται με την κυματοσυνάρτηση-γινόμενο της *Hartree*. Όμως είναι φανερό η αποτυχία και των δύο αυτών μοντέλων σε μεγάλα συστήματα, μια και δεν υπάρχουν αρκετά καλές προσεγγιστικές μορφές της κυματοσυνάρτησης απ'όπου θα ξεκινήσουμε. Και πράγματι, δεν μας εξασφαλίζει κανένας ότι το να εκφραστεί η ολική κυματοσυνάρτηση με βάση μονοηλεκτρονιακές κυμ/σεις είναι απόλυτα σωστή υπόθεση (ή έστω η πιο σωστή).

Η προσέγγιση DFT έχει σαν βασικό πυρήνα της την αναπαράσταση της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης – συσχέτισης μέσω γενικευμένων συναρτησιακών (βλ. Παράρτημα Π.3) της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

2.4.1 Η έννοια της ηλεκτρονιακής πυκνότητας

Όπως είναι γνωστό, από τη στιγμή που θα προσδιοριστεί η κυματοσυνάρτηση Ψ για συγκεκριμένη κατάσταση του συστήματός μας, μπορεί να υπολογιστεί η αναμενόμενη τιμή οποιασδήποτε φυσικής ποσότητας με χρήση του αντίστοιχου κβαντομηχανικού τελεστή. Η ποσότητα

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N = \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) dV_1 dV_2 \dots dV_N \quad (3)$$



Σχ.2.4 Το στοιχείο όγκου για ένα σωματίδιο

δίνει την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο 1 να βρίσκεται στο στοιχείο όγκου dV_1 γύρω από το σημείο που προσδιορίζεται μέσω του \mathbf{r}_1 , το ηλεκτρόνιο 2 μέσα στο στοιχείο όγκου dV_2 γύρω από το σημείο που προσδιορίζεται μέσω του \mathbf{r}_2 κ.ο.κ. Αν η Ψ περιγράφει ένα σύστημα που περιέχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, τότε το $|\Psi(\mathbf{r})|^2 dV$ δίνει την πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο μέσα στο στοιχείο όγκου dV γύρω από το σημείο \mathbf{r} . Σε καρτεσιανές συντεταγμένες $dV = dx dy dz$ (βλ. Σχ.1). Ολοκληρώνοντας τώρα την Ψ σε όλο το χώρο για όλες τις μεταβλητές (μ'άλλα λόγια αθροίζοντας τις πιθανότητες σε όλα τα στοιχεία όγκου dV_i) παίρνουμε την πιθανότητα να βρούμε τα ηλεκτρόνιά μας οπουδήποτε στο χώρο (με την προϋπόθεση ότι η Ψ είναι κανονικοποιημένη).

Κατ' επέκταση, είναι εύκολο να εκφράσουμε και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα με βάση αυτή την ποσότητα. Είναι:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (4)$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος και $\delta(\mathbf{r})$ η συνάρτηση του Dirac η εισαγωγή της οποίας ανάγει την προηγούμενη έκφραση σε ολοκλήρωση πάνω στα

διανύσματα θέσης r_i όλων των ηλεκτρονίων εκτός από ένα. Ποιο είναι αυτό δεν έχει σημασία μια και τα ηλεκτρόνια είναι μη-διαχωρήσιμα. Έτσι,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \underbrace{\int \dots \int}_{N-1} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \underbrace{d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}_{N-1} \quad (5)$$

Είναι ενδιαφέρον εδώ να παρατηρήσουμε ότι στην περίπτωση μιας κυματοσυνάρτησης η οποία περιγράφει ένα σύστημα ενός μόνο ηλεκτρονίου (και μόνο τότε!) είναι

$$\rho(\mathbf{r}) = \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 = |\Psi\rangle \langle\Psi| \quad (6)$$

δηλαδή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και η πυκνότητα πιθανότητας να βρούμε ένα ηλεκτρόνιο κάπου στο χώρο ταυτίζονται.

Το δυναμικό Hartree, όπως είπαμε, αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του κάθε ηλεκτρονίου με τη μέση τιμή της πυκνότητας των υπολοίπων. Έστω τώρα ότι ξέρουμε τις μονοηλεκτρονιακές κυμ/σεις $\varphi_i(\mathbf{r})$, μπορούμε για κάθε ηλεκτρόνιο i να εκφράσουμε τα πυκνότητα που αντιστοιχεί σ' αυτό. Είναι

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7)$$

Η συνολική πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων είναι

$$\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (8)$$

Βέβαια, το $k_{\text{οστό}}$ ηλεκτρόνιο δεν αλληλεπιδρά με τον εαυτό του. Επομένως, η σωστή ηλεκτρονιακή πυκνότητα με την οποία αλληλεπιδρά είναι

$$\rho^{(k)}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) - \rho_k(\mathbf{r}) = \left(\sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) \right) - |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

2.4.2 Θεωρήματα των Hohenberg και Kohn [57]

Για πολλά χρόνια, η χρησιμοποίηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για την περιγραφή του υπό μελέτη πολυηλεκτρονιακού συστήματος στηριζόταν μάλλον στη φυσική διαίσθηση των ερευνητών ότι κάτι τέτοιο έχει λογική βάση, παρά στην αυστηρή απόδειξη ότι μπορεί να γίνει. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα σαν έννοια είναι περισσότερο ελκυστική επειδή είναι πιο εύχρηστη από την κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το σύστημα των N ηλεκτρονίων. Η μεν δεύτερη είναι συνάρτηση με $3N$ μεταβλητές (ή $4N$ αν ληφθεί υπόψιν και το σπιν) ενώ η δεύτερη μόνο τριών. Εξαρτάται μόνο από τα x, y, z , ενώ αν ληφθεί υπόψιν και το σπιν μπορούν κάλλιστα να οριστούν δύο πυκνότητες: μία για τα ηλεκτρόνια με σπιν πάνω $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ και μία για τα ηλεκτρόνια με σπιν κάτω $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Έτσι, με τη χρήση του $\rho(\mathbf{r})$ σαν βασική μεταβλητή στη μεταβολική προσέγγιση επιταχύνονται οι υπολογισμοί. Βέβαια, αυτό δεν είναι αυτοσκοπός· πρέπει να είμαστε σίγουροι ότι μπορούν να προκύψουν και καλύτερα αποτελέσματα (ή απλώς καλά, στις περιπτώσεις όπου δεν ήταν δυνατό μέχρι στιγμής να υπάρξουν αποτελέσματα).

Αυτό επιβεβαιώθηκε το 1964 από τους Hohenberg και Kohn οι οποίοι απέδειξαν δύο βασικά θεωρήματα:

Θεώρημα 1^ο: Για μια μη-εκφυλισμένη βασική κατάσταση ενός στάσιμου κβαντομηχανικού συστήματος, το $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ορίζεται μονοσήμαντα (εκτός μιας προσθετικής σταθεράς) μέσω της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho(\mathbf{r})$. Η ολική ενέργεια E και οποιαδήποτε άλλη ιδιότητα, μπορούν να υπολογιστούν με βάση την πυκνότητα και μόνο. Συγκεκριμένα, κάθε μια από τις ιδιότητες αυτές μπορεί να εκφραστεί με ένα και μοναδικό συναρτησιακό του $\rho(\mathbf{r})$.

Θεώρημα 2^ο: Για μια δοκιμαστική συνάρτηση $\rho(\mathbf{r})$ που ικανοποιεί τις συνθήκες

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{και} \quad \int \rho(\mathbf{r}) dV = N \quad (10)$$

θα είναι

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (11)$$

Μ' άλλα λόγια, το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας $E[\rho(\mathbf{r})]$ έχει ένα ελάχιστο στην ενέργεια της βασικής καταστάσεως και στη σωστή φυσική ηλεκτρονιακή πυκνότητα της κατάστασης αυτής.

2.4.2.α Η μορφή του Συναρτησιακού της Ενέργειας

Το αρχικό ερώτημα από το οποίο προέκυψαν αυτά τα θεωρήματα είχε να κάνει με το αν είναι δυνατόν να εξαχθούν κάποιες πληροφορίες (και ποιες είναι αυτές) για ένα μοριακό σύστημα από την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τους πυρήνες. Στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer (βλ. Παράρτημα Π.1), η βασική κατάσταση ενός συστήματος ηλεκτρονίων είναι αποτέλεσμα της θέσης των πυρήνων. Πράγματι, με βάση την ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{T}_{el} + V_{ext} + U_{ee} \quad (12)$$

η κινητική ενέργεια (\mathbf{T}_{el}) και η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων (U_{ee}) “προσαρμόζονται” στο εξωτερικό (λόγω των πυρήνων) πεδίο (V_{ext}). Μόλις αυτό καθοριστεί, καθορίζονται και οι δύο άλλοι όροι, και μαζί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα η οποία προσαρμόζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί η ελάχιστη ενέργεια για το σύστημα. Έτσι, το V_{ext} είναι στην ουσία η μόνη μεταβλητή στην εξίσωση Schrodinger και όλα τα άλλα εξαρτώνται εμμέσως από αυτό.

Οι Hohenberg και Kohn έθεσαν το αντίστροφο ερώτημα: Είναι το V_{ext} με μοναδικό τρόπο καθορισμένο με βάση την ηλεκτρονιακή πυκνότητα; Μπορούμε να βρούμε (θεωρητικά τουλάχιστον αυτό δεν είναι απαραίτητα εύκολο) που βρίσκονται στο χώρο οι πυρήνες, ή ακόμα και σε τί άτομα αναφέρονται, αν γνωρίζουμε μόνο το $\rho(\mathbf{r})$; **Υπάρχει δηλαδή μια ευθεία αντιστοιχία από το $\rho(\mathbf{r})$ στο V_{ext}** ; Η απάντηση είναι: **Ναι, υπάρχει**. Στην πραγματικότητα, η αντιστοιχία αυτή είναι ακριβής μέσα στο όριο μιας σταθεράς, η οποία όμως δεν αλλάζει τίποτα μια και η εξίσωση Schrodinger με \mathbf{H}_{el} και $\mathbf{H}_{el}+const.$ δίνουν ακριβώς τις ίδιες ιδιοκαταστάσεις και ενέργειες που είναι στη δεύτερη περίπτωση απλά μεγαλύτερες κατά την τιμή της $const.$. Την αντιστοιχία του $\rho(\mathbf{r})$ σε ένα και μοναδικό V_{ext} την απέδειξαν καταλήγοντας σε άτοπο:

1. Έστω ότι έχουμε μια ακριβή έκφραση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho(\mathbf{r})$ για τη βασική κατάσταση.
2. Έστω ότι η βασική κατάσταση είναι μη εκφυλισμένη, δηλαδή υπάρχει μόνο μια κυματοσυνάρτηση Ψ που να την περιγράφει (βέβαια τα θεωρήματα μπορούν να επεκταθούν και σε εκφυλισμένες)

3. Έστω ότι για το δεδομένο $\rho(\mathbf{r})$ υπάρχουν δύο πιθανά V_{ext} και V_{ext}' τα οποία με τη σειρά τους δίνουν δύο διαφορετικές Χαμιλτονιανές H_{el} και H_{el}' άρα και δύο διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις Ψ , Ψ' για τη βασική κατάσταση που αντιστοιχούν σε ενέργειες

$$E_o = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \text{ και } E_o' = \langle \Psi' | H_{el}' | \Psi' \rangle$$

Με βάση το θεώρημα των μεταβολών για την αναμενόμενη τιμή της ενέργειας για τα Ψ' και H απ'τη μια και τα Ψ και H' απ' την άλλη

$$E_o < \langle \Psi' | H_{el} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H_{el}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H_{el} - H_{el}' | \Psi' \rangle = E_o' + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V_{ext}'] d\mathbf{r}$$

$$E_o' < \langle \Psi | H_{el}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_{el}' - H_{el} | \Psi \rangle = E_o - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V_{ext}'] d\mathbf{r}$$

4. Προσθέτοντας, καταλήγουμε σε άτοπο

$$E_o + E_o' < E_o' + E_o$$

Επομένως, σε κάθε έκφραση του $\rho(\mathbf{r})$ αντιστοιχεί ένα και μόνο V_{ext} άρα (εμμέσως) μια και μοναδική διάταξη των πυρήνων στο χώρο.

Με βάση λοιπόν το δεύτερο θεώρημα, χρησιμοποιώντας διάφορες, κατάλληλα επιλεγμένες, συναρτήσεις που περιγράφουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκουμε τελικά εκείνη τη συνάρτηση που ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας. Έτσι ορίζουμε τη βασική κατάσταση του συστήματος δηλαδή την ενέργεια της (η αντίστοιχη τιμή του συναρτησιακού που ελαχιστοποιήθηκε) την ηλεκτρονιακή της πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$, την ακριβή και μοναδική διάταξη των πυρήνων και κατ' επέκταση το V_{ext} . Στη συνέχεια, υπολογίζοντας τις διάφορες παραγώγους της ενέργειας ως προς το χώρο, προσδιορίζουμε και όλες τις υπόλοιπες ιδιότητες της καταστάσης αυτής. Μ'άλλα λόγια, η γνώση της συνάρτησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι το ίδιο καλή (αν όχι καλύτερη) με τη γνώση της κυματοσυνάρτησης που περιγράφει τη δεδομένη κατάσταση του συστήματος και παρέχει όλες τις πληροφορίες γι' αυτό.

Δυστυχώς όμως, τα θεώρημα των ΗΚ αποτελούν μεν την απόδειξη της ύπαρξης ενός συναρτησιακού της ενέργειας (και στη συνέχεια του ελαχίστου του), δεν προσδιορίζουν όμως την ακριβή μορφή του. Οι Hohenberg και Kohn ήξεραν ότι μια γενική μορφή του θα έπρεπε να είναι η ακόλουθη

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{el}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (13)$$

Μάλιστα, συγκέντρωσαν τους δευτερεύοντες (εξαρτώμενους από το E_{ext}) όρους στο ομώνυμο συναρτησιακό F_{HK} .

$$F_{HK} = T_{el} + U_{ee} = T_{el} + E_{Hartree} + E_{xc} \quad (14)$$

όπου $E_{Hartree}$ η ενέργεια λόγω του γνωστού δυναμικού *Hartree* και E_{xc} η λεγόμενη *ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης* (*exchange-correlation energy*), και επομένως,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

Το επόμενο βήμα λοιπόν είναι η εύρεση της δοκιμαστικής συνάρτησης $\rho(\mathbf{r})$, που ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό¹.

Η ακριβής όμως μορφή του συναρτησιακού F_{HK} , το οποίο έχει καθολική ισχύ, δηλαδή δεν εξαρτάται από το σύστημα που μελετούμε (τον αριθμό των ηλεκτρονίων του), δεν είναι ακόμα γνωστή (άρα ούτε και η μορφή του Συναρτησιακού της Ενέργειας). Το πρόβλημα εστιάζεται στον όρο της κινητικής ενέργειας T_{el} , όπου σημαντική ήταν η συνεισφορά των Kohn και Sham (1965) και (περισσότερο) στον όρο της ενέργειας Ανταλλαγής-Συσχέτισης E_{xc} , όπου είναι αναγκαίες κάποιες προσεγγίσεις.

2.4.2.β Το Ομογενές Ηλεκτρονιακό Αέριο και το Μοντέλο Thomas-Fermi-Dirac

Δυστυχώς, δεν υπάρχει ένας συστηματικός τρόπος για να βελτιωθεί ένα συναρτησιακό πυκνότητας. Ο πιο απλός μέχρι τώρα τρόπος είναι να βρεθεί μια ακριβής μορφή για ένα πρότυπο σύστημα-μοντέλο και στη συνέχεια να υποθεθεί ότι το σύστημα το οποίο εξετάζουμε συμπεριφέρεται με τρόπο ανάλογο προς το μοντέλο αυτό. Τα πρώτα συναρτησιακά της πυκνότητας προτάθηκαν το 1927-28 από τους Thomas, Fermi και Dirac και τα οποία προέκυψαν με βάση το μοντέλο του λεγόμενου **ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων (homogeneous electron gas)**

Με τον όρο αυτό περιγράφουμε ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο και απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται σ' ένα

¹ Στη μεταβολική διαδικασία απαιτείται η χρήση πολλαπλασιαστών Lagrange.

χώρο μέσα στον οποίο υπάρχει μια συνεχής και ομοιόμορφη κατανομή θετικού φορτίου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου είναι $\rho \neq 0$.

Με βάση λοιπόν το μοντέλο αυτό οι Thomas-Fermi-Dirac, στα πλαίσια μιας εργασίας τους πάνω στη θεωρία των στερεών, πρότειναν κατ'αρχήν το ακόλουθο συναρτησιακό Κινητικής Ενέργειας

$$T^{\text{TFD}}[\rho_\sigma] = 3/10 (6\pi^2)^{2/3} \int \rho_\sigma^{5/2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16)$$

όπου το σ μπορεί να αντιστοιχεί στο α ή στο β (σπιν πάνω και σπιν κάτω αντίστοιχα). Δυστυχώς όταν το ίδιο συναρτησιακό χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των μορίων δίνει κινητικές ενέργειες κατά 10% μικρότερες.

Μια έκφραση για το συναρτησιακό ανταλλαγής (exchange functional), με βάση και πάλι το μοντέλο του OHA πρότεινε ο Dirac (1930) την ίδια εποχή. Πρόκειται για το ακόλουθο:

$$E_x^{\text{D}}[\rho_\sigma] = -3/2 (3/4\pi)^{1/2} \int \rho_\sigma^{4/2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17)$$

Και αυτό το συναρτησιακό στην περίπτωση των μορίων δίνει ενέργειες ανταλλαγής κατά 10% περίπου μικρότερες από αυτές τις θεωρίας HF.

Τέλος έχουν προταθεί με βάση το ίδιο μοντέλο και κάποια συναρτησιακά συσχέτισης (που περιγράφουν τις ηλεκτροστατικές απώσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων) όπως αυτό των Vosko-Wilk-Nusair (1980) τα οποία όμως συνήθως οδηγούν σε μεγάλες υπερεκτιμήσεις των ενεργειών συσχέτισης στα άτομα και μόρια. Γενικά, φαίνεται πως το μοντέλο του Ομογενούς Ηλεκτρονιακού Αερίου αποτελεί καλύτερη πηγή αναφοράς για τα συναρτησιακά των ενεργειών ανταλλαγής παρά για τα αντίστοιχα των ενεργειών συσχέτισης. Έτσι, και με δεδομένο ότι οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα άτομα και τα μόρια κάθε άλλο παρά ομοιόμορφες είναι, τα συναρτησιακά που αναπτύχθηκαν στη συνέχεια βασίζονταν σε βελτιώσεις του μοντέλου που περιελάμβαναν και εκφράσεις μη ομογενούς πυκνότητας.

24.2.γ. Το Συναρτησιακό της Κινητικής Ενέργειας και τα Τροχιακά Kohn-Sham [58]

Οι Kohn και Sham, το 1965 βρήκαν κατ'αρχήν την παρακάτω βελτιωμένη μορφή του Συναρτησιακού της Ενέργειας:

Το Ενεργειακό Συναρτησιακό Των Kohn-Sham

$$E[\rho] = T[\rho(\mathbf{r})] + e^2/2 \iint \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| dVdV' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]dV \quad (18)$$

Ο δεύτερος όρος είναι ο ανάλογος του δυναμικού Hartree στη θεωρία HF. Όσο για το πρώτο από τα δύο δύσκολα να εκφραστούν συναρτησιακά, αυτό της Κινητικής Ενέργειας των ηλεκτρονίων (πολύ σημαντικός όρος) απέδειξαν ότι γράφοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα συναρτησει ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων ψ_i , δηλ.

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (19)$$

ο όρος αυτός μπορεί να γραφεί σαν έμμεσο συναρτησιακό του ρ με τη μορφή

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\hbar^2/2m_e \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{1}) | \nabla^2 \psi_i(\mathbf{1}) \rangle \quad (20)$$

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Τα ψ_i είναι τα λεγόμενα **Τροχιακά Kohn-Sham**, και αποτελούν λύσεις των ομόνυμων μονοηλεκτρονιακών (Schrodinger μορφής) εξισώσεων στις οποίες καταλήγει η διαδικασία ελαχιστοποίησης του Συναρτησιακού της Ολικής Ενέργειας.

$$F^{KS}(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) = E_i^{KS} \psi_i(\mathbf{1}) \quad \text{Εξισώσεις Kohn-Sham} \quad (21)$$

όπου

$$F^{KS}(\mathbf{1}) = -\hbar^2/2m_e \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{1}) \quad (22)$$

είναι ο λεγόμενος **Τελεστής Kohn-Sham** με

$$V_{eff} = V_{ext} + e^2/2 \int \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| dV' + V_{xc}(\mathbf{1}) \quad (23)$$

$V_{xc}(\mathbf{1})$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής συσχέτισης,

$$V_{xc} = \partial E_{xc}[\rho] / \partial \rho \quad (24)$$

Οι συμβολισμοί $\psi_i(l)$ και $\rho(l)$ δείχνουν ότι τα ψ_i και ρ θεωρούνται ως συναρτήσεις των συντεταγμένων του ηλεκτρονίου 1.

Να σημειωθεί εδώ ότι τα τροχιακά αυτά δεν έχουν καμιά φυσική σημασία (ούτε κατ'επέκταση και οι ενέργειες E^{KS}). Η μόνη σχέση που έχουν με πραγματικές ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις είναι ότι δίνουν τελικά την ίδια με αυτές πυκνότητα φορτίου. Η σημαντική ιδιότητα της ορθοκανονικότητας βοηθά στο να αναχθεί και πάλι το δύσκολο πρόβλημα του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων τα οποία κινούνται στο ενεργό δυναμικό που εμπεριέχεται στον τελεστή F^{KS} . Ουσιαστικά, το μοντέλο των τροχιακών *Kohn-Sham*, τέλος, αποτελεί μια βελτίωση του παλιότερου *Thomas-Fermi-Dirac* μοντέλου, με την αναπαράσταση κατά κάποιο τρόπο, της δομής των ατομικών φλοιών. Παρ'όλ'αυτά η έκφραση (19) του ρ έχει αυξήσει την πολυπλοκότητα του προβλήματος, μια και η ελαχιστοποίηση τώρα απαιτεί NM βαθμούς ελευθερίας, όπου M είναι ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης που απαιτούνται για να αναπαρασταθούν τα τροχιακά ψ_i^{KS} .

Επιπλέον, υπάρχει ακόμα το πρόβλημα σε ότι αφορά τον υπολογισμό του ρ με βάση τις εξισώσεις *KS*, αφού δεν είναι γνωστό ποιο είναι το σωστό συναρτησιακό E_{xc} στα μόρια.

2.4.2.δ Το συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής και οι βασικές προσεγγίσεις του μοντέλου DFT.

Όπως προαναφέρθηκε, κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα συναρτησιακά για το $E_{xc}[\rho]$ στους μοριακούς υπολογισμούς *DF* και η καταλληλότητά τους ελέγχθηκε με βάση την ακρίβεια των τιμών μοριακών ιδιοτήτων σε σχέση με πειραματικά δεδομένα. Όμως, η μέχρι τώρα αδυναμία ανάπτυξης μιας συστηματικής διαδικασίας βελτίωσης του συναρτησιακού αυτού, αποτελεί και το σπουδαιότερο μειονέκτημα του μοντέλου.

Η πιο γνωστή και αποτελεσματική μέχρι στιγμής προσέγγιση που χρησιμοποιείται, και που προτάθηκε πάλι από τους *Kohn-Sham*, είναι η λεγόμενη **Προσέγγιση Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Local Density Approximation-LDA)**. Αυτή συνίσταται στο να εκφράζεται το εν λόγω συναρτησιακό με την παρακάτω μορφή:

LDA

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{hom}([\rho_0], r)|_{\rho_0=\rho(r)} dV \quad (25)$$

όπου το $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$ είναι το άθροισμα των ενεργειών ανταλλαγής-συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο, σ' ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων με ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ .

Θεωρητικά βέβαια, η συγκεκριμένη έκφραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν το ρ μεταβάλλεται αργά από σημείο σε σημείο στο χώρο κάτι που ισχύει στην περίπτωση του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Σε ένα μόριο όμως, το θετικό φορτίο δεν είναι ομοιόμορφο γύρω από τους πυρήνες. Έτσι, το ρ μεταβάλλεται ταχύτατα από σημείο σε σημείο, με αποτέλεσμα η σχέση αυτή να αποτελεί όντως προσέγγιση όταν χρησιμοποιείται σε τέτοια συστήματα.. Ωστόσο, η μέχρι τώρα χρησιμοποίησή της έχει δείξει ότι γενικά δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα ακόμα και για τέτοιες μεταβολές της πυκνότητας χωρίς όμως να είναι απόλυτα κατανοητό γιατί συμβαίνει αυτό.

Αναφέρουμε παρακάτω τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες εκφράσεις για τη συνάρτηση $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$, με βάση τη θεωρία του ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου, και εκφρασμένες μέσω της παραμέτρου

$$r_s(\rho) = (3/4\pi\rho)^{1/3} \quad (26)$$

(όλες οι εκφράσεις σε ατομικές μονάδες)

- **Τύπος του Wigner** (*E.P. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934)*)

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_W(\rho) = - (0.458 / r_s) - 0.44 / (7.8 + r_s)$$

- **Τύπος των Hedin-Lundqvist** (*J. Phys. C: Solid State Physics, 4, 2064 (1971)*)

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_{HL}(\rho) = -(0.458/r_s) - 0.0225 \{ (1+z^3) \ln (1+1/z) + z/2 - z^2 - 1/3 \} \text{ με } z = r_s / 21$$

- **Τύπος των Nozieres – Pines** [*D.Pines and P. Nozieres, 'The theory of quantum liquids', W.A.Benzamin, New York, Vol.I, (1996)*]

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_{NP}(\rho) = - (0.458/r_s) - 0.5 (0.115 - 0.031 \ln r_s)$$

Άλλες εκφράσεις του *Συναρτησιακού της Ενέργειας Ανταλλαγής – Συσχέτισης* $E_{xc}[\rho]$ είναι αυτές των:

- i. **S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair**, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- ii. **J. P. Perdew and Y. Wang**, Phys. Rev. **B33**, 8800 (1986)
- iii. **D. J. Lacks and R.G. Gordon**, Phys. Rev. **A47**, 4681 (1993)
- iv. **G. S. Painter**, Phys. Rev. **B24**, 4264 (1981)

Όταν ήμαστε υποχρεωμένοι να αναφερθούμε σε προβλήματα τα οποία βασίζονται στον ακριβή αριθμό ηλεκτρονίων με δεδομένη κατεύθυνση προβολής του σπιν, δηλαδή όταν πρέπει να ορισθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και αυτών με σπιν κάτω, τότε η θεωρία *LDA* δεν είναι επαρκής γιατί αναφέρεται σε συστήματα με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στις δύο καταστάσεις σπιν, δηλαδή σε μη μαγνητικά υλικά. Εύκολα όμως η θεωρία γενικεύεται και για την περίπτωση που θέλουμε να κάνουμε αυτό το διαχωρισμό. Θα περιοριστούμε όμως μόνο σε μία βελτίωση, τη λεγόμενη **Προσέγγιση Τοπικής Σπιν-Ηλεκτρονιακής Προσέγγισης (Local Spin Density Approximation-LSDA)**.

Στην *LSDA* προσεγγίζουμε το συναρτησιακό E_{xc} με μια σχέση ανάλογη της (25). Ειδικότερα, αν με $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ και $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ συμβολίζουμε τις πυκνότητες των ηλεκτρονίων με προβολή σπιν $-1/2$ και $+1/2$ αντίστοιχα, ορίζουμε

LSDA

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

$$E_{xc}[\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}[\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r})|_{\rho\sigma=\rho(\mathbf{r})} dV \quad (28)$$

Αντίστοιχα ορίζονται και τα δυναμικά $V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$, $\sigma = \pm 1/2$

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})] / \delta n_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad \sigma = \pm 1/2 \quad (29)$$

Οι εξισώσεις (27), (28) υποδηλώνουν την ανάγκη καθορισμού της *Ενέργειας Ανταλλαγής – Συσχέτισης* ανά ηλεκτρόνιο με δεδομένη κατεύθυνση προβολής σπιν, δηλαδή της συνάρτησης $\mathcal{E}_{xc}[\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})]$. Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη τέτοια συνάρτηση είναι αυτή που προτάθηκε από τους **U. Von Barth και L. Hedin** [J. Phys. C: Solid State Physics, **5**, 1629 (1972)].

Με απλά λόγια, το φυσικό νόημα των παραπάνω προσεγγίσεων (*LDA* και *LSDA*) είναι ότι η λεγόμενη “οπή ανταλλαγής-συσχέτισης” (**exchange-correlation hole**) που προαναφέρθηκε στη σύνοψη της θεωρίας HF, η μειωμένη δηλαδή πυκνότητα ομοίων σωματίων λόγω απώσεων σπιν και Coulomb γύρω από ένα ηλεκτρόνιο, περιγράφεται μέσω της παρουσίας, στο χώρο γύρω από αυτό μιας ποσότητας ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων, με πυκνότητα ίση προς αυτή που υπάρχει στην ίδια περιοχή (**local density**). Το ενδιαφέρον είναι ότι μπορεί να μην προσεγγίζονται επακριβώς οι διαστάσεις της συνδυασμένης “οπής”, αλλά δε συμβαίνει το ίδιο και με το συνολικό ενεργό φορτίο που βλέπει κάθε ένα από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, η “οπή” ανταλλαγής στην προσέγγιση *LDA* αντιστοιχεί σε μια κατανομή με κέντρο το ηλεκτρόνιο (σε σχέση με το οποίο ορίζεται) ενώ η ακριβής κατανομή της οπής τείνει να εντοπισθεί πλησιέστερα στο θετικό φορτίο του πυρήνα. Η εικόνα δεν μεταβάλλεται ποιοτικά, αν στον καθορισμό της “οπής” ανταλλαγής συμπεριληφθούν και τα φαινόμενα της ηλεκτρονιακής συσχέτισης (**correlation hole**). Το δυναμικό που αισθάνεται τελικά κάθε ηλεκτρόνιο φαίνεται ότι προσεγγίζεται αρκετά καλά..

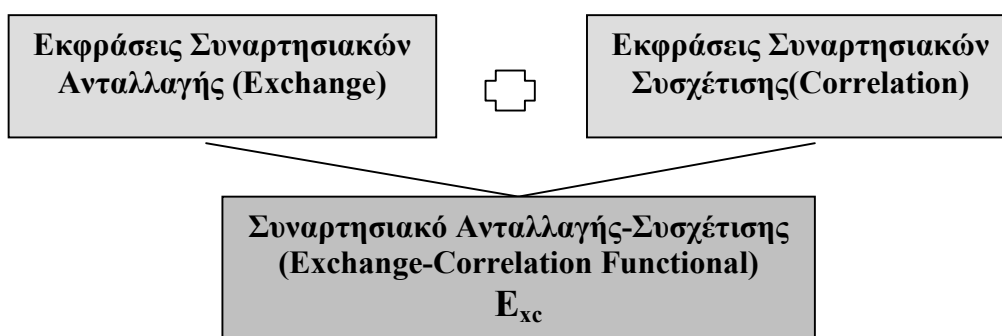
Η *LDA* (και *LSDA*) ήταν η βασική προσέγγιση για αρκετά χρόνια όσον αφορά το συναρτησιακό E_{xc} . Ωστόσο, κατά την εφαρμογή της στα μόρια οδηγούσε τελικά σε υπερβολικά μεγάλες ενέργειες σύνδεσης. Αυτό οφείλεται σε ένα βασικό μειονέκτημα που έχει η έκφραση (25) σε περιοχές με χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Σ’αυτές τις περιοχές, η ακριβής μορφή του $E_{xc}[\rho]$ είναι γνωστή. Είναι αυτή που χρησιμοποιείται στο μοντέλο του Ομογενούς Ηλεκτρονιακού Αερίου και έχει τη μορφή μιας δύναμης του $\rho(r)$. Στην περίπτωση της *LDA* όμως, η έκφραση του $E_{xc}[\rho]$ πέφτει εκθετικά ως προς το $\rho(r)$, με αποτέλεσμα να μην εκτιμάται εκεί σωστά η συνεισφορά του E_{xc} .

Έτσι, την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί κάποιες βελτιώσεις της *LDA* προσέγγισης με σπουδαιότερη τη λεγόμενη **Gradient Corrected or Generalised Gradient Corrected Approximation (GGCA)** η οποία σε γενικές γραμμές συνίσταται στην προσθήκη στο Συναρτησιακό E_{xc} της *LDA* εκφράσεων της παραγώγου του $\rho(r)$ ως προς το χώρο ώστε να παίρνουμε όσο το δυνατόν καλύτερες τιμές του $E_{xc}[\rho]$ καθώς μεταβάλλεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η εισαγωγή αυτής της παραγώγου δεν έχει τόσο σημαντική επίδραση σε πρόβλεψη ιδιοτήτων σε μόρια (π.χ. μήκη δεσμών, συχνότητες), όσο σε περιπτώσεις όπου είναι πραγματικά σημαντική η παρακολούθηση της μεταβολής της τιμής του ρ (π.χ. συνένωση δύο ατόμων για το σχηματισμό μορίου). Τα πιο γνωστά τέτοια

συναρτησιακά είναι π.χ το **Becke's Gradient Corrected Exchange Functional** και το **Lee-Yang-Parr's Gradient Corrected Correlation Functional**.

2.4.2.ε Τα πιο γνωστά συναρτησιακά

Συνήθως στους DFT υπολογισμούς ακολουθείται το εξής σχήμα:



Σχ.2.5

Ένα από τα πιο γνωστά συναρτησιακά E_{xc} είναι το λεγόμενο **BLYP** που είναι ανάμειξη των **Becke's Gradient Corrected Exchange Functional**

+

Lee-Yang-Parr's Gradient Corrected Correlation Functional

Υπάρχουν όμως και κάποια νεότερα, τα λεγόμενα **Υβριδικά Συναρτησιακά**, η αρχική προέλευση των οποίων οφείλεται στον Becke. Σχηματίζονται με ανάμειξη όρων-συναρτησιακών Hartree-Fock και DFT exchange με DFT correlation όρων-συναρτησιακών, και έχουν τη γενική μορφή

$$E_{xc}^{\text{hybrid}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (30)$$

Το πιο γνωστό (και αποτελεσματικό) παράδειγμα τέτοιου συναρτησιακού είναι το **B3LYP**, μια εξέλιξη του BLYP με γενική μορφή:

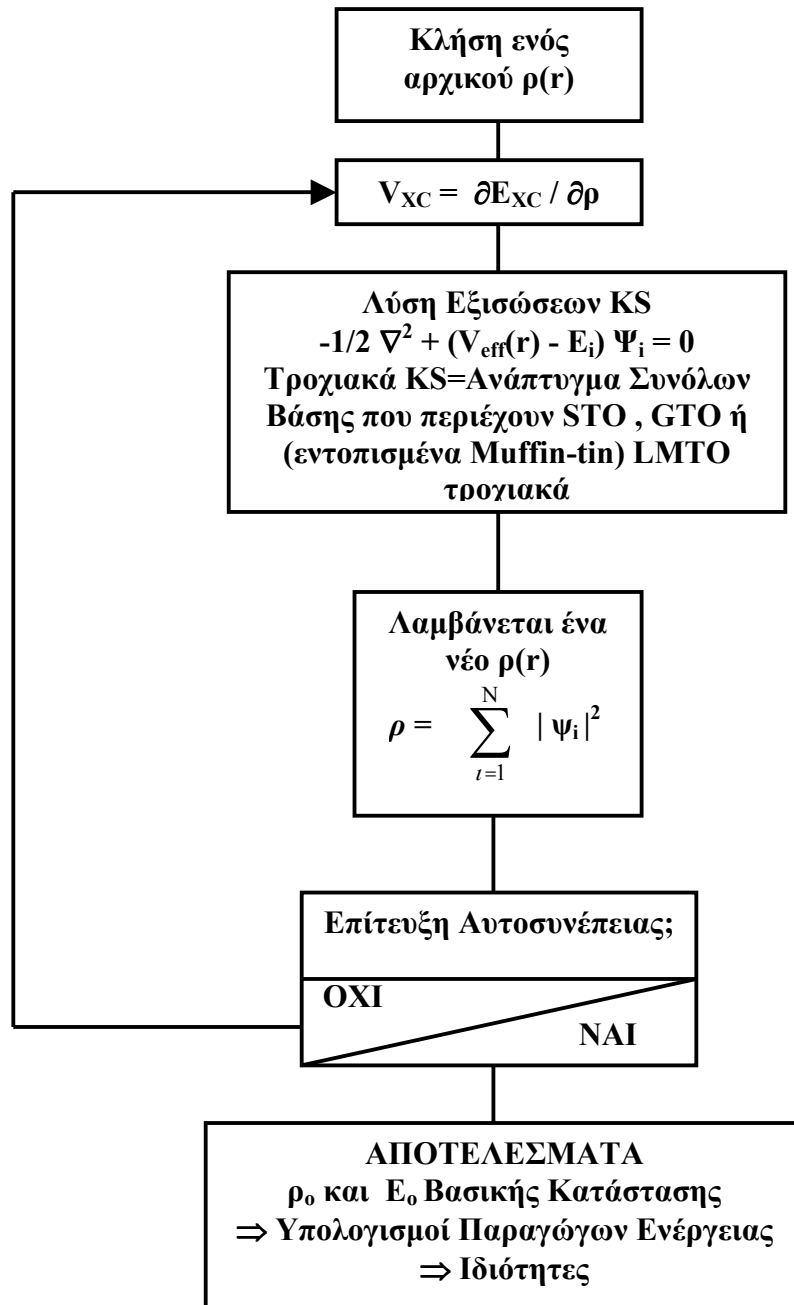
Becke-style 3-parameter LYP Functional

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = E_{\text{X}}^{\text{LDA}} + c_0 (E_{\text{X}}^{\text{HF}} - E_{\text{X}}^{\text{LDA}}) + c_x \Delta E_{\text{X}}^{\text{B88}} + E_{\text{C}}^{\text{VWN3}} + c_c (E_{\text{C}}^{\text{LYP}} - E_{\text{C}}^{\text{VWN3}}) \quad (31)$$

Οι υπολογισμοί, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια, βασίστηκαν σε αυτό το συναρτησιακό.

2.5 Αλγόριθμος DFT

Ακολουθεί το συνοπτικό διάγραμμα ροής ενός τυπικού υπολογισμού βασισμένου σε Density Functional μεθόδους. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το ζητούμενο είναι η ελαχιστοποίηση του Συναρτησιακού της Ολικής Ενέργειας, που ισοδυναμεί τελικά με τη λύση των εξισώσεων KS.



Σχ. 2.6

2.6 Σύγκριση DFT με Hartree-Fock

Σαν συμπέρασμα, ακολουθεί μια συνοπτική σύγκριση των δυνατοτήτων των Hartree-Fock ως προς τις DFT μεθόδους.

Πίνακας 2.7

ΚΡΙΤΗΡΙΟ	ΜΕΘΟΔΟΣ	
	HF	DFT
ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ	<ul style="list-style-type: none"> • Πρόβλεψη ολικής ενέργειας συναρτήσει των διατάξεων των ατόμων και βελτιστοποίηση γεωμετρίας • Μελέτη ενεργητικών transition states <ul style="list-style-type: none"> • Δονητικά φάσματα • Ηλεκτρονικές, οπτικές, μαγνητικές ιδιότητες και κυρίως κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου, συχνότητες και εντάσεις IR, πολωσιμότητες, NMR shifts <ul style="list-style-type: none"> • Μελέτη φασμάτων φωτοεκπομπής (ημιποσοτική μόνο) μέσω μονοηλεκτρονιακών ενεργειών κατηλειμένων σταθμών • Αν και θεωρητικά πιθανή η πρόβλεψη φασμάτων UV, VIS ακόμα δεν είναι πρακτικά εύκολη γιατί απαιτεί μεθόδους πέραν της μίας ορίζουσας 	<ul style="list-style-type: none"> • Αρχικά αποτελέσματα DFT υπολογισμών: ηλεκτρονική και σπιν πυκνότητα, ολική ενέργεια και μονοηλεκτρονιακές ενέργειες και κυματοσυναρτήσεις. Από αυτά προκύπτουν όλες οι ιδιότητες που δίνουν και οι HF (δομή, ενεργειακές και δονητικές ιδιότητες) • Επιπλέον, διπολικές (και μεγαλύτερου βαθμού) ροπές καθώς και πρόβλεψη ηλεκτρονικών, οπτικών <ul style="list-style-type: none"> • και μαγνητικών ιδιοτήτων συμπτυκνωμένων φάσεων • LDA υπολογισμοί για συστήματα στη βασική τους κατάσταση δίνουν εκτιμήσεις σε ποσότητες όπως: electronic excitation energies, work functions, UV-VIS spectra, core level spectra για μέταλλα, επιφάνειες και μόρια
ΓΕΝΙΚΟΤΗΤΑ	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογή κυρίως σε σταθερά οργανικά μόρια και γενικά μικρά μόρια και clusters ατόμων της κύριας ομάδας του Περιοδικού Πίνακα <ul style="list-style-type: none"> • Για μόρια όπως: F₂, O₃, νιτροενώσεις, transition metals, rare earth metals, actinides και τις ενώσεις τους η αναπαράσταση μιας ορίζουσας όχι αρκετή και τα αποτελέσματα μη ικανοποιητικά • Έχει δοκιμαστεί και σε περιοδικά συστήματα όπως οξείδια και μικρούς οργανικούς κρυστάλλους (Dovesi et al. 1992) αλλά δεν είναι γνωστό αν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και σε μέταλλα. 	<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμόσιμη σε όλα τα άτομα του Περιοδικού Πίνακα με την προϋπόθεση ότι λαμβάνονται υπόψιν σχετικιστικά φαινόμενα για βαριά στοιχεία όπως 3rd σειράς transition metals, rare earth metals, actinides <ul style="list-style-type: none"> • Ιδιαίτερα ισχυρή κυρίως σε συστήματα μεταλλικής και συμπτυκνωμένης φάσης αλλά και σε οργανικά μόρια και για όλα τα είδη δεσμών (μεταλικός, ομοιοπολικός, ιοντικός) • Με προσθήκη gradient corrections δυνατή η περιγραφή ακόμα και ασθενών αλληλεπιδράσεων όπως δεσμοί H • Ανάλογη ακρίβεια ακόμα και για τα δύσκολα μόρια όπως F₂, O₃ <ul style="list-style-type: none"> • Μικρά προβλήματα σε εξαιρέσεις όπως narrow-gap insulators και ορισμένα οξείδια και υπερεκτίμηση ασθενών δεσμών (π.χ. H) λόγω LDA προσέγγισης

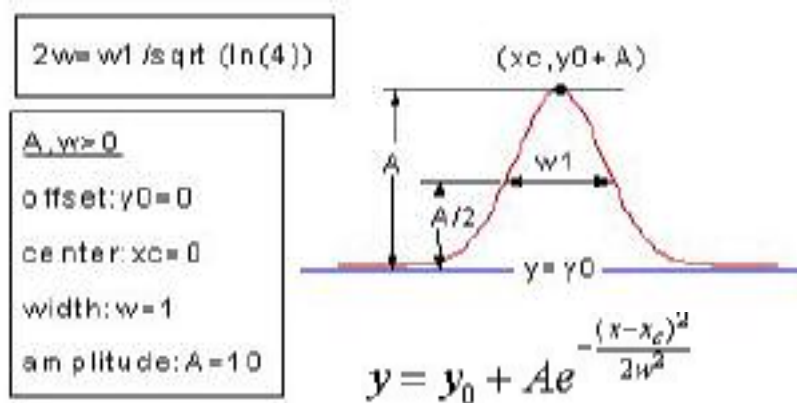
<p style="text-align: center;">ΑΚΡΙΒΕΙΑ</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Για συστήματα όπου είναι καλά εφαρμόσιμη, τυπική ακρίβεια δεσμών 0.03 Å και γωνιών δεσμών και διεδρών λίγες °. • Ενέργειες σύνδεσης πολλές φορές υποεκτιμούνται, κάποτε μέχρι και 50% • Σχετικές ενέργειες μεταξύ ισομερών και εναλλακτικών μοριακών σχηματισμών: ακρίβεια μέχρι 5kJ/mol με προσεκτικό έλεγχο συναρτήσεων βάσης και άλλων υπολογιστικών παραμέτρων • Δονητικές συχνότητες συνήθως κατά 10% μεγαλύτερες από το αρμονικό κομμάτι των πειραματικών αποτελεσμάτων. 	<ul style="list-style-type: none"> • Για ένα μεγάλο αριθμό ισχυρών δεσμών σε στερεά, μόρια και επιφάνειες υπολογισμός ενδοατομικών αποστάσεων ισορροπίας με ακρίβεια 0.02 Å και γωνιών λίγες °. • Στα πλαίσια της LDA ενέργειες σύνδεσης συνήθως υπερεκτιμώνται, κάποτε και μέχρι παράγοντα του 2. Εισαγωγή non-local gradient corrections βελτιώνει την ακρίβεια μέχρι και 10kJ/mol από την πειραματική. Σ' αυτό το επίπεδο θεωρίας αποτελέσματα ανάλογα με αυτά πολύπλοκων Coupled Cluster μεθόδων. • Δονητικές συχνότητες: ακρίβεια 10-50 cm⁻¹. • Μέχρι στιγμής δεν φαίνεται να υπάρχει τρόπος για συστηματική βελτίωση των DFT υπολογισμών σε αντίθεση με τους HF.
<p style="text-align: center;">ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Πρακτικό όριο για ακριβή βελτιστοποίηση γεωμετρίας και καθορισμό σχετικών ενεργειών, της τάξης των 50 carbon-like ατόμων. • Single SCF ενέργειες μπορούν να υπολογιστούν για συστήματα μέχρι και μερικών εκατοντάδων ατόμων • Εισαγωγή correlations μειώνει το όριο στα 10-20 άτομα, ανάλογα με το επίπεδο της θεωρίας. Οι πιο ακριβείς correlated μέθοδοι (post-HF) περιορίζονται σε μόρια με λίγα μόνο άτομα. Σ' αυτές τις περιπτώσεις όμως, οι προβλεπόμενες φασματοσκοπικές ιδιότητες (π.χ. μήκη δεσμών ισορροπίας, variational modes) αγγίζουν το ιδανικό όριο (πίνακας σελ.4) εκτός από την απόλυτη ενέργεια σύνδεσης που μπορεί ακόμα να αποκλίνει μέχρι 5-10 kJ/mol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Δυνατότητα υπολογισμών εξαιρετικής ακρίβειας σε συστήματα μέχρι και της τάξης των 100 ατόμων. • Με τη βοήθεια της Συμμετρίας, έχουν γίνει υπολογισμοί σε clusters μέχρι και 1000 ατόμων για καθορισμένες γεωμετρίες • Αν και η SCF διαδικασία γενικά συγκλίνει μετά από 10-20 κύκλους για οργανικά μόρια και ημιαγωγούς, σε μεταλλικά συστήματα όπως Fe και Ni η σύγκλιση αργεί να επιτευχθεί. Στην πράξη, αυτό ελαττώνει το μέγεθος των συστημάτων που μπορούν να μελετηθούν σε περίπου 50 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα ή cluster
<p style="text-align: center;">ΧΡΟΝΙΚΗ ΚΑΙΜΑΚΑ</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Για την ώρα οι HF υπολογισμοί είναι αρκετά αργοί ώστε να χρησιμοποιηθούν σε δυναμικές προσομοιώσεις ακόμα και πολύ μικρών μορίων 	<ul style="list-style-type: none"> • Χάρη στην εργασία των Car και Parrinello έχει καταστεί δυνατή η χρήση DFT υπολογισμών για τη μελέτη δυναμικών φαινομένων
<p style="text-align: center;">ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Για μικρά συστήματα χρησιμοποιούνται high-performance workstations για διάστημα 10-100 ώρες και vector supercomputers για υπολογισμούς 10-100 φορές πιο γρήγορους. • Γενικά, υπολογιστική ισχύς ανάλογη του N⁴-N³ (N: αριθμός Gaussian συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται) • Οι απαιτήσεις αυξάνονται δραματικά με την εισαγωγή electron correlations σε ab-initio υπολογισμούς, δυσανάλογα σε σχέση με την ακρίβεια. Ιδιαίτερα, οι CI υπολογισμοί, αν και θεωρητικά ακριβείς δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμοι παρά σε πολύ μικρά μόρια. Περισσότερο εύρηστοι φαίνονται να είναι MP2 υπολογισμοί αλλά με μια Slater ορίζουσα. Coupled Cluster υπολογισμοί μπορούν να δώσουν ακριβή αποτελέσματα ακόμη και για δύσκολα μόρια όπως το O₃ αλλά είναι πολύ ευαίσθητοι στη επιλογή των βάσεων ενώ η ισχύς που απαιτούν είναι ανάλογη του N⁷ (!) 	<ul style="list-style-type: none"> • Ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα (π.χ. μεταλλικό πλέγμα ή μοριακό κρύσταλλο), η DFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους δίνοντας αρκετά ευέλικτες και αποδοτικές μεθόδους. • Πολύ πιο αποδοτική ακόμα και από τις correlated post-HF μεθόδους. Απαιτούμενη ισχύς ανάλογη το πολύ του N³. Εντατική έρευνα γίνεται για να επιτευχθεί το όριο των N-order μεθόδων (δηλ. γραμμική αύξηση της ισχύς με το μέγεθος του συστήματος) • Σχετικά αργές μέθοδοι στον υπολογισμό δονητικών συχνοτήτων όταν απαιτείται καθορισμός ground-state δομών, transition states και πρόβλεψη IR φασμάτων

2.7 Υπολογισμός πυκνότητας καταστάσεων.

Τελειώνοντας το κεφάλαιο 2 που αφορά την υπολογιστική αντιμετώπιση των συστημάτων που εξετάστηκαν και πριν ο αναγνώστης περάσει στο κεφάλαιο 3 όπου ξεκινάει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων, αξίζει να αναφερθεί η διαδικασία-αλγόριθμος δημιουργίας ενός προγράμματος υπολογισμού πυκνότητας καταστάσεων. Η ανάγκη έρευνας των ιδιοτήτων των συστημάτων που εξετάστηκαν σε συνδιασμό με την απουσία υπολογισμού πυκνότητας καταστάσεων του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 98 [55], κατέστησαν αναγκαία την δημιουργία ενός γρήγορου και λειτουργικού τέτοιου προγράμματος. Το πρόγραμμα αυτό κατασκευάστηκε σε Origin 7.0.

Ο αλγόριθμος-ιδέα του προγράμματος έχει ως εξής:

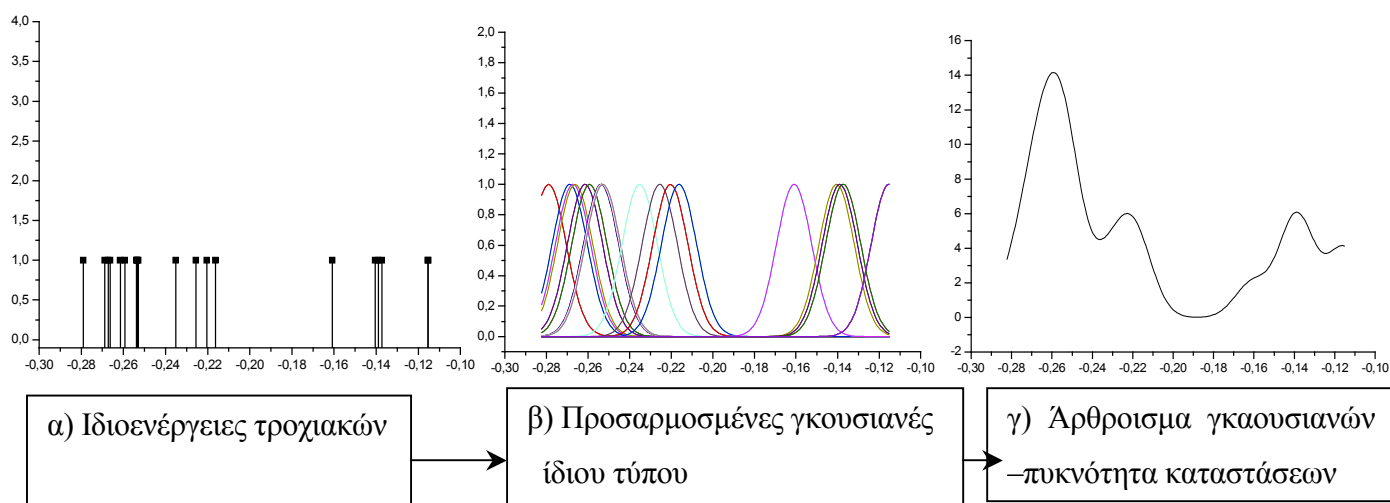
- A) Λαμβάνονται οι ενεργειακές καταστάσεις των μοριακών τροχιακών του συστήματος, που έχουν υπολογιστεί με το πρόγραμμα Gaussian98.
- B) Σε κάθε μια κατάσταση προσαρμόζεται μια γκαουσιανή συνάρτηση. Ο τύπος της συνάρτησης και τα χαρακτηριστικά της φαίνονται στο σχήμα 2.8.



Σχ. 2.8 Τα χαρακτηριστικά και ο τύπος μιας γκαουσιανής συνάρτησης

- Γ) Αρθροίζονται σε κάθε θέση του x η συμβολή του y για κάθε προσαρμοσμένη στις ιδιοτιμές γκαουσιανή και λαμβάνεται η συνολική πυκνότητα καταστάσεων.

Το σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας φαίνεται στο σχήμα 2.9 α-γ που ακολουθεί.



Σχήμα 2.9 Διάγραμμα διαδικασίας δημιουργίας πυκνότητας καταστάσεων

2.8 Τι χρησιμοποιούμε και γιατί

Η υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον είναι η μέθοδος συναρτησιακού της πυκνότητας των ηλεκτρονίων (Density Functional Theory και συγκεκριμένα το συναρτησιακό B3LYP).

Το ερευνητικό μας πεδίο (μελέτη σταθερότητας και ιδιοτήτων κλουβιών πυριτίου που εγκλωβίζουν στο εσωτερικό τους μέταλλο) επιβάλλει ακριβείς από πρώτες αρχές υπολογισμούς. Όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά στην παράγραφο 2.6 η μέθοδος DFT υπερέρχει σε ποιότητα υπολογισμών από τη μέθοδο Hartree Fock. Ωστόσο το μέγεθος των συστημάτων που εξετάστηκαν καθιστά απαγορευτική λόγω υπολογιστικού κόστους, την αντιμετώπισή τους με κάποια άλλη post-HF μέθοδο όπως για παράδειγμα MP2, CC ή ακόμα και CI. Τέλος, χαρακτηριστικά όπως ενεργειακές διαφορές ισομερών, γεωμετρίες βελτιστοποίησης, μαγνητικές ιδιότητες και χαρακτήρες τροχιακών των συστημάτων, μπορούν να υπολογιστούν με την συγκεκριμένη μέθοδο, παρέχοντας ικανοποιητικά-αξιόπιστα αποτελέσματα.

Το υπολογιστικό πακέτο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί είναι το Gaussian98 [55]. Ως βάση συναρτήσεων χρησιμοποιήθηκε η LANL2DZ. Η συγκεκριμένη βάση συναρτήσεων αφαιρεί τα ηλεκτρόνια των ατόμων που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα και χρησιμοποιεί ένα εμπειρικό δυναμικό στη θέση τους, ενώ παράλληλα εισάγει σχετικιστικές διορθώσεις για τα μεταβατικά μέταλλα.

3. Αποτελέσματα

3.1 Ενθυλάκωση των ατόμων Ni και V σε σύμπλοκα πυριτίου

Οι μελέτες αλληλεπίδρασης των 3d TMAs με υλικά άνθρακα (γραφίτη, single-wall νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNs) και C60) έχουν παρουσιάσει μια ποικιλομορφία στον χαρακτήρα σύνδεσης τους [59]-[63]. Ειδικότερα, διαπιστώθηκε ότι το V στο γραφίτη και στο C60 παρουσιάζει μια προτίμηση να ενεργήσει ως n^6 υποκαταστάτης, σε αντίθεση με το Ni που ενεργεί ως n^2 ή n^3 υποκαταστάτης [60,61], σε συμφωνία με τα πειραματικά συμπεράσματα και για το Ni και για το V που αλληλεπιδρούν με C₆₀ [64]-[68]. (Το σύμβολο, n^k , όπου k ένας ακέραιος αριθμός, δείχνει τη σύνδεση στην οποία το μέταλλο δημιουργεί k δεσμούς με τα άτομα άνθρακα). Από αυτά τα αποτελέσματα είναι σαφές ότι τα χαρακτηριστικά σύνδεσης μεταξύ ενός TMA και μιας επιφάνειας άνθρακα εξαρτώνται από την κατάληψη των d τροχιακών του TMA. Αξίζει να ερευνηθεί κανείς εάν αυτοί οι ίδιοι χαρακτήρες σύνδεσης είναι επίσης παρόντες στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης των TMAs με το Si.

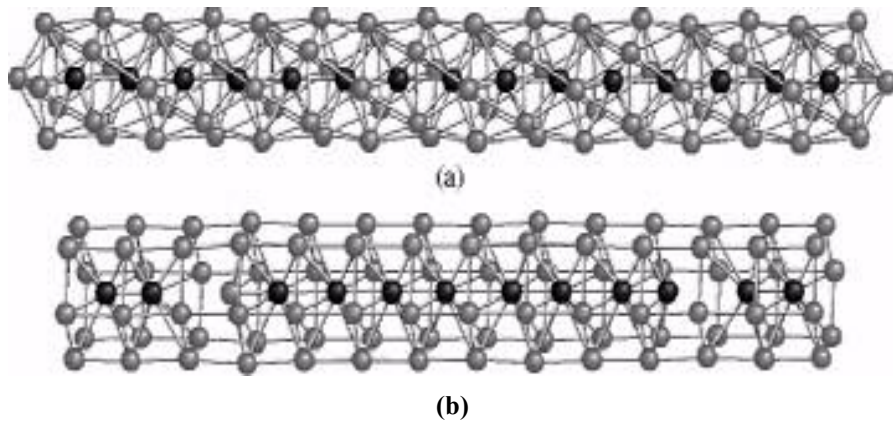
Σε πρώτη φάση παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δύο συνόλων υπολογισμών. Ο πρώτος εξετάζει την ενθυλάκωση των ατόμων Ni μέσα σε κλουβιά πυριτίου (Silicon caged clusters, Si-CC) και ο άλλος στην ενθυλάκωση του V. Και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιούνται αρχικά *ab initio* υπολογισμοί για τα μικρά συστήματα M_nSi_m με $n+m < 4$ και $m = Ni, V$. Αυτά τα σύνολα υπολογισμών χρησιμοποιούνται για να προσαρμοστούν κάποιοι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στον κώδικα των TBMD (tight binding molecular dynamics) υπολογισμών. Στη συνέχεια, εκτελούνται και *ab initio* και TBMD προσομοιώσεις για τα μεσαίου μεγέθους συστήματα και ακολουθούν οι TBMD προσομοιώσεις για τα μεγάλα συμπλέγματα (με τον αριθμό ατόμων μεγαλύτερο του 20). Λεπτομέρειες ελέγχου της ακρίβειας των TBMD υπολογισμών, δίνονται στο παράρτημα Π4.

3.1.1 Ενθυλάκωση του Ni

Σύμφωνα με προηγούμενη εργασία της ομάδας μας [69], η βασική κατάσταση σπιν του διμερούς NiSi είναι μια απλή κατάσταση που διαχωρίζεται ενεργειακά από τις καταστάσεις μεγαλύτερης πολλαπλότητας. Όπως θα παρουσιαστεί και παρακάτω, αυτό δεν ισχύει για το διμερές VSi για το οποίο είναι απαραίτητη μια εκτενής αναζήτηση του συνόλου βάσης συναρτήσεων για να επιτευχθεί σύγκλιση αποτελεσμάτων. Πρόσφατα, σε μια άλλη δημοσίευση της ομάδας μας [54], παρουσιάστηκαν κάποια προκαταρκτικά αποτελέσματα για την επίδραση της ενθυλάκωσης του Ni στη σταθερότητα των κλουβιών Si. Εκεί παρουσιάστηκε ότι για τα μικρότερα συστήματα κλουβιών πυριτίου με ενθυλακωμένα άτομα Ni, οι ενεργειακά πιθανότερες δομές ήταν C_{5V} συμμετρίας. Επεκτείνοντας αυτά τα συμπεράσματα, διαπιστώθηκε ότι μεγαλύτερα Ni_mSi_n συμπλέγματα (με $n + m > 19$) μπορούν να σταθεροποιηθούν λαμβάνοντας μια κυλινδρική μορφή συμμετρίας C_{5V} με την ενθυλάκωση των ατόμων Ni, τα οποία διαμορφώνουν μια μονοδιάστατη αλυσίδα κατά μήκος του άξονα συμμετρίας. Αυτές οι δομές υψηλής-συμμετρίας Ni_mSi_n παρουσιάζουν τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Στη βασική τους κατάσταση, οι σωλήνες είναι C_{5V} συμμετρίας και μορφής Ni_mSi_{5m+7} , $m > 1$.
- Κάθε άτομο Ni έχει 12 γείτονες, δηλαδή 11 Si και ένα Ni, ή δέκα Si και δύο άτομα Ni.
- Το μήκος δεσμών Si-Si είναι μεγαλύτερο από τον ομοιοπολικό δεσμό Si-Si στα υλικά πυριτίου. Ειδικότερα, τα μήκη δεσμών Si-Si βρέθηκαν να είναι περίπου 2,55 Å ενώ τα μήκη δεσμών N-Si ήταν περίπου 2,6 Å.
- Οι σωλήνες παρουσιάζουν ένα μικρό κενό στο ύψος της ενέργειας Fermi. Αυτό γίνεται μικρότερο καθώς το μήκος του σωλήνα αυξάνει και σε άπειρο μήκος, οι σωλήνες γίνονται μεταλλικοί.
- Τα ενθυλακωμένα άτομα Ni δεν παρουσιάζουν αξιόλογη μαγνητική ροπή
- Δεν παρατηρείται σημαντική μεταφορά φορτίου.

Στο σχήμα 3.1.α παρουσιάζουμε την βελτιστοποιημένη δομή του πεπερασμένου σωλήνα $Ni_{15}Si_{82}$ χρησιμοποιώντας τη μέθοδο TBMD.



σχήμα 3.1 Σωλήνες πυριτίου πεπερασμένου μήκους: (a) Σωλήνας $\text{Ni}_{15}\text{Si}_{82}$ C_{5v} συμμετρίας, (b) σωλήνας $\text{V}_{13}\text{Si}_{84}$ D_{6h} συμμετρίας. Τα μέταλλα Ni και V δείχνονται με μαύρες σφαίρες.

Στο σχήμα Π5 του παραρτήματος παρουσιάζονται *IV* χαρακτηριστικά τάσης του νανοσωλήνα $\text{Ni}_{15}\text{Si}_{80}$ που βρίσκεται σε επαφή με δύο ημιάπειρους αγωγούς μετάλλου φτιαγμένους από Ni (001). Από αυτούς τους υπολογισμούς (σχήμα Π5 παραρτήματος) είναι αξιοσημείωτη η ύπαρξη ενός μικρού χάσματος αγωγιμότητας στην ενέργεια E_F της τάξης του 0,3 eV. Πρόσφατα, υπολογισμοί σε νανοκαλώδια Si (κατασκευασμένα από πωματισμένες και εκπωματισμένες τριγωνικές μονάδες πρισμάτων) έχουν αποκαλύψει χάσματα της ίδιας τάξης τα οποία τείνουν επίσης να εξαφανιστούν καθώς το μήκος των σωλήνων αυξάνει [53]. Ο σωλήνας $\text{Ni}_{15}\text{Si}_{80}$ είναι ο ίδιος νανοσωλήνας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1.a αλλά χωρίς τα άτομα κάλυψης Si στις δύο άκρες του.

3.1.2. Ενθυλάκωση του V

Αρχίζουμε τη μελέτη της ενθυλάκωσης του V στα κλουβιά Si με την έρευνα του διμερούς VSi. Αυτοί οι υπολογισμοί απαιτούνται προκειμένου να παραχθούν τα απαραίτητα στοιχεία (λόγω της απουσίας πειραματικών) για την προσαρμογή των παραμέτρων στους TBMD υπολογισμούς. Η μελέτη αυτού του διμερούς καθίσταται αρκετά δύσκολη όταν συγκρίνεται με την αντίστοιχη περίπτωση του NiSi σε σχέση με τη σύγκλιση των αποτελεσμάτων και το σύνολο βάσης. Για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιήθηκαν διάφορα σύνολα βάσης και τα αποτελέσματά είναι ταξινομημένα στον πίνακα 3.2. Από αυτά είναι προφανές ότι η βασική κατάσταση του VSi είναι μια τετραπλή κατάσταση που βρίσκεται πολύ κοντά στη διπλή κατάσταση. Η συμφωνία μεταξύ των τριών συνόλων βάσεων που χρησιμοποιήθηκαν επιτρέπει να θεωρηθεί η τετραπλή ως βασική κατάσταση του VSi.

Πίνακας 3.2. *Ab initio* αποτελέσματα για τα διμερή Ni-Si και V-Si με διάφορα επίπεδα υπολογισμών. Τα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνουν την ενεργειακή διαφορά των καταστάσεων του σπιν, το μήκος δεσμού, την συχνότητα ταλάντωσης και την κατάσταση φορτίου των διμερών.

method/ basis set	2S+1	Energy ^a (eV)	Bond length (Å)	Frequency (cm ⁻¹)	Charge state ^b for metal (e)
B3LYP/ 6-311G*	1	0.00 (-1797.666515)	2.142	400	0.25
	CCSD(T)/ 6-311G*	0.00 (-1795.913801)	2.124	-	-
B3LYP/6-31G*	2	0.18 (-1233.258605)	2.41	305.4	0.31
	4	0.00 (-1233.265445)	2.34	342.1	0.26
	6	0.12 (-1233.260761)	2.42	349.7	0.27
B3LYP/6-311G*	2	0.07 (-1233.326805)	2.38	291.3	0.47
	4	0.00 (-1233.329263)	2.22	349.1	0.46
	6	0.41 (-1233.314362)	2.28	359.8	0.43
B3LYP / 6-311G* and LANL2DZ ^c	2	0.07 (-360.684548)	2.32	295.6	0.24
	4	0.00 (-360.687009)	2.26	333.2	0.20
	6	0.25 (-360.677999)	2.31	335.1	0.15

Το μηδέν αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενεργειακά δομή στο κάθε επίπεδο θεωρίας. Οι απόλυτες ενέργειες (Hartrees) δίνονται στις παρενθέσεις κάτω από τις σχετικές ενέργειες (που δίνονται σε eV).^bΘετικό φορτίο σημαίνει πως το μέταλλο δίνει ηλεκτρόνια στο Si, βλ. [69].^c Η βάση 6-311G* χρησιμοποιήθηκε για το Si ενώ η LANL2DZ για το V.

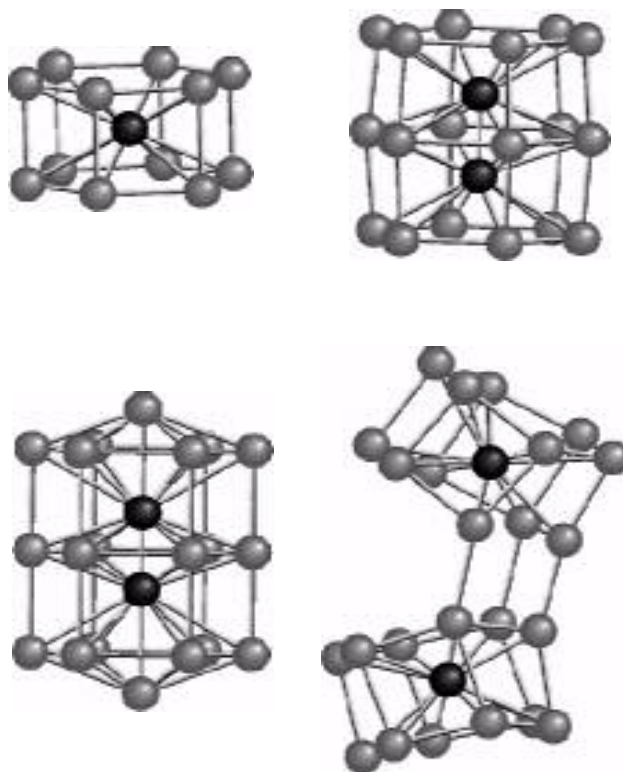
Λαμβάνοντας την επιθυμητή βάση (LANL2DZ) εφαρμόζουμε τους *ab initio* υπολογισμούς σε μεγαλύτερα συσσωματώματα V_mSi_n . Η προσπάθεια βελτιστοποίησης και λήψης σταθερών κλουβιών Si τα οποία περιέχουν βανάδιο έχοντας αρχική συμμετρία την C_{5v} (που βρέθηκε να είναι σταθερή για τα κλουβιά Si που εγκλοβίζουν άτομα Ni) ήταν ανεπιτυχείς. Επιπλέον, το συσσωμάτωμα VSi_{10} βρέθηκε να είναι ασταθές με αρχική συμμετρία βελτιστοποίησης είτε την D_{5h} είτε την D_{5d} .

Σύμφωνα με τη διαφορετική συμπεριφορά σύνδεσης του Ni και του V στο γραφίτη, και ειδικότερα σύμφωνα με το γεγονός ότι το V συμπεριφέρεται ως n^6 υποκαταστάτης ενώ το Ni συμπεριφέρεται ως είτε n^2 ή το n^3 υποκαταστάτης στην αλληλεπίδρασή τους με άνθρακα (βλ. παραδείγματος χάριν [59-61,78]), ερευνήθηκαν δομές με γενικής μορφής συμμετρίας την D_6 και C_6 .

Το συσσωμάτωμα VSi_{12} με D_{6d} συμμετρία βρέθηκε να είναι ασταθές όταν βελτιστοποιείται χρησιμοποιώντας την *ab initio* μέθοδο. Εντούτοις, το συσσωμάτωμα VSi_{12} σε μια ελαφρώς διαστρεβλωμένη D_{6h} συμμετρία (βλ. σχήμα 3) βρέθηκε να είναι σταθερό με βασική κατάσταση πολλαπλότητας 2. Σε αυτήν την δομή το μήκος δεσμών Si-Si σε κάθε εξάγωνο είναι 2.370 Å, οι δεσμοί Si-Si που συνδέουν δύο εξάγωνα είναι 2.443 Å και τα μήκη δεσμών V-Si κυμαίνονται μεταξύ 2,66 και 2,74 Å. Γνωρίζοντας από το διμερές VSi ότι η κατάσταση φορτίου του ατόμου V είναι περίπου $+0.20|e|$, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η κατάσταση φορτίου του ατόμου V στο σύστημα VSi_{12} είναι $-2.62|e|$, δηλ., παρατηρείται μια μεγάλη μεταφορά φορτίου στο V από τα περιβάλλοντα άτομα Si. Αυτό είναι μια ένδειξη του διαφορετικού υβριδισμού που συμβαίνει, καθώς ο αριθμός των ατόμων Si (δηλ., ο αριθμός ένταξης του ατόμου V) αλλάζει. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα VSi_{12} που λαμβάνονται από τις TBMD προσομοιώσεις οδηγούν σε ελαφρώς πιο μικρά μήκη δεσμών V-Si σε σύγκριση με τις *ab initio*. Επιπλέον, το άτομο V βρίσκεται να παρουσιάζει μια μαγνητική ροπή 0,67 μ_B ενώ το συνολικό spin του cluster είναι 1 μ_B . Στους αντίστοιχους *ab initio* υπολογισμούς η μαγνητική ροπή για το άτομο του V είναι 0,75 μ_B .

Η βελτιστοποίηση του V_2Si_{18} με *ab initio* υπολογισμούς έχοντας αρχική συμμετρία την D_{6h} οδήγησε σε μια ελαφρώς διαστρεβλωμένη D_{6h} συμμετρίας δομή και με τα δύο άτομα V σε μια κατάσταση φορτίου $-2.27|e|$.

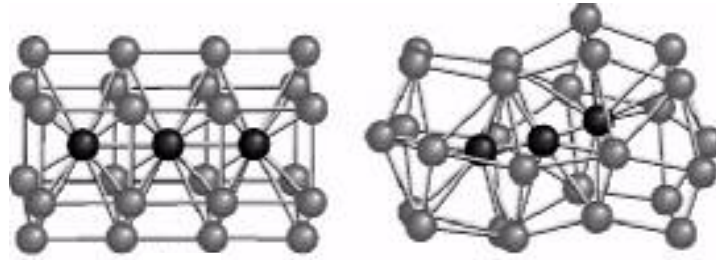
Αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το συσσωμάτωμα VSi_{12} είναι μια ιδιαίτερα σταθερή μονάδα που διαμορφώνει ισχυρούς δεσμούς V-Si αποδυναμώνοντας τους δεσμούς Si-Si μεταξύ των ατόμων Si που ανήκουν στα παρακείμενα εξάγωνα Si. Αυτό φαίνεται πιο παραστατικά στην περίπτωση του V_2Si_{24} που, αν και αρχίζοντας από D_{6h} συμμετρία με τα δύο άτομα V μακριά, βελτιστοποιείται χωρίς και χαλαρώνουν σε μια στρειδοειδή δομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3. Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό γνώρισμα βρέθηκε από τη μελέτη με TBMD υπολογισμούς του συστήματος V_2Si_{18} και του αντίστοιχου συστήματος με καπάκια V_2Si_{20} . Οι χαλαρωμένες δομές τους παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3.



σχήμα 3.3 Βελτιστοποιημένα κλουβιά πυριτίου που σταθεροποιούνται με ενθυλακωμένο V. VSi_{12} , V_2Si_{18} , V_2Si_{20} και V_2Si_{24} . Τα άτομα V απεικονίζονται με μαύρες σφαίρες.

Από αυτά παρατηρείται ότι τα άτομα Si που διαμορφώνουν τα καλύμματα απωθούν τα άτομα V και τα τελευταία έρχονται πιο κοντά το ένα στο άλλο στην καλυμμένη δομή. Το μήκος δεσμού V-V στην καλυμμένη δομή είναι 1,86 Å, ενώ στην εκπωματισμένη περίπτωση αυτό βρίσκεται να είναι 1,97 Å. Η κάλυψη οδηγεί επίσης στο να λειάνει έξω την επέκταση του κεντρικού εξαγωνικού δακτυλίου των ατόμων Si που αναπτύσσονται στη χαλαρωμένη δομή του εκπωματισμένου συμπλέγματος.

Έπειτα, ερευνήθηκε η σταθερότητα των μεγαλύτερων συσσωματωμάτων V_mSi_n χρησιμοποιώντας μόνο τη μέθοδο TBMD. Αυτό συνέβη επειδή η αντιμετώπιση με *ab initio* υπολογισμούς για αυτά τα συστήματα γίνεται υπολογιστικά απαγορευτική καθώς ο αριθμός των τοποθετημένων σε κλουβί μετάλλων αυξάνεται. Σε αυτούς τους υπολογισμούς, ο αρχικός στόχος είναι να ελεγχθεί εάν ο νανοσωλήνας Si που περιέχει μονοδιάστατη αλυσίδα ατόμων V είναι σταθερός όπως βρέθηκε στην περίπτωση του νανοσωλήνα πυριτίου που περιείχε μονοδιάστατη αλυσίδα ατόμων Ni. Προς αυτή την κατεύθυνση στρέψαμε τις έρευνές μας. Δηλαδή στη δοκιμή της σταθερότητας νανοσωλήνα που περιέχει άτομα V στο εσωτερικό του, ο οποίος χτίστηκε με την προσθήκη των διαδοχικών μονάδων VSi_6 επάνω στο σταθερό σύστημα VSi_{12} . Πραγματοποιήθηκε μια ανάλυση σταθερότητας των νανοσωλήνων Si των γενικών τύπων V_nSi_{6n+6} (που δεν περιέχουν καπάκια) και V_nSi_{6n+8} (που καλύπτεται με τα άτομα-καπάκια Si και στις δύο άκρες), κάθε μια αρχίζοντας από τη D_{6h} συμμετρία. Για $n = 3$, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία ατόμων καπακιών προκαλεί διαστρέβλωση της γεωμετρίας. Εντούτοις, ελλείψει αυτών των καπακιών-ατόμων Si, το σύμπλεγμα V_3Si_{24} είναι σταθερό με σχεδόν την τέλεια D_{6h} συμμετρία (σχήμα 3.4). Οι διαστρεβλώσεις που προκαλούνται από τα άτομα-καπάκια γίνονται λιγότερο έντονες καθώς αυξάνει το n. Τα συστήματα τόσο στις δομές με καπάκια όσο και στις δομές χωρίς καπάκια, τείνουν προς την ίδια D_{6h} συμμετρία. Σε αυτές τις δομές τα άτομα V διατηρούν τη διαμόρφωση ευθύγραμμης αλυσίδας που έχουν.



Σχ. 3.4. Όπως και στο σχ3.3, βελτιστοποιημένες δομές κλουβιών πυριτίου V_3Si_{24} and V_3Si_{26} . Τα άτομα V φαίνονται ως μαύρες σφαίρες.

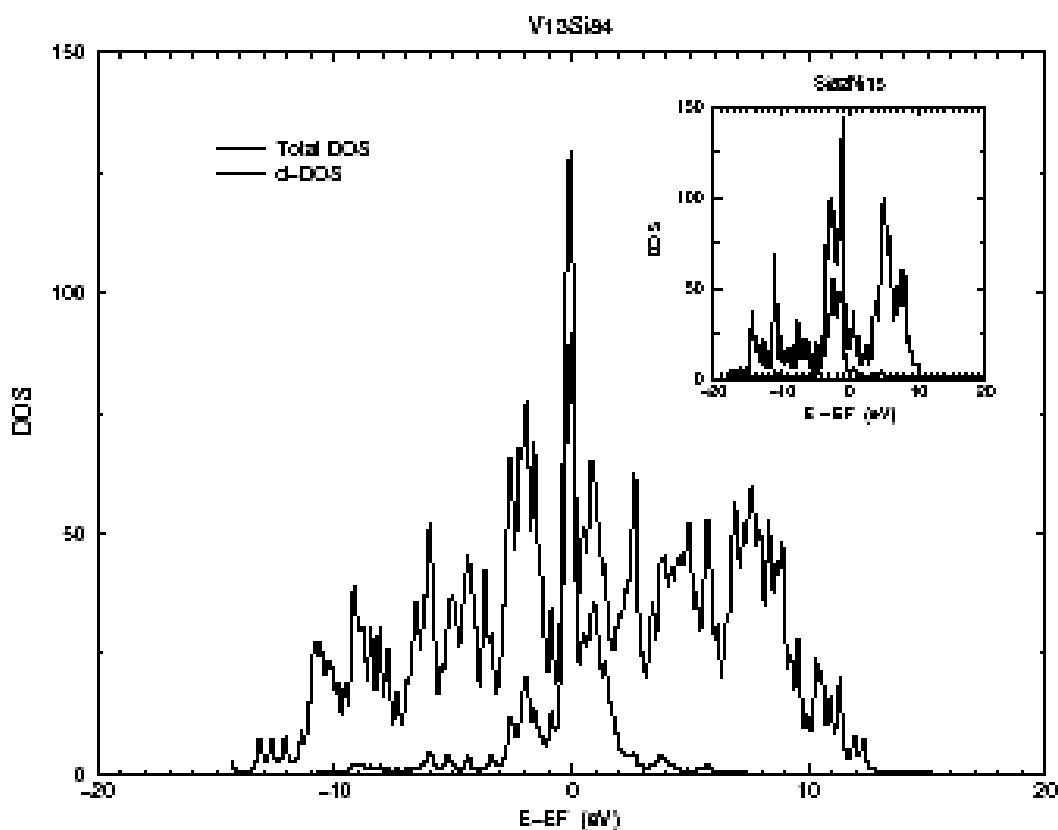
Τα κύρια χαρακτηριστικά της βελτιστοποιημένης δομής νανοσωλήνα πυριτίου που σταθεροποιείται από αλυσίδα ατόμων βαναδίου, είναι τα ακόλουθα:

- Τα εξάγωνα πυριτίου βρίσκονται σε μια μέση απόσταση $2,43 \text{ \AA}$ το ένα με το άλλο.
- Τα μήκη δεσμών V-V στην αλυσίδα ποικίλλουν. Αλλάζουν παίρνοντας τιμές μεταξύ $3,36$ και $1,92 \text{ \AA}$. Αυτή η διαφορά μειώνεται σταδιακά καθώς πλησιάζουμε τα κεντρικά άτομα V της αλυσίδας. Η μικρότερη απόσταση V-V παρουσιάζεται μεταξύ των τελικών ατόμων και των γειτόνων τους και έπειτα ακολουθεί το μεγαλύτερο μήκος δεσμού V-V. Αυτή η ποικιλία του δεσμού V-V μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το μήκος δεσμού V-V είναι πολύ μικρότερο και από τον μικρότερο δεσμό Si-Si που γίνεται μεταξύ των εξαγώνων.
- Το μήκος δεσμών V-Si κυμαίνεται $2,60-2,97 \text{ \AA}$.
- Η διάμετρος σωλήνων είναι συνήθως ίδια ($5,06 \text{ \AA}$) κατά μήκος των σωλήνων εκτός από τις δυο άκρες του σωλήνα όπου μειώνεται ελαφρώς.
- Σε αντίθεση με την ενθυλάκωση Ni, στους V-σταθεροποιημένους νανοσωλήνες Si τα άτομα V διατηρούν κάποια μαγνητική ροπή ($0,65 \mu_B$ ανά άτομο V).
- Τα άτομα V τείνουν να πάρουν τα ηλεκτρόνια από τα περιβάλλοντα άτομα Si και να εμφανιστούν αρνητικά αποκτώντας μια πρόσθετη κατανομή ηλεκτρονίων περίπου $0.5|e|$ ανά άτομο V.

Στο σχήμα Π6 του παραρτήματος παρουσιάζονται *IV* χαρακτηριστικά τάσης του $V_{13}Si_{84}$ νανοσωλήνα που βρίσκεται σε επαφή με δύο ημιάπειρους αγωγούς μετάλλου φτιαγμένους από Ni(001). Όπως και στην περίπτωση της ενθυλάκωσης του

Ni, ο νανοσωλήνας Si που σταθεροποιείται με ενθυλάκωση αλυσίδας V, εμφανίζεται να είναι σχεδόν μεταλλικός με ένα πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα στο E_F .

Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζουμε υπολογισμένη συνολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS) για τα συστήματα νανοσωλήνων $Si_{82}Ni_{15}$ και $V_{13}Si_{84}$. Όπως είναι προφανές από αυτές τις γραφικές παραστάσεις, η συμβολή των d τροχιακών στην ηλεκτρονιακή DOS στο ύψος της ενέργειας Fermi είναι εξαιρετικά μικρή στην περίπτωση για την ενθυλακωμένη αλυσίδα Ni και έχει μη-αμελητέα συμβολή στην περίπτωση της αλυσίδας V. Επομένως, η συμβολή των d-τροχιακών στη μεταφορά ηλεκτρονίων βρίσκεται να εξαρτάται από το είδος του ενθυλακωμένου υλικού. Εντούτοις, φαίνεται ότι η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως στα s και π τροχιακά καθώς αυτά είναι υβριδισμένα στα παρόντα συστήματα.



Σχήμα 3.5 Συνολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS) για τα συστήματα νανοσωλήνων $Si_{82}Ni_{15}$ και $V_{13}Si_{84}$. Από την γραφική παρασάση, είναι εμφανές πως η συμβολή των d τροχιακών στην ηλεκτρονιακή DOS στην ενέργεια Fermi είναι εξαιρετικά μικρή στην περίπτωση για την ενθυλακωμένη αλυσίδα Ni και έχει μη-αμελητέα συμβολή στην περίπτωση της αλυσίδας V.

3.2 Αλληλεπίδραση της συμμετρίας και κατάληψης της d ζώνης του μετάλλου στην σταθεροποίηση κλουβιών και νανοσωλήνων πυριτίου.

Είναι πλέον γνωστό ότι βασισμένοι σε πυρίτιο νανοσωλήνες μπορούν να σταθεροποιηθούν είτε στη D_{5h} είτε στη D_{6h} συμμετρία, και ότι πραγματοποιούνται αλλαγές στο χαρακτήρα σύνδεσης των 3d TMAs με το Si (ή/και τον C) καθώς κινούμαστε από τα αριστερό στα δεξιά της 3d-σειράς των TMA. Έτσι, ερευνήθηκαν οι παράγοντες που επιδρούν στο χαρακτήρα σύνδεσης των νανοσωλήνων Si που σταθεροποιούνται από την ενθυλάκωση μιας αλυσίδας μετάλλου. Αυτό το μέταλλο είναι είτε το V είτε ο Fe είτε το Ni, σε γεωμετρίες κλουβιών-νανοσωλήνων πυριτίου είτε με D_{5h} είτε με D_{6h} συμμετρία. Αυτές οι προσομοιώσεις δίνουν τη δυνατότητα να ακολουθηθεί η εξάρτηση του τρόπου σύνδεσης του TMA με το Si και να ερευνηθεί λεπτομερώς η επίδραση της κατάληψης της d-ζώνης του μετάλλου στη συμμετρία σταθεροποίησης των κλουβιών Si ή του νανοσωλήνα πυριτίου. Για αυτόν το λόγο, μερικά αντιπροσωπευτικά μέλη των ακόλουθων συστημάτων ερευνήθηκαν: $V_nSi_{6(n+1)+K}$, $Fe_nSi_{5(n+1)+K}$, $Fe_nSi_{6(n+1)+K}$, $Ni_nSi_{5(n+1)+K}$ όπου $n = 1,2,3$ και $K = 0,2$. Η κατηγορία των cluster με $K = 0$ αντιστοιχούν στους νανοσωλήνες Si που είναι ανοικτοί και στις δύο τελικές τους πλευρές, ενώ εκείνοι με $K = 2$ αντιστοιχούν σε νανοσωλήνες Si που καλύπτονται με άτομα Si και στις δύο τελικές τους πλευρές.

Τα αποτελέσματά συνοψίζονται στον πίνακα 3.6 και περιλαμβάνουν χαρακτηριστικά γνωρίσματα συσσωματωμάτων όπως κατάσταση spin, ενεργειακό χάσμα μεταξύ HOMO και LUMO τροχιακών, τον χαρακτήρα των τροχιακών HOMO και LUMO και την κατάσταση φορτίου των μεταλλικών ατόμων. Για πληρότητα, συμπεριλαμβάνονται και τα αποτελέσματα για το βασισμένο σε Si απείρου μήκους νανοσωλήνα [54,79]. Στο Π7 του παραρτήματος φαίνονται οι δομές των συστημάτων που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6. *Ab initio* αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών συστημάτων της μορφής: $V_nSi_{6(n+1)+k}$, $Fe_nSi_{5(n+1)+k}$, $Fe_nSi_{6(n+1)+k}$ και $Ni_nSi_{5(n+1)+k}$, $n = 1,2,3$ και $k = 0,2$. Τα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνουν την κατάσταση του σπιν, το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO, τον χαρακτήρα των τροχιακών HOMO και LUMO και την κατάσταση φορτίου του μεταλλικού ατόμου.

Cluster (Symmetry)	2S+1	HOMO-LUMO gap (eV)	HOMO Character	LUMO Character	Charge state ^a for metal (e)
$VSi_{12}(C_6)$	2	1.30	$V_{p_x} - Si_{sp}$	$V_d - Si_{sp}$	-2.62
$V_2Si_{18}(C_6)$	1	1.50	$V_d - (Si_{sp})^b$	$V_d - (Si_{sp})$	-2.27, -2.27
$FeSi_{10}(C_5)$	5	1.01	Si_{sp}	$Fe_d - (Si_{sp})$	-3.8
$FeSi_{12}(C_6)$	3	1.10	$Fe_d - Si_{sp}$	$Fe_d - Si_{sp}$	-2.62
$Fe_2Si_{15}(C_5)$	3	1.25	Si_{sp}	$Fe_p - Si_{sp}$	-2.95, -2.95
$Fe_2Si_{18}(C_6)^c$	3	0.95	$Fe_d^{(1)} - Fe_d^{(2)} - Si_{sp}$	$Fe_d - Si_{sp}$	-2.05, -2.05
$Fe_3Si_{20}(C_5)$	NOT	STABLE			
$Fe_3Si_{24}(C_6)$	3	1.10	$Fe_c^{(2)} - Fe_d^{(2,3)} - Si_{sp}$	$Fe_c^{(1,2,3)} - Si_{sp}$	-2.15, -1.19, -2.02
$NiSi_{10}(C_5)$	3(1) ^d	1.25	Si_{sp}	Si_{sp}	-3.3
$Ni_2Si_{15}(C_5)^e$	1	1.50	Si_{sp}	$Ni_d - Si_{sp}$	-2.42, -2.42
inf-tube-[VSi_6] _x		0.00	$V_d - Si_{sp}$	$V_d - Si_{sp}$	
inf-tube-[$NiSi_5$] _x		0.00	Si_{sp}	Si_{sp}	

^aΑρνητική κατάσταση φορτίου σημαίνει πως το μέταλλο κερδίζει ηλεκτρόνια

^bΤα τροχιακά που εμφανίζονται σε παρένθεση έχουν πολύ μικρή συμβολή

^cΔομή ελαφρά διαστρεβλωμένη

^dΗ ενεργειακή διαφορά μεταξύ της απλής και τριπλής κατάστασης είναι 0.06 eV.

^eΜια άλλη διαστρεβλωμένης C_5 συμμετρίας είναι πιο σταθερή κατά 0.09 eV από την συμμετρική κατάσταση

Από τον πίνακα 3.6, παρατηρούμε τις ακόλουθες τάσεις:

- σχεδόν σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, η βασική κατάσταση εμφανίζεται να είναι χαμηλής πολλαπλότητας σπιν όταν συγκρίνεται με αυτήν της ελεύθερης κατάστασης του ενθυλακωμένου TMA. Επίσης, όλα τα συστήματα παρουσιάζουν αρκετά μεγάλο ενεργειακό χάσμα Homo- Lumo, το οποίο αποτελεί μια ένδειξη της σταθερότητάς τους.
- σε όλα τα συμπλέγματα, τα μέταλλα μετάπτωσης κερδίζουν έναν σημαντικό αριθμό ηλεκτρονίων από τα περιβάλλοντα άτομα Si.

Συγκρίνοντας με τα προηγούμενα αποτελέσματα [79] για τα μικρά συστήματα MSi_n , $n < 3$ και το $M = V, Fe, Ni$ και δείχνουν την ισχυρή εξάρτηση της μεταφοράς φορτίου με την αύξηση του αριθμού συναρμογής του TMA.

- ο χαρακτήρας των τροχιακών HOMO και LUMO εξαρτάται έντονα από τον τύπο του TMA. Αξίζει να παρατηρήσει κανείς ότι κατά τη μετάβαση από τα αριστερά προς τα δεξιά της 3d σειράς του περιοδικού πίνακα (στα μέταλλα μετάβασης), ο χαρακτήρας των τροχιακών HOMO και LUMO αλλάζει από μεταλλικό d χαρακτήρα Si sp χαρακτήρα.
- τα συστήματα με $n = 1$ και $K = 0$ (δηλ., εκείνα τα κλουβιά Si που περιλαμβάνουν ένα TMA) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικές μονάδες για την οικοδόμηση σταθερού βασισμένου σε Si νανοσωλήνα [54,79] Αυτοί οι σωλήνες γίνονται αγωγιμοί καθώς το μήκος τους αυξάνει.

Τα συμπεράσματά που εξήχθησαν για τον χαρακτήρα των τροχιακών HOMO και LUMO είναι σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα των μεγάλων νανοσωλήνων που σταθεροποιούνται από μια αλυσίδα ατόμων V ή Ni [54,79]. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, σε εκείνες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι το $p(E_F)$ κυριαρχείται από τα d-τροχιακά του V (στον σταθεροποιημένο με βανάδιο σωλήνα), ενώ κυριαρχείται από τα sp τροχιακά του Si στον σταθεροποιημένο με Ni σωλήνα.

Κάποιες πρόσθετες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) για τα συστήματα που μελετήθηκαν. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε ότι η συμβολή των d τροχιακών εμφανίζεται κατά ομάδες (ζώνες). Αυτές οι ζώνες βρίσκονται στις άκρες του ενεργειακού χάσματος Homo- Lumo στο σύμπλεγμα VSi_{12} (βλ. σχ 3.8). Η ίδια ομαδοποίηση εμφανίζεται στην περίπτωση του συμπλέγματος $NiSi_{10}$ αλλά οι d-ζώνες είναι σε αυτήν την περίπτωση πολύ χαμηλότερες από το επίπεδο HOMO και πολύ υψηλότερες από το επίπεδο του LUMO (βλ. σχ 3.9). Στην περίπτωση $FeSi_{10}$ παρατηρούμε επίσης το σχηματισμό d-ζωνών πολύ περισσότερο κάτω από από το επίπεδο HOMO. Αξιοπρόσεκτο είναι ότι στην περίπτωση του $FeSi_{12}$ τα d τροχιακά βρίσκονται να μην διαμορφώνουν καλά καθορισμένες d

ζώνες, αντ' αυτού οι τελευταίες βρίσκονται διασκορπισμένες σε ένα μεγάλο ενεργειακό εύρος συνήθως κάτω από το επίπεδο HOMO και σε μια μικρότερη έκταση επάνω από το επίπεδο του LUMO. Καθώς ο αριθμός των ενθυλακωμένων ατόμων Fe αυξάνεται, η συμβολή του Fe στα μοριακά τροχιακά HOMO και LUMO γίνεται πιο αξιόλογη. Μια παρατήρηση σημαντικής σπουδαιότητας είναι η ύπαρξη ενός συσχετισμού μεταξύ της συμμετρίας του συστήματος και της εμφάνισης του d χαρακτήρα στα τροχιακά HOMO. Στην πραγματικότητα, παρατηρείται ότι ο d χαρακτήρας του επιπέδου HOMO εμφανίζεται μόνο στα συστήματα συμμετρίας D_{6h} . Στα συστήματα που εκθέτουν τη συμμετρία D_{5h} , ο χαρακτήρας του επιπέδου HOMO εξουσιάζεται από τα τροχιακά του υποκαταστάτη (Si).

Πίνακας 3.7. Υπολογισμένες μαγνητικές ροπές ενθυλακωμένων μετάλλων σε αντιπροσωπευτικά συστήματα του πίνακα 3.6.

Cluster (Symmetry)	2S+1	Magnetic moment (μ_B)
VSi ₁₂ (C ₆)	2	0.75
FeSi ₁₀ (C ₃)	5	1.87
FeSi ₁₂ (C ₆)	3	2.36
Fe ₂ Si ₁₃ (C ₃)	3	1.92 , 1.92
Fe ₇ Si ₁₃ (C ₆)	3	2.16 , 2.60
NiSi ₁₀ (C ₃)	3	0.21
inf-t11be-[VSi ₆] ₇		0.65
inf-t11be-[NiSi ₅] ₇		0.00

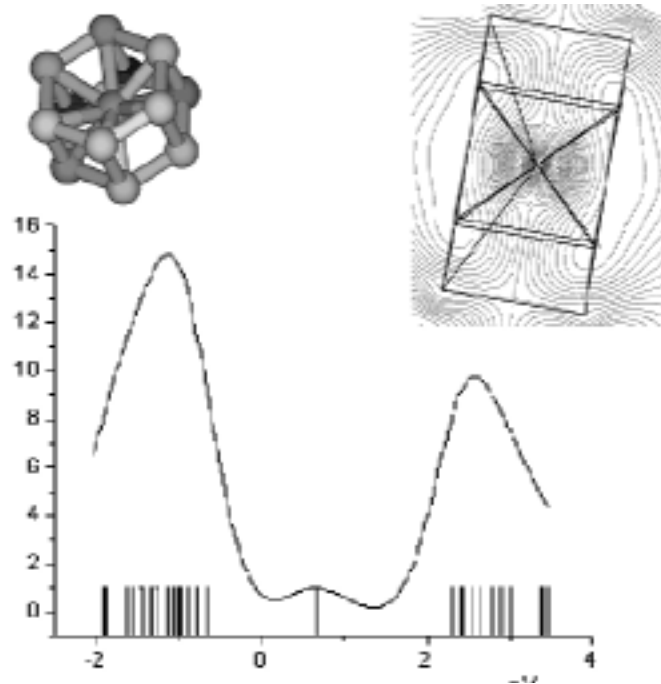
Στον πίνακα 3.7 δίνουμε τις υπολογισμένες τιμές της μαγνητικής ροπής του ενθυλακωμένου TMA σε μερικά αντιπροσωπευτικά μέλη των συστημάτων που περιγράφονται στον πίνακα 3.6. Κάποιες πρόσθετες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν με την εξέταση της σχέσης αυτών των τιμών με την αντίστοιχη πολλαπλότητα σπιν στα συστήματα που βρίσκονται. Σε όλα τα συστήματα διαπιστώθηκε ότι η σημαντικότερη συμβολή στην πολλαπλότητα του σπιν προέρχεται από το TMA ενώ τα άτομα Si συμβάλλουν σε μια μικρότερη έκταση. Εντούτοις, αρκετά εκπληκτικά, παρατηρήθηκε ότι η συμβολή των Si είναι

περισσότερο εμφανής στα συστήματα που εκθέτουν τη συμμετρία D_{5h} . Σε αυτά τα συστήματα βρίσκουμε μια σιδηρομαγνητική διαμόρφωση του σπιν των ατόμων Si σε σχέση με αυτό του TMA. Αφ' ετέρου, διαπιστώθηκε ότι στα συστήματα με τη συμμετρία D_{6h} οι μαγνητικές ροπές των ατόμων Si διευθετούνται αντιφερομαγνητικά όσον αφορά τη μαγνητική ροπή του TMA και η συμβολή των Si είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με αυτήν των συστημάτων στην D_{5h} συμμετρία. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι τιμές που βρίσκονται για τις μαγνητικές ροπές των ενθυλακωμένων ατόμων Ni και V είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές που βρέθηκαν (εξαιρετικά μικρή ανά άτομο Ni και $0,65 \mu_B$ ανά άτομο V [54,79]) από τις προσομοιώσεις μοριακής-δυναμικής (TBMD) για τους νανοσωλήνες Si που σταθεροποιούνται από την ενθυλάκωση μιας γραμμικής αλυσίδας είτε του Ni είτε του V. Επιπλέον, τα παρόντα αποτελέσματα θεμελιώνουν τα προηγούμενα συμπεράσματα όπου η αλληλεπίδραση TMA με το Si οδηγεί σε μια σημαντική μείωση της μαγνητικής ροπής του TMA συγκρινόμενη με αυτή του ελεύθερου TMA.

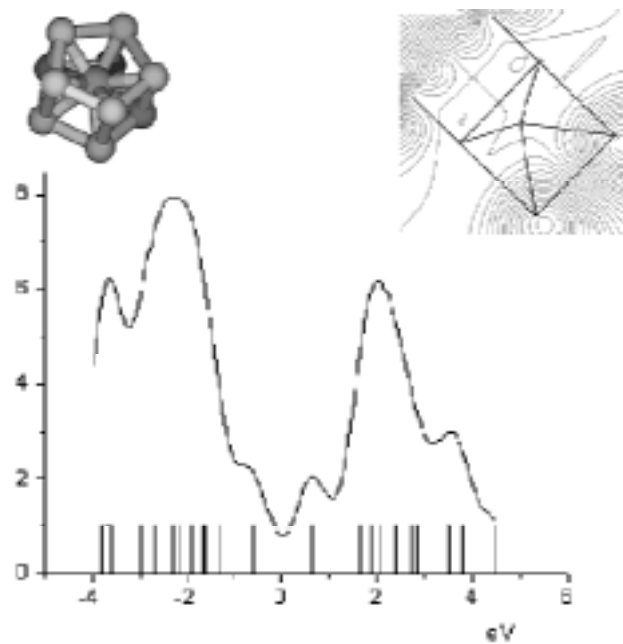
Προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα αυτός ο πολύπλοκος χαρακτήρας σύνδεσης που παρατηρείται στα συσσωματώματα που ερευνήθηκαν, γίνεται μια αλληλοσυσχέτιση μεταξύ των συστημάτων που μελετώνται στην παρούσα εργασία και εκείνων του ferrocene (D_{5h} συμμετρία) και του dibenzenechromium (συμμετρία D_{6h}) που έχουν συζητηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία [80] (στο παράρτημα Π8 διατίθενται τα ενεργειακά διαγράμματα). Ωστόσο πρέπει να παρατηρηθεί, ότι τα συστήματα που περιλαμβάνονται στον πίνακα 3.6 διαφέρουν ουσιαστικά από το ferrocene και το dibenzenechromium. Δηλαδή τα συστήματα του πίνακα 3.6 επιπρόσθετα έχουν τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις Si-Si μεταξύ των ατόμων Si που ανήκουν στους διαφορετικούς δακτυλίους. Παραταύτα, από έναν τέτοιο παραλληλισμό, γίνεται προφανές ότι ο υβριδισμένος δακτύλιος και τα τροχιακά του μετάλλου αλλάζουν τη ακολουθία τους καθώς αλλάζει η συμμετρία του συστήματος [81]. Έτσι, ως αποτέλεσμα, της συμμετρίας, το HOMO τροχιακό μπορεί να παρουσιάζει διαφορετική συμμετρία ενώ ο παράγοντας της κατάληψης της d ζώνης του μετάλλου θα καθορίσει τα χαρακτηριστικά σύνδεσης μεταξύ του μετάλλου και των περιβαλλόντων ατόμων Si. Αυτό κάλλιστα καταδεικνύεται στην περίπτωση της ενθυλάκωσης του V όπου μπορούμε να δούμε ότι και οι δύο συμμετρίες οδηγούν στις δομές με την ανοικτή εξωτερική διαμόρφωση ελευθέρων ηλεκτρονίων. Εντούτοις, στη D_{5h}

συμμετρία, το μερικώς κατειλημμένο μοριακό τροχιακό είναι το e_{2g} (χαρακτήρα d_{xy} και $d_{x^2-y^2}$ που οδηγεί στους d δεσμούς), ενώ στη D_{6h} συμμετρία το μερικώς κατειλημμένο μοριακό τροχιακό εμφανίζεται να είναι e'_{1u} (που έχει χαρακτήρα p_y που οδηγεί στους p δεσμούς – βλέπε σχ 3.6) (είναι πιθανό να δημιουργηθούν και σ δεσμοί εάν το HOMO τροχιακό είναι a'_{1g} συμμετρίας πχ. s και d_{z^2} χαρακτήρα). Κατά συνέπεια η συμμετρία D_{6h} εμφανίζεται προτιμητέα. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι σε αυτό το σύστημα, η διαδικασία επανυβριδισμού οδηγεί σε μια μερική κατάλλειψη των p -τροχιακών του V ($sd \rightarrow p$ προώθηση).

Στην απουσία ισχυρών συσχετισμών ηλεκτρονίων κάποιος θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει τα επιχειρήματα των κλειστών (ανοικτών) εξωτερικών διαμορφώσεων των ηλεκτρονίων για να δικαιολογήσει γιατί το Ni παρουσιάζει προτίμηση στη D_{5h} (D_{6h}) συμμετρία και γιατί τα κλουβιά πυριτίου που σταθεροποιούνται με σίδηρο μπορούν να διαμορφώσουν δομές και στις δυο συμμετρίες D_{5h} και D_{6h} . Εντούτοις, στα συστήματα που μελετώνται φαίνεται ότι οι συσχετισμοί ηλεκτρονίων παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο οδηγώντας σε καταστάσεις υψηλότερης πολλαπλότητας από την απλή. Η συμμετρία σε αυτήν την περίπτωση, εκτός από το χαρακτηρισμό της συμμετρίας του τροχιακού HOMO διαδραματίζει βασικό ρόλο στη διευκρίνιση της ενεργειακής μετατόπισης των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω σε σχέση με εκείνα με σπιν κάτω. Στο σχ 3.9, το HOMO τροχιακό εμφανίζεται να έχει τη συμμετρία e_{2u} και δεν έχει καθόλου συμβολή από το άτομο Ni.



σχήμα 3.8 ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων και φάσμα ιδιοτιμών της βασικής κατάστασης της δομής VSi_{12} . Πάνω αριστερά φαίνεται η βέλτιστη γεωμετρία του συστήματος D_{6h} συμμετρίας, ενώ πάνω δεξιά φαίνεται το HOMO τροχιακό.



Σχήμα 3.9 Αντίστοιχες με το σχήμα 4.3 απεικονίσεις για το σύστημα NiSi_{10} D_{5h} συμμετρίας.

3.3 Ενθυλάκωση του μετάλλου Fe από συσσωματώματα πυριτίου.

Σε αυτό το κεφάλαιο, εκθέτονται τα αποτελέσματα των λεπτομερών ερευνών για τις δομικές και μαγνητικές ιδιότητες των συστημάτων $FeSi_n$, όπου $n=1, 2, 5, 6, 10, 12, 14$ χρησιμοποιώντας *ab initio* υπολογισμούς. Τα συστήματα πυριτίου που σταθεροποιούνται ενθυλακώνοντας Fe εμφανίζονται να είναι τα ιδανικά συστήματα για να επιβεβαιώσουν τα συμπεράσματα των προηγούμενων ερευνών για Ni και V [79,82] που ενθυλακώνονται σε κλουβιά πυριτίου. Ειδικότερα, βάσει αυτών των συμπερασμάτων, ο Fe, που είναι κοντά στη μέση των των μετάλλων της 3d σειράς, αναμένεται για να παρουσιάσει ενδιάμεση συμπεριφορά (με Ni και V) και να διαμορφώνει συστήματα είτε με D_{5h} , C_{5v} είτε με D_{6h} , C_{6v} συμμετρία.

3.3.1 Μικρά συστήματα (Si_nFe $n=1,2,5,6$)

Το σύστημα SiFe

Το διμερές SiFe βρίσκεται να είναι σταθερό έχοντας πολλαπλότητα σπιν 5 και είναι καλά διαχωρισμένο ενεργειακά από τις καταστάσεις χαμηλότερης πολλαπλότητας. Η ενέργεια δέσμευσης είναι -1,93 eV και το Homo-Lumo gap (HLg) είναι 1,63 eV. Στη γεωμετρία ισορροπίας το μήκος δεσμού Fe-Si είναι 2,33 Å.

Το σύστημα Si₂Fe

Για το τριμερές Si₂Fe, βρέθηκαν όλες οι πιθανές καταστάσεις ελάχιστης ενέργειας και των 5 ισομερών του συστήματος (σχ.3.10). Η βασική κατάσταση είναι ένα τρίγωνο C_{2v} συμμετρίας που έχει τις αποστάσεις δεσμών Fe-Si όλες ίσες (σχ.1). Η πολλαπλότητα του συστήματος είναι 3 και είναι σχεδόν ισοενεργειακή με την κατάσταση πολλαπλότητας 5 ($\Delta E=+0.0005$ eV). Το HLg είναι + 1,5 eV και η ενέργεια δέσμευσης διαιρεμένη με τον συνολικό αριθμό των ατόμων που υπάρχουν στο συσσωμάτωμα (BE/n) είναι -1,0 eV.

Παρατηρώντας ότι τα ισομερή α, γ και δ στο σχήμα 3.10 έχουν το άτομο Fe συνδεδεμένο με δύο άτομα Si και η πολλαπλότητα αυτών των συστημάτων είναι η ίδια ($2S+1=3$) έγινε μια προσπάθεια ανάλυσης των τροχιακών προκειμένου να ελεγχθεί η οποιαδήποτε διαφορά στον τρόπο σύνδεσής τους. Με αυτόν τον τρόπο, βρέθηκε ότι στην κλειστή τριγωνική δομή (σχ 3.10.α) που είναι και η βασική κατάσταση, οι δεσμοί μεταξύ του Fe και των ατόμων του Si διαμορφώνονται μεταξύ

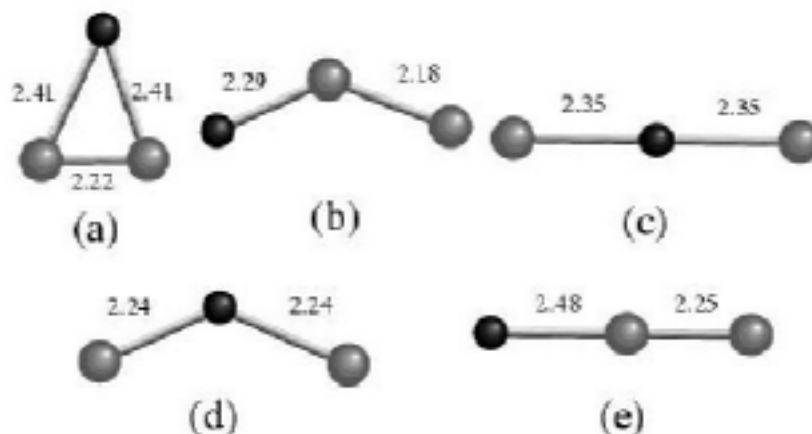
των τροχιακών d_{z^2} του Fe και είτε το s , ή το p_z ή το υβριδοποιημένο sp_z τροχιακό κάθε Si (ο άξονας των z βρίσκεται στη διχοτόμο της γωνίας Si-Fe-Si). Το συνολικό σπιν του συστήματος προέρχεται κυρίως από το d_{xz} , το d_{yz} και το d_{xy} τροχιακό του Fe. Μια ακόμα ανοικτή τριγωνική δομή με ενέργεια δέσμευσης 0.75 eV υψηλότερα παρατίθεται στο σχ5.1.β. Η γραμμική δομή (σχ.5.1.γ), που είναι μεταβατική κατάσταση, έχει χαρακτηριστικά σύνδεσης παρόμοια με αυτά της βασικής κατάστασης και βρίσκεται 3.1 eV υψηλότερα από την τελευταία. Το τροχιακό d_{z^2} του Fe διαδραματίζει πάλι το σημαντικότερο ρόλο στο δεσμό και συνδυάζεται με το υβριδισμένο sp_z τροχιακό κάθε Si. Σε αντίθεση με τη δομή στο σχήμα 3.10.α, το συνολικό σπιν της δομής γ προέρχεται κυρίως από τα τροχιακά p των ατόμων Si (75% p_y , 25% p_x τροχιακά των ατόμων Si). Στην ανοικτή τριγωνική δομή (σχ.3.10.δ) που βρίσκεται πολύ υψηλά στην ενέργεια (συγκρινόμενη με την βασική κατάσταση βρίσκεται 1.99 eV υψηλότερα), ο χαρακτήρας του d_{z^2} τροχιακού που συμμετέχει στο δεσμό μειώνεται ενώ αυτό του $d_{x^2-y^2}$ και d_{yz} αυξάνεται. Τα δεσμικά μοριακά τροχιακά διαμορφώνονται από τα υβριδισμένα d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ και d_{yz} τροχιακά του Fe που συνδυάζονται με το s , p_x , p_z ή τα υβριδισμένα τροχιακά sp_xp_z κάθε Si. Το συνολικό σπιν προέρχεται πάλι κυρίως από τα p τροχιακά των ατόμων Si (p_x , p_y , p_z). Σε αυτά τα συστήματα C_{2v} συμμετρίας οι μαγνητικές ροπές των ατόμων Si είναι διατεταγμένες αντιφερομαγνητικά [83] σε σχέση με του TMA. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα, [79, 82] όπου καταδείχθηκε ότι η συμμετρία και η μαγνητική ροπή της δομής βασικής κατάστασης συστημάτων κλουβιών ή νανοσωλήνων Si που σταθεροποιούνται με την ενθυλάκωση μεταβατικών μετάλλων εξαρτώνται έντονα από το παράγοντα κατάλειψης της d ζώνης του μετάλλου.

Τα συστήματα Si_5Fe και Si_6Fe

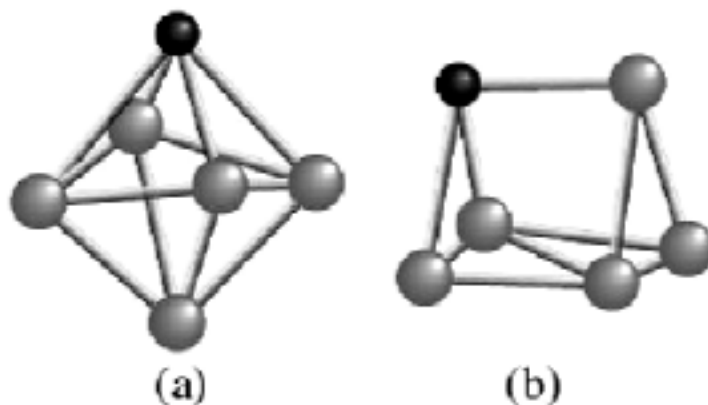
Η αρχική γεωμετρία που δοκιμάσαμε για το σύστημα Si_5Fe ήταν C_{5v} συμμετρίας. Οι πιθανές δομές που ελήφθησαν ήταν οι δύο που παρουσιάζονται στο σχ 3.11. Η βασική κατάσταση είναι μια ρομβική διπυραμίδα που έχει το άτομο Fe στην κορυφή της. Η κατάσταση του σπιν αυτής της δομής είναι τριπλή με HLg κάτι περισσότερο από 2 eV και το BE/n=-2.9 eV.

Για το σύστημα Si_6Fe , η αρχική γεωμετρία ήταν C_{6v} συμμετρίας. Οι πιθανές δομές που ελήφθησαν ήταν δύο (α και β του σχ 3.12). Η βασική κατάσταση είναι μια δομή ανακλίντρου που έχει το άτομο Fe στην κορυφή του. Αυτό το σύστημα

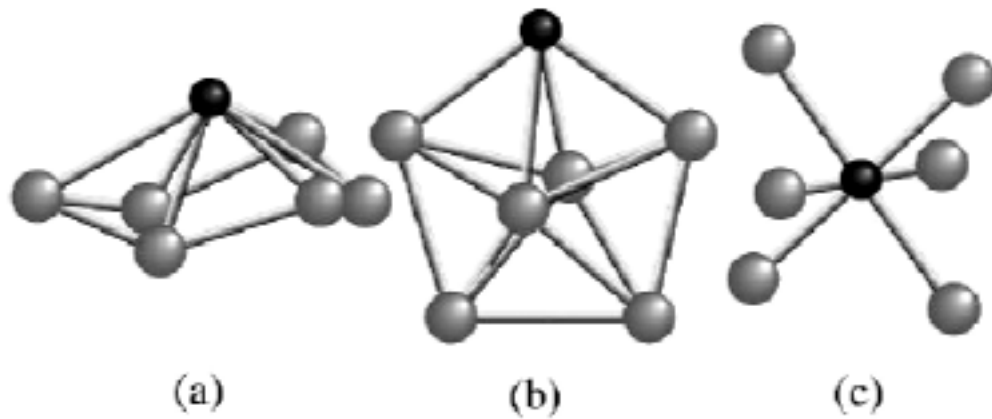
έχει πολλαπλότητα 3, HLG κάτι περισσότερο από 2 eV και $BE/n = -2,5$ eV. Η μεγάλη σταθερότητα αυτών των συστημάτων αποτελεί στοιχείο ότι σταθερές δομές νανοσωλήνων Si μπορούν να κατασκευαστούν με το συνδυασμό στρωμάτων των δομών ανακλίντρου περιέχοντας μεταξύ τους μεταβατικά μέταλλα. Ο Xiao και η ερευνητική του ομάδα [49] πραγματοποίησαν παρόμοιους υπολογισμούς χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία (B3LYP) στο σύστημα Si_6Cu . Διαπίστωσαν ότι η βασική κατάσταση εκείνου του συστήματος ήταν παρόμοια με τη δομή β που έχει ένα άτομο Cu αντί του ατόμου Fe. Επιπλέον, προκειμένου να ελεγχθεί εάν μια οκταεδρική δομή ήταν πιθανή, ερευνήθηκε και η δομή γ (σχ 3.12).



Σχήμα 3.10 βελτιστοποιημένες δομές όλων των ισομερών του συστήματος Si_2Fe . Οι αποστάσεις δίνονται σε Å.



Σχήμα 3.11 Χαμηλότερες ενεργειακά δομές του συστήματος Si_5Fe . Η δομή (b) βρίσκεται 0.2 eV ψηλότερα από την βασική κατάσταση (α).



Σχήμα 3.12 Χαμηλότερες ενεργειακά δομές του συστήματος Si_6Fe . Η δομές (b) και (c) βρίσκονται 0.7 και 1.6 eV αντίστοιχα ψηλότερα από την βασική κατάσταση (a).

3.3.2 Μεγάλα συστήματα (Si_nFe , $n=10,12,14$)

Τα συστήματα Si_{10}Fe και Si_{12}Fe

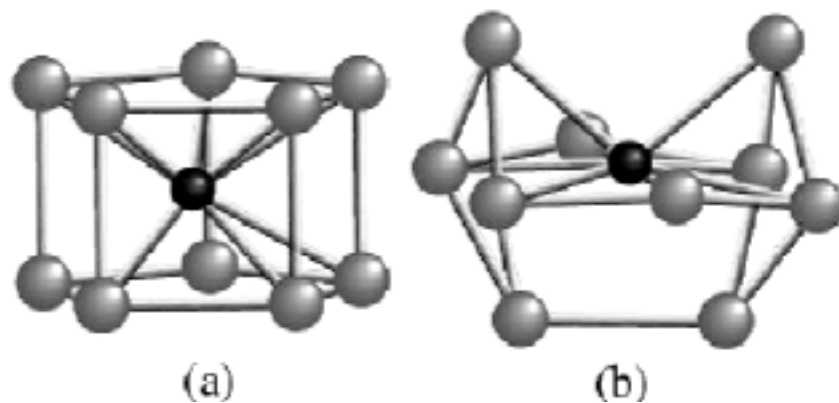
Το σύστημα Si_{10}Fe είναι ισχυρά υποψήφιο σύστημα για την κατασκευή ενός σταθερού νανοσωλήνα. Χρησιμοποιώντας ως αρχικές γεωμετρίες τις D_{5h} και D_{5d} συμμετρίες, δύο πιθανές χαλαρωμένες δομές βρέθηκαν. Η βασική κατάσταση (δομή α στο σχ.3.13) είναι D_{5h} συμμετρίας έχοντας τα δύο πεντάγωνα Si σε εκκλινοειδή διαμόρφωση το ένα με το άλλο και το άτομο Fe ενθυλακομένο ανάμεσα στα δυο πεντάγωνα. Η πολλαπλότητα αυτής της δομής είναι 5, το HLG είναι περισσότερο από 1eV και $BE/n = -3.1\text{eV}$. Σε μια πρόσφατη εργασία, οι Lu και Nagase, [84] χρησιμοποιώντας το ίδιο σύνολο μεθόδου και βάσης, βρήκαν αυτό το σύστημα να έχει μαγνητική ροπή $2\mu_B$ (πολλαπλότητα=3), $HLG=0.25\text{ eV}$ (το οποίο έχει υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το μη υβριδικό συναρτησιακό BLYP), ενέργεια συνδέσεων παρόμοια με τα αποτελέσματά μας -3.25 eV και μεταφορά φορτίου προς το άτομο Fe, 0,80. Η διαφορά στην πολλαπλότητα μεταξύ του αποτελέσματός μας και αυτού της αναφοράς [84], αποδίδεται στο γεγονός ότι αποστάσεις των 2 δομών μεταξύ του Fe και των δυο πενταγώνων είναι διαφορετικές. Αυτό το γεγονός μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά στάσιμα σημεία της ίδιας πολλαπλότητας και επομένως είναι αναγκαία μια ακριβέστερη διαδικασία χαλάρωσης προκειμένου να βρεθεί η βασική κατάσταση. Η δομή β του σχ. 3.13 είναι συμμετρική, η οποία δείχνει ότι το άτομο του Fe έχει την τάση να σχηματίζει δεσμούς με ακόμα περισσότερα άτομα Si προκειμένου να διαμορφωθεί μια κλειστή δομή κλουβιού. Η βασική κατάσταση του Si_{10}Fe είναι η πρώτη δομή στην οποία παρατηρείται ισχυρή μεταφορά φορτίου. Σε όλες τις προηγούμενες δομές που ερευνήθηκαν, η μεταφορά φορτίου ήταν αμελητέα. Σε αυτό το σύστημα το άτομο του Fe κερδίζει σχεδόν 4 ηλεκτρόνια από τα δύο πεντάγωνα (2 από κάθε ένα).

Παρόμοια, το σύστημα Si_{12}Fe παρουσιάζεται ως ισχυρά υποψήφιο σύστημα για την κατασκευή ενός σταθερού νανοσωλήνα. Χρησιμοποιώντας σε αυτήν την περίπτωση ως αρχικές γεωμετρίες τις D_{6h} , D_{6d} , D_{5h} και D_{5d} (οι D_{5h} και D_{5d} δομές έχουν ένα πρόσθετο άτομο-καπάκι στην κορυφή κάθε πενταγώνου), δύο πιθανές δομές βρέθηκαν. Η βασική κατάσταση (δομή α στο σχ.3.14) είναι συμμετρίας D_{6h} και αποτελείται από δύο εξάγωνα Si συνδυασμένα στην εκκλινοειδή διαμόρφωση τους και το άτομο του Fe βρίσκεται ενθυλακομένο ανάμεσά τους. Η κατάσταση σπιν

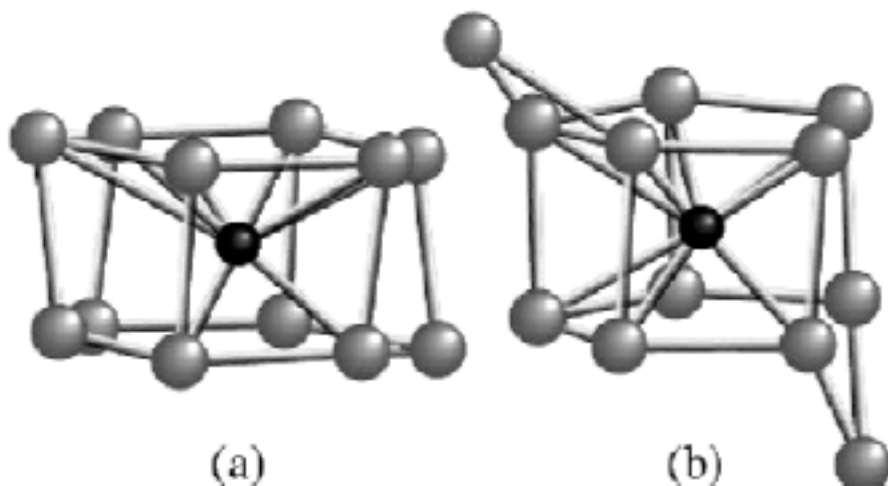
του συστήματος είναι τριπλή, το HLg είναι 1,1 eV και BE/n = -2,93 eV. Η δομή β είναι ασύμμετρη, η οποία δείχνει ότι ολόκληρο το σύστημα προτιμά να διαμορφώσει δύο πεντάγωνα και για αυτό το λόγο απομακρύνει τα δύο άτομα Si από το επίπεδο των πενταγώνων. Σε σύγκριση με το Si₁₀Fe, και εδώ, ισχυρή μεταφορά φορτίου παρατηρείται στο άτομο του Fe το οποίο εμφανίζεται να παίρνει 2,7 ηλεκτρόνια.

Το σύστημα Si₁₄Fe

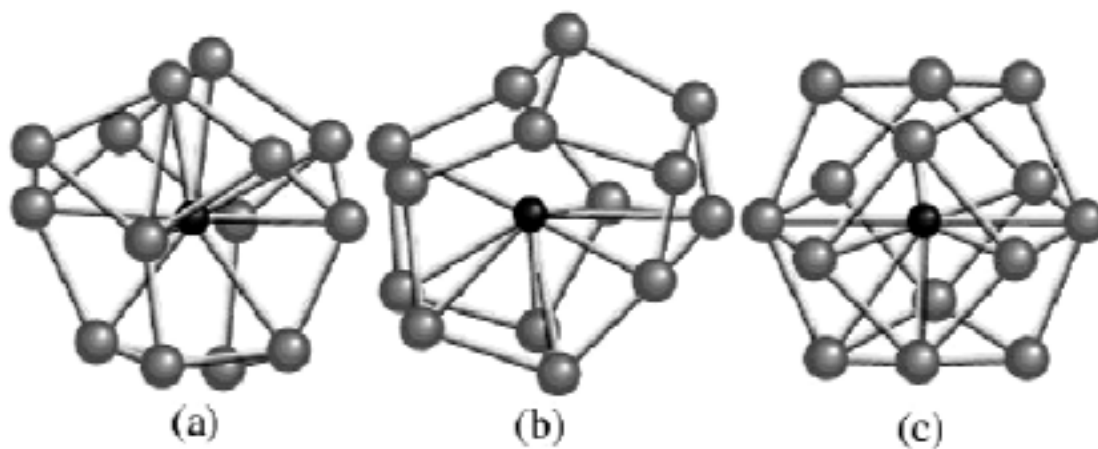
Τα τελευταία σύστημα που μελετήθηκε είναι το Si₁₄Fe. Η αρχική γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για αυτό το σύστημα ήταν D_{6h} και D_{6d} με δύο εξάγωνα Si το ένα αντίκρυ με το άλλο στη διαβαθμισμένη και εκλιπσοειδή διαμόρφωση και επιπλέον ένα άτομο-καπάκι πυριτίου στο κάθε εξάγωνο. Αυτές οι αρχικές συνθήκες οδήγησαν σε τρία πιθανά ελάχιστα όπως εμφανίζονται στο σχ 5.6. Η βασική κατάσταση είναι μια συμμετρική δομή που περιέχει κυρίως δομές πενταγώνων και μιας ρομβικής βάσης από πυρίτια. Το άτομο του Fe είναι πάλι ενθυλακωμένο. Η πολλαπλότητα αυτού του συστήματος είναι 3 αλλά μόλις 0,08 eV υψηλότερα σε ενέργεια βρίσκεται η απλή κατάσταση. Το HLg είναι 1,3 eV και BE/n = -3.1eV. Η δεύτερη πιθανή δομή είναι 0,6 eV υψηλότερα στην ενέργεια. Ο προσανατολισμός των ατόμων Si που περιβάλλουν το άτομο Fe είναι ο ίδιος με την βασική κατάσταση του συστήματος WSi₁₄ όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία από τους Lu και Nagase [84]. Η τρίτη δομή που είναι μια συμμετρική bcc (body-centered cubic) βρίσκεται 1,6 eV υψηλότερα στην ενέργεια. Αυτή η δομή βρέθηκε να είναι η βασική κατάσταση σύμφωνα με τον υπολογισμό των Kumar και Kawazoe [51] για το επίσης ερευνημένο σύστημα Si₁₄Fe. Εφήρμοσαν pseudopotential plane wave υπολογισμούς, χρησιμοποιώντας την γενικευμένης κλίσης μέθοδο για την ενέργεια συσχετισμού ανταλλαγής. Σε αντίθεση, βρήκαμε δύο βελτιστοποιημένες δομές χαμηλότερης ενέργειας.



Σχήμα 3.13 Χαμηλότερες ενεργειακά δομές του συστήματος Si_{10}Fe . Η δομή (b) βρίσκεται 1.1 eV ψηλότερα από την βασική κατάσταση (a).



Σχήμα 3.14 Χαμηλότερες ενεργειακά δομές του συστήματος Si_{12}Fe . Η δομή (b) βρίσκεται 1.2 eV ψηλότερα από την βασική κατάσταση (a).



Σχήμα 3.15 Χαμηλότερες ενεργειακά δομές του συστήματος Si_{14}Fe . Η δομές (b) και (c) βρίσκονται 0.6 και 1.6 eV αντίστοιχα ψηλότερα από την βασική κατάσταση (a).

3.4 Μελέτη μεταβολής μαγνητισμού σε συσσωματώματα δύο μεταβατικών μετάλλων.

Μια εργασία η οποία ήρθε σαν επισφράγιση των αποτελεσμάτων που έχουν ήδη αναφερθεί είναι η μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς συστημάτων που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης [83]. Στην εργασία αυτή, αναφέρονται αποτελέσματα λεπτομερούς έρευνας δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων δυαδικών συστημάτων του τύπου MmX_n , $M = V, Fe, Co$ και $X = C, Si, Cu, V, Fe, Co$ με $n+m \leq 3$ χρησιμοποιώντας ίδια μέθοδο και βάση (B3LYP/ LANL2DZ). Όλα τα συστήματα βελτιστοποιήθηκαν χωρίς περιορισμούς συμμετρίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 3.16 και 3.17.

Πίνακας 3.16 Από πρώτες αρχές αποτελέσματα διμερών και τριμερών συστημάτων που περιέχουν V της μορφής VX, V_2X και VX_2 με $X=C, Si, Fe, Co, Ni$ στο DFT-B3LYP/LANL2DZ επίπεδο θεωρίας. Η μαγνητική ροπή είναι σε μαγνητόνες του Bohr.

V_mX_n	2S+1	μ_V^a	μ_X
VC	2	2.03	-1.03
Vsi	2	2.70	-1.70
V-Si-V*	5	2.48, 2.55	-1.03
Si-V-Si*	4	3.26	-0.13, -0.13
VFe	2	4.17	-3.17
VCo	3	4.27	-2.27
VNi	4	4.18	-1.18

aH μαγνητική ροπή του ελεύθερου ατόμου V είναι 3 μαγνητόνες Bohr

Αποτέλεσμα στο επίπεδο B3LYP/6-311G

Πίνακας 3.17 Από πρώτες αρχές αποτελέσματα διμερών και τριμερών συστημάτων που περιέχουν Co της μορφής CoX, Co₂X και CoX₂ με X=C,Si,V,Fe,Cu, στο DFT-B3LYP/LANL2DZ επίπεδο θεωρίας. Η μαγνητική ροπή είναι σε μαγνητόνες του Bohr.

Co _m X _n	2S+1	μ _{Co} ^a	μ _X
CoC	2	0.76	-1.76
CoC	4	2.25	0.75
Co-C-Co	5	2.14, 2.14	-0.28
C-Co-C	4	2.15	0.38, 0.47
CoSi	4	2.31	0.69
Co-Si-Co	5	2.15, 2.15	-0.30
Si-Co-Si	4	2.12	0.44, 0.44
CoV	3	-2.27	4.27
CoFe		2.06	2.94
Co-Fe-Co	6	-2.11, 2.20	3.91
Fe-Co-Fe		2.18	3.96, -3.14
CoCu	3	2.20	-0.20
Co-Co-Cu	6	2.49, 2.35	0.16
Co-Cu-Co	6	2.45, 2.56	-0.01
Cu-Co-Cu	4	2.60	0.20, 0.20
Cu-Co-Cu	4	2.78	0.18, 0.04

^aΗ μαγνητική ροπή του ελεύθερου ατόμου Co είναι 3 μαγνητόνες Bohr

Είναι φανερή από αυτούς τους πίνακες η συμφωνία αποτελεσμάτων με τις αναφορές [85-89,90] όπου είχε παρατηρηθεί άλλοτε μια αύξηση και άλλοτε μια μείωση της μέσης μαγνητικής ροπής αλυσίδων μετάλλων (ανά άτομο μετάλλου) τα οποία εμπλουτίζονται με άλλα μέταλλα (ή ημιαγωγούς). Ειδικότερα, τα αποτελέσματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Από τον πίνακα 3.16 είναι προφανές ότι το V υφίσταται μια μείωση της μαγνητικής ροπής του όταν αυτό δημιουργεί δομές με τα ημιαγωγιμα υλικά C και Si. Αντίθετα, το V υποβάλλεται σε σημαντική αύξηση της μαγνητικής του ροπής όταν συνδυάζεται με οποιαδήποτε από τα μέταλλα Fe, Co, Ni. Αυτή η αύξηση οδηγεί στις τιμές του μ_V μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του ατόμου ενώ συγχρόνως το μ_X, όπου X=Fe, Co, Ni υφίσταται μια σημαντική μείωση. Τέλος, ένα κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα που εμφανίζεται σε όλα τα συστήματα VX που μελετήθηκαν είναι η αντισιδηρομαγνητική διαμόρφωση (AF) των μαγνητικών ροπών των ατόμων των συστημάτων (Ο όρος αντιφερομαγνητισμός χρησιμοποιείται με μια ευρύτερη έννοια εδώ προκειμένου να δείξει απλά την αντίθετη διάταξη των μαγνητικών ροπών.

Στην ακριβή του έννοια, οι τελευταίες πρέπει να είναι ίσες ώστε να εξουδετερώνεται η συνολική μαγνητική ροπή).

- Από τον πίνακα 3.17 παρατηρείται ότι στα συστήματα CoX η μαγνητική ροπή του κοβαλτίου, μ_{Co} , δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από οποιαδήποτε επιλογή του στοιχείου X (μέταλλο ή ημιαγωγός) και η μαγνητική του ροπή είναι διατεταγμένη φερομαγνητικά (FM) όσον αφορά το μ_x . Εκτός από αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι, γενικά, το κοβάλτιο δεν προκαλεί μεγάλες μαγνητικές ροπές στα μη μαγνητικά υλικά, δηλ. για X=C, Si, Cu. Οι εξαιρέσεις σε αυτήν την γενική τάση εμφανίζονται να είναι οι:
 - Η διπλή κατάσταση του CoC που εμφανίζεται να είναι ισοενεργειακή της τετραπλής,
 - η επιλογή X=V και
 - οι τρίγωνες διαμορφώσεις των Co₂Fe και CoFe₂ όπου παρατηρείται αντισιδηρομαγνητική (AF) διαμόρφωση των μαγνητικών ροπών των ατόμων που απαρτίζουν το σύστημα.
- Ο σίδηρος έχει παρατηρηθεί ότι ακολουθεί μια ενδιάμεση συμπεριφορά με αυτή που παρατηρείται για το V και το Co. Κατά συνέπεια, ο Fe μπορεί να υποβληθεί είτε σε μείωση είτε σε αύξηση της μαγνητικής του ροπής. Έτσι, μπορεί να προκαλέσει μικρές ή μεγάλες μαγνητικές ροπές σε γειτονικά μη μαγνητικά υλικά και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε διαμορφώσεις φερομαγνητικές FM ή αντιφερομαγνητικές AF των μαγνητικών ροπών των ατόμων των συστημάτων. Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν βρέθηκε καμία συστηματική τάση στη συμπεριφορά του Fe (ως κύριο υλικό των συστημάτων) και η συμπεριφορά του εμφανίζεται να εξαρτάται έντονα από τη γεωμετρική διαμόρφωση δηλ., στον αριθμό ένταξης και κατά αρκετά ενδιαφέροντα τρόπο, από τον προσανατολισμό των δεσμών.

Αυτά τα αποτελέσματα όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, επιβεβαιώνονται κατά αμφίδρομο τρόπο από τα αποτελέσματα για την ενθλάκωση μεταβατικού μετάλλου από κλουβιά πυριτίου της μορφής V_nSi_{6n+k}, όπου k = 6, 8, n < 3, Fe_nSi_{6n+k}, όπου k = 5, 6, 7, 8, n < 3 και Ni_nSi_{5n+k}, k = 5, 7, n < 3 [79]. Σε αυτά τα μεγαλύτερα συστήματα, η συμβολή του πυριτίου στη μαγνητική ροπή του κλουβιού είναι περισσότερη όταν τα τελευταία έχουν την D₅/C₅ γενικής μορφής συμμετρία. (πχ. συστήματα τα οποία περιέχουν μέταλλο το οποίο βρίσκεται στο τέλος της 3d σειράς

του περιοδικού πίνακα). Σε αυτά τα συστήματα η μαγνητική ροπή των ατόμων του πυριτίου διατάσσονται φερομαγνητικά σε σχέση με αυτή του μετάλλου. Από την άλλη πλευρά σε συστήματα που έχουν την D_6/C_6 γενικής μορφής συμμετρία (πχ. συστήματα τα οποία περιέχουν μέταλλο το οποίο βρίσκεται στην αρχή της 3d σειράς του περιοδικού πίνακα) η συμβολή του πυριτίου στη μαγνητική ροπή του κλουβιού είναι λιγότερη σε σχέση με αυτή στην D_5/C_5 συμμετρία. Ακόμα, σε αυτά τα συστήματα οι μαγνητικές ροπές των ατόμων του πυριτίου διατάσσονται αντιφερομαγνητικά σε σχέση με αυτή του μετάλλου [54,79,82]. Στον πίνακα 3.18 δίνεται απεικόνιση αυτού του αποτελέσματος μέσα από τις μαγνητικές ροπές των ατόμων Si και του μετάλλου σιδήρου σε συστήματα που έχουν D_5 και D_6 συμμετρία. Όπως είναι εμφανές από τον πίνακα 3.18 η διάταξη των σπιν στα ενθυλακωμένα μαγνητικά άτομα, εξαρτάται από τη συμμετρία.

Πίνακας 3.18 Διάταξη και απόλυτη τιμή των ατομικών μαγνητικών ρομών (σε μαγνητόνες του Bohr) της βασικής κατάστασης των συστημάτων $FeSi_{10}$ (D_{5h} συμμετρίας και $2S+1=5$) και $FeSi_{12}$ (D_{6h} συμμετρίας και $2S+1=3$)

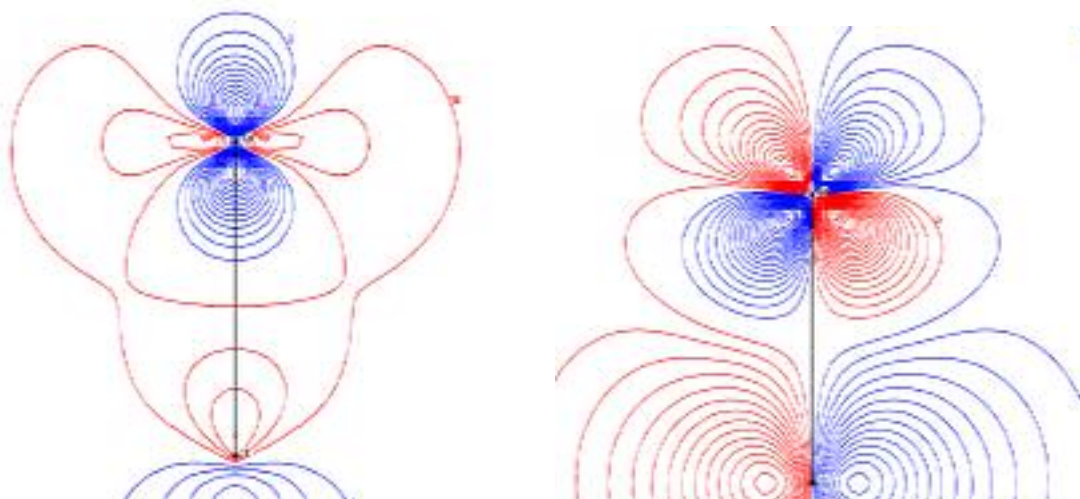
No	$FeSi_{10}$ (D_{5h})		$FeSi_{12}$ (D_{6h})	
	atom	μ	atom	M
1	Fe	1.873	Fe	2.366
2	Si	0.231	Si	-0.002
3	Si	0.204	Si	-0.237
4	Si	0.212	Si	-0.008
5	Si	0.225	Si	+0.082
6	Si	0.191	Si	-0.085
7	Si	0.224	Si	+0.068
8	Si	0.214	Si	-0.008
9	Si	0.204	Si	-0.237
10	Si	0.231	Si	-0.002
11	Si	0.192	Si	+0.068
12			Si	-0.085
13			Si	+0.082

Η μαγνητική ροπή του ελεύθερου ατόμου Fe είναι 3 μαγνητόνες Bohr

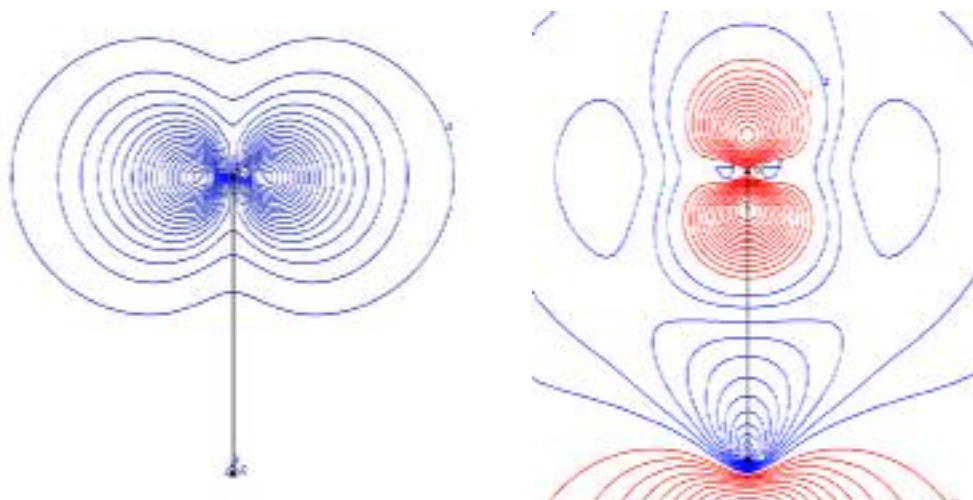
Στην περίπτωση του FeSi_{10} (D_{5h} συμμετρία), όπου η διάταξη είναι φερομαγνητική, έχει ως αποτέλεσμα η αποτελεσματική μαγνητική ροπή του σιδήρου (και συνεπώς σε ένα σύστημα νανοσωλήνα που περιέχει πολλά άτομα Fe, της αλυσίδας των Fe) να εμφανίζεται αυξημένη. Στην περίπτωση όμως του FeSi_{12} (D_{6h} συμμετρία), όπου η διάταξη είναι αντιφερομαγνητική, έχει ως αποτέλεσμα η αποτελεσματική μαγνητική ροπή του σιδήρου - αλυσίδας των Fe στο σωλήνα, να εμφανίζεται μειωμένη.

Τα αποτελέσματα για τα μικρά συστήματα με μέταλλα της 3d σειράς που δείχνουν την εξάρτηση της μαγνητικής συμπεριφοράς από τη συμμετρία, ίσως έρθουν να συμπληρώσουν τις αναφορές που αποδίδουν αυτή τη συμπεριφορά σε αλληλεπιδράσεις σπιν-τροχιάς. Ωστόσο πρέπει να παρατηρηθεί ότι φαινόμενα αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς είναι αρκετά μικρά για τα μέταλλα της 3d σειράς. Επιπλέον τα αποτελέσματα των πινάκων 3.16 και 3.17 δείχνουν ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου συγκεκριμένο είδος συμμετρίας δεν οδηγεί απαραίτητα σε ίδια μαγνητική συμπεριφορά. Αυτό το γεγονός δείχνει ότι πρέπει να ληφθούν επιπρόσθετοι παράγοντες για να δικαιολογηθεί πλήρως η μαγνητική συμπεριφορά των συστημάτων που ερευνήθηκαν. Ο βασικός ρόλος που παίζει η κατάληψη της d ζώνης του μετάλλου στη σταθεροποίηση, γεωμετρία και μαγνητική διαμόρφωση των σταθεροποιημένων με ενθυλακωμένο μέταλλο κλουβιών πυριτίου, προτείνει ότι αυτός θα είναι και ένας παράγοντας που θα καθορίσει και την μαγνητική συμπεριφορά των μικρών μεταλλικών συστημάτων που υπάρχουν στους πίνακες 3.16 και 3.17. Οποιοσδήποτε πρόσθετος παράγοντας που μπορεί να βρεθεί ότι προκαλεί αύξηση ή ελάττωση της μαγνητικής ροπής στα μικρά συστήματα με μέταλλα, εξαρτάται και από την κατάληψη της d ζώνης του μετάλλου. Αυτοί οι παράγοντες είναι τα διαθέσιμα δεσμικά τροχιακά, τα μήκη δεσμών και ο αριθμός ένταξης, όπως επίσης και η εξάρτηση που έχει η ενέργεια συσχέτισης σε αυτούς. Για παράδειγμα, μια λεπτομερής μελέτη των δεσμικών χαρακτηριστικών της ισοενεργειακής απλής και τριπλής κατάστασης του CoC , οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τριπλή κατάσταση προέρχεται από την απλή με την διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το μη δεσμικό μοριακό τροχιακό χαρακτήρα $\text{Co}(dx^2-y^2)$ στο δεσμικό τροχιακό $\text{Co}(p_x d_{yz})\text{C}(p_z)$. Πρέπει να σημειωθεί ότι τέτοιες ανακατατάξεις που οδηγούν σε ανακατανομή της πυκνότητας δεσμού και επομένως στη σταθερότητα και στις ιδιότητες του συστήματος, είναι πολύ ευαίσθητες στην κατάληψη της d ζώνης του μετάλλου και

στη συμμετρία του συστήματος. Αυτό συμβαίνει γιατί η κατάληψη της d ζώνης και η ομάδα συμμετρίας του μετάλλου θα καθορίσουν τα μοριακά τροχιακά που θα χρησιμοποιηθούν στην ανακατανομή των ηλεκτρονίων στα διάφορα ηλεκτρονιακά επίπεδα.



Σχήμα 3.19 Τροχιακά HOMO του συστήματος CoC των ισοενεργειακών μαγνητικών καταστάσεων 2 και 4 δείχνοντας την δραματική αλλαγή που συμβαίνει όταν αλλάζει η μαγνητική διαμόρφωση. Στην διπλή κατάσταση το τροχιακό HOMO έχει χαρακτήρα sd_z^2 Co με p_zC (στο σχήμα αριστερά) ενώ στην τετραπλή κατάσταση έχει $pxd_{yz}Co$ with pxC χαρακτήρα (στο σχήμα δεξιά).



Σχήμα 3.20 Τροχιακά κάτω από το επίπεδο του HOMO, HOMO-1 και HOMO-2 του συστήματος CoC της μαγνητικής κατάστασης 4. Το HOMO-1 στο σχήμα αριστερά έχει χαρακτήρα $sp_zd_z^2$ Co με sp_zC και το HOMO-2 στο σχήμα δεξιά έχει χαρακτήρα $d_x^2-y^2$ Co

4. Σύνοψη-συζήτηση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν επιβεβαιώνουν ότι μεταβατικά μέταλλα που αλληλεπιδρούν με πυρίτιο, παρουσιάζουν μια ιδιαιτερότητα στη συμπεριφορά σύνδεσης ανάλογη με αυτήν που είχε βρεθεί στην αλληλεπίδραση μεταβατικού μετάλλου με επιφάνειες C [59]-[62]. Όπως είχε αποκαλυφθεί από τελευταίες μελέτες, ο παράγοντας κατάληψης της d ζώνης του μετάλλου φαινόταν να διαδραμάτιζε έναν σημαντικό ρόλο σε αυτήν την αντιφατική συμπεριφορά σύνδεσης. Παραδείγματος χάριν, και η θεωρία και το πείραμα επιβεβαίωσαν την τάση των αρχικών στοιχείων της 3d σειράς του περιοδικού πίνακα (Sc, Ti, V, Cr) να δράσουν ως n^6 υποκαταστάτες, ενώ τα τελικά (Mn, Fe, Co, Ni) να δράσουν ως n^2 και/ή n^3 υποκαταστάτες όταν αλληλεπιδρούν με τις επιφάνειες άνθρακα. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [51,52,48] ότι υπάρχει ισχυρή εξάρτηση της αλληλεπίδρασης μετάλλου-πυριτίων στην κατάληψη των d τροχιακών και στον αριθμό ένταξης του μετάλλου καθώς στοιχεία της ίδιας ομάδας προκαλούν την ίδια δομική διαμόρφωση στις δομές-κλουβιών Si.

Έτσι, στην παρούσα εργασία έγινε μια επισταμένη μελέτη δομών που δημιουργούν κλουβιά πυριτίου που ενθυλακώνουν άτομα μετάλλων από την 3d σειρά του περιοδικού πίνακα. Μελετήθηκαν δομές πυριτίου που ενθυλακώνουν V (αρχή της 3d σειράς), Ni (τέλος της 3d σειράς) και Fe (μέση της 3d σειράς). Οι δομές των κλουβιών που δημιουργούνται είναι οι περισσότερες συμμετρικές και ελέγχθηκε η δυνατότητα να δημιουργηθούν και νανοσωλήνες παρόμοιας μορφής.

Κάποια γενικά χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων-κλουβιών πυριτίου που ενθυλακώνουν μέταλλα της 3d σειράς είναι τα ακόλουθα:

- Όλα τα συστήματα που παρατηρήθηκαν είναι σταθερά έχοντας HLg μεγαλύτερο από 1eV.
- Το Si "δίνει" πυκνότητα ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Η μεταφορά φορτίου αυξάνει καθώς αυξάνει ο αριθμός των υποκαταστατών-ατόμων Si. Ειδικότερα για τον σίδηρο που έγινε συστηματική μελέτη του φαινομένου [93] η ισχυρότερη μεταφορά φορτίου παρατηρείται στα συστήματα Si₁₀Fe, Si₁₂Fe και Si₁₄Fe εξαιτίας του γεγονότος ότι ο αριθμός συναρμογής του ατόμου Fe είναι μεγάλος και ηλεκτρονιακή πυκνότητα μπορεί να μεταφερθεί ευκολότερα

- Η πολλαπλότητα του σπιν (και επομένως η μαγνητική ροπή) των συστημάτων μειώνεται καθώς ο συνολικός αριθμός των ατόμων Si αυξάνει.
- Το Ni προτιμά να δημιουργεί δομές με κύριο άξονα συμμετρίας τον C_5 , το V με τον C_6 άξονα συμμετρίας, ενώ ο σίδηρος είτε με τον C_5 είτε με τον C_6 .

Το τελευταίο είναι αναμενόμενο, επειδή ο Fe βρίσκεται στη μέση της 3d σειράς του περιοδικού πίνακα. Αυτό το αποτέλεσμα δικαιολογεί για ακόμα μια φορά τα προηγούμενα συμπεράσματα στα οποία ο παράγοντας κατάληψης της d-ζώνης του μετάλλου διαδραματίζει τον κυρίαρχο ρόλο στη σταθερότητα, τη συμμετρία και τη μαγνητική διαμόρφωση των κλουβιών Si στο εσωτερικό των οποίων, τοποθετούν τα μεταβατικά μέταλλα. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εξάρτηση των τροχιακών που θα συνδιαστούν από τη συμμετρία του συστήματος και (βασισμένο σε αυτό) στον τύπο δεσμών που γίνονται διαθέσιμοι (οφειλόμενοι στο βαθμό συμπλήρωσης αυτών των τροχιακών). Η μικρή πλήρωση της d ζώνης μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ισχυρών σ και π δεσμών μεταξύ του Fe και των περιβαλλόντων ατόμων Si. Αντίθετα, η μεγάλη συμπλήρωση της d ζώνης οδηγεί συνήθως σε πίο αδύνατο τρόπο σύνδεσης (τύπου δ δεσμών). Κατά συνέπεια βλέπουμε μια αλληλεπίδραση μεταξύ της τελικής συμμετρίας του συστήματος και του παράγοντα κατάληψης της d ζώνης του μετάλλου κατά τη διαδικασία δημιουργίας συστημάτων πυριτίου με ενθυλακωμένο μέταλλο. Η έκβαση αυτής της διαδικασίας έχει σημαντική επίδραση στις μαγνητικές ιδιότητες αυτών των συστημάτων. Έχει δειχθεί [82] ότι ο σχετικός προσανατολισμός μεταξύ των μαγνητικών ροπών του ενθυλακωμένου μετάλλου και εκείνων των γειτονικών ατόμων Si παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική διάταξη όταν το μέταλλο είναι κάποιο από τα αρχικά της 3d σειράς, ενώ παρουσιάζει σιδηρομαγνητική διάταξη είναι κάποιο από τα τελικά της 3d σειράς. Ως αποτέλεσμα, η τιμή της μαγνητικής ροπής του ενθυλακωμένου σε σύστημα πυριτίου, μετάλλου, μπορεί να εμφανιστεί ενισχυμένη ή μειωμένη. Αυτό δικαιολογείται πλήρως στην περίπτωση των συστημάτων $Si_{10}Fe$ και $Si_{12}Fe$ όπου βρίσκουμε μια σιδηρομαγνητική διάταξη του πρώτου (C_5 άξονας συμμετρίας) και μια αντισιδηρομαγνητική ευθυγράμμιση του τελευταίου (C_6 άξονας συμμετρίας). Μπορεί να υποστηριχτεί ότι η αύξηση ή η μείωση της μαγνητικής ροπής του ενθυλακωμένου μετάλλου σε κλουβί πυριτίου, οφείλεται απλώς στην εξάρτησή της στη συμμετρία και συνεπώς είναι το

αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς (SO) [91,85,88,92]. Εντούτοις, η μικρή συμβολή της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς στην περίπτωση των 3d-στοιχείων μπορεί να δώσει μια επιπρόσθετη συμβολή αλλά δεν θα είναι τόσο σημαντική όσο της επίδρασης του παράγοντα κατάληψης της d-ζώνης ο οποίος είναι ο κύριος.

Τέλος στη δημιουργία σταθερών νανοσωλήνων βασισμένων σε πυρίτιο, δεν μπορούν να οδηγήσουν όλα τα σταθερά συστήματα-κλουβιών πυριτίου. Εντούτοις, συστήματα Si ορισμένων ειδικών συμμετριών μπορούν να εξελιχθούν (με ανοικοδόμηση) σε σταθερούς νανοσωλήνες Si. Η συμμετρία που έχουν τα συστήματα Si ελέγχεται από την κατάληψη των d τροχιακών του μετάλλου που βρίσκεται τοποθετημένο στο εσωτερικό των κλουβιών. Κατά συνέπεια, τα σταθεροποιημένα με νικέλιο κλουβιά πυριτίου $C_{5v}-D_{5h}$ συμμετρίας βρέθηκαν ότι μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία σταθερών νανοσωλήνων βασισμένων σε πυρίτιο, οι οποίοι να απαρτίζονται από δομικές μονάδες $NiSi_{10}$. Ομοίως, τα σταθεροποιημένα με V κλουβιά Si D_{6h} συμμετρίας, μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ανάλογων νανοσωλήνων Si.

Επιπρόσθετα και σε αναλογία με αυτά τα αποτελέσματα[54,79], είναι δυνατή η δημιουργία νανοσωλήνων πυριτίου βασισμένων και στην ενθυλάκωση αλυσίδας σιδήρου. Συγκεκριμένα, τα συστήματα $Si_{10}Fe$ και $Si_{12}Fe$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικοί λίθοι προκειμένου να δημιουργήσουν νανοσωλήνες της μορφής $Si_{5n}Fe_{n-1}$ και $Si_{6n}Fe_{n-1}$ αντίστοιχα [94].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Endo M, Kroto HW (1992) *J Phys Chem* 96:6491
- [2] Iijima S (1991) *Nature* 56:354
- [3] Ebbesen TW, Ajayan PM (1992) *Nature* 358:220
- [4] Iijima S, Ajayan PM, Ichihashi (1992) *Phys Rev Lett* 69:3100
- [5] Iijima S (1993) *Mat Sci Eng B* 19:172
- [6] Zhang XF, Zhang XB, Van Tendeloo G, Amelinckx S, Op de Beck M, Van Landuyt J (1993) *J Cryst Growth* 130:368
- [8] Ebbesen TW (1994) *Annu Rev Mater Sci* 24:235
- [9] Endo M, Takeuchi K, Igarashi S, Kobori K, Shiraishi M, Kroto HW (1993) *J Phys Chem Solids* 54:1841
- [10] Amelinckx S, Zhang XB, Bernaerts D, Zhang XF, Ivanov V, Nagy JB (1994) *Science* 265:635
- [11] Bernaerts D, Zhang XB, Zhang XF, Amelinckx S, Van Tendeloo G, Van Landuyt J, Ivanov V, Nagy IB (1995) *Phil Mag A* 71:605
- [12] Guo T, Nikoleav P, Rinzler AG, Tomanek D, Colbert DT, Smathey RE (1995) *J Phys Chem* 99:10,694
- [13] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kim SG, Rinzler AG, Colbert DT, Scuseria GE, Tomdnok D, Fischer JE, Smalley RE (1996) *Science* 273:483
- [14] Hsu WK, Hare JP, Terrones M, Harris PFJ, Kroto HW, Walton DRM (1995) *Nature* 377:687
- [15] Hsu WK, Terrones M, Hare JP, Terrones H, Kroto HW, Walton DRM (1996) *Chem Phys Lett* 261:161
- [16] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A (1992) *Phys Rev Lett* 68:1579
- [17] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS (1992) *Phys Rev B* 46:1804
- [18] De Heer WA, Chatelain A, Ugarte D (1995) *Science* 270:1179
- [19] Terrones M, Hsu WK, Schilder A, Terrones H, Groberl N, Hare JP, Zhu YQ, Schwoerer M, Prassides K, Kroto HW, Walton DRM (1998) *Appl Phys A* 66:307
- [20] Dai H, Wong EW, Lieber CM (1996) *Science* 272:52
- [21] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T (1996) *Nature* 382:54

- [22] Wildoer JWG, Venema LC, Rinzler AG, Smalley RE, Dekker C (1998) *Nature* 391:59
- [23] Odom TW, Huang J, Kim P, Lieber CM (1998) *Nature* 391:62
- [24] Treacy M, Ebbesen TW, Gibson JM (1996) *Nature* 381:678
- [25] Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM (1997) *Science* 277:1971
- [26] Falvo M R, Clary GJ, Taylor RM II, Chi V, Brooks FP Jr, Washburn S. Superfine R (1997) *Nature* 389:582
- [27] Miyamoto Y, Rubio A, Cohen ML, Louie SG (1994) *Phys Rev B* 50:4976
- [28] Miyamoto Y, Rubio A, Cohen ML, Louie SG (1994) *Phys Rev B* 50:18,360
- [29] Chopra NG, Luyken RJ, Cherrey K, Crespi VH, Cohen ML, Louie SG, Zettl A (1995) *Science* 269:966
- [30] Terrones M, Hsu WK, Terrones H, Zhang JP, Ramos S, Hare J P, Castillo R, Prassides K, Cheetham AK, Kroto HW, Walton DRM (1996) *Chem Phys Lett* 259:568
- [31] Loiseau A, Willaime F, Demoncey N, Hug G, Pascard H (1996) *Phys Rev Lett* 76:4737
- [32] Stephan O, Ajayan PM, Colliex C, Redlich Ph, Lambert JM, Bernier PM, Lefin P (1994) *Science* 266:1683
- [33] Redlich Ph, Loeffler J, Ajayan PM, Bill J, Aldinger F, Ruhle M (1996) *Chem Phys Lett* 260:465
- [34] Wengsieh Z, Cherrey K, Chopra NG, Blase X, Miyamoto Y, Rubio A, Cohen ML, Louie SG, Zettl A, Gronsky AR (1995) *Phys Rev B* 51:11,299
- [35] Terrones M, Benito AM, Manteca-Diego C, Hsu WK, Osman OI, Hare IP, Reid DG, Terrones H, Cheetham AK, Prassides K, Kroto HW, Walton DRM (1996) *Chem Phys Lett* 257:576
- [36] Terrones M, Hsu WK, Ramos S, Castillo R, Terrones H (1998) *Full Sci Tech* 6:787
- [37] Margulis L, Saltra G, Tenne R, Tallanker M (1993) *Nature* 365:113
- [38] Tenne R, Margulis L, Genut M, Hades G (1992) *Nature* 360:444
- [39] Homyonfer M (1997) private communication
- [40] Kaner RB, Kouvetakis J, Warble CE, Saltier ML, Bartlett N (1986) *Mat Res Bull* 22:399
- [41] Kouvetakis J, Kaner RB, Sattler ML, Bartlett N (1986) *Chem Soc Chem Commun* 1758

- [42] Pham-Huu, Cuong; Keller, Nicolas; Ehret, Gaby; Ledoux, Marc, J.; *Journal of Catalysis* **2001**, 200, 400–410.
- [43] Sun, X, H ; et.al ; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14464-14471.
- [44] Dai, H, J; Wong E, W; Lu, Y, Z; Fan, S, S; Lieber, C, M; *Nature* **1999**, 375, 769-772.
- [45] Fagan, S. B.; et.al. *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 9994-9996.
- [46] Mistriotis, A.; Zdetsis, A.; Froudakis, G.; Madhu, M. *J.Phys.C* **1993**, 5, 6183.
- [47] Saunders, G.; Chang, Y. *Phys.Rev.B* **1992**, 45, 9202.
- [48] Hiura H, Miyazaki T and Kanayama T 2001 *Phys. Rev. Lett.* 86 1733
- [49] Ovcharenko IV, Lester W A Jr, Xiao C and Hagelberg F 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9028
- [50] Andriotis A N, Menon M and Froudakis G 1999 *J. Cluster Sci.* **10** 549
- [51] Kumar V and Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* 87 045503
- [52] Kumar V and Kawazoe Y 2002 *Phys. Rev. B* 65 073404
- [53] Li B-X, Cao P-L, Zhang R Q and Lee S T 2002 *Phys. Rev. B* 65 125305
- [54] Menon M, Andriotis A N and Froudakis G 2002 *Nanoletters* 2 301
- [55] Frisch M J *et al* 1998 *Gaussian 98* revision A.6 (Pittsburgh, PA: Gaussian)
- [56] J.A.Pople, M.Head Gordon, K. Raghavachari, *J Chem Phys* 87 5968 (1987)
- [57] *Phys.Rev.* 136, B864-871 (1964), [Issue 3B November 9]
- [58] *Phys.Rev.* 140, A1133-A1138 (1965), [Issue 4A November 15]
- [59] Andriotis A N, Menon M, Froudakis G E and Lowther J E 1999 *Chem. Phys. Lett.* **301** 503
- [60] Andriotis A N and Menon M 1999 *Phys. Rev. B* 60 4521
- [61] Andriotis A N, Menon M and Froudakis G E 2000 *Phys. Rev. B* 62 9867
- [62] Andriotis A N, Menon M and Froudakis G E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 425
- [63] Froudakis G E, Muhlhauser M, Andriotis A N and Menon M 2001 *Phys. Rev. B* 64 241401(R)
- [64] Nagao S, Kurikawa T, Miyajima K, Nakajima A and Kaya K 1998 *J. Chem. Phys.* A102 4495
- [65] Kurikawa T, Nagao S, Miyajima K, Nakajima A and Kaya K 1998 *J. Chem. Phys.* A102 1743
- [66] Nakajima A, Nagao S, Takeda H, Kurikawa T and Kaya K 1997 *J. Chem. Phys.* 107 6491
- [67] Parks E K, Kerns K P, Riley S J and Winter B J 1999 *Phys. Rev. B* 59 13431

- [68] Mathur P, Mavunkal IJ and Umbarkar S B 1998 *J. Cluster Sci.* 9 393
- [69] Andriotis A N, Menon M, Froudakis G, Fthenakis Z and Lowther J E 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 487
- [70] Jackson K and Nellerhoe B 1996 *Chem. Phys. Lett.* 254 249
- [71] Andriotis A N and Menon M 2001 *J. Chem. Phys.* 115 2737
- [72] Landauer R 1987 *Z. Phys. B* 68 217
- [73] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [74] Inglesfield J E 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 3795
- [75] Fisher A J 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* 2 6079
- [76] Andriotis A N 1992 *Europhys. Lett.* 17 349
- [77] Andriotis A N 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* 2 6079
- [78] Duffy D M and Blackman J A 1998 *Phys. Rev. B* 58 7443
- [79] A.N.Andriotis, G.Mpourmpakis, G.Froudakis and M.Menon, *New J. of Phys.* (2002).
- [80] F. A.Cotton, in *Chemical applications of group theory* John Wiley and Sons, NY (1990). [16] R.Pandey, B.K.Rao, P.Jena and J.M.Newsam, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 142 (2000).
- [81] Provided that the same level of approximation is used in all these calculations; in general, the ordering depends on the approximation employed in each calculation.
- [82] Understanding the structure of metal encapsulated Si cages and nanotubes: The interplay of symmetry and d band filling.
Giannis Mpourmpakis, George E. Froudakis, Antonis N. Andriotis, and Madhu Menon. Accepted in *Journal of Chemical Physics*, July 2003.
- [83] Magnetic enhancement and magnetic reduction in binary clusters of transition metal atoms. Antonis N. Andriotis, Giannis Mpourmpakis and George E. Froudakis, Madhu Menon. (To be published)
- [84] J. Lu and S. Nagase, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115506 (2003).
- [85] C.Binns, S.Louch, S.H.Baker, K.W.Edmonds, M.J.Maher and S.C.Thornton, The Magnetic Recording Conference, Minnesota, August 2001
- [86] C.Binns, S.H.Baker, M.J.Maher, S.C.Thornton, S.Louch, S.S.Dhesi and N.B.Brookes, *EPJ D* (preprint)

- [87] C.Binns, S.H.Baker, K.W.Edmonds, P.Finetti, M.J.Maher, S.C.Louch, S.S.Dhesi and N.B.Brookes, *Physica B* 318, 350 (2002).
- [88] Y.Xie and J.A.Blackman, *Phys. Rev. B* 66, 155417 (2002).
- [89] Y.Xie and J.A.Blackman, *Phys. Rev. B* 66, 085410 (2002).
- [90] R.Felix-Medina, J.Dorantes-Davila and G.M.Pastor, *New J. Phys.* 4, 100.1 (2002)
- [91] S.H.Baker, C.Binns, K.W.Edmonds, M.J.Maher, S.C.Thornton, S.Louch and S.S.Dhesi, *JMMM* 247, 19 (2002).
- [92] S.Dennler, J.Morillo and G.M.Pastor (reprint)
- [93] Y.Xie and J.A.Blackman, *Phys. Rev. B* 66, 155417 (2002).
- [94] Fe encapsulation by silicon clusters: Ab initio electronic structure calculations
Giannis Mpourmpakis, George E. Froudakis, Antonis Andriotis and Madhu Menon. Accepted in *Physical Review B*, July 2003.
- [95] Manual of Gaussian98

- Υπολογιστική Φυσική I , Αντωνίου Ανδριώτη
- Υπολογιστική Φυσική II , Αντωνίου Ανδριώτη
- Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία, Τόμος II, Κωνσταντίνου Τσίπη
- Ο Χημικός Δεσμός, Murrell-Kettle-Tedder
Μετάφραση: Σταύρος Φαράντος

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1 Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Για ένα άτομο ή μόριο, ο τελεστής της Χαμιλτονιανής γράφεται σαν

$$H_{tot} = T_{nucl} + T_{el} + U_{nucl} + V_{ext} + U_{ee}$$

όπου

- T_{nucl} είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των πυρήνων
- T_{el} » » » των ηλεκτρονίων
- U_{nucl} είναι ο τελεστής που εκφράζει την αλληλεπίδραση μεταξύ των πυρήνων (**απόψεις Coulomb**)
- V_{ext} αναφέρεται στο εξωτερικό δυναμικό στο οποίο υπόκεινται τα ηλεκτρόνια (εδώ είναι το ηλεκτροστατικό πεδίο των πυρήνων)
- U_{ee} αναφέρεται στις ηλεκτροστατικές απόψεις μεταξύ των ηλεκτρονίων

Μια και οι πυρήνες έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα από τα ηλεκτρόνια, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτά προσαρμόζουν τις θέσεις τους στιγμιαία, καθώς οι πυρήνες κινούνται. Χωρίς σημαντικό λάθος λοιπόν, μπορούμε να διαχωρήσουμε τις δύο κινήσεις και να πούμε ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση μόνο των θέσεων των πυρήνων και όχι της κίνησής τους. Αυτό μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε το κομμάτι της Χαμιλτονιανής που αναφέρεται στα ηλεκτρόνια H_{el} για να τα μελετήσουμε, και κατόπιν να προσθέσουμε και τη συνεισφορά στην ενέργεια από τους πυρήνες (T_{nucl} , U_{nucl}) στο τέλος των υπολογισμών

$$H_{el} = T_{el} + V_{ext} + U_{ee}$$

Π.2 Η SCF διαδικασία ενός Hartree-Fock υπολογισμού

Σε γενικές γραμμές η πορεία ενός HF υπολογισμού είναι η ακόλουθη:

α) αρχικά επιλέγεται μια συγκεκριμένη θέση των πυρήνων στο χώρο,

β) στη συνέχεια επιλέγεται ένα συγκεκριμένο σετ Gaussian type συναρτήσεων βάσης και γίνεται μια αρχική υπόθεση για τη μορφή των μονοηλεκτρονιακών κυμ/σεων επιλέγοντας τους συντελεστές των GT συναρτήσεων που αναπαριστούν το κάθε μοριακό τροχιακό

γ) ακολουθεί επίλυση των HF εξισώσεων οπότε λαμβάνεται ένα νέο σετ μονοηλεκτρονιακών κυμ/σεων (δηλ. συντελεστών GTO).

δ) το νέο αυτό σετ χρησιμοποιείται σαν input και η διαδικασία συνεχίζεται μέχρις ότου οι εισαγόμενες και οι εξαγόμενες κυμ/σεις συγκλίνουν στα όρια μιας δοσμένης ακρίβειας (επίτευξη αυτοσυνέπειας)

ε) σ' αυτό το σημείο μπορεί να υπολογιστεί η ολική ενέργεια του συστήματος σαν άθροισμα της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και των διαφορών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα ηλεκτρόνια, τους πυρήνες και τις οπές ανταλλαγής

στ) η SCF διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί για διάφορες θέσεις των πυρήνων επιτρέποντας έτσι μια σημείο-προς-σημείο “χαρτογράφηση” της ολικής ενέργειας σαν συνάρτηση της γεωμετρίας

Π.3 Η έννοια του “συναρτησιακού”

Πρόκειται για μια άλλη μαθηματική απεικόνιση, ανάλογη με αυτές της συνάστησης και του τελεστή, οι οποίες όμως διαφέρουν μεταξύ τους στο περιεχόμενο του πεδίου ορισμού και του συνόλου τιμών τους.

Με τον όρο “**συνάρτηση $f(x)$** ”, ως γνωστό, εκφράζουμε μια μαθηματική απεικόνιση ενός αριθμού σε έναν άλλον αριθμό, αν π.χ. πάρουμε έναν αριθμό χ , τότε η συνάρτηση χ^2 θα δώσει τον αριθμό αυτό υψωμένο στο τετράγωνο.

Ένας “**τελεστής $F(f(x))$** ” με τη σειρά του, απεικονίζει μια συνάρτηση σε μια άλλη συνάρτηση. Για παράδειγμα αν πάρουμε μια συνάρτηση $f(x)$, τότε ο τελεστής της υψώσεως στο τετράγωνο θα δώσει την $f^2(x)$, ο τελεστής της δεύτερης παραγωγίσης ως προς χ θα δώσει το $\partial^2 f(x) / \partial x^2$ ($F(x) = (\partial^2 / \partial x^2) f(x) = \partial^2 f(x) / \partial x^2$) κ.ο.κ

Με ανάλογο τρόπο ορίζουμε σαν “**συναρτησιακό $F[f(x)]$** ” την απεικόνιση εκείνη μιας συνάρτησης σε έναν αριθμό. Συνήθως συμβολίζεται σαν $F[f(x)] = \alpha$, όπου α ένας αριθμός. Αν πάρουμε για παράδειγμα μια συνάρτηση στην οποία δρα το συναρτησιακό της ολοκλήρωσης π.χ. από $-\infty$ σε $+\infty$ θα πάρουμε έναν αριθμό ίσο προς την τιμή του εν λόγω ολοκληρώματος

$$F[f] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \quad (1)$$

Να πούμε στο σημείο αυτό ότι η αναμενόμενη τιμή της (ολικής) ενέργειας $E[\Psi]$ ενός κβαντομηχανικού συστήματος το οποίο περιγράφεται από μια κυματοσυνάστηση Ψ (\hat{H} ο τελεστής της Χαμιλτονιανής)

$$E = \frac{\int \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) dV_1 dV_2 \cdots dV_N}{\int \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) dV_1 dV_2 \cdots dV_N} \quad (2)$$

είναι στην ουσία το συναρτησιακό της (ολικής) ενέργειας $E[\Psi]$ μια και απεικονίζει μια συνάρτηση, την κυματοσυνάρτηση Ψ σε έναν αριθμό, την τιμή της ενέργειας γι' αυτή την κυματοσυνάρτηση.

Αποδεικνύεται ότι τα συναρτησιακά έχουν και αυτά με τη σειρά τους:

α) Παραγώγους, οι οποίες συμπεριφέρονται ανάλογα με τις γνωστές παραγώγους των συναρτήσεων, και ορίζονται σαν:

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (3)$$

β) Ιδιότητες των παραγώγων ανάλογες με τις ιδιότητες των παραγώγων των συναρτήσεων, π.χ.

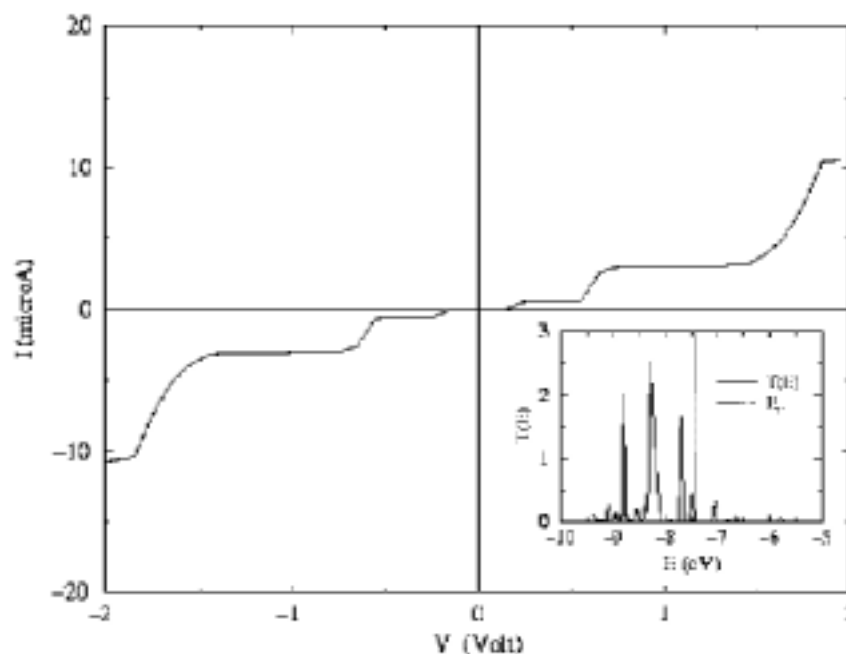
$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (C_1 F_1 + C_2 F_2) = C_1 \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} + C_2 \frac{\delta F_2}{\delta f(x)} \quad (4)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (F_1 F_2) = \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} F_2 + \frac{\delta F_2}{\delta f(x)} F_1 \quad (5)$$

Π4 Έλεγχος ακρίβειας των TBMD υπολογισμών

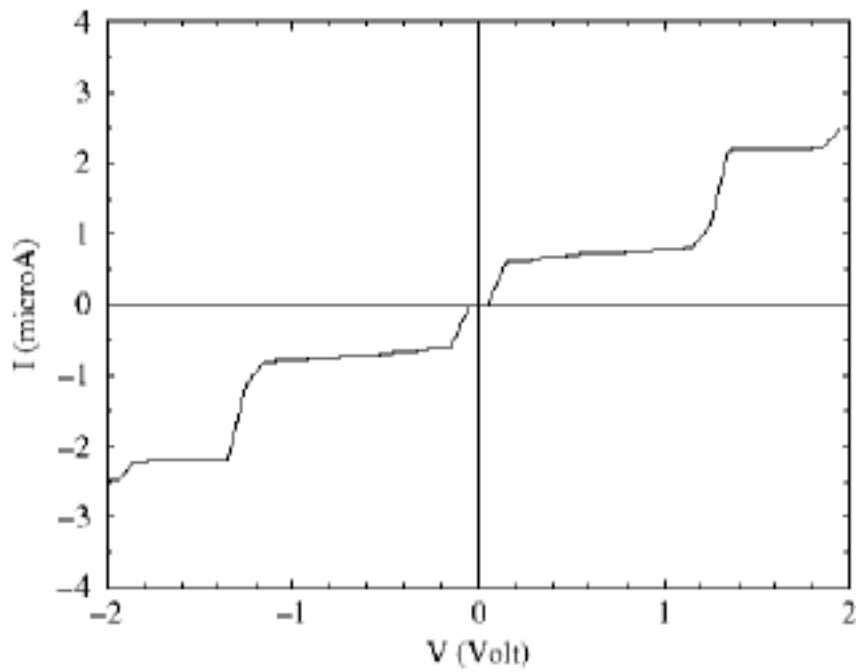
Η ακρίβεια των TBMD αποτελεσμάτων (όπως συγκρίνεται με αυτά της «από πρώτες αρχές μεθόδου» (ab initio μέθοδοι)) έχει ελεγχθεί στην περίπτωση του εικοσαεδρικού Si_{12} cluster που σταθεροποιείται από ένα άτομο Ni που βρίσκεται στο κέντρο του εικοσαέδρου. Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία που λήφθηκε χωρίς οποιουδήποτε περιορισμούς συμμετρίας και με τις δύο μεθόδους είχε την ίδια C_{5v} συμμετρία, αλλά διέφερε ελαφρώς στα μήκη δεσμών. Το συσσωμάτωμα με τη ab initio μέθοδο NiSi_{12} είχε ένα μέσο Ni-Si μήκος δεσμών 2,63 Å και των δεσμών Si-Si 2,55 Å. Τα αντίστοιχα μήκη δεσμών για το βελτιστοποιημένο με TBMD cluster NiSi_{12} ήταν 2,50 και 2,56 Å αντίστοιχα. Το σύστημα αυτό έχει σφαιρική γεωμετρία και το κεντρικό άτομο Ni έχει 12 γείτονες Si, ενώ κάθε Si έχει έξι γείτονες.

Π5 IV Χαρακτηριστικά τάσης του $\text{Ni}_{15}\text{Si}_{80}$

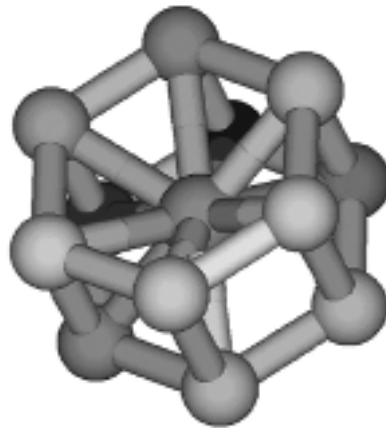


IV χαρακτηριστικά τάσης του $\text{Ni}_{15}\text{Si}_{80}$ νανοσωλήνα που βρίσκεται σε επαφή με δύο ημίαιπυρους αγωγούς μετάλλου φτιαγμένους από Ni (001). Από αυτούς τους υπολογισμούς είναι αξιοσημείωτη η ύπαρξη ενός μικρού χάσματος αγωγιμότητας στην ενέργεια E_F της τάξης του 0,3 eV.

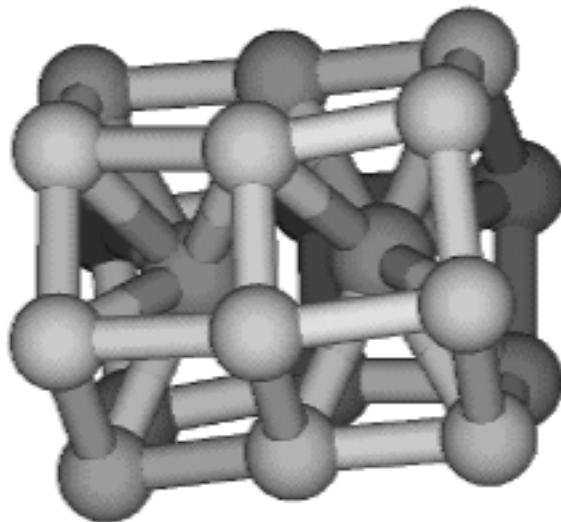
Π6 IV Χαρακτηριστικά τάσης του $V_{13}Si_{84}$



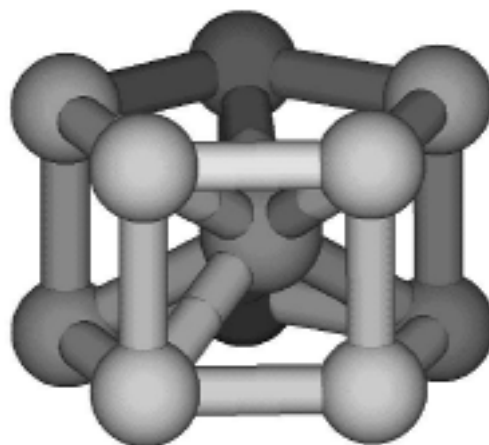
IV χαρακτηριστικά τάσης του $V_{13}Si_{84}$ νανοσωλήνα που βρίσκεται σε επαφή με δύο ημίπειρους αγωγούς μετάλλου φτιαγμένους από Ni(001). Όπως και στην περίπτωση της ενθλάκωσης του Ni, ο νανοσωλήνας Si που σταθεροποιείται με ενθλάκωση αλυσίδας V, εμφανίζεται να είναι σχεδόν μεταλλικός με ένα πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα στο E_F .



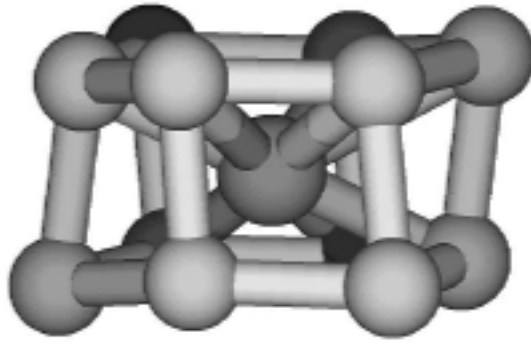
VSi₁₂



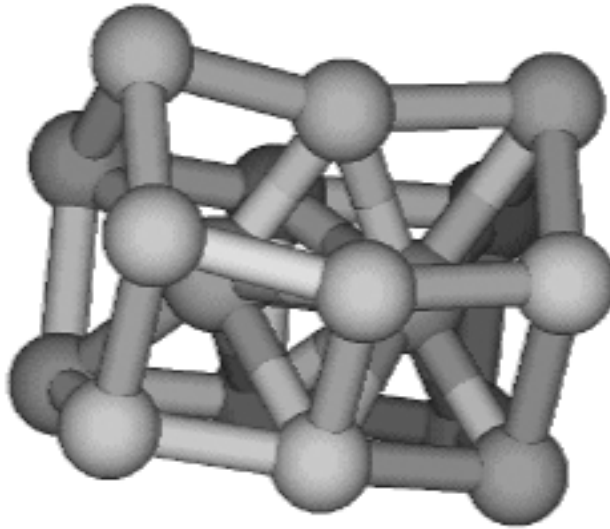
V₂Si₁₈



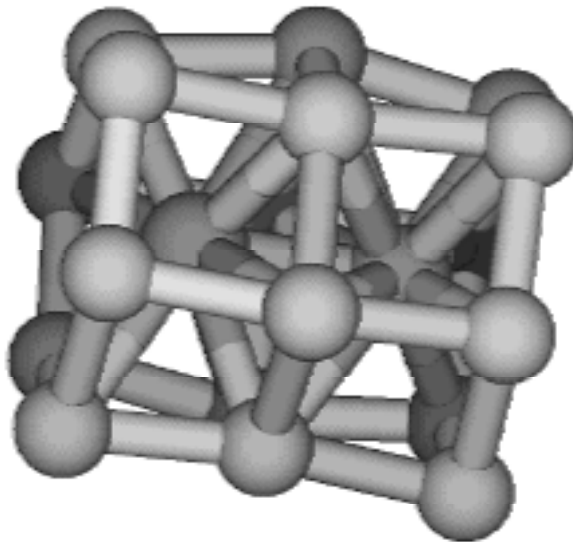
FeSi₁₀



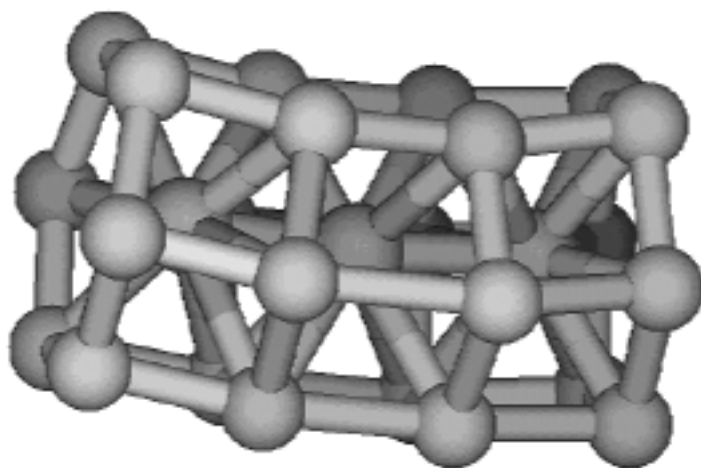
FeSi₁₂



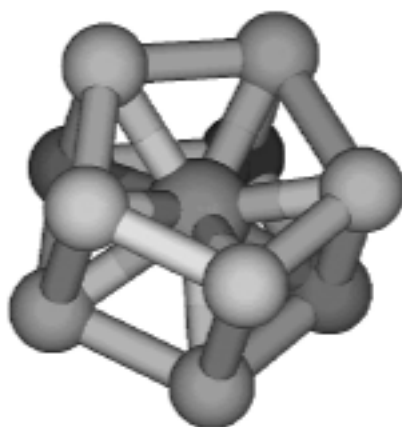
Fe₂Si₁₅



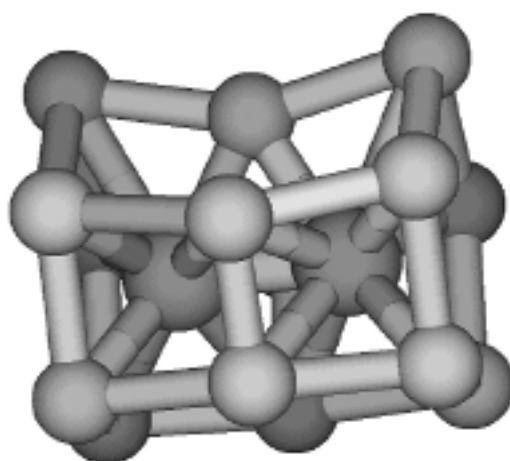
Fe₂Si₁₈



Fe₃Si₂₄



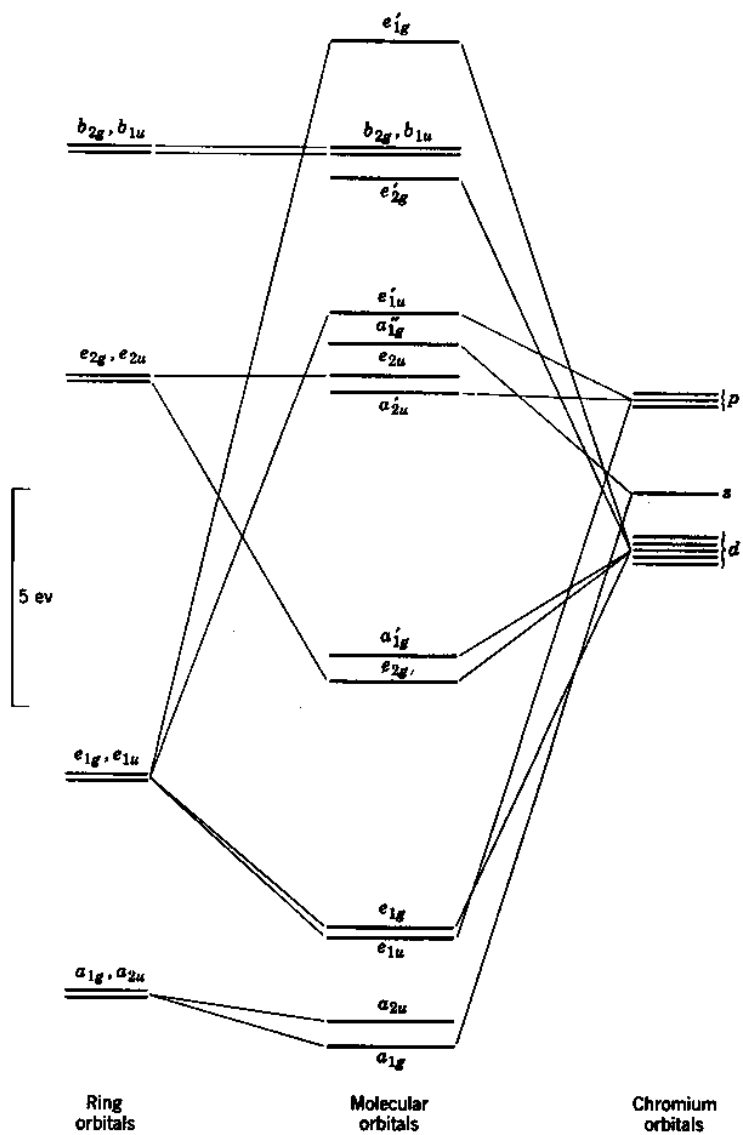
NiSi₁₀



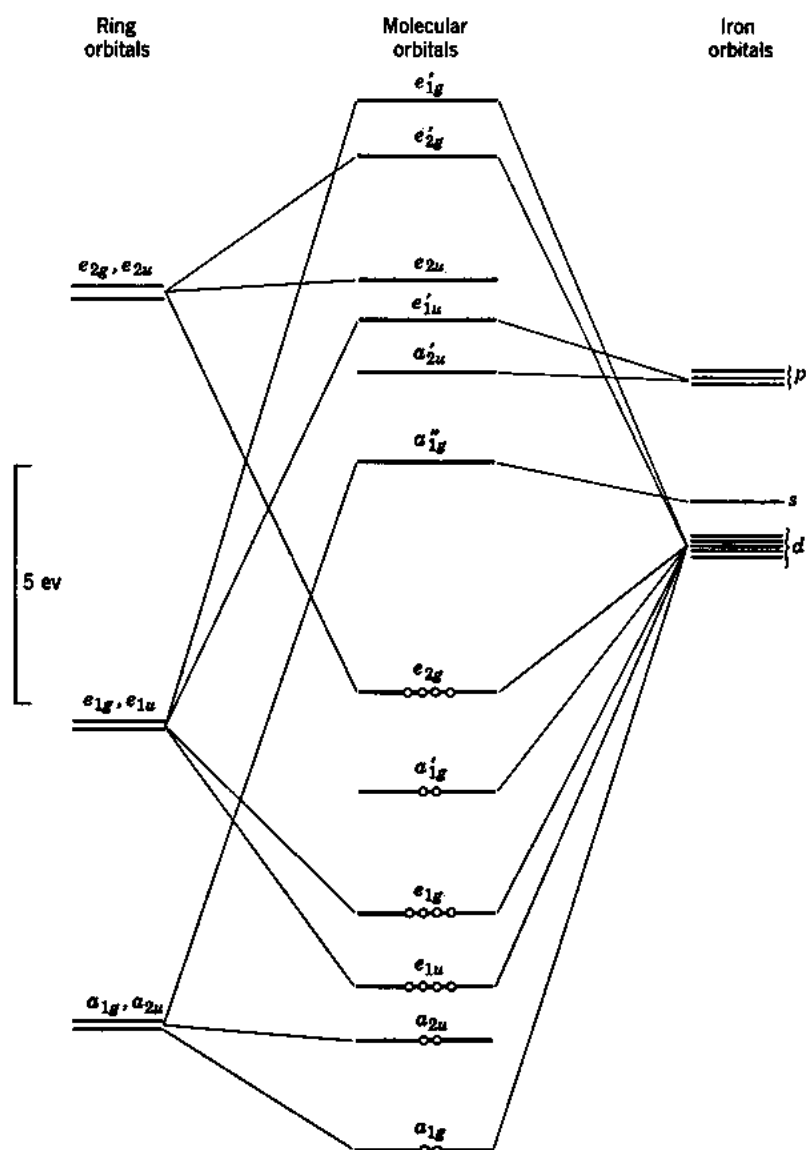
Ni₂Si₁₅

Π8 Ενεργειακά διαγράμματα των Dibenzenechromium και Ferrocene.

Dibenzenechromium:



Ferrocene:



An energy level diagram for ferrocene. The MO energies are those calculated by Shustorovich and Dyatkina, using a self-consistent field procedure. The positions of the ring and iron orbitals on this diagram are only approximate.