

Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego  
Zakład Teorii Materii Skondensowanej i Nanofizyki



Magdalena Birowska    Karolina Milowska

# **Zastosowanie metody LDA do obliczeń stanów elektronowych wybranych układów nanoskopowych**

praca magisterska  
opiekun naukowy: Prof. dr hab. Józef Spałek

Kraków, 2008



Jagiellonian University  
The Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science  
Marian Smoluchowski Institute of Physics  
Condensed Matter Theory and Nanophysics Department



Magdalena Birowska    Karolina Milowska

# Application of LDA methods for calculation of electronic states in selected nanoscopic systems

M. Sc. Thesis under the supervision of  
Prof. dr hab. Józef Spałek

Kraków, 2008



## Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono systematyczny opis własności strukturalnych (geometria, energia wiązania, wielkość dimeryzacji), elektrycznych (przerwa energetyczna, rozkład gęstości ładunków, główne składowe tensora polaryzowalności statycznej -  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ), jak i termochemicznych (funkcja Gibbosa) dla H i atomów wodoropodobnych - Li i Cu, w przybliżeniu lokalnej gęstości L(S)DA, w bazie 6-311++G(\*\*) (dla H) i 6-311+G(\*) (dla Li i Cu), przy użyciu oprogramowania *Gaussian 3.01*. Obliczenia rozpoczęto od H, by sprawdzić poprawność uzyskiwanych wyników. Analogiczną procedurę zastosowano następnie dla Li i Cu, rozszerzając je w miarę potrzeb o badanie własności charakterystycznych dla tych układów. Przeanalizowano struktury jedno, dwu i w przypadku litu - trójwymiarowe. Zbadano wpływ geometrii początkowej na optymalizację geometrii na przykładzie  $Li_4$ , celem porównania z wcześniejszymi pracami. Otrzymane wyniki w miarę możliwości porównano z danymi eksperymentalnymi. Uzyskano bardzo dobrą zgodność zarówno jakościową, jak i ilościową. Dodatkowo przedyskutowano niektóre zastosowania otrzymanych struktur w nanofizyce.

## Abstract

In this M. Sc. Thesis we present a relatively systematic description of nanostructures composed of up to  $N=10$  atoms of H, Li, and Cu. We determine the optimal geometry of those nanosystems, their binding energy, the magnitude of dimerization, the energy gap, the electron charge distribution, the static polarizabilities, and the Gibbs function. The method of calculation used is L(S)DA in the basis set 6-311++G(\*\*) for hydrogen and 6-311+G(\*) for lithium and copper, by means of *Gaussian 3.01* software. The calculation for  $H_N$  nanosystems are regarded among others as a checkout on the method accuracy. The method has been then applied to  $Li_N$  and  $Cu_N$  systems. We have analyzed the one- and two-dimensional structures, and in the case of  $Li_N$  - also the three-dimensional systems. The influence of start geometry on geometry optimization was examined on the example of  $Li_4$  to compare it with previous papers. The results, where possible, are compared with experiment and the agreement is good. At the end we discuss the application of the discussed structures in nanophysics.



## Podziękowania

Chciałybyśmy podziękować naszemu promotorowi Panu Prof. dr hab. Józefowi Spałkowi za opiekę i wsparcie, dzięki któremu mogliśmy napisać niniejszą pracę.

Jesteśmy również bardzo wdzięczne Panu Prof. dr hab. Krzysztofowi Rościszewskiemu i Pani Prof. dr hab. Ewie Broclawik za cenne wskazówki i uwagi oraz Panu Dr hab., prof. UJ Jarosławowi Koperskiemu za wskazanie ciekawych artykułów. Mgr Mariuszowi Radoniowi dziękujemy za uwagi techniczne i ciekawe dyskusje.

Niniejsza praca była wspierana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w grantie nr 1P03B00129.



## Spis treści

<b>1</b>	<b>Cel pracy</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Wprowadzenie</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Teoria funkcyjonału gęstości (DFT)</b>	<b>5</b>
3.1	Gęstość elektronowa . . . . .	5
3.1.1	Gęstość pary elektronów . . . . .	6
3.1.2	Dziura korelacyjno-wymienna . . . . .	7
3.1.3	Własności dziury Fermiego i Coulomba . . . . .	8
3.2	Twierdzenia Hohenberga-Kohna . . . . .	9
3.2.1	Twierdzenie pierwsze - o równoważności funkcji falowej i gęstości elektronowej . . . . .	10
3.2.2	Funkcyjonał Hohenberga-Kohna . . . . .	11
3.2.3	Twierdzenie drugie - o istnieniu funkcyjonału energii z minimum dla $\rho_o$ . . . . .	12
3.2.4	Funkcja falowa stanu podstawowego w DFT . . . . .	13
3.3	Podejście Kohna-Shama . . . . .	13
3.3.1	Równania Kohn-Shama . . . . .	14
3.3.2	Lokalność potencjału . . . . .	17
3.3.3	Energia korelacyjno-wymienna: przybliżenie Hartree-Focka a Kohna-Shama. . . . .	18
3.3.4	Znaczenie orbitali Kohna-Shama . . . . .	19
3.3.5	Polaryzacja spinowa oraz metody RKS i UKS . . . . .	20
3.4	Problem stanów wzbudzonych i multipletów . . . . .	21
3.5	Przybliżenie lokalnej gęstości (LDA) i lokalnej spinowej gęstości (LSDA)	23
3.5.1	Energia wymiany Slatera . . . . .	25
3.5.2	Potencjał korelacyjny VWN . . . . .	25
3.5.3	Błędy . . . . .	27
3.6	Zalety i wady . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Program Gaussian</b>	<b>30</b>
4.1	Wybór bazy . . . . .	30
4.2	Metoda pola samouzgodnionego SCF . . . . .	34
4.3	Optymalizacja geometrii . . . . .	38
4.3.1	Algorytm Berny . . . . .	38
4.4	Obliczenia w jednym punkcie . . . . .	40
4.5	Własności elektryczne . . . . .	41
4.5.1	Analiza populacyjna Mullikena . . . . .	41
4.5.2	Polaryzowalność . . . . .	42
4.5.3	Przerwa energetyczna . . . . .	43
4.6	Termochemia . . . . .	43
4.6.1	Translacyjna funkcja rozdziału $q_{trans}$ . . . . .	45
4.6.2	Rotacyjna funkcja rozdziału $q_{rot}$ . . . . .	45
4.6.3	Elektronowa funkcja rozdziału $q_{elec}$ . . . . .	46

---

4.6.4	Oscylacyjna funkcja rozdziału $q_{vib}$ . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Wybrane układy nanoskopowe</b>	<b>49</b>
5.1	Procedura postępowania . . . . .	49
5.2	Nanostruktury H . . . . .	50
5.2.1	Liniowe łańcuszki H . . . . .	50
5.2.2	Pierścienie H . . . . .	57
5.2.3	Dyskusja - H . . . . .	59
5.3	Nanostruktury Li . . . . .	63
5.3.1	Liniowe łańcuszki Li . . . . .	63
5.3.2	Pierścienie Li . . . . .	67
5.3.3	Klastry Li . . . . .	71
5.3.4	Dyskusja - Li . . . . .	73
5.4	Nanostruktury Cu . . . . .	75
5.4.1	Liniowe łańcuszki Cu . . . . .	75
5.4.2	Pierścienie Cu . . . . .	80
5.4.3	Dyskusja - Cu . . . . .	83
5.5	Podsumowanie . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Perspektywy</b>	<b>91</b>

## 1 Cel pracy

Celem niniejszym pracy było poznanie, przy zastosowaniu przybliżenia LDA, wybranych własności fizyko-chemicznych układów wodorowych, tj. zbudowanych z atomów H oraz zbudowanych z atomów 'wodoropodobnych', czyli takich, które mają jeden elektron walencyjny - Li i Cu. Skoncentrowano się na trzech głównych aspektach - strukturalnym, termochemicznym i transporcie elektronowym łańcuchów, pierścieni oraz trójwymiarowych klastrów, które mogą mieć kluczowe znaczenie w zastosowaniu tego typu układów w nanotechnologii.

## 2 Wprowadzenie

*Cel fizyki: ująć przyrodę jako różne przejawy tego samego zespołu praw.*

Richard Feynman

Fizyka dzieli się na wiele działów. Idąc względem wzrastającej wielkości obiektów zainteresowań można wymienić fizykę cząstek elementarnych, atomów i cząstek, fizykę materii skondensowanej i wreszcie astrofizykę. Łatwo jest wyznaczyć granicę, od której fizyka cząstek elementarnych przechodzi w szeroko rozumianą fizykę jądrową, a ta z kolei w fizykę atomów i molekuł. Tak samo, nie ma problemu w określeniu jakimi dokładnie obiektami zajmuje się astrofizyka. Problem pojawia się na styku fizyki materii skondensowanej i fizyki atomowej. Rozważyć można tutaj dla uproszczenia ciało stałe i molekuły. Skąd wiadomo, że dany obiekt będzie leżał w gestii zainteresowań danego działu? Gdzie jest granica między atomem lub cząsteczką a ciałem stałym? Czy układy kilku, kilkunastu lub kilkudziesięciu atomów należy traktować jak ciało stałe? Czy mają one takie same własności jak poszczególne składowe atomy lub molekuły czy raczej jak ciała stałe złożone z milionów atomów? A może raczej należałoby się zastanowić, czy posiadają unikatowe własności?

Klastry atomowe są swoistym mostem łączącym fizykę w skali molekularnej i fizykę ciała stałego. Stąd poznawanie własności klastrów w funkcji wielkości pozwala nie tylko zrozumieć jak ewoluują ku makroskopowym właściwościom, ale również umożliwia znalezienie unikalnych własności danej struktury, które niekoniecznie przekładają się na własności odpowiedniego ciała stałego. Z drugiej strony przejście od ciała stałego do układów w skali nano - czyli zmiana wymiaru od struktur trójwymiarowych, przez planarne, następnie jednowymiarowe druty do molekuł - powoduje pojawienie się fascynujących i niekonwencjonalnych własności. Przekłada się to wprost na ogromny potencjał tego typu badań i szeroką gamę zastosowań.

Interesujące układy stanowią problem wielociałowy. Istnieje wiele typów podejść do rozwiązywania takich zagadnień. Na początku należy się zastanowić nad skalą problemu. Czy układy te wystarczy traktować jako zbiór atomów, czy konieczne jest zejście na niższy szczebel obserwacji, gdzie podstawowym obiektem staje się elektron? W

pierwszym podejściu wystarczające przybliżenie stanowią równania Newtona. Jest to podejście mechaniki molekularnej stosowane dla układów powyżej 250 atomów. Drugim podejściem jest próba rozwiązania równania Schrödingera, co również można czynić na wiele sposobów stosując formalizm pierwszego lub drugiego kwantowania. Ogólnie rzecz biorąc metody te nazywa się metodami mechaniki lub chemii kwantowej. Zasadniczo podzielić je można na te, które w centralnym punkcie stawiają funkcję falową oraz na metodę funkcjonałów gęstości, której sercem jest gęstość elektronowa, czyli kwadrat modułu funkcji falowej scałkowany po wszystkich współrzędnych spinowych i (N-1) przestrzennych.

Po wybraniu odpowiedniej metody obliczeń, przystąpić można do badania własności wybranych nanoukładów i próby odpowiedzi na postawione na początku pytania.

Praca została podzielona na trzy główne rozdziały - 3, 4 oraz 5. W rozdziale 3 - przedstawiono główne założenia teorii funkcyjnału gęstości zaproponowanej w 1964r. przez Hohenberga i Kohna [11], jej zastosowanie do rozwiązywania problemów chemii kwantowej zaproponowane już w 1965r. przez Kohna i Shama [12] oraz dalsze perspektywy rozwoju [13]÷[32]. Wprowadzono również przybliżenie LDA poprzez wybór potencjału korelacyjno-wymiennego SVWN [33], [35]. W rozdziale 4 pokazano sposób zaimplementowania metody DFT w programie *Gaussian* w celu obliczania poszczególnych własności wybranych układów nanoskopowych. Uzyskane wyniki obliczeń zostały omówione w rozdziale 5. W miarę możliwości porównano je z danymi doświadczalnymi i wynikami teoretycznymi.

Warto tutaj nadmienić, że nie wszystkie własności wszystkich układów rozwiązanych w niniejszej pracy dotąd policzono. Starano się, by niniejsza praca była kompleksowym studium własności wybranych układów nanoskopowych zawierających do 10 atomów. Obliczenia rozpoczęto od układów wodorowych - jedno- i dwuwymiarowych, które miały stanowić niejako test poprawności samego sposobu stosowania wybranej metody, jak i poprawności samego rozumowania - przybliżenia LDA. Następnie przebadane zostały struktury "wodoropodobne": litu - aż do trójwymiarowych klastrów i struktury miedzi - tak jak w przypadku wodoru - jedno i dwuwymiarowe. Za każdym razem budowano trzy klasy układów - neutralne - czyli mające całościowy ładunek (0), zjonizowane dodatnio - (+1) i ujemnie - (-1). Badano własności strukturalne - geometrię uzyskanych struktur, energię wiązania; elektryczne - przerwę energetyczną, ładunki z analizy populacyjnej Mullikena, polaryzowalność statyczna i termochemiczne - energię swobodną Gibbsa.

Na końcu pracy zamieszczono również rozdział - 6, w którym omówiono pokrótce możliwe zastosowania uzyskanych struktur w nanotechnologii.

### 3 Teoria funkcjonału gęstości (DFT)

Powszechnie znana metoda Hartree-Focka (przybliżenie pola średniego), nie uwzględnia korelacji ruchu elektronów, stąd przy jej pomocy nie można dobrze opisać struktury elektronowej metali. Korelacje te, uwzględniają metody głównie związane z oddziaływaniem konfiguracji (CI, CC, QCI, CCSD itd.) lub zastosowanie funkcji używających korelacji. W pierwszym przypadku uwzględnia się coraz większą liczbę konfiguracji zaś w drugim - trudne całki. Metody te w centralnym punkcie proponują postać funkcji falowej. Istnieje też konkurencyjne podejście do opisu układów wieloelektronowych, w którym podstawowe znaczenie odgrywa gęstość elektronowa. Metoda DFT (Density Functional Theory) to koncepcja wyznaczenia gęstości elektronowej i energii stanu podstawowego bez użycia funkcji falowej. Głównym atutem tej metody jest mały koszt mocy obliczeniowej, związku z czym można obliczać dużo bardziej zaawansowane układy.

Funkcja falowa dla układu  $N$  elektronów zawiera  $3N$  współrzędnych przestrzennych - 3 na każdy elektron (4, jeśli spin jest uwzględniony). Natomiast gęstość elektronowa jest kwadratem funkcji falowej scałkowanym po  $N-1$  współrzędnych i nie zależy od liczby elektronów. Podczas, gdy złożoność funkcji falowej wzrasta wraz z liczbą elektronów, gęstość elektronowa ma nadal tyle samo zmiennych, bez względu na rozmiary systemu. Jedynym, acz kluczowym, problemem w takim podejściu jest nieznanomość funkcjonału łączącego gęstość elektronową z energią.

#### 3.1 Gęstość elektronowa

Gęstość elektronowa, która jest zadana następującą zależnością:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (3.1.1)$$

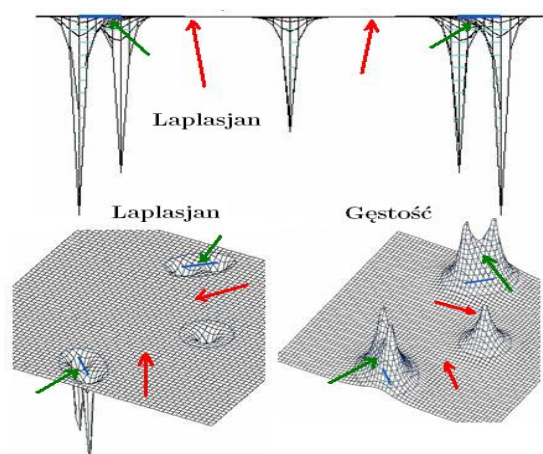
jest de facto główną wielkością w całej DFT. Wielkość ta określa prawdopodobieństwo znalezienia dowolnego elektronu ze spinem  $\sigma$  w elemencie objętości  $d\mathbf{r}$ , niezależnie od położenia i spinów pozostałych elektronów. W przypadku nierozróżnialnych cząstek jest ona po prostu sumą  $N$  prawdopodobieństw pojedynczych elektronów. Gęstość jest nieujemną funkcją zmiennych przestrzennych znikającą w nieskończoności, która wycałkowana po całej trójwymiarowej przestrzeni daje liczbę elektronów. Można ją zatem wyobrażać sobie w postaci rozciągniętej chmury  $N$  elektronów.

W przeciwieństwie do funkcji falowej gęstość taka jest obserwabłą, którą można zmierzyć np. przy pomocy dyfrakcji promieni X. W pozycjach jąder gradient gęstości elektronowej jest osobliwy na skutek dążenia energii potencjalnej do  $-\infty$ . Szerokość osobliwości obserwowanej w tym miejscu zależy od ładunku jądra i nie może być mniejsza niż  $2Z$ .

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.1.2)$$

gdzie  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  jest izotropową średnią  $\rho(\mathbf{r})$ .

Znajomość  $\rho$  w dowolnym fragmencie objętości pozwala jednoznacznie ją określić w całej przestrzeni.



Rysunek 3.1.1: Wizualizacja gęstości oraz laplasjanu gęstości dla układu zbudowanego z 5 atomów H po optymalizacji geometrii, wykonana przy pomocy programu *Mol- den*

siodło drugiego rzędu. W przypadku braku wiązania  $\Delta\rho > 0$ .

Z analizy punktów stacjonarnych Badera, przedstawionej wyczerpująco w książce Pieli [5], wynika, iż korzystniej jest posługiwać się pojęciem laplasjanu<sup>1</sup> gęstości  $\Delta\rho$  niż samej gęstości  $\rho$ . Umożliwia to dostrzeżenie powłokowego charakteru struktury elektronowej każdego z atomów danej cząsteczki, a także 'wykrycie' obszarów wiązań i jakościowe określenie ich siły. Na rysunku (3.1.1) pokazano gęstość i laplasjan gęstości zoptymalizowanego układu złożonego z 5 atomów H, którego geometrią startową był pierścień z równo rozmieszczonymi atomami. Wyraźnie można tutaj zauważyć dimeryzację. Strzałką zieloną zaznaczono obszar wiązania, natomiast strzałką czerwoną, obszar, w którym wiązanie nie występuje. Gęstość elektronowa jest największa na linii wiązania, jest to

### 3.1.1 Gęstość pary elektronów

Gęstość pojedynczego elektronu nie mówi jednak o oddziaływaniach pomiędzy poszczególnymi elektronami, ani o charakterze tychże cząstek. Dlatego też wprowadza się pojęcie gęstości pary elektronów.

Prawdopodobieństwo znalezienia pary elektronów obdarzonych odpowiednio spinami  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  w dwóch elementach objętości  $d\mathbf{r}_1$  i  $d\mathbf{r}_2$  nazywane jest gęstością pary (*pair density*):

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \frac{1}{2}N(N-1) \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.1.3)$$

Wielkość ta zawiera wszelkie informacje odnośnie korelacji elektronowej. Podobnie jak gęstość elektronowa, gęstość par, jest wielkością dodatnią, symetryczną we współrzędnych i znormalizowana do całkowitej liczby nierozróżnialnych par  $\frac{1}{2}N(N-1)$ . Dla elektronów jako nierozróżnialnych, identycznych punktowych obiektów obdarzonych masą zależność (3.1.3) można zredukować do:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2). \quad (3.1.4)$$

Prawdopodobieństwo znalezienia się każdego z  $N$  elektronów w  $\mathbf{x}_1$  jest dane poprzez  $\rho(\mathbf{x}_1)$ . Natomiast prawdopodobieństwo znalezienia się równocześnie innego elektronu w  $\mathbf{x}_2$  wynosi tylko  $\frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_2)$ . Elektron w  $\mathbf{x}_1$  nie może przebywać w tym samym czasie w  $\mathbf{x}_2$ , stąd prawdopodobieństwo to jest odpowiednio zredukowane.

<sup>1</sup>suma drugich pochodnych gęstości po współrzędnych przestrzennych

Elektronów nie można jednak opisywać przy pomocy modelu kul bilardowych, gdyż na ich zachowanie ma wpływ zarówno to, że są fermionami, a więc opisywane są przez antysymetryczną funkcję falową, jak i to, że są obdarzone ładunkiem, przez co oddziałują na sposób kulombowski. Konieczne jest zatem wprowadzenie trochę innego opisu - zredukowanych macierzy gęstości, co stanowi uogólnienie  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ :

$$\begin{aligned} \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \\ &= \frac{1}{2}N(N-1) \sum_{\sigma_1, \sigma'_1} \sum_{\sigma_2, \sigma'_2} \int \dots \int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)^* d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Zamiana zmiennych  $\mathbf{x}_1$  i  $\mathbf{x}_2$  spowoduje zamianę znaku  $\gamma_2$ , co będzie odpowiadać antysymetryczności  $\psi$ :

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = -\gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2), \quad (3.1.6)$$

dla  $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \neq (\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ . Elementy diagonalne  $\gamma_2$  odpowiadają gęstości par,

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (3.1.7)$$

zatem dla przypadku  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}'_2$  otrzymujemy, że:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) \Rightarrow \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0, \quad (3.1.8)$$

a zatem prawidłowo z uwagi na zakaz Pauliego. Wynika również z tego wprost, iż elektrony z takim samym spinem nie mogą się poruszać niezależnie, co odpowiada koncepcji korelacji Fermiego (wymiany).

Konsekwencją istnienia ładunku elektronu jest elektrostatyczne odpychanie się, które nie pozwala podejść zbyt blisko siebie elektronom - w hamiltonianie odpowiada za to czynnik  $\frac{1}{r_{12}}$ . Jest to efekt niezależny od spinu, który określamy mianem korelacji (korelacji Coulomba). W przybliżeniu Hartree-Focka został on zaniedbany.

### 3.1.2 Dziura korelacyjno-wymienna

Zarówno korelacja Fermiego, jak i Coulomba nie pozostaje bez wpływu na gęstość par, co łatwo pokazać przepisując równanie (3.1.4) w nieco innej postaci:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)], \quad (3.1.9)$$

gdzie  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  zostało znormalizowane, a  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  stanowi czynnik korelacyjny.  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$  w przypadku kompletnie nieskorelowanym -  $\rho_2$  jest znormalizowane do złej liczby par lub zawiera niefizyczne efekty.

Wprowadzić można teraz warunkowe prawdopodobieństwo  $\Omega(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$ , czyli prawdopodobieństwo znalezienia elektronu na pozycji drugiej pod warunkiem, że znamy już pozycję elektronu na pozycji nr 1.

$$\Omega(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)}, \quad (3.1.10)$$

$$\int \Omega(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = N - 1.$$

Różnica pomiędzy  $\Omega(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$  a nieskorelowanym prawdopodobieństwem znalezienia elektronu w  $\mathbf{r}_2$  stanowi definicję gęstości wystąpienia dziury korelacyjno-wymiennej:

$$h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \quad (3.1.11)$$

Opisuje ona zmianę warunkowego prawdopodobieństwa spowodowaną korelacją dla oddziaływania samego z sobą elektronu, wymianą i korelacją Coulomba, względem nieskorelowanej sytuacji. Wielkość ta ma z reguły ujemną wartość w sąsiedztwie elektronu odniesienia, co można wyobrazić sobie, jako elektron kopiący pod sobą dziurę, by zmniejszyć prawdopodobieństwo znalezienia się blisko innego elektronu.

Dodatkowo bardzo ważną własnością dziury korelacyjno-wymiennej jest to, że scałkowana gęstość zawiera ładunek dokładnie jednego elektronu, tj.

$$\int h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 = -1. \quad (3.1.12)$$

### 3.1.3 Własności dziury Fermiego i Coulomba

Gęstość dla dziury korelacyjno-wymiennej bardzo łatwo powiązać można z odpychaniem pomiędzy elektronami - czyli wyrazem  $\hat{V}_{ee}$  w hamiltonianie. Oddziaływanie to zależy od odległości między dwoma elektronami. Pozwala to wyrazić energię odpychania kulombowskiego jako funkcję gęstości par.

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.1.13)$$

Po uwzględnieniu równania (3.1.11) można rozbić tę energię na dwa składniki:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.1.14)$$

Pierwszy wyraz jest energią elektrostatyczną  $J[\rho]$ , przy czym należy pamiętać, że zawiera on niefizyczne oddziaływanie ładunku z samym sobą. Drugi wyraz odpowiada za oddziaływanie między gęstością ładunku a rozkładem ładunku dziury korelacyjno-wymiennej; eliminuje efekt oddziaływania dziury samej z sobą. Właśnie z powodu tychże poprawek funkcja gęstości dla dziury jest tak istotna w DFT.

Formalnie gęstości dla dziury korelacyjno-wymiennej można podzielić na część Fermiego i Coulomba:

$$h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_C^{\sigma_1 \neq \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3.1.15)$$

Jednakże, tylko całkowita gęstość dziury korelacyjno-wymiennej ma znaczenie fizyczne.

Dziura Fermiego, tak jak całkowita dziura korelacyjno-wymienna, posiada całkowity ładunek o wartości -1.

$$\int h_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (3.1.16)$$

Daje ona również większy wkład niż dziura Coulomba, do całkowitej gęstości dziurowej na dużych odległościach. Rozwiązuje ona również problem oddziaływania elektronu z

samym sobą; zgodnie z zakazem Pauliego generuje ujemną gęstość elektronu z tym samym spinem i w tej samej pozycji, co rozpatrywany elektron.

$$h_X(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1). \quad (3.1.17)$$

Wartość rozkładu gęstości dziury Fermiego będzie wszędzie ujemna, a jej kształt będzie zależny od czynnika korelacji Fermiego i gęstości w  $\mathbf{r}_2$ , co powoduje, że nie można oczekiwać, iż będzie on sferycznie symetryczny. W przypadku kiedy dany elektron ulokowany w  $\mathbf{r}_1$  jest znacznie oddalony od atomu lub molekuly, to rozkład gęstości dla dziury Fermiego będzie się bardzo wolno zmieniać w  $\mathbf{r}_2$ , a w istocie będzie praktycznie zaniedbywalny. W pewnych sytuacjach dziura może mieć charakter zdelokalizowany, jak w przypadku cząsteczki  $H_2$ , co oddaje charakter wiązania kowalencyjnego poprzez uszczuplenie gęstości ładunku o połowę dla elektronu sąsiada. Jest to kompletnie niezależne od położenia referencyjnego elektronu. Zbytne rozmycie prowadzi do szeregu przeszacowań w oddziaływaniach elektronów z jądrem powiązanych z za niską energią kinetyczną i energią oddziaływań elektron-elektron, co jest bardzo dużym problemem w np. metodzie Hartree-Focka.

Dziura Coulomba posiada całkowity ładunek 0, co odpowiada sytuacji elektronów z różnym spinem.

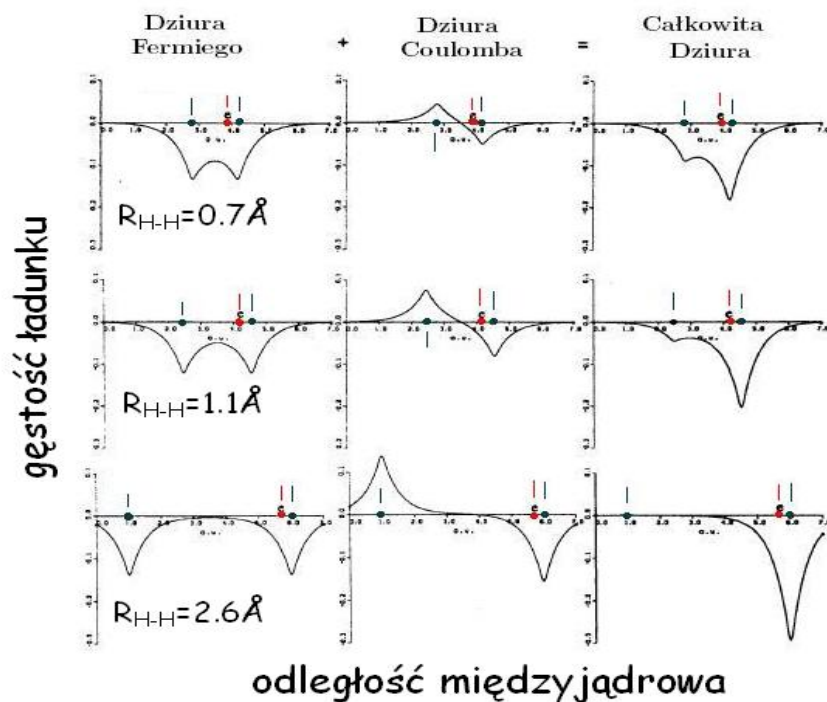
$$\int h_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (3.1.18)$$

Nie są tutaj wymagane poprawki na oddziaływanie z samym sobą. O wielkości dziury Coulomba decyduje czynnik  $\frac{1}{r_{12}}$  zawierający wzajemną odległość między elektronami. To ona również jest odpowiedzialna za powstawanie osobliwości, które omówione zostały w części dotyczącej gęstości elektronowej - rysunek (3.1.1); dotyczy to jednak jedynie elektronów o antyrównoległych spinach. Z sumowania się do zera ładunku wynika również to, że przyjmuje on zarówno ujemne, jak i dodatnie wartości - innymi słowy gęstość jest zabierana z obszarów bliskich elektronowi odniesienia i skupiana daleko od niego. Należy również zwrócić uwagę, że w przeciwieństwie do dziury Fermiego, dziura Coulomba jest ściśle związana z położeniem elektronu odniesienia.

Doskonałą ilustrację dla problemu dziury korelacyjno-wymiennej stanowi rysunek (3.1.2) pochodzący ze źródła [13], na którym zobrazowano poszczególne rozkłady gęstości dla dziur w molekułe  $H_2$ . Próbnny elektron umieszczano w odległości około  $0.16\text{\AA}$  od prawego atomu H. Dla dużych odległości oba wkłady dziurowe są zdelokalizowane, suma ich - całkowita dziura jest zlokalizowana na protonie referencyjnego elektronu. Dla dużych odległości dziura Coulomba jest ujemna na prawym protonie i dodaje się do dziury Fermiego, podczas gdy na lewym protonie dziura Coulomba jest dodatnia i znosi się z dziurą Fermiego. W rezultacie dziura korelacyjno-wymienna usuwa dokładnie jeden elektron z prawego protonu, co powinno prowadzić do obrazu niezaburzonego atomu H w granicy dysocjacyjnej. Warto zwrócić uwagę, że dopiero kombinacja obu typów dziur daje poprawne kształty gęstości i ma znaczenie fizyczne.

## 3.2 Twierdzenia Hohenberga-Kohna

Teoria funkcjonału gęstości w formie, którą znamy dzisiaj narodziła się w 1964 r., kiedy w *Physical Review* został opublikowany artykuł autorstwa Hohenberga i Kohna - 'Inho-



Rysunek 3.1.2: Poszczególne rodzaje rozkładów gęstości dla dziury w  $H_2$  dla trzech różnych odległości międzyatomowych. Kolorem czerwonym oznaczono położenie próbnego elektronu. Natomiast kolorem czarnym położenia jąder H. (wg [13])

*mogenous electron gas*' [11]. Twierdzenia tam zawarte stanowią teoretyczną podstawę, na której oparta jest obecnie metoda DFT.

### 3.2.1 Twierdzenie pierwsze - o równoważności funkcji falowej i gęstości elektronowej

Twierdzenie pierwsze mówi, że wszystkie własności molekuly w stanie podstawowym są zdeterminowane poprzez gęstość elektronów w stanie podstawowym,  $\rho_o(\mathbf{r})$ . Oznacza to, iż dla danej gęstości możliwe jest jednoznaczne zapisanie hamiltonianu i wyznaczenie każdej własności stanu podstawowego, przykładowo energii. Zatem gęstość elektronowa stanu podstawowego i jego funkcja falowa stają alternatywnymi sposobami opisu własności takiego układu.

Należy rozważyć<sup>2</sup> zbiór dowolnej liczby elektronów umieszczonych w dużym pudle, których ruch jest zdeterminowany poprzez zewnętrzny potencjał  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , a także wzajemne odpychanie kulombowskie. Hamiltonian takiego układu można zatem zapisać w ogólności jako (w jednostkach atomowych):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.2.1)$$

<sup>2</sup>Treść twierdzenia została zaczerpnięta bezpośrednio z [11].

gdzie:

$$\hat{T} \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.2.2)$$

jest energią kinetyczną,

$$\hat{V}_{ext} \equiv \int v_{ext}(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.2.3)$$

jest energią potencjalną od zewnętrznego potencjału  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , a

$$\hat{V}_{ee} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.2.4)$$

jest energią oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami.

Dla uproszczenia zakładamy, że stan podstawowy nie jest zdegenerowany. Gęstość elektronowa stanu podstawowego  $\rho_o$  - jest funkcjonałem zewnętrznego potencjału  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , gdzie:

$$\rho_o(\mathbf{r}) \equiv \langle \psi | \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \psi \rangle. \quad (3.2.5)$$

Konieczne jest teraz pokazanie zależności odwrotnej, tj. tego, że  $v_{ext}(\mathbf{r})$  jest jedynym funkcjonałem  $\rho_o(\mathbf{r})$ , z wyjątkiem trywialnych addytywnych stałych.

Dowód najwygodniej jest przeprowadzić poprzez reductio ad absurdum. Rozważmy więc dwa zewnętrzne potencjały -  $v_{ext}$  oraz  $v'_{ext}$  różniące się więcej niż stałą, które jednak prowadzą do tej samej gęstości elektronowej  $\rho(\mathbf{r})$ . Zgodnie z równaniem (3.2.1) możliwe jest zapisanie dwóch hamiltonianów  $\hat{H}$  i  $\hat{H}'$ . Każdy z tych operatorów działając odpowiednio na  $\psi$  i  $\psi'$ , dawać będzie różne energie stanu podstawowego  $E_o$  i  $E'_o$ , przy czym zauważyć należy, iż nie będą one sobie równe!

$$E'_o = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} + \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.2.6)$$

$$E'_o < E_o + \int \rho(\mathbf{r}) (v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

Analogicznie zapisać można, iż:

$$E'_o < E_o + \int \rho(\mathbf{r}) (v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.2.7)$$

Na podstawie równań (3.2.6) i (3.2.7), ostatecznie mamy:

$$E_o + E'_o < E_o + E'_o. \quad (3.2.8)$$

Oznacza to, iż dwa różne  $v_{ext}(\mathbf{r})$  nie mogą prowadzić do tej samej gęstości elektronowej stanu podstawowego. Innymi słowy  $\rho_o(\mathbf{r})$  jednoznacznie określa  $v_{ext}(\mathbf{r})$ .

### 3.2.2 Funkcjonał Hohenberga-Kohna

W analogii do mechaniki kwantowej stwierdzić można również, iż energia stanu podstawowego jest funkcjonałem gęstości, którą można zapisać w postaci następujących wyrazów:

$$E_o[\rho_o] = T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] + E_{ne}[\rho_o], \quad (3.2.9)$$

gdzie  $E_{ne}$  jest odpowiedzialne za oddziaływanie elektronów z jądrem (wyraz  $E_{nn}$ , czyli oddziaływania pomiędzy jądrami został pominięty, gdyż jest stały w przybliżeniu Born-Oppenheimera). Dwa pierwsze można zapisać łącznie w postaci funkcjonału Hohenberga-Kohna  $F_{HK}[\rho_o]$ .

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle. \quad (3.2.10)$$

Funkcjonał ten jest kluczowy dla całej DFT. A mianowicie, jeżeli jego postać znana jest dokładnie, to również równanie Schrödingera można rozwiązać w sposób dokładny, a nie przybliżony! Rozumowanie to jest poprawne dla dowolnej liczby cząstek i dowolnego potencjału zewnętrznego. Niestety jednak, problemem, a zarazem wyzwaniem, jest postać jawna funkcyjonałów składowych. Ogólnie można napisać, że:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (3.2.11)$$

gdzie  $J[\rho]$  jest klasyczną energią odpychania kulombowskiego, natomiast  $E_{ncl}[\rho]$  jest przyczynkiem nieklasycznym opisującym oddziaływanie elektron - elektron, zawierające efekty od wzajemnie oddziaływujących poprawek, wymiany i kulombowskiej korelacji. Nikomu do tej pory nie udało się otrzymać ścisłej postaci funkcyjnej funkcyjonału  $F_{HK}[\rho]$ . Trzeba zaznaczyć, iż w standardowym podejściu kwantowym gęstość  $\rho_o(\mathbf{r})$  powinna być wynikiem rozwiązania równania falowego. W tym podejściu problem jest odwrócony: proponuje się wyjściową postać funkcyjonału  $F_{HK}[\rho]$ , a następnie oblicza się go z wariacyjnie określonego równania falowego. W takiej procedurze tkwi podstawowa trudność, iż nie jest ona systematycznym podejściem.

### 3.2.3 Twierdzenie drugie - o istnieniu funkcyjonału energii z minimum dla $\rho_o$

Jedynie stan podstawowy daje informację o pozycjach i ładunkach jąder, co pozwala przejść od gęstości do potencjału zewnętrznego. Innymi słowy, nie jest możliwe użycie gęstości dla stanu wzbudzonego. Pojawia się zatem pytanie, jak stwierdzić, czy dana gęstość jest gęstością stanu podstawowego?

Twierdzenie drugie odpowiada właśnie na to pytanie.  $F_{HK}[\tilde{\rho}]$  dostarcza energii stanu podstawowego, czyli energii najniższej, jeżeli  $\tilde{\rho} = \rho_o$ . Dodatkowo dopuszczalne funkcje muszą spełniać następujące warunki:

$$\begin{aligned} N[\tilde{\rho}] &\equiv \int \tilde{\rho}(r) dr = N, \\ \tilde{\rho}(r) &\geq 0. \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

Stosując zasadę wariacyjną, minimalizację względem próbnej funkcji falowej, czyli analogicznie do tej, która występuje w mechanice falowej Schrödingera<sup>3</sup>, otrzymuje się:

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E_{ne}[\tilde{\rho}] + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E_o[\rho_o] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (3.2.13)$$

<sup>3</sup>E. Schrödinger, *Annalen der Phys.* **79**, 361–376 (1926)

przy warunku:

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = 1. \quad (3.2.14)$$

Powoduje to, iż energia, którą oblicza się, będzie większa lub równa prawdziwej energii. Zaznaczyć jednak należy, iż dzieje się to tylko wtedy kiedy znamy dokładną postać funkcjonału. W przypadku szacowania ad hoc, z użyciem metod numerycznych chemii kwantowej, możliwe jest też otrzymanie energii mniejszej niż energia stanu podstawowego.

Stosowalność metody wariacyjnej jest ograniczona do stanu podstawowego wtedy, kiedy  $E_o$  jest najniższą energią układu; dokładniej, ograniczona jest do najniżej leżącego stanu o zadanej symetrii. Dlatego nie można prosto przenieść tego schematu do problemu wyznaczania energii i własności stanów wzbudzonych.

Należy zaznaczyć, iż istnieje obostrzenie odnośnie gęstości, co do których odnoszą się powyższe twierdzenia. Muszą być one powiązane z antysymetrycznymi funkcjami falowymi, a operator Hamiltona musi zawierać  $v_{ext}$ .

### 3.2.4 Funkcja falowa stanu podstawowego w DFT

Różne antysymetryczne  $N$  elektronowe funkcje falowe mogą prowadzić do tej samej gęstości cząstek określoną przez:

$$\rho_o(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3.2.15)$$

Jednakże tylko  $\psi_o$  daje nam najniższą energię określoną wariacyjnie.

W 1979 r. Levy przedstawił formalizm ograniczonego poszukiwania (*Levy constrained-search*) najniższej energii, które można sprowadzić do poniższego równania:

$$\begin{aligned} E_o &= \min_{\rho \rightarrow N} \left( \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \right) = \\ &= \min_{\rho \rightarrow N} \left( \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + E_{ne}[\rho] \right) = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + E_{ne}[\rho]), \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

gdzie  $F[\rho]$  jest zdefiniowane dla wszystkich  $\rho$ , które można otrzymać z antysymetrycznej funkcji  $\psi$ . Jeżeli dodatkowo  $\rho$  jest  $v_{ext}$  - reprezentatywne, to  $F_{HK}[\rho_o] = F[\rho_o]$ . Dzięki temu rozumowaniu otrzymujemy z  $\rho_o$  tylko jedną funkcję falową powiązaną z energią stanu podstawowego.

Należy jednak zdawać sobie sprawę, iż cały ten formalizm, nie oferuje praktycznych wskazówek jak dokonać wyżej zapostulowanej minimalizacji, przykładowo - jak można przeszukać zbiór wszystkich funkcji falowych?

## 3.3 Podejście Kohna-Shama

Wczesne podejścia do problemu odgadnięcia postaci kinetycznej i wymiany funkcjonału energii wywodziły się z rozważań o nieoddziaływującym jednorodnym gazie elektronowym. Pierwsze takie rozwiązanie zapostulowane zostało w modelu Thomasa Fermiego:

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.3.1)$$

Dalej, w modelu Thomasa - Fermiego - Diraca dodano również człon odpowiedzialny za oddziaływanie wymienne:

$$K_D[\rho] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr. \quad (3.3.2)$$

Założenie o nieoddziaływującym jednorodnym gazie elektronowym nie opisywało jednak dobrze układów atomowych i molekularnych. Całkowita energia była obarczona błędem rzędu 15-50%<sup>4</sup>, co powodowało, iż obliczenia generowały nieistniejące wiązania między atomami i cząsteczkami. Oba wyrażenia (3.3.1 i 3.3.2) mogą zostać oczywiście poprawione poprzez uwzględnienie wyrazów zawierających pochodne gęstości, jednakże podejście to nie jest do końca wykonalne i zostało zarzucone.

Krokiem milowym w zastosowaniu metod DFT okazało się przedstawienie w 1965 r. nowych konstrukcji orbitali przez Kohna i Shama - [12].

Głównym problemem w modelu Thomasa - Fermiego było słabe przedstawienie części kinetycznej. W formalizmie Kohna i Shama, który był de facto zastosowaniem twierdzeń Hohenberga-Kohna, ta część funkcjonału energii została rozbita na dwie części - jedną, którą jesteśmy w stanie policzyć dokładnie i drugą, będącą małą poprawką.

### 3.3.1 Równania Kohn-Shama

Rozumowanie Kohna i Shama, które jest w istocie bardzo podobne do schematu Hartree-Focka, opiera się na wprowadzeniu fikcyjnego układu  $N$  nieoddziaływujących elektronów poruszających się w efektywnym potencjale  $v_S(\mathbf{r})$ . Układ ten jednak dobrany jest tak, że jego gęstość  $\rho_S$  jest tą samą gęstością, co gęstość stanu podstawowego interesującego układu realnego  $\rho_o$ , tj:

$$\rho_S(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_o(\mathbf{r}). \quad (3.3.3)$$

Hamiltonian układu referencyjnego, czyli układu nieoddziaływujących elektronów znajdujących się w efektywnym potencjale, wyrazić można w następującej postaci:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i). \quad (3.3.4)$$

Funkcja falowa stanu podstawowego jest wyznacznikiem Slatera:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.3.5)$$

Analogicznie do podejścia Hartree-Focka, stosując metodę mnożników Lagrange'a, można wyznaczyć spinorbitale Kohna-Shama z następującego układu równań:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (3.3.6)$$

---

<sup>4</sup>na podstawie [1]

gdzie operator  $\hat{f}^{KS}$  jest jednoelektronowym operatorem postaci:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S(\mathbf{r}). \quad (3.3.7)$$

Procedura ta pozwala wyznaczyć energię kinetyczną takiego układu, w postaci poniższego równania:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (3.3.8)$$

Jednakże należy pamiętać, że energia ta nie jest energią kinetyczną interesującego systemu - w rzeczywistości bowiem, elektrony ze sobą oddziałują. Warto jednak zauważyć, że teoria Hartree-Focka daje w około 99%<sup>5</sup> właściwą wartość energii kinetycznej, różnicę zatem można wyrazić w postaci niewielkiej poprawki, wyrazu korelacyjno-wymiennej, który dopisuje się do funkcjonału energii.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.3.9)$$

gdzie  $E_{XC}$  wyraża się następująco:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncI}[\rho]. \quad (3.3.10)$$

Innymi słowy zawiera ona wszystko to, czego nie potrafimy opisać dokładnie - nieklasyczne efekty poprawek wzajemnych oddziaływań, wymiany i korelacji, które dają wkład do energii potencjalnej systemu, ale również przynależą do energii kinetycznej. Ponadto mając na uwadze, bliską relację pomiędzy orbitalami i gęstością - (3.3.3), można oczekiwać, że  $T_S$  będzie funkcjonałem gęstości.

Definicja energii korelacyjno-wymiennej nie jest kompletnie równoważna swojemu odpowiednikowi z mechaniki falowej, tam bowiem energia korelacji jest różnicą między energią dokładną i średniopółową wartością (obliczoną przybliżeniem Hartree-Focka), natomiast energia wymiany to różnica między całkowitym oddziaływaniem elektron-elektron a klasyczną energią kulombowską. Energie te posiadają wyrazy blisko- i dalekozasięgowe. W przypadku energii korelacji część dalekozasięgowa może zostać określona mianem statycznej, a blisko- i dalekozasięgowa - dynamicznej. W mechanice falowej część dalekozasięgowa energii wymiany efektywnie kasuje analogiczny człon energii korelacji. W przypadku DFT część krótkozasięgowa zależy jedynie od gęstości w danym punkcie i jego bezpośrednim sąsiedztwie. Kasowanie części dalekozasięgowych wbudowane jest w funkcjonał korelacyjno-wymienny  $E_{XC}$ . Obliczanie energii wymiany w mechanice falowej i korelacji w DFT niszczy efekt znoszenia się tych części.

W kolejnym kroku procedury konieczne jest zdefiniowanie potencjału  $v_S$ . W tym celu konieczne jest wykorzystanie zasady wariacyjnej z drugiego twierdzenia Hohenberga-

---

<sup>5</sup>na podstawie [1] i [3]

Kohna. Funkcjonał energii układu oddziaływującego można rozbić na cztery części:

$$\begin{aligned}
E[\rho(\mathbf{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ne}[\rho] = \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{ne}\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\
&+ E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1.
\end{aligned} \tag{3.3.11}$$

Jedyną niewiadomą jest zatem część  $E_{XC}$ . Postępując analogicznie do wyprowadzenia równań Hartree-Focka - minimalizując energię i uwzględniając ortonormalność orbitali  $\varphi_i$ , możliwe jest otrzymanie równań Kohna-Shama<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned}
&\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \\
&= \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i,
\end{aligned} \tag{3.3.12}$$

gdzie  $\varepsilon_i$  jest energią Kohna-Shama, a  $v_{XC}$  potencjałem korelacyjno-wymiennym przypisanym w tym przypadku elektronowi nr 1.

Porównując równanie (3.3.12) z równaniami jednocząstkowymi dla nieoddziaływującego układu odniesienia (3.3.6) i (3.3.7), można zapisać równanie na postać poszukiwanego potencjału  $v_S$

$$v_S(\mathbf{r}) \equiv v_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{3.3.13}$$

i przejść do iteracyjnego rozwiązywania (tak jak w przypadku równań Hartree-Focka) równań (3.3.6).

Potencjał korelacyjno-wymienny w ogólności stanowi on pochodną funkcjonału korelacyjno-wymiennego po gęstości:

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \tag{3.3.14}$$

Wiedza o jego dokładnej postaci pozwoliłaby obliczyć dokładną wartość energii, czyli poprawną wartość własną operatora  $\hat{H}$  z równania Schrödingera. Całe rozumowanie jest rozumowaniem dokładnym, jedyne przybliżenie, jakie należy poczynić odnosi się do ostatniej części - znalezienia postaci  $v_{XC}$ . To przybliżenie, oraz powiązane z nim przybliżanie postaci funkcjonału  $E_{XC}$  stanowi główny cel i problem całej DFT. To właśnie decyduje na ile dokładne i zgodne z rzeczywistością wyniki się otrzyma.

<sup>6</sup>szczegółowe wyprowadzenie znajduje się w [5]

### 3.3.2 Lokalność potencjału

Potencjał  $v_S(\mathbf{r})$  jest lokalny w tym sensie, że jest on funkcją przestrzennej zmiennej  $\mathbf{r}$  i jest on niezależny od wartości  $v_S$  w innym punkcie przestrzeni  $\mathbf{r}'$ . Pamiętając o równości między  $v_s(\mathbf{r})$  i  $v_{eff}(\mathbf{r})$  rozumowanie o lokalności należy również przenieść na  $v_{XC}(\mathbf{r})$ , który jest odpowiedzialny za efekty korelacyjno-wymienne i różnicę między  $T_S$  a  $T$ . Wniosek ten jest całkowicie różny od wniosku, który wypływa z rozumowania Hartree-Focka, tam bowiem występuje nielokalność wkładu wymiany - operator  $\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)$  działając na orbital  $\chi_i(\mathbf{x}_1)$  zależy od wartości  $\chi_i$  w całej przestrzeni zmiennych, nie tylko w  $\mathbf{x}_1$ .

Równania Kohna-Shama mają strukturę mniej skomplikowaną niż przybliżenie Hartree-Focka, niemniej jednak są one dokładne. Mimo, że potencjał w rozumowaniu Kohna-Shama jest potencjałem lokalnym, to ma bardzo złożoną i nielokalną zależność od gęstości. Wartość  $v_{eff}(\mathbf{r})$  w każdym punkcie przestrzeni zależy będzie od gęstości ładunku w każdym innym punkcie w sposób nietrywialny. Jest to ważne, gdyż znajomość postaci potencjału korelacyjno-wymennego gwarantuje dokładne rozwiązanie równań Schrödingera.

W ślad za oryginalną pracą Kohna i Shama [12] można próbować uprościć sobie drogę poszukiwania  $v_S$ , a tym samym wyrażenia na  $E_{XC}$ , rozróżniając odpowiednie rejony w atomach i molekułach:

1. w pobliżu jąder atomowych, gdzie gęstość elektronowa jest wysoka -  $\frac{r_s}{a_o} \ll 1$  ( $r_s$  - promień Wignera-Seitza,  $a_o$  - promień Bohra)

Energia korelacyjno-wymienna względem przyczynku kinetycznego ma się jak  $r_s$  do  $a_o$ , stąd niedokładność w reprezentowaniu tych wkładów jest zaniedbywalna.

2. główny obszar rozkładu ładunku, gdzie gęstość jest reletywnie wolno zmienna -  $\frac{r_s}{r_o} \ll 1$  ( $r_o$  - określa obszar, w którym zmiany gęstości są znaczne)

W obszarze tym możliwe jest rozwinięcie prawdziwej energii korelacyjno-wymiennej w szereg względem gęstości, przy czym wyrazy z  $|\nabla|^2$  są zaniedbywalne z uwagi na założenie o wolnej zmienności; generowane są błędy rzędu  $|\nabla|^4$ . Potencjał wymiany jest efektywnym potencjałem dla stanu z poziomu Fermiego, co fizycznie jest zrozumiałe, gdyż poprawki do gęstości pochodzą z redystrybucji elektronów blisko poziomu Fermiego.

3. powierzchnia atomów i obszar przekrywania się molekuł (w przypadku dużych atomów jest mało istotny)

Procedura postępowania ma na celu uzyskanie dokładnej wartości przyczynków wymiany, jest czymś w rodzaju metodą Hartree-Focka poprawioną o efekt korelacji. W pobliżu powierzchni atomu efektywny potencjał jest bardziej dokładny o czynnik  $-\frac{1}{r}$ , jednakże nawet przy takim postępowaniu efekty korelacji nie są dobrze opisane właśnie blisko powierzchni.

W przypadku metali, stopów, czy izolatorów z małą przerwą nie występuje oczywiście problem powierzchniowy i spodziewać się można, iż zaprezentowana powyżej procedura pozwoli uzyskać dobrą reprezentację efektów wymiennie-korelacyjnych. W izolatorach

z dużą przerwą energia korelacji jest poważnie zredukowana w porównaniu do układu jednorodnego gazu elektronowego o tej samej gęstości.

### 3.3.3 Energia korelacyjno-wymienna: przybliżenie Hartree-Focka a Kohna-Shama.

Należy wyraźnie zaznaczyć, że istnieją różnice między energią korelacyjno-wymienną otrzymaną z przybliżenia Hartree-Focka a tą ze schematu Kohna-Shama.

W podejściu Hartree-Focka podczas wyprowadzania zależności określającej część wymienną przyjmuje się, iż oba elektrony są związane z tą samą funkcją spinową. Interpretacja fizyczna jest następująca - jest to oddziaływanie między rozkładem ładunku w stanie podstawowym  $\rho_o^{HF}$  a odpowiadającą mu wymianą lub dziurą Fermiego  $h_X^{HF}$ .

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o^{HF}(\mathbf{r}_1) h_X^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.3.15)$$

Energia korelacji  $E_C^{HF}$  jest zdefiniowana jako różnica między dokładną, nierelatywistyczną energią z przybliżenia Borna-Oppenheimera a energią Hartree-Focka.

W przypadku schematu Kohna-Shama energia wymiany zawiera dokładną wartość gęstości  $\rho_o$ , co stanowi jedyną różnicę w obu podejściach.

$$E_X^{KS} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\mathbf{r}_1) h_X^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.3.16)$$

W przypadku energii korelacyjnej, otrzymuje się w tym schemacie, bardziej ujemne wyniki (większą wartość bezwzględną energii), gdyż energia Hartree-Focka jest najniższą energią, jaką można dostać z pojedynczego wyznacznika, a podejście Kohna-Shama wykorzystuje dokładną postać funkcjonału. Zasadniczą różnicą między  $E_C^{HF}$  a  $E_C^{KS}$  jest to, że Kohn i Sham zdefiniowali gęstość ładunku jako dokładną gęstość prawdziwego stanu podstawowego, podczas, gdy w formalizmie Hartree-Focka mamy funkcję falową stanu podstawowego, której kwadrat nie całkuje się do poprawnej gęstości stanu podstawowego -  $\rho_o^{HF}(\mathbf{r}) \neq \rho_o(\mathbf{r})$ . Dlatego właśnie dziura korelacyjna u Kohna i Shama jest po prostu różnicą między całkowitą dziurą korelacyjno-wymienną a częścią wymienną,

$$h_C^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - h_X^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.3.17)$$

natomiast w przypadku rozumowania Hartree-Focka jest to bardziej skomplikowana zależność - różnica między dokładną gęstością elektronową a gęstością HF:

$$h_C^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\rho_o(\mathbf{r}_2) - \rho_o^{HF}(\mathbf{r}_2)) + h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - h_X^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3.3.18)$$

Jeśli zatem gęstość Hartree-Focka jest bliska dokładnej gęstości, to różnice między oboma podejściami są niewielkie. Jednakże im więcej  $\rho_o^{HF}(\mathbf{r})$  różni się od  $\rho_o(\mathbf{r})$ , tym mniej części wymienna i korelacyjna Hartree-Focka odbiegają od odpowiadających im energii Kohna-Shama. Oczywiście konsekwencją  $\rho_o^{HF}(\mathbf{r}) \neq \rho_o(\mathbf{r})$  w podejściu Hartree-Focka jest obecność poprawek z przyciągania się elektronów i jądra, klasycznego odpychania kulombowskiego i energii kinetycznej w części korelacyjnej, które mogą dawać

bardzo duże wkłady na dalekich odległościach<sup>7</sup>. W podejściu Kohna-Shama pierwsze dwie poprawki zawsze będą wynosiły 0, ponieważ tutaj mamy do czynienia z dokładną gęstością stanu podstawowego, co oznacza, że  $E_{ne}[\rho]$  i  $J[\rho]$  można obliczyć dokładnie.

### 3.3.4 Znaczenie orbitali Kohna-Shama

Pierwotnie uważano, iż jedynie suma kwadratów funkcji falowych Kohna-Shama ma jakiegokolwiek znaczenie fizyczne w postaci dokładnej gęstości. Z czasem poglądy na ten temat uległy zmianie, zaczęto je interpretować w kontekście jakościowego schematu orbitali molekularnych (MO) - [13], [14], [15]. Orbitale te są powiązane z jednoelektronowym potencjałem zawierającym wszystkie nieklasyczne efekty. Orbitale Hartree-Focka bardziej odbiegają od rzeczywistego systemu, gorzej uwzględniają efekty korelacji i gorzej prowadzą do dokładnej gęstości. Wielu autorów poleca zatem orbitale Kohna-Shama w jakościowych rozważaniach MO. Warto również zwrócić uwagę, iż wyznacznik Slatera zawiera wtedy prawdziwą wieloelektronową funkcję falową. Wartości własne  $\varepsilon_i$  powiązane z orbitalami Kohna-Shama nie mają prostego fizycznego znaczenia. W teorii Kohna-Shama nie występuje odpowiednik twierdzenia Koopmansa, które mogłoby powiązać energie orbitali z energią jonizacji (IE). Jest jednak jeden wyjątek - bezpośrednia konsekwencja dalekozasięgowego zachowania gęstości ładunku -

$$\rho(r) \propto e^{-2\sqrt{2IE}|r|} \quad (3.3.19)$$

- wartość własna najwyższego orbitalu  $\varepsilon_{max}$  Kohna-Shama jest równa ujemnej dokładnej energii jonizacji. Jednakże jest to prawdziwe jedynie dla  $\varepsilon_{max}$  wynikającej z prawdziwej postaci  $v_{XC}$ , a nie przybliżonej. Obecnie<sup>8</sup> jednak, przybliżone funkcjonale  $E_{XC}$ , z uwagi na swoje asymptotyczne zachowanie nie dają zadowalających rezultatów. Jeśli zamiast całkowicie dokładnej postaci  $v_{XC}$ , obliczyć ją z wysoce skomplikowanych iteracji konfiguracji (CI) albo podobnego schematu, to zgodność między  $\varepsilon_{max}$  a  $-IE$  wzrasta znacząco<sup>9</sup>.

Ponadto orbitale Kohna-Shama odgrywają znaczącą rolę w stanach wzbudzonych w teorii zaburzeń zaproponowanej przez Görlinga w 1996r. [17], czy w TDDFT (*time-dependent density functional theory*). W 1998r. Savin, Umrigar i Gonze pokazali w swoim artykule '*Relationship of Kohn-Sham eigenvalues to excitation energies*' [18], że w wielu przypadkach występuje zaskakująco dobra zgodność między różnicami w wartościach własnych stanu podstawowego w formalizmie Kohna-Shama otrzymanych z dokładnej postaci potencjału Kohna-Shama a odpowiadającymi im energiami stanów wzbudzonych. Zachodzi to jednak tylko i wyłącznie w przypadku wykorzystania w obliczeniach dokładnej postaci potencjału.

<sup>7</sup>wartości wkładów poszczególnych poprawek do części korelacyjnej dla molekuly  $H_2$  wynoszą na odległościach  $1.401 R_e$ : -0.5eV, -1.9eV, +1.3eV, 5 bohr: -8.5eV, -4.4eV, +8.9eV i 10 bohr: -8.4eV, -5.6eV, +7.9eV - źródło [13]

<sup>8</sup>na podstawie [3]

<sup>9</sup>[16] - przykładowo dla atomu Li całkowita energia wynosi:  $E_{calc}^{CI} = -14.9620$  Ry a  $E_{exact} = -14.9624$  Ry

### 3.3.5 Polaryzacja spinowa oraz metody RKS i UKS

Efektywny potencjał  $v_{eff}$  do tej pory był niezależny od populacji spinów. W przypadku parzystej liczby elektronów w układzie orbitale Kohna-Shama występują w takim przypadku w postaci zdegenerowanych par, gdzie przestrzenna część dzielona jest pomiędzy  $\alpha$  i  $\beta$  funkcje spinowe. Ponadto zauważyć należy, że korelacja pomiędzy elektronami z równoległymi spinami jest inna od korelacji pomiędzy elektronami z przeciwnymi spinami. Z kolei energia wymiany jest dana z definicji jako suma wkładów pochodzących od populacji gęstości spinów  $\alpha$  i  $\beta$ . Jest wymianą energii tylko pomiędzy elektronami z tym samym spinem. Energia kinetyczna, energia oddziaływania między elektronami a jądrem i człon kulombowski trywialnie się separują:

$$E_X[\rho] = E_X^\alpha[\rho_\alpha] + E_X^\beta[\rho_\beta], \quad (3.3.20)$$

$$E_C[\rho] = E_C^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_C^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_C^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta].$$

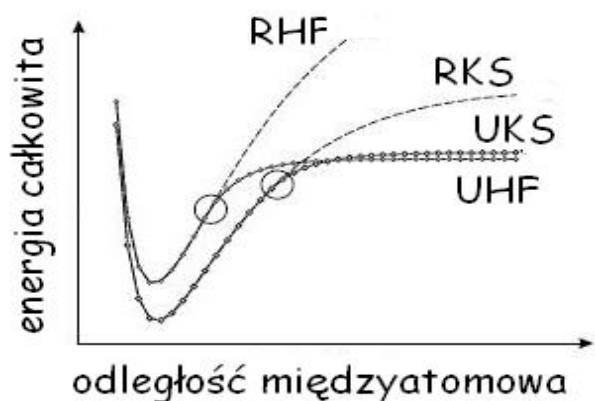
Całkowita gęstość jest sumą wkładów  $\alpha$  i  $\beta$ :  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ , które dla zamkniętopowłokowych singletów są sobie równe -  $\rho_\alpha = \rho_\beta$ .

Często odpowiednie gęstości zastępują funkcje polaryzacji spinowej  $\zeta$  (znormalizowaną różnicę między  $\rho_\alpha$  a  $\rho_\beta$ ).

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad (3.3.21)$$

a także promień efektywnej objętości zawierający jeden elektron:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \rho^{-1}. \quad (3.3.22)$$



Rysunek 3.3.1: Krzywa energii potencjalnej dla  $H_2$  ukazująca rozbieżności między metodami ograniczonymi - RHF i RKS oraz metodami nieograniczonymi UHF i UKS, ze źródła [3]

Gęstość ładunku ma niższą symetrię niż w przypadku rozpatrywanej molekuly, co jest niefizyczne. Rozpatrywanie oddzielnych atomów i molekuly złożonej z tychże atomów daje zupełnie inne wyniki. Innymi słowy UKS daje poprawny opis

Po wprowadzeniu zależności spinowej w efektywnym potencjale funkcjonalny energii korelacyjno-wymiennej mogą zostać zapisane oddzielnie dla obu populacji spinowych - wtedy otrzymuje się dwa sprzężone układy równań Kohna-Shama, z potencjałem zależnym od współrzędnej spinowej. Sytuacja ta jest analogiczna do metod RHF - *restricted Hartree-Fock* (w tym przypadku, odpowiednio - RKS) i UHF - *unrestricted Hartree-Fock* (UKS). UKS, podobnie jak UHF, nie jest metodą idealną - łamie symetrię inwersyjną wraz ze wzrastającą odległością międzyatomową, prowadząc do akumulowania się gęstości spinów  $\alpha$  na innym

energetyczny, ale złe gęstości, podczas gdy metody RKS zachowują się dokładnie odwrotnie. Istnieją metody pozwalające na radzenie sobie z łamaniem symetrii i innymi degeneracjami, jednakże są one rzadko stosowane z uwagi na koszt obliczeń. W przytłaczającej liczbie przypadków rozwiązania ze złamaną symetrią są używane bez względu na niefizyczną gęstość spinową.

Formalizm Kohna-Shama [19] jest znacznie silniejszy w tym zakresie niż formalizm Hartree-Focka. Jak wyidać na rysunku (3.3.1) krzywa UHF zaczyna się wypłaszczać na znacznie krótszym dystansie międzyatomowym niż krzywa UKS. Ograniczony spinowo funkcjonal pozwala na znacznie lepszy opis krzywej potencjalnej dla dużo większego udziału procesu dysocjacji. Ma to ważne konsekwencje przy obliczeniach punktów siodłowych reakcji dla formalnie zamkniętopowłokowych cząsteczek.

Podobnie, jak w UHF, wyznacznik Slatera skonstruowany na bazie nieograniczonych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych Kohna-Shama, nie jest funkcją własną spinu. Wartość oczekiwana  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  jest wyznacznikiem poprawności metody UKS, podobnie, jak to się robi w UHF. W literaturze panuje jednak opinia - [20], iż w przypadku układów otwartopowłokowych, taki test nie jest wystarczający. Spinowe domieszki do wyznaczników Slatera w takich układach są powiązane z lokalnym charakterem funkcjonałów korelacyjno-wymiennych, w przeciwieństwie do nielokalnej wymiany w metodzie Hartree-Focka. Wszystkie te nieścisłości są korygowane poprzez techniki projekcji i anihilacji spinu (*spin projection and annihilation techniques*), które obecnie się rozwija<sup>10</sup>.

### 3.4 Problem stanów wzbudzonych i multipletów

Teoria funkcjonału gęstości jest zazwyczaj określana mianem teorii stanu podstawowego, ponieważ nie jest znany prosty sposób, by z gęstości stanu podstawowego uzyskać wiedzę na temat stanów wzbudzonych. Nie jest to jednak niemożliwe. Część teoretycznych schematów<sup>11</sup> została już zrealizowana. Jest to szczególnie ważne i obiecujące w przypadku metali alkalicznych.

Już w 1976r. Gunnarsson i Lundqvist [23] przedstawili metodę służącą uwzględnianiu i opisywaniu niżej leżących stanów każdej przestrzennej lub spinowej nieredukowalnej reprezentacji systemu -  $\Delta$ SCF. Do opisu stanu wzbudzonego zastosowali klasyczny schemat stanu podstawowego w postaci pojedynczego wyznacznika. W przypadku stanów, gdzie konieczne jest zastosowanie opisu wielowyznacznikowego, ponieważ prowadzą one do wielu termów - jak przykładowo układy otwartopowłokowe, pojawił się jednak tzw. problem multipletowy (*multiplet problem*).

Jeśli zaniedbamy efekty sprzężenia spinowego i orbitalnego, wtedy wszystkie wolne stany muszą być stanami własnymi nie tylko hamiltonianu, ale również  $\hat{L}_z$  i  $\hat{L}^2$ , odpowiadającym im  $\hat{S}_z$  i  $\hat{S}^2$  oraz parzystości  $\hat{\pi}$ . Stąd stan atomu można opisać poprzez następujące liczby kwantowe:  $l$ ,  $m_L$ ,  $s$ ,  $m_s$  i  $\pi$ . Zależność od tych liczb zawierać musi potencjał korelacyjno-wymienny, gdyż DFT nie posługuje się funkcją falową. Z drugiej jednak strony - wszystkie obecnie stosowane potencjały opierają się na modelu

<sup>10</sup>na podstawie [3]

<sup>11</sup>[21], zwłaszcza [22] - rozszerzenie schematu Kohna-Shama na stany wzbudzone - formalizm GAC-KS (*generalized adiabatic connection Kohn-Sham formalism*), bardziej ogólne sformułowanie równań Hohenberga-Kohna

jednorodnego gazu elektronowego i zależą jedynie od gęstości ładunku i spinu. Aby zatem uwzględnić zależność od wszystkich liczb kwantowych konieczne jest wprowadzenie nieoddziaływującego układu odniesienia w postaci pojedynczego wyznacznika z dobrze określonymi liczbami. To z kolei prowadzi do kolejnego problemu z uwagi na ograniczenia wyznacznika Slatera.

Wczesne podejście do rozwiązania tego problemu zaprezentowali w 1977r. Ziegler, Rauk i Baerends<sup>12</sup>, którą rozwinął w 1979r. von Barth [24] - metodę sum (*sum method*). Energia termu jest reprezentowana jako liniowa kombinacja pojedynczych wyznaczników Slatera -

$$E = \sum_i^J C_j E(\varphi_j), \quad (3.4.1)$$

gdzie  $C_j$  są współczynnikami wyznaczonymi dla odpowiedniej symetrii. Schemat ten został następnie zaimplementowany w 1997r. w programie *Amsterdam Density Functional* w postaci odpowiedniego pakietu *ADF Single Determinants Fribourg, ASF*. Zaznaczyć jednak należy, że procedura ta nie ma teoretycznego uzasadnienia. Co więcej założenie, iż funkcjonal dla stanów wzbudzonych ma być taki jak w przypadku stanu podstawowego jest wysoce wątpliwe. Warunek niezależności energii od aktualnie wybranej kombinacji liniowej wyznaczników nie jest spełniony, przez co w przypadku multipletów można otrzymać znaczne błędy - rzędu  $\pm 0.5\text{eV}$ .

Alternatywą do tej metody jest metoda spinowo ograniczonych układów otwartopowłokowych Kohna-Shama (*spin-restricted open-shell Kohn-Sham* - ROKS) przedstawiona przez Filatova i Shaika w 1998 [25] i 1999r. [26]. Schemat ten stanowi analogię do ogólnej ograniczonej otwartopowłokowej metody Hartree-Focka. Otrzymuje się tutaj jednoelektronowe orbitale i nieoddziaływujące funkcje falowe, w których uwzględniono symetrię. Poprawna symetria przestrzenna zagwarantowana jest zależnością między nieoddziaływującą funkcją falową i oddziaływującą energią multipletu. W 1998r. Gräfenstein, Kraka i Cremer [27] przedstawili bardzo podobny schemat mający zastosowanie w otwartopowłokowych singletach (ROSS - *restricted open-shell singlet*). Użyli oni relacji między otwartopowłokowym singletem a odpowiadającym mu trypletem i wprowadzili dokładnie policzone całki wymiany w celu zdefiniowania potencjału energii dla otwartopowłokowego singletu.

W 1996r. Grimme [28] zaproponował inną metodę wyznaczania energii wzbudzeń elektronowych. Metoda ta opiera się na schemacie iteracji konfiguracji ograniczonych do pojedynczych wzbudzeń - CIS (*configuration interaction restricted to single excitations*). Macierzowe elementy CIS hamiltonianu są zmodyfikowane poprzez zastąpienie energii orbitalnych Hartree-Focka odpowiadającym im wartościom własnym z obliczeń Kohna-Shama z poprawkami gradientowymi. Dodatkowo trzy empiryczne parametry, które są wyznaczone z reprezentacyjnych referencyjnych zestawów, są dołączane do całek kulombowskich i przedstawiane jako empiryczne przesunięcia elementów diagonalnych macierzy CIS. Mimo, że temu podejściu (DFT/SCI) również brak jest podstaw teoretycznych, generuje ono całkiem dobre wartości (błędy są rzędu dziesiątych części eV). W 1999r. [29] zostało ono rozszerzone do schematu *multireference configuration interaction* i jest obecnie dostępne w szeregu programów adresowanych do obliczeń *ab*

<sup>12</sup>na podstawie [3], gdzie przedstawiono wyczerpujący przykład dla atomu He

*initio* w chemii kwantowej.

Innym, zupełnie różnym od poprzednich podejść, a przez to bardzo obiecującym jest TDDFT [32], które zostało zaimplementowane w wielu programach, jak. np. w *Gaussianie*. Główną ideą TDDFT jest to, że częstotliwościowa zależność liniowej odpowiedzi skończonego systemu powiązana z zależnym od czasu rachunkiem zaburzeń ma dyskretne bieguny w dokładnych, skorelowanych energiach wzbudzeń niezaburzonego układu. Zależność częstości oznacza, że polaryzowalność  $\alpha(\omega)$  opisuje odpowiedź momentu dipolowego na czasową zależność pola elektrycznego od  $\omega(t)$ . Można pokazać, że  $\alpha(\omega)$  jest związane z widmem wzbudzeń elektronowych:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad (3.4.2)$$

gdzie  $\omega_I$  jest energią wzbudzenia  $E_I - E_o$ , a index I przebiega po wszystkich wzbudzeniach. Średnia dynamiczna polaryzowalność ma bieguny w  $\omega_I$ . Residua  $f_I$  odpowiadają bezwymiarowe wielkości obrazujące siłę przejścia między stanami. Z punktu widzenia schematu Kohna-Shama dokładna odpowiedź liniowa może być wyrażona jako odpowiedź liniowej gęstości nieoddziaływującego układu na efektywne zaburzenie. Potencjał korelacyjno-wymienny zdefiniowany jest jako różniczka korelacyjno-wymiennej akcji po gęstości, która jest teraz również funkcją czasu:

$$v_{XC}[\rho(r, t)] = \frac{\partial A_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \approx \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} = v_{XC}[\rho(r)]. \quad (3.4.3)$$

Pierwszymi poprawkami do energii wzbudzeń są różnice w wartościach własnych orbitali względem stanu podstawowego.

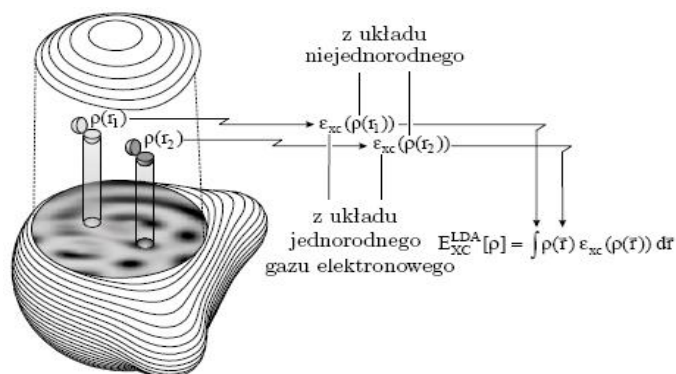
Należy podkreślić, iż w metodzie tej wykorzystywane są jedynie orbitale Kohna-Shama i odpowiadające im energie dla stanu podstawowego, zatem problem, czy całą teorię funkcjonału gęstości można czy nie można przerobić na teorię odpowiednią dla stanów wzbudzonych został de facto sprytnie ominięty. Teoria ta cały czas jest rozwijana i znajduje zastosowanie w wielu programach. Błędy, które są tutaj generowane sięgają rzędu dziesiątych części eV, nawet w przypadku trudnych sytuacji typu stanów rydbergowskich [30] czy stanów wzbudzonych z podwójnym charakterem wzbudzenia [31].

### 3.5 Przybliżenie lokalnej gęstości (LDA) i lokalnej spinowej gęstości (LSDA)

Jak wynika z poprzednich rozdziałów dokładne przybliżenie oddziaływań zebranych do funkcjonału korelacyjno-wymiennego ma decydujące znaczenie o stosowalności schematu Kohna-Shama jako narzędzia pozwalającego otrzymać dokładne rozwiązania równania Schrödingera. Dokładność wybranego przybliżenia  $E_{XC}$  decyduje o jakości funkcjonału gęstości. Zatem można powiedzieć, że poszukiwanie coraz to lepszych potencjałów jest punktem centralnym w DFT.

W celu wyznaczenia wzoru na energię korelacyjno-wymienną stosuje się zasadniczo kilka typów podejść - lokalne, jakim jest LDA (*local density approximation*) lub

LSDA (*local-spin density approximation*) oraz nielokalne, które z kolei możemy podzielić na metody gradientowe (przybliżenie GGA - *gradient corrected* lub *generalized gradient approximation*, np. potencjał PW91) i metody hybrydowe (np. słynny potencjał B3LYP).



Rysunek 3.5.1: Poglądowa ilustracja przybliżenia lokalnej gęstości zaczerpnięta z książki [3]

Przybliżenie LDA polega na przybliżeniu funkcjonału energii korelacyjno-wymiennej poprzez energię jednorodnego gazu elektronowego o tej samej gęstości, co wyjściowy układ. Dodatkowo zakłada się, iż gęstość w molekule lokalnie, tj. w małej objętości jest jednorodna. Fizycznie odpowiada to sytuacji idealnego metalu zawierającego idealne kryształy z walencyjnymi elektronami i dodatnimi jądrami, których ruch jest rozmyty w dodatnio naładowanym tle. Przybliżenie to zostało zaproponowane już przez Kohna i Shama - [12] - odpowiada obszarowi nr 2 opisywanemu w części 3.3.2. Jest to zasadniczo najprostsze przybliżenie funkcjonału, w którym wymiana, jak i korelacja są lokalne - w każdym punkcie przestrzeni są funkcją gęstości tylko w tym punkcie - co obrazuje rysunek (3.5.1). Skróconą definicję LDA można zapisać jako:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.5.1)$$

gdzie  $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  jest energią korelacyjno-wymienną na cząsteczkę w jednorodnym gazie elektronowym o gęstości  $\rho(\mathbf{r})$  i może zostać rozdzielone na dwa osobne wkłady:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})). \quad (3.5.2)$$

Energia wymiany zadana jest formułą Diraca w następującej postaci:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.5.3)$$

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}},$$

gdzie  $C_x$  jest numeryczną stałą.

W przybliżeniu LSDA uwzględniana jest zależność od polaryzacji spinowej.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.5.4)$$

W przypadku energii wymiany wzór (3.5.3) zmienia się do postaci:

$$E_X^{LSDA}[\rho] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[ \rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}} \right] (\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$\varepsilon_X^{LSDA}[\rho] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \left[ \rho_\alpha^{\frac{1}{3}} + \rho_\beta^{\frac{1}{3}} \right].$$
(3.5.5)

Może być on również przekształcony w zależność zawierającą całkowitą gęstość  $\zeta$ , którą uprzednio zdefiniowano równaniem (3.3.21).

$$\varepsilon_X^{LSDA}[\rho] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{\frac{1}{3}} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} \right].$$
(3.5.6)

Dla układów zamkniętopowłokowych LSDA jest równoważne LDA. Generalnie jest ono ogólniejsze od LDA. Terminu LSDA używa się również bardzo często w literaturze jako swoistego zamiennika na potencjał SVWN, który złożony jest z części wymiennej zaproponowanej przez Slatera w 1951r. [33] oraz z potencjału korelacyjnego zaproponowanego w 1980r. przez Vosko, Wilka i Nusaira [35].

### 3.5.1 Energia wymiany Slatera

Zaproponowana w 1951r. przez Slatera metoda  $X_\alpha$  [33] jest metodą LDA z zaniedbaną energią korelacji. Część wymienna została zadana równaniem:

$$\varepsilon_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_x \rho^{\frac{1}{3}}.$$
(3.5.7)

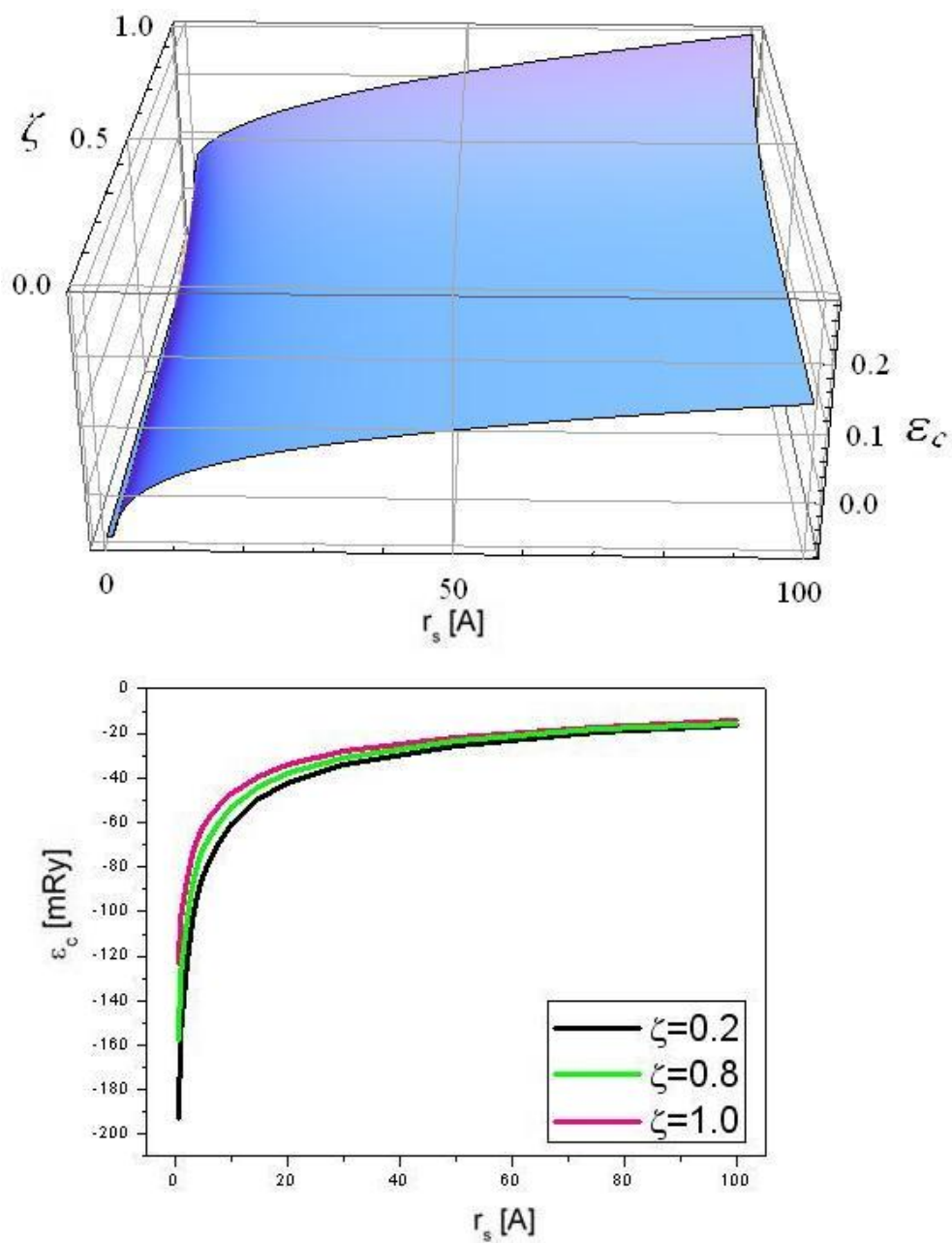
Dla wartości  $\alpha = \frac{2}{3}$  równanie to staje się identyczne z formułą Diraca - (3.5.3). W oryginalnej pracy Slatera współczynnik  $\alpha = 1$ . Pokazano również, że dla  $\alpha = \frac{3}{4}$  uzyskuje się lepszą zgodność dla atomowych i molekularnych układów. Metoda  $X_\alpha$ , zwana *Slaterem*, gdzie gęstość elektronowa podniesiona jest do potęgi  $\frac{4}{3}$  ( $\frac{1}{3}$  dla gęstości energii), jest stosowana obecnie jako klasyczna część wymienna potencjałów korelacyjno-wymiennych w metodzie L(S)DA.

### 3.5.2 Potencjał korelacyjny VWN

Energia korelacyjna jednorodnego gazu elektronowego została wyznaczona przy użyciu metod Monte Carlo dla różnych gęstości już w 1980r. [34]. Jednakże teoria funkcjonu gęstości potrzebowała wygodnej analitycznej formuły, którą zaproponowali również w 1980r. Vosko, Wilk i Nussair [35]. Jest ona de facto dość dobrym dopasowaniem (interpolacja Padé) do wyników numerycznych.

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) &= \varepsilon_c(r_s, 0) + \Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \\ &= \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_\alpha(r_s) \left[ \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4, \end{aligned}$$
(3.5.8)

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{\frac{4}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{\frac{1}{3}} - 1)}$$



Rysunek 3.5.2: Wizualizacja potencjału VWN. Na górnym obrazku znajduje się jakościowy przebieg potencjału zadanego równaniem 3.5.8. Na dolnym wykreślono zależność  $\epsilon_c^{VWN}$  od  $r_s$  dla zadanych wartości  $\zeta$ , według wzoru (3.5.9), na podstawie oryginalnych danych z [35].

Funkcjonały  $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$  i  $\varepsilon_\alpha(r_s)$  zostały sparametryzowane do postaci:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{c/\alpha}(x) &= A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} + \right. \\ &\quad \left. - \frac{bx_o}{X(x_o)} \left[ \ln \frac{(x-x_o)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_o)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}, \\ X(x) &= x^2 + bx + c, \\ Q &= \sqrt{(4c - b^2)}, \\ x &= \sqrt{r_s}, \end{aligned} \tag{3.5.9}$$

gdzie współczynniki A, b, c i  $x_o$  są parametrami dopasowania różnymi dla  $\varepsilon_c(r_s, 0)$ ,  $\varepsilon_c(r_s, 1)$  i  $\varepsilon_\alpha(r_s)$ .

Na rysunku (3.5.2) zwizualizowano potencjał.

Warto nadmienić, że Perdew i Wang przedstawili w 1992r. - [36], dokładniejszą<sup>13</sup> postać energii korelacyjnej.

### 3.5.3 Błędy

Przybliżenie LSDA w ogólnym przypadku niedoszacowuje energię wymiany o około 10%, produkując błędy większe niż cała energia korelacyjna. Korelacja elektronowa ponadto jest przeszacowana o czynnik rzędu 2, co powoduje powstanie błędów w szacowaniu siły wiązań.

W tabeli znajdującej się poniżej - (1) - porównano błędy generowane przez różne potencjały korelacyjno-wymienne stosowane w DFT dla wybranych własności badanych układów. Dane pochodzą z [1] i [3].

Tabela 1: Średnie bezwzględne odchylenia energii atomowej, potencjału jonizacji, powinowactwa protonowego, powinowactwa elektronowego oraz średnich polaryzowalności statycznych dla różnych postaci potencjałów korelacyjno-wymiennych.

własność/metoda	G2	<b>LSDA</b>	B88	BPW91	B3PW91	B3LYP
$E_a$ [Ry]	0.0038	<b>0.1138</b>	0.0124	0.0182	0.0077	0.0166
IP [eV]	0.0607	<b>0.2732</b>	0.4857	0.1778	0.1648	0.1733
PA [eV]	0.0430	<b>0.2428</b>	0.1041	0.0651	0.0520	—
EA [eV]	—	<b>0.7367</b>	—	0.12	0.14	0.136
$\langle \alpha \rangle [a_o^3]$	0.730	<b>4.190</b>	—	—	—	2.261

Dla małych związków organicznych zawierających C, N, O, F, H metoda LDA jest dość dokładna - w przypadku długości wiązań i kątów walencyjnych generuje błędy na poziomie 0.01 Å do 0.02 Å oraz  $1^\circ \div 2^\circ$ , odpowiednio. Problemem jest tutaj przeszacowywanie wiązań wodorowych. Większe odchylenia zaobserwowano w dla cięższych

<sup>13</sup>na podstawie [3]

układów. Dla kompleksów metali przejściowych obserwowany jest problem przeszacowywania długości wiązania metal-ligand. Wiązania z metalem mają średnie odchylenie bezwzględne rzędu 0.05 Å. Błąd jest nieco mniejszy dla wiązań kowalencyjnych - 0.03 Å.

W tabeli (2) porównano zbiorczo różne potencjały stosowane w DFT poprzez podanie średniego i maksymalnego bezwzględnego odchylenia wartości numerycznych względem danych doświadczalnych.

Tabela 2: Porównanie różnych metod DFT

metoda	średnie bezwzględne odchylenie [Ry]	maksymalne bezwzględne odchylenie [Ry]
G2	0.0051	0.0261
G2(MP2)	0.0064	0.0322
G2(MP2,SVP)	0.0061	0.0399
<b>SVWN</b>	<b>0.2898</b>	<b>0.7292</b>
BLYP	0.0226	0.0906
BPW91	0.0252	0.1027
B3LYP	0.0099	0.0641
B3PW91	0.0112	0.0112

### 3.6 Zalety i wady

Korelacje elektronowe uwzględnione w DFT mają podstawy teoretyczne w przeciwieństwie do wszelkich metod falowych, które muszą brać je pod uwagę jako dodatki do teorii Hartree-Focka - metoda zaburzeniowa Møllera-Plesseta (MPn), CI, sprzężonych klastrów (*coupled-cluster*) lub jako parametryzację - metody półempiryczne. W związku z tym, że korelacje w DFT są czymś wręcz fundamentalnym - możliwe jest obliczanie geometrii i rzeczywistych energii z dokładnością porównywalną do metod MP2 i praktycznie w tym samym czasie, jaki jest potrzebny na obliczenia HF. Dodatkowo w obliczeniach DFT potrzeba mniejszej liczby orbitali atomowych wchodzących w skład bazy, by uzyskać analogiczne wyniki, jak w metodach *ab-initio*. Również pod względem wielkości układów DFT ma znaczną przewagę. Jest metodą adresowaną szczególnie do badania własności strukturalnych i obliczeń energetycznych w kompleksach metali przejściowych, które liczone klasycznymi metodami *ab initio* dają bardzo złe rezultaty.

Serce DFT - czyli gęstość elektronowa - jest wielkością mierzalną i w porównaniu do funkcji falowej, dość intuicyjną.

Nie można jednak zapominać, że dokładna postać funkcjonału korelacyjno-wymennego  $E_{XC}[\rho]$  jest nie tylko nieznana, ale również nie ma jakiegoś dobrego ogólnego (uwzględniającego każdy układ) przepisu na jego znalezienie. Energie z obliczeń *ab initio* można systematycznie obniżać używając coraz to większych baz oraz przez rozwijanie metod korelacyjnych - MPn lub wyznacznikowych - CI. W przypadku DFT dokładność została podniesiona przez modyfikacje funkcjonałów, lecz na gruncie doświadczenia, a nie

rozważań teoretycznych. To de facto czyni z DFT metodę na wpół doświadczalną. Niektóre funkcjonały zawierają parametry, które muszą być dopasowane do eksperymentu, co sprawia, że metody te są jeszcze bardziej doświadczalne. Zatem odkąd budowa nowych funkcjonałów nie ma swojego odnośnika w rozważaniach teoretycznych, należy być bardzo ostrożnym w stosowaniu tej metody w obliczeniach nowych molekuł. Postaci funkcjonałów są jedynie przybliżeniami, zatem należy sobie zdawać sprawę z istniejącej możliwości przeszacowania energii - otrzymany wynik może być niższy od energii stanu podstawowego.

Ponadto DFT nie jest tak dokładna, jak niektóre metody *ab initio* wyższego poziomu - QCISD(T)<sup>14</sup> lub CCSD(T)<sup>15</sup>, choć radzi sobie z większymi układami niż te metody. Problemem są oddziaływania van der Waalsa, które nie są nawet uwzględnione w gradientowo poprawionych potencjałach, dających w miarę dobre energie i struktury układów z wiązaniami wodorowymi.

Należy również pamiętać, że DFT jest głównie teorią stanu podstawowego, którą dopiero niedawno rozszerzono o stany wzbudzone.

---

<sup>14</sup>kwadratowe iteracje konfiguracji z pojedynczymi, podwójnymi i potrójnymi wzbudzeniami dodanymi metodą zaburzeń - *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double Excitations and Triple Excitations added Perturbatively*

<sup>15</sup>metoda sprzężonych klastrów z pojedynczymi, podwójnymi i potrójnymi wzbudzeniami dodanymi metodą zaburzeń - *Coupled-Cluster with Single and Double and Perturbative Triple excitations*

## 4 Program Gaussian

```
Gaussian 03, Revision E.01,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,
P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
```

Rysunek 4.0.1: *Gaussian 3.01*- autorzy

*Gaussian* to jeden z najszerzej wykorzystywanych i wszechstronnych pakietów używanych do obliczeń w chemii kwantowej. Jest efektem pracy kilku pokoleń teoretyków skupionych pierwotnie wokół Johna Pople'a. Program oferuje większość metod *ab initio* (ROHF, HF, MPn, CI, CC, QCI, MCSCF, CBS, G2, DFT) w tym kilka unikalnych takich jak np. ONIOM, która umożliwia liczenie różnych fragmentów cząsteczek na różnym poziomie przybliżenia kwantowo-mechanicznego. Zawiera dużą liczbę baz funkcyjnych i pseudopotencjałów a także funkcjonałów energii korelacyjno-wymiennych wykorzystywanych w DFT. Program umożliwia optymalizację struktur molekularnych, modelowanie stanów przejściowych reakcji, analizę wibracyjną i przewidywanie widm IR, Ramana, obliczenie własności termodynamicznych i nieliowych własności optycznych oraz wiele innych.

### 4.1 Wybór bazy

W celu badania układu metodami chemii kwantowej konieczny jest wybór odpowiedniej bazy orbitali atomowych. Bardzo duża liczba dostępnych baz funkcyjnych powoduje, że jej wybór nie jest rzeczą trywialną. Aby uzyskać dobre wyniki należy używać baz zawierających dużą liczbę orbitali atomowych, co pociąga za sobą wzrost kosztu mocy obliczeniowej<sup>16</sup>. W literaturze na temat baz funkcji orbitali atomowych, istnieje szereg artykułów i wciąż powstają nowe - [42],[43],[44], [45].

Metoda LCAO MO (*Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbitals*) pozwala przedstawić orbital molekularny jako liniową kombinację orbitali atomowych:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (4.1.1)$$

gdzie  $c_{\mu i}$  - to współczynnik LCAO,  $\chi_{\mu}$  - to  $\mu$ -ty orbital atomowy<sup>17</sup>.

Można rozróżnić dwa typy baz orbitali atomowych:

<sup>16</sup>Koszt obliczeniowy rośnie jak  $N^4$ , gdzie N to liczba funkcji bazy.

<sup>17</sup>Orbitale atomowe muszą spełniać dwa warunki: być klasy Q oraz muszą tworzyć układ zupełny.

1. Orbitale slaterowskie ([38], STO - *slater type orbital*) dane wzorem:

$$\chi(\xi, n, l, m; \mathbf{r}, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) \mathbf{r}^{n-l} e^{-\xi \mathbf{r}}, \quad (4.1.2)$$

gdzie N to stała normalizacyjna,  $\xi$  - wykładnik,  $\mathbf{r}$ ,  $\theta$  i  $\varphi$  - współrzędne sferyczne,  $Y_{l,m}$  - harmoniki sferyczne<sup>18</sup>,  $n$ ,  $m$ ,  $l$  - to liczby kwantowe.

2. Orbitale gaussowskie (zwane także "prymitywnymi" PGTO - *primitive gaussian type orbital*) we współrzędnych kartezjańskich mają postać:

$$\chi(\xi, l_x, l_y, l_z, x, y, z, \theta, \varphi) = Nx^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\xi \mathbf{r}^2}, \quad (4.1.3)$$

przy czym suma liczb  $l_x, l_y, l_z$  ( $L = l_x + l_y + l_z$ ) w analogii do kwantowej liczby momentu pędu, określa funkcje jako typu s ( $L=0$ ), typu p ( $L=1$ ) itd.

Zarówno orbitale slaterowskie jak i orbitale gaussowskie nie są rozwiązaniami równania Shrödingera. Orbitale slaterowskie tylko przypominają dokładne wektory własne atomu wodoru. Przy ich pomocy można dobrze opisać krótko- i dalekozasięgowe zachowanie funkcji falowych. Orbitale te są bardzo trudne w obliczeniach z uwagi na całki dwuelektronowe występujące w wyrazie  $V_{ee}$  w równaniu 3.2.4. Dlatego też zaproponowano, aby kształt orbitali slaterowskich przybliżać liniową kombinacją orbitali gaussowskich z różnymi współczynnikami i wykładnikami<sup>19</sup>. Taka liniowa kombinacja PGTO nazywa się skontraktowanym orbitalem gaussowskim CGTO (*contracted gaussian orbital*) i dana jest wzorem:

$$\chi_{\mu}^{CGTO}(\mathbf{r}) = \sum_i^A a_{i\mu} \chi_i^{PGTO}(\xi, \mathbf{r}). \quad (4.1.4)$$

Współczynniki kontrakcji  $a_{i\mu}$  i wykładniki  $\xi$  są ustalone przez twórców bazy i nie podlegają optymalizacji w czasie SCFu. Przykładowe znormalizowane prymitywne orbitale atomowe  $\chi_i^{PGTO}(\xi, \mathbf{r})$  mają postać:

$$\begin{aligned} \chi_s^{PGTO}(\xi, \mathbf{r}) &= \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha \mathbf{r}^2}, \\ \chi_{p_x}^{PGTO}(\xi, \mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x e^{-\alpha \mathbf{r}^2}, \\ \chi_{d_{xy}}^{PGTO}(\xi, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha \mathbf{r}^2}. \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

Dla badanych układów (nanoukłady wodoru, litu i miedzi) wybrano bazę poszerzoną 6-311+G(\*)<sup>20</sup>. Symbol G oznacza, że mamy do czynienia z bazą orbitali gaussowskich, kreska pozioma oddziela powłoki elektronowe na powłoki rdzenia (przed kreską)

<sup>18</sup>Są one rozwiązaniem kątowej części stacjonarnego równania Shrödingera. - [5]

<sup>19</sup>Koncepcja wprowadzona przez S. F. Boys'a

<sup>20</sup>Dla atomów Li i Cu wybrano bazę 6-311+G(\*), a dla atomów wodoru 6-311++G(\*\*). W literaturze można też znaleźć inny zapis tych baz, odpowiednio 6-311+G(d), 6-311++G(d,f). Należy zaznaczyć, że baza wybrana dla wodoru jest tą samą bazą co baza wybrana dla Cu i Li. Jest to baza poszerzona, tzw. TVZ - *triple valence zeta*, która została stworzona przez Pople'a i współpracowników. Specyfikacja bazy 6-311G\*\* dla atomów od Li do Ne znajduje się w artykule [45]

i powłoki walencyjne (za kreską). Plus (+) oznacza funkcję dyfuzyjną, a gwiazdka (\*) - funkcje polaryzacyjną<sup>21</sup>. Gdy atomy znajdują się blisko siebie, ich rozkład ładunku polaryzuje się, a co za tym idzie zmienia się kształt ich orbitali. Aby taki efekt móc uwzględnić wprowadza się funkcje polaryzacyjne, które dobrze opisują wiązania chemiczne i elektrony rdzenia. Funkcje dyfuzyjne słabo zanikają - są to orbitale gaussowskie, dla których wykładnik ma małą wartość. Są one konieczne do dobrego opisu elektronów względnie odległych od jąder atomowych, anionów, układów znajdujących się w stanach wzbudzonych, posiadających mały potencjał jonizacji oraz słabych wiązań - np. wiązań wodorowych. Są także używane do opisu własności elektrycznych molekuł (momenty dipolowe, polaryzowalności).

Poniżej przedstawiono tabelę współczynników kontrakcji oraz wykładników dla bazy 6-311+G(d) atomu litu<sup>22</sup>:

wykładnik w eksponensie $\zeta$	Współczynniki kontrakcji orbitali typu "s"	Współczynniki kontrakcji orbitali typu "p"
S 6 1.00 0.000000000000	0.9004600000D+03	0.2287040374D-02
	0.1344330000D+03	0.1763500289D-01
	0.3043650000D+02	0.8734341430D-01
	0.8626390000D+01	0.2809770460D+00
	0.2483320000D+01	0.6587411078D+00
	0.3031790000D+00	0.1187120194D+00
SP 3 1.00 0.000000000000	0.4868900000D+01	0.9332929951D-01
	0.8569240000D+00	0.9430449951D+00
	0.2432270000D+00	0.1597919833D+00
		0.8856669076D+00
SP 1 1.00 0.000000000000	0.6350700000D-01	0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000		
	0.2436830000D-01	0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000		
	0.7400000000D-02	0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000		
	0.2000000000D+00	0.1000000000D+01

Rysunek 4.1.1: Baza 6-311+G(d) dla atomu litu, tabela z pliku wyjściowego. Na czerwono zaznaczono współczynniki kontrakcji dla orbitali typu "s", na zielono - dla typu "p". Powłoka SP oznacza, że orbitale s i p posiadają ten sam wykładnik. Odpowiednie współczynniki kontrakcji (4.1.4) dla orbitali atomowych typu s ( $2s'$ ,  $2s''$ ,  $2s'''$ ,  $3s$ ) zaznaczono na czerwono, a dla orbitali typu "p" - na zielono. Każda kolorowa ramka to wykładniki PGTO, składające się na orbital skontraktowany. Odpowiednio: czerwona ramka -  $1s$ , czarna -  $2s'$ ,  $2p'$  zielona -  $2s''$ ,  $2p''$ ; żółta -  $2s'''$ ,  $2p'''$ ; fioletowa -  $3s$ ,  $3p$  i ramka brązowa -  $3d$ .

Odpowiednie cyfry w bazie 6-311+G(d) dla atomu litu oznaczają: orbitale rdzenia ( $1s$ ) to jeden skontraktowany orbital składający się z 6 prymitywnych gaussów, a cyfry 311 to trzy orbitale skontraktowane przypadające na każdy orbital walencyjny ( $2s, 2p$ ): jeden zawierający 3 PGTO, drugi - 1 PGTO i trzeci również - 1 PGTO, co

<sup>21</sup>(\*) i (d) to równoważny zapis (analogicznie (\*\*) i (d,f)). Pierwsza z nich oznacza dodanie funkcji polaryzacyjnej typu "d" tylko do ciężkich atomów, zaś drugi - dodanie "p" dla lekkich atomów (H, He) oraz dodanie "d" dla atomów ciężkich.

<sup>22</sup>Tabela pochodzi z pliku wyjściowego programu *Gaussian*.

matematycznie można przedstawić<sup>23</sup>:

$$\begin{aligned} \chi_{1s}^{CGTO}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^6 a_{s,j} \chi_j^{PGTO}(\xi_j, \mathbf{r}) = 0,2287 * 10^{-2} \chi_s(r, 900, 46) \\ &+ 0,017 \chi_s(\mathbf{r}, 134, 43) + 0,0873 \chi_s(30, 44) + 0,281 \chi_s(\mathbf{r}, 8, 63) \\ &+ 0,6587 \chi_s(\mathbf{r}, 2, 48) + 0,1187 \chi_s(\mathbf{r}, 0, 3032), \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

$$\begin{aligned} \chi_{2s'}^{CGTO}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^3 a_{2s',j} \chi_j^{PGTO}(\xi_j, \mathbf{r}) = 0,0933 \chi_s(\mathbf{r}, 4, 869) \\ &+ 0,943 \chi_s(r, 0, 8569) - 0,2798 \chi_s(\mathbf{r}, 0, 2432) \end{aligned} \quad (4.1.7)$$

$$\chi_{2s''}^{CGTO}(\mathbf{r}) = \chi_s(\mathbf{r}, 0, 635)$$

$$\chi_{2s'''}^{CGTO}(\mathbf{r}) = \chi_s(\mathbf{r}, 0, 2463).$$

$$\begin{aligned} \chi_{2p'}^{CGTO}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^3 a_{2p',j} \chi_j^{PGTO}(\xi'_j, \mathbf{r}) = 0,0328 \chi_p(\mathbf{r}, 4, 869) \\ &+ 0,15 \chi_p(\mathbf{r}, 0, 8569) - 0,8857 \chi_p(\mathbf{r}, 0, 2432) \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

$$\chi_{2p''}^{CGTO}(r) = \chi_p(\mathbf{r}, 0, 635)$$

$$\chi_{2p'''}^{CGTO}(r) = \chi_p(\mathbf{r}, 0, 2463),$$

$$\chi_{3s}^{CGTO}(r) = \chi_s(\mathbf{r}, 0, 74),$$

$$\chi_{3p}^{CGTO}(r) = \chi_p(\mathbf{r}, 0, 74), \quad (4.1.9)$$

$$\chi_{3d}^{CGTO}(r) = \chi_d(\mathbf{r}, 0, 2).$$

Dla badanych układów składających się z H, Li i Cu wybrano tę samą bazę, która jest bazą poszerzoną, względnie dużą, dobrze opisującą układy składające się z atomów od wodoru aż do kryptonu - [44]. Opis bazy dla atomów H i Cu jest analogiczny jak dla atomu litu. Różnica - to oczywiście inne współczynniki kontrakcji i wykładniki PGTO.

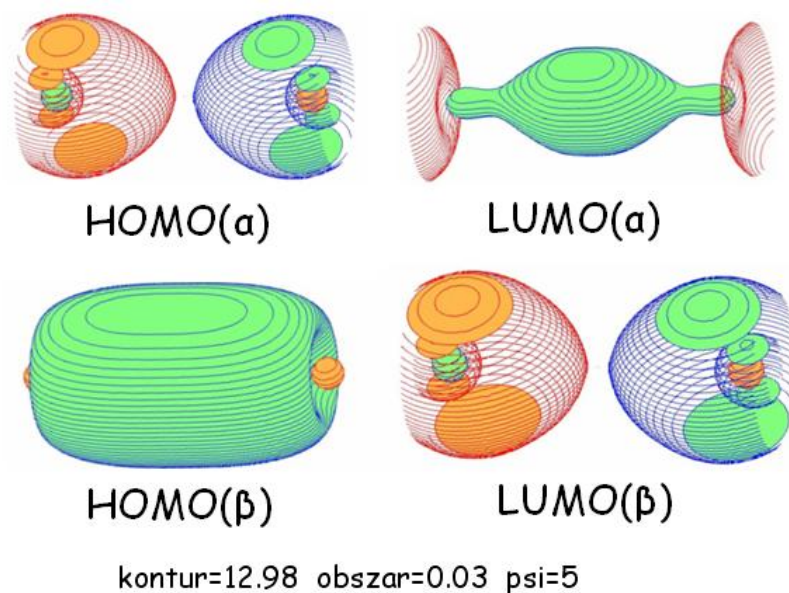
Orbital molekularny wyraża wzór 4.1.1, w którym w przypadku wybranej bazy 6-311G+(\*) orbitale atomowe to skontraktowane orbitale gaussowskie:

$$\varphi_i = \sum_j c_{\mu i} \chi_{\mu}^{CGTO}(\mathbf{r}, \xi). \quad (4.1.10)$$

Współczynniki  $c_{\mu i}$  są optymalizowane podczas procedury SCFu - 4.2.

Na rysunku (4.1.2) przedstawiono wizualizację konturów orbitali molekularnych, po optymalizacji, dla układu łańcucha liniowego  $Li_3$ .

<sup>23</sup>odpowiednie współczynniki i wykładniki wzięto z tabeli 4.1.1



Rysunek 4.1.2: Wizualizacja konturu orbitali molekularnych, dla trzech liniowo połączonych atomów litu. Wizualizacji dokonano przy pomocy programu *Molden*. HOMO - najwyższy obsadzony orbital molekularny, LUMO - najniższy nieobsadzony orbital molekularny. HOMO( $\alpha$ ) i LUMO( $\beta$ ) to orbitale antywiązące, pozostałe - to orbitale wiążące.

Bazy orbitali atomowych powinny być bazami zupełnymi co oznacza, że należałoby wziąć pod uwagę nieskończoną ilość funkcji atomowych. Błąd superpozycji bazy BSSE (*basis set superposition error*) jest wynikiem zastosowania niepełnej bazy orbitali atomowych. Pojawia się zwykle, przy obliczeniach energii oddziaływania, jako różnica pomiędzy całkowitą energią oddziaływującego układu a sumą energii całkowitych pochodzących od nieoddziaływujących fragmentów wchodzących w jego skład. Podczas, gdy izolowane fragmenty są opisywane przy użyciu ich własnych baz orbitali atomowych, w oddziaływującym układzie na każdej z nich efektywnie wzrasta liczba funkcji bazowych o orbitale wirtualne innych izolowanych fragmentów układu. To prowadzi do rzekomego zmniejszenia energii całkowitej złożonego układu w odniesieniu do fragmentów izolowanych i sztucznego zwiększenia energii tworzenia kompleksu. Kolejnym problemem jest niedostateczne uwzględnienie energii korelacji. Aby ją dobrze wyznaczyć, wymagana jest duża liczba orbitali atomowych wchodzących w skład bazy. Na skutek niepełności bazy energia oddziaływania jest mniejsza niż w rzeczywistości. Błąd superpozycji bazy oraz błąd związany z energią korelacji to dwa przeciwstawne błędy, które mogą, ale nie muszą się znosić. Wpływ obu tych błędów na obliczone energie wiązania jest bardzo trudno przewidzieć.

## 4.2 Metoda pola samouzgodnionego SCF

W rozdziale - 3.3.1, zostało powiedziane, że stosując zasadę wariacyjną - analogicznie jak w podejściu Hartree-Focka - można wyznaczyć spinorbitale  $\varphi_i$  z następującego

układu równań<sup>24</sup>:

$$\hat{f}^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad (4.2.1)$$

gdzie  $\varphi_i$  to spinorbitale Kohna-Shama, które w przybliżeniu LCAO MO dane są równaniem 4.1.1, a operator  $\hat{f}^{KS}$  wyraża wzór:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left( \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right). \quad (4.2.2)$$

Równanie 4.2.1 można przedstawić w postaci macierzowej w bazie orbitali atomowych<sup>25</sup>:

$$\mathbf{f}_{KS}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon, \quad (4.2.3)$$

$$f_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{f}^{KS} | \chi_\nu \rangle, \quad (4.2.4)$$

gdzie  $\mathbf{C}$  to macierz współczynników orbitali molekularnych  $c_{\mu i}$ (4.1.1), a  $\mathbf{S}$  to macierz całek nakładania:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (4.2.5)$$

Aby wyznaczyć nieznane współczynniki orbitali molekularnych  $c_{\mu i}$ , macierz  $\mathbf{f}_{KS}$  musi zostać zdiagonalizowana. Jednakże postać macierzy  $\mathbf{f}_{KS}$  jest znana tylko wtedy, gdy znane są współczynniki  $c_{\mu i}$  (macierz zależy od gęstości elektronowej, a co za tym idzie od tych współczynników). Stąd należy iteracyjnie rozwiązać równanie pseudowłasne. Procedura ta rozpoczyna się od zgadnięcia współczynników  $c_{\mu i}$ , podania postaci macierzy  $\mathbf{f}_{KS}$ , a następnie jej diagonalizacji. Po diagonalizacji otrzymuje się nowy zbiór współczynników i tworzy się nową macierz itd. Procedura kończy się z chwilą, gdy zbiór współczynników użytych przy konstruowaniu macierzy  $\mathbf{f}_{KS}$  różni się o małą zadaną wartość od współczynników uzyskanych po diagonalizacji<sup>26</sup>. Powyższą procedurę nazywa się metodą pola samouzgodnionego SCF (*self consistent field*), a rozwiązanie - rozwiązaniem uzbieżnionym.

Macierz  $\mathbf{f}_{KS}$  jest analogiczna do postaci macierzy Focka w mechanice falowej Schrödingera. Część kinetyczna oraz część kulombowska odpowiadają elementom macierzy Focka. Część korelacyjno-wymienną można przedstawić wzorem<sup>27</sup>:

$$\int \chi_\mu(\mathbf{r})v_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]\chi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.2.6)$$

Ponieważ potencjał korelacyjno-wymienny jest funkcjonalem gęstości elektronowej, powyższą całkę nie można obliczyć analitycznie. Należy ją scałkować numerycznie, co

<sup>24</sup>Dla przejrzystości pracy równania zamieszczono jeszcze raz.

<sup>25</sup>Mnożąc równanie 4.2.1 z lewej strony przez dany orbital atomowy należący do wcześniej zdefiniowanej bazy orbitali atomowych i całkując takie równanie, otrzymuje się N równań, które w notacji macierzowej można przedstawić w postaci jednego równania.

<sup>26</sup>Kryterium zbieżności energii dla zadanej geometrii układu w programie Gaussian wynosiło 0.000318 Ry.

<sup>27</sup>Wzory zostały podane w rozdziale 3.3.1. Potencjał korelacyjno-wymienny  $v_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  przedstawiono tutaj bardzo ogólnie jako funkcjonal gęstości elektronowej i gradientu gęstości elektronowej. Należy podkreślić, że w przybliżeniu LDA potencjał korelacyjno-wymienny jest tylko funkcjonalem gęstości elektronowej.

w praktyce opiera się na wyborze odpowiedniej siatki punktów:

$$\int \chi_{\mu}(\mathbf{r})v_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\chi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \cong \sum_{k=1}^G v_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\chi_{\mu}(\mathbf{r}_k)\chi_{\nu}(\mathbf{r}_k)\nabla v_k, \quad (4.2.7)$$

gdzie  $G$  to liczba punktów siatki. Siatkę zwykle definiuje się, jako sferę wokół danego jądra atomowego. W typowych zastosowaniach, wykorzystuje się siatki składające się z 1000-10000 punktów na każdy atom. W programie *Gaussian* domyślna siatka (*Fine-Grid*) to sfera podzielona na 75 radialnych powłok, z czego każda powłoka składa się z 302 równomiernie rozmieszczonych punktów. Innymi słowy na każdy atom przypada 7000 punktów. Warto zauważyć, że dokładność obliczeń metody DFT, zależy od liczby punktów na siatce, dlatego też we wszystkich obliczeniach była ustawiona taka sama domyślna liczba punktów siatki.

Jak wiadomo, koszt obliczeń jest proporcjonalny do  $N^4$ , gdzie  $N$  to liczba funkcji bazy orbitali atomowych. Zakładając, że gęstość elektronowa to liniowa kombinacja nowej bazy funkcji orbitali atomowych, koszt obliczeń można zmniejszyć do  $N^3$  - [59], [40]:

$$\rho'(r) \cong \sum_{\mu}^{N'} a'_{\mu} \chi'_{\mu}, \quad (4.2.8)$$

Nowe funkcje  $\chi'_{\mu}$ , mogą mieć tą samą postać co "stare" funkcje bazy orbitali atomowych. Współczynniki nowej bazy  $a'_{\mu}$  są dobierane tak, aby energia kulombowska, rozumiana jako różnica pomiędzy dokładną a nową dopasowaną gęstością, miała wartość minimalną, przy zachowanej liczbie elektronów. Stąd energia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy dwoma rozkładami gęstości elektronowej przyjmuje postać:

$$\int \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1)\chi_{\nu}(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|}\chi'_{\gamma}(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (4.2.9)$$

Należy podkreślić, iż jedną z głównych zalet metody DFT jest właśnie zmniejszenie kosztu obliczeń z  $N^4$  do  $N^3$ .

Poniżej podano wyniki jakie można otrzymać przy pomocy procedury SCFu:

1. Uzbieżnione rozwiązanie - po wielu iteracjach, energia kolejnej iteracji różni się od następnej o pewną małą zadaną wartość.
2. Oscylacje energii między iteracjami.
3. Atraktor Lorenzta - wartości energii są bardzo zbliżone, ale nie są identyczne.
4. Wartości losowe energii w pewnym ograniczonym obszarze.
5. Wartości losowe energii nieograniczone zarówno od góry jak i od dołu.

Powyzsze wyniki zalezą od kilku czynników m.in. postaci równań SCFu, stałych w tych równaniach, bazy funkcyjnej oraz geometrii początkowej. W obliczeniach nie istnieje gwarancja, że rozwiązanie zostanie uzbieżnione. Szczególnie dla "dużych" baz zawierających funkcje dyfuzyjne oraz dla geometrii dalekiej od równowagi rozwiązanie rzadko

się uzbieżnia. Istnieje kilka różnych sposobów, które pomagają uzbieżnić rozwiązanie. Poniżej przedstawiono tylko te, które zastosowano w niniejszej pracy:

1. Bezpośrednia inwersja w podprzestrzeni iteracyjnej DIIS *direct inversion in the iterative subspace*. Jest to metoda ekstrapolująca, rozwiniętą przez Pulay'a, która efektywnie narzuca zbieżność, przy jednoczesnym zmniejszaniu liczby iteracji. Jest to jedna z najszerzej wykorzystywanych metod pomagających uzbieżnić rozwiązanie. Podczas wykonywania kolejnych iteracji jest wyznaczana sekwencja macierzy Focka i macierzy gęstości. W każdym kroku iteracyjnym, jest szacowany rozbieżność ( $\mathbf{E}_0, \mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$ ) między bieżącą macierzą (Focka, gęstości) a uzbieżnionym rozwiązaniem. Metoda DIIS tworzy liniową kombinację wskaźników błędów, które posiadają minimum w sensie najmniejszych kwadratów (są bliskie zera, jak to tylko możliwe). W przestrzeni funkcji generowanej przez kolejne iteracje, szuka się punktu o najmniejszym błędzie. Zwykle wyznacza się ślad macierzy błędów:

$$\begin{aligned} ErrF(\mathbf{c}) &= Tr(\mathbf{E}_{n+1} * \mathbf{E}_{n+1}), \\ \mathbf{E}_{n+1} &= \sum_{i=0}^n c_i \mathbf{E}_i, \\ \sum_{i=0}^n c_i &= 1. \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

Minimalizacja  $ErrF(\mathbf{c})$  przy pomocy metody Lagrange'a, prowadzi do zbioru liniowych równań:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{22} & \dots & a_{1n} & -1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & -1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & a_{nn} & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \\ -\lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (4.2.11)$$

$$\begin{aligned} a_{ij} &= Tr(\mathbf{E}_i * \mathbf{E}_j), \\ \mathbf{A}\mathbf{c} &= \mathbf{B}, \end{aligned}$$

gdzie  $\lambda$  to mnożniki Lagrange'a. Dla  $n$ -tej iteracji macierz  $\mathbf{A}$  ma wymiar  $n \times n$  ( $n < 20$ ). Współczynniki  $\mathbf{c}$  można otrzymać z macierzy odwrotnej  $\mathbf{A}^{-1}$  pomnożonej przez wektor  $\mathbf{B}$  ( $\mathbf{c} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}$ ) - w podprzestrzeni iteracji, liniowe równania są rozwiązywane poprzez bezpośrednią inwersję. Zbiór tych współczynników nie tylko minimalizuje błąd  $n$ -tej iteracji, ale także jest wykorzystywany do wyznaczania ekstrapolowanej macierzy Focka ( $F^*$ ) dla  $n$ -tej iteracji. Jest ona używana do wyznaczania nowej macierzy gęstości. Pozostaje problem natury błędu. Pulley zasugerował, że różnica **FDS-SDF** (gdzie  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{S}$  to odpowiednio macierz Focka, gęstości i nakładania), związana jest z gradientem energii w SCF-ie w odniesieniu do współczynników orbitali molekularnych. Należy podkreślić, iż metoda ta bardzo dobrze pracuje w praktyce, dlatego też została zaimplementowana w programie *Gaussian* jako domyślna procedura SCFu<sup>28</sup>.

<sup>28</sup>Właściwie w programie zaimplementowano kombinację dwóch ekstrapolowanych metod opartych na metodzie DIIS: EDIIS i CDIIS

2. Przesunięcie poziomów energetycznych<sup>29</sup> (*Level Shifting*). Procedura iteracyjna pozwala na mieszanie się wirtualnych i obsadzonych orbitali molekularnych (ich liniową kombinację). Podczas SCFu mieszanie się orbitali może wzrastać, powodując oscylacje i zwiększając całkowitą energię układu. Stopień mieszania się orbitali można zmniejszyć, poprzez sztuczne zwiększenie energii orbitali wirtualnych, wtedy całkowita energia ulegnie zmniejszeniu, a co za tym idzie rozwiązanie zostanie uzbieżnione. Niestety zwiększenie rozsunienia poziomów zmniejsza szybkość wykonania procedury iteracyjnej.
3. Uzbieżnianie kwadratowe (*QC Quadratically Convergent*). Oparta na metodzie Bacskey'a, który połączył liniową minimalizację z algorytmem Newtona-Raphsona. Należy podkreślić, iż metoda ta jest bardzo czasochłonna, ale prawie zawsze gwarantuje sukces uzbieżniania.

Procedurę 2 i 3 wprowadzono do obliczeń w sytuacji, gdy procedura 1 nie uzbieżniała rozwiązania.

## 4.3 Optymalizacja geometrii

Jest to nazwa procedury pozwalającej znaleźć konfigurację molekuly w minimum energii. Oblicza się funkcję falową i energię dla startowej geometrii, a następnie poszukuje się nowej geometrii w niższej energii. Jest to powtarzane do momentu znalezienia geometrii w minimum energii. Procedura polega na wyznaczeniu siły na każdym atomie poprzez oszacowanie gradientu (pierwszej pochodnej) energii z uwzględnieniem położenia atomów. W końcowym etapie otrzymuje się siłę na każdym atomie równą zero.

Należy sobie jednak zdawać sprawę z problemu globalnego minimum - procedura ta może nie odnaleźć wcale najniższego energetycznie izomeru, a przez to de facto "utknąć" w lokalnym minimum. W przypadku ustalenia symetrii molekuly - ograniczenia przestrzeni konfiguracyjnej poprzez redukcję stopni swobody - może doprowadzić do tego, że optymalizacja zatrzyma się w punkcie stacjonarnym. Może on być np. punktem siodłowym, a zatem stanem przejściowym układu. Poza analizą stanów przejściowych jest to sytuacja wysoce niepożądana.

Zautomatyzowana procedura optymalizacyjna (wykorzystująca algorytm Berny), która jest stosowana w *Gaussianie*, prowadzi do wyznaczenia minimów lub punktów siodłowych przy zastosowaniu wewnętrznych, kartezyjskich lub mieszanych współrzędnych.

### 4.3.1 Algorytm Berny

Algorytm optymalizacji geometrii stosowany w *Gaussianie* opiera się na wcześniejszym programie napisanym przez Schlegela, w którym zaimplementował on algorytm Berny<sup>30</sup>. Program ten został znacząco rozwinięty poprzez zastosowanie innych algorytmów, które nie były po części publikowane z uwagi na komercyjny charakter oprogramowania

<sup>29</sup>W pliku wejściowym programu Gaussian dodano polecenie *Vshift(N)*; gdzie domyślna wartość  $N=100$ , a przesunięcie poziomów wynosi  $N*0,0002$  Ry.

<sup>30</sup>opublikował go w 1982r.

*Gaussian*. Na podstawie dostępnego na stronie producenta podręcznika [10] optymalizację geometrii przeprowadzaną przez wyżej wymieniony algorytm można opisać w następujących krokach:

1. Macierz drugich pochodnych, zwana hessianem, jest liczona analitycznie lub szacowana, co ma miejsce w pierwszym kroku. Wykonuje się to przy użyciu procedury iteracyjnej BFGS dla minimumów i Bofill dla stanów przejściowych we współrzędnych wewnętrznych oraz przy zastosowaniu zmodyfikowanej procedury Schlegela optymalizującej wewnętrzne współrzędne. Domyślnie hessian liczony jest z walencyjnego pola siłowego.
2. Promień ufności<sup>31</sup> (maksymalna wartość dopuszczalna krokiem Newtona-Raphsona) zmieniany jest, jeśli minimum zostanie znalezione; odbywa się to przy użyciu metody Fletchera.
3. Wszystkie składniki wektora gradientu odpowiadające zamrożonym zmiennym są zerowane lub przeskalowywane tak, by wyeliminować ich główny wkład w następnym kroku optymalizacyjnym.
4. Poszukiwanie minimum polega na liniowej procedurze wyboru między ostatnim punktem a najlepszym do tej pory znalezionym, czyli takim, który ma najniższą energię. Jeśli można policzyć drugie pochodne w obu punktach, to najpierw dopasowywany jest wielomian piątego stopnia; jeśli jednak minimum nie występuje w określonym zakresie lub nie jest możliwe policzenie drugich pochodnych - stosuje się dopasowanie czwartego stopnia. Polega ono na dopasowaniu wielomianu czwartego stopnia do energii i jej pierwszej pochodnej wzdłuż linii łączącej dwa punkty, w których druga pochodna wielomianu osiąga zero w minimum, co pozwoli sprawdzić, czy wielomian ten ma tylko jedno minimum. Jeśli dopasowanie to zawiedzie lub uzyskany wynik jest nieakceptowalny, to przeprowadza się proste dopasowanie kwadratowe.
5. Warunkiem akceptowalności dopasowania piątego lub czwartego stopnia jest to, czy ostatni punkt był najlepszy do tej pory. Jeśli jednak najnowszy punkt nie jest najlepszy, to liniowe poszukiwanie musi zawrócić do punktu pomiędzy najnowszym a najlepszym, który został zaakceptowany. Kwadratowe dopasowanie nie jest nigdy akceptowane dopóki nie znajdzie się pomiędzy dwoma punktami lub nie będzie większe niż w poprzednim kroku. Ostatecznie, jeśli wszystkie dopasowania zawiodą i ostatni punkt jest najlepszym osiągniętym - procedura liniowa kończy się. W przypadku kiedy dopasowania zawiodą i ostatni krok nie jest najlepszym - procedura liniowa cofa się do środkowego punktu linii łączącej ostatni i najlepszy osiągnięty punkt.
6. Jeśli ostatni punkt jest najlepszy do tej pory lub jeśli jest to stan przejściowy, kwadratowa procedura jest uzależniona od bieżącej drugiej pochodnej (lub jej oszacowania). Po zakończeniu procedury liniowej dopasowanie kwadratowe rozpoczyna się w punkcie, w którym zakończyło się liniowe poszukiwanie minimum,

---

<sup>31</sup>domyślnie wynosi on 0.03 a.u., co jest równoważne około 0.016 Å

siły szacowane są poprzez interpolację sił między dwoma rozpatrywanymi uprzednio punktami. Domyślnie krok ten jest wykonywany metodą RFO<sup>32</sup>. Metoda ta działa lepiej niż procedura Newtona-Raphsona.

7. Każdy składnik wektorowego kroku dotyczący zamrożonych zmiennych jest zerowany lub przeskalowywany.
8. Jeśli kwadratowe dopasowanie osiągnie promień ufności i minimum zostanie znalezione, to długość kroku jest redukowana i poszukuje się minimum funkcji kwadratowej w sferze o promieniu ufności. Jeśli mamy do czynienia ze stanem przejściowym, to kwadratowy krok jest proporcjonalnie zmniejszany do promienia ufności.
9. Ostatecznie testowana jest zbieżność. Kryterium jest największy składnik siły, średni pierwiastek kwadratowy siły, maksymalny krok składnika i średni pierwiastek kwadratowy kroku. Krok stanowi zmiana między ostatnim punktem i następnym, który powinien zostać wyliczony (suma liniowych i kwadratowych kroków).

## 4.4 Obliczenia w jednym punkcie

Procedura ta - *single point calculations* - oblicza energię, funkcję falową i inne zadane własności w pojedynczej, ustalonej geometrii.

Obliczenia tego typu były wykonywane w celu znalezienia wielkości przerwy energetycznej z zależności:

$$E_{gap} = IP - EA, \quad (4.4.1)$$

czyli różnicy między potencjałem jonizacji<sup>33</sup> a powinowactwem elektronowym<sup>34</sup>. W tym celu wykorzystywano zoptymalizowaną strukturę neutralnego układu (0), który odpowiednio jonizowano - do jednego z atomów dokładano (-) bądź odejmowano (+) elektron, co pozwalało na wyznaczenie  $EA$  i  $IP$ , odpowiednio.

Dodatkowo obliczenia te prowadzono w celu znalezienia minimum, gdy procedura optymalizacyjna nie kończyła się uzbieżnieniem. Możliwe było określenie położenia minimum na podstawie zależności energii całkowitej układu w funkcji odległości międzyatomowej. Wybór początkowej geometrii w procesie uzbieżniania ma decydujące znaczenie o sukcesie całej procedury. Zatem zgrubne określenie położenia minimum pozwalało doprowadzić do końca procedurę optymalizacji opisaną w punkcie poprzednim.

<sup>32</sup>optymalizacja wymiernej funkcji - *rational function optimization*

<sup>33</sup>Jest to energia potrzebna na oderwanie najslabiej związanego z atomem elektronu -  $E^+ - E^0$ ; zależy on od średnicy atomu, ładunku jądra i budowy ostatniej powłoki elektronowej.

<sup>34</sup>Jest to energia wydzielona podczas przyłączenia elektronu do atomu pierwiastka w stanie gazowym -  $E^0 - E^-$ . Dla większości pierwiastków wartości powinowactwa elektronowego są dodatnie, co oznacza, że przyłączenie elektronu do atomów tych pierwiastków jest energetycznie korzystne. Są jednak takie pierwiastki, dla których powinowactwo jest ujemne - zaliczamy do nich: gazy szlachetne, beryl, magnez i azot

## 4.5 Własności elektryczne

Własności te dają informację o rozkładzie gęstości elektronowej na poszczególnych atomach, przepływie ładunków w nanoukładach (analiza populacyjna Mullikena), przewodnictwie (przerwa energetyczna) oraz odpowiedzi rozkładu ładunków na zewnętrzne pole elektryczne (tensor polaryzowalności elektrycznej).

### 4.5.1 Analiza populacyjna Mullikena

Analizy populacyjne - to matematyczny sposób podziału funkcji falowej lub gęstości elektronowej na wkłady od poszczególnych atomów, zlokalizowane na odpowiednich jądrach w postaci punktowego ładunku. Obrazowo rzecz ujmując, analiza populacyjna mówi, jaka populacja elektronów "rezyduje" na danych atomach. Analizy populacyjne dają nie tylko informacje o ładunkach zlokalizowanych na poszczególnych atomach, rozkładzie gęstości elektronowej, ale także o rzędzie wiązania atomów. Jak wiadomo, nie jest możliwe eksperymentalne obserwowanie ładunków atomowych, bo nie jest to związane z żadną fizyczną własnością. W rzeczywistości jądra posiadają ładunek dodatni i otoczone są ujemnie naładowaną chmurą elektronową i nie ma tu mowy o częściowym ładunku na każdym atomie. Częściowy ładunek należy rozumieć jako procentowy udział czasu, w którym elektron przebywa w pobliżu danego jądra.

Gęstość elektronową w punkcie  $\mathbf{r}$  można zapisać przy pomocy orbitalu molekularnego jako:

$$\rho(\vec{r}) = \varphi_i^2(\vec{r}). \quad (4.5.1)$$

Należy założyć, że orbital molekularny - to kombinacja liniowa znormalizowanych, nie-ortogonalnych funkcji atomowych (AO) (równanie 4.1.1). Całkowanie po całej przestrzeni i sumowanie po zapełnionych orbitalach molekularnych (MO) daje całkowitą liczbę elektronów  $N$ , zgodnie z poniższym wzorem:

$$\sum_i^{MO} \int \varphi_i^2(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_i^{MO} \sum_{\mu\nu}^{AO} c_{\mu i} c_{\nu i} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\vec{r} = \sum_i^{MO} \sum_{\mu\nu}^{AO} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} = N, \quad (4.5.2)$$

gdzie  $S_{\mu\nu}$  to całka nakładania się orbitali atomowych  $\mu$  i  $\nu$  zdefiniowana w równaniu 4.2.5. Zgodnie z zasadą Pauliego, obsadzenie pojedynczego orbitalu molekularnego może wynosić  $n_i = 0, 1, 2$ . Uogólniając powyższy wzór otrzymuje się:

$$\sum_i^{MO} n_i \int \varphi_i^2(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu\nu}^{AO} \sum_i^{MO} (n_i c_{\mu i} c_{\nu i}) S_{\mu\nu} = \sum_{\mu\beta}^{AO} D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N. \quad (4.5.3)$$

Jak łatwo zauważyć diagonalne elementy macierzy  $D_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  to liczba elektronów na orbitalu atomowym  $\mu$ , a elementy pozadiagonalne to liczba elektronów podzielona pomiędzy 2 orbitale atomowe  $\mu$  i  $\nu$ . Wkłady od wszystkich orbitali atomowych zlokalizowanych na atomie A po zsumowaniu muszą dawać liczbę elektronów związanych z atomem A. Należy zdecydować, jak podzielić funkcje falową na różne atomy. Najprostszą z odpowiedzi, daje analiza populacyjna Mullikena: należy podzielić je równo pomiędzy dwa atomy, co matematycznie można ująć:

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu}^{AO} D_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (4.5.4)$$

Ładunek atomu A to ładunek jądra pomniejszony o wkłady elektronowe zlokalizowane na tym atomie:

$$Q_A = Z_A - \rho_A. \quad (4.5.5)$$

Założenie równych wkładów funkcji falowych na dwóch atomach niesie ze sobą konsekwencje. Przede wszystkim analiza Mullikena jest silnie zależna od bazy orbitali atomowych. Można powiedzieć, że opis jest dobry dla średnich i małych baz. Wyniki mogą być nieprzewidywalne dla dużych baz, głównie z powodu funkcji dyfuzyjnych, które lepiej opisują sąsiadujące atomy niż atomy, na których te funkcje są zlokalizowane.

Chociaż nie ma definicji ile elektronów jest związanych z danym atomem w molekuale lub w klastrze, użyteczność tego typu analiz została potwierdzona w literaturze. Są one często obliczane i służą jako (ułamna) miara tego, jak dużo całkowitej gęstości elektronowej  $\rho$  jest skupionej na atomie A. Z punktu widzenia chemii, taka wielkość jest interesująca, bo mówi o reaktywności atomu A. Z powodu prostoty analizy populacyjnej Mullikena jest ona jedną z najczęściej wykorzystywanych analiz populacyjnych.

### 4.5.2 Polaryzowalność

W realnym świecie molekuly nigdy nie są izolowane, zawsze z czymś oddziałują np. z polem elektrycznym, którego źródłem jest inna molekula. Wszystkie molekuly reagują na obecność pola elektrycznego, jedne gwałtowniej, inne słabiej, co ma ogromne znaczenie w oddziaływaniu międzymolekularnym, a także w projektowaniu nowych materiałów których celem jest ulepszanie jakości życia.

Statyczna polaryzowalność elektryczna jest miarą zdolności molekuly do odpowiedzi na zewnętrzne pole elektryczne. Jak wiadomo, zewnętrzne pole elektryczne modyfikuje rozkład gęstości ładunku molekuly i energia takiego układu ulega zmianie. Rozwijając energię w szereg Taylora względem małej wartości pola elektrycznego otrzymuje się:

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \sum_i \left( \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right)_0 F_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j} \right) + \dots \quad (4.5.6)$$

Poszczególne pochodne energii w powyższym wzorze, wzięte w zerowym polu elektrycznym, definiują statyczne<sup>35</sup> własności układu i są miarą oddziaływania pomiędzy zadaniem polem elektrycznym i układem. Pierwsza pochodna we wzorze (4.5.6) definiuje moment dipolowy układu:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right), \quad (4.5.7)$$

<sup>35</sup> Aby wyznaczyć wielkości dynamiczne odpowiadające statycznym wielkościom podanym powyżej, należałoby wziąć zależne od czasu pole elektryczne. Takie nieliniowe własności optyczne mają szerokie zastosowanie w technice.

a druga pochodna definiuje tensor polaryzowalności:

$$\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j} \right). \quad (4.5.8)$$

Podejście powyżej znane jest w literaturze jako podejście skończonego pola (*finite field approach*), które jest bardzo łatwo zaimplementować w programie, ale niestety generuje błędy, które jest ciężko kontrolować. Alternatywnym podejściem jest obliczanie pochodnych analitycznie, które jest bardziej skomplikowane, ponieważ wymaga rozwiązywania tzw. zaburzeniowo-sprzężonych równań Kohna-Shama<sup>36</sup>, ale za to jest stabilniejsze numerycznie. Program *Gaussian* odpowiednie pochodne liczy analitycznie.

Do poprawnego opisu polaryzowalności niezbędne jest uwzględnienie korelacji ruchu elektronów.

Aby powyższe wielkości miały sens, baza orbitali atomowych powinna być względnie duża i zawierać zarówno funkcje polaryzacyjne jak i dyfuzyjne. Obliczenie polaryzowalności metodą DFT z potencjałem korelacyjno-wymiennym SVWN, daje bardzo dobrą zgodność wartości polaryzowalności z eksperymentem dla baz zawierających funkcje dyfuzyjne i polaryzacyjne; dla innych baz wartości polaryzowalności są przeszacowane - [3].

Polaryzowalność jest wielkością niezbędną, by zrozumieć wiele spektroskopowych własności. Duża część elektrostatycznych oddziaływań międzymolekularnych jest związana z tą własnością, w szczególności molekuly, które nie posiadają trwałego momentu dipolowego.

### 4.5.3 Przerwa energetyczna

Przerwę energetyczną, która daje jakościowe informacje o przewodnictwie elektronowym układów, można obliczyć dwoma sposobami. Sposób pierwszy opisano w sekcji 4.4. Drugi sposób polega na policzeniu różnicy między najniższym nieobsadzonym stanem elektronowym (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*) i najwyższym obsadzonym stanem elektronowym (HOMO - *highest occupied molecular orbital*)<sup>37</sup>

## 4.6 Termochemia

Poniżej przedstawiono założenia oraz odpowiednie modele, z których korzystano, by wyznaczyć funkcje termodynamiczne (energię wewnętrzną E, energię swobodną Gibbsa G i entropię S) obliczane w programie *Gaussian*.

Wszystkie równania podane w tym rozdziale, spełniają założenia idealnego gazu nieoddziaływujących cząstek.

Aby wyznaczyć interesujące funkcje stanu: entropię S, entalpię H, energię swobodną Gibbsa G i energię wewnętrzną E, które dają informacje o makroskopowych własnościach układów, należy znać postać funkcji rozdziału tego układu. Funkcja rozdziału

<sup>36</sup>[38], tzw. *coupled-perturbed Kohn-Sham* - CPKS

<sup>37</sup>Poziom HOMO w przypadku kryształu odpowiada energii Fermiego.

dla  $N$  identycznych molekuł dana jest wzorem:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (4.6.1)$$

gdzie  $q$  to funkcja rozdziału dla pojedynczej molekuły :

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (4.6.2)$$

Sumowanie przebiega po wszystkich poziomach energetycznych, a  $g_i$  to stopień degeneracji  $i$ -tego poziomu energetycznego.

Przy pomocy funkcji rozdziału można wyznaczyć funkcje termodynamiczne takie jak:  $E$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ :

$$\begin{aligned} E &= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \\ H &= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T, \\ S &= k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Q, \\ G &= k_B T V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - k_B T \ln Q, \end{aligned} \quad (4.6.3)$$

Ciepło właściwe, które jest pochodną odpowiednich funkcji termodynamicznych, jest obserwabłą:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B T^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V, \quad (4.6.4)$$

Aby wyznaczyć funkcje rozdziału należy znać wszystkie dostępne stany kwantowe układu. Zwykle zakłada się, że energia molekuły - to suma wyrazów zawierających translacyjne, oscylacyjne, rotacyjne i elektronowe stany molekuły:

$$E_{tot} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}, \quad (4.6.5)$$

Uwzględniając powyższe założenie, funkcje rozdziału można zapisać jako iloczyn poszczególnych wyrazów (równanie 4.6.2):

$$q_{tot} = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib}, \quad (4.6.6)$$

Ze wzorów 4.6.3 widać, że pozostałe funkcje termodynamiczne można także zapisać jako sumę poszczególnych wkładów:

$$\begin{aligned} H_{tot} &= H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + H_{elec}, \\ S_{tot} &= S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec}, \\ G_{tot} &= G_{trans} + G_{rot} + G_{vib} + G_{elec}, \end{aligned} \quad (4.6.7)$$

Poniżej rozpatrzone osobno każdy wkład do funkcji rozdziału - pochodzący od różnych rodzajów ruchu.

### 4.6.1 Translacyjna funkcja rozdziału $q_{trans}$

Aby wyznaczyć stany translacyjne molekuly, umieszcza się ją w pudle o zerowym potencjale w środku i nieskończonym na zewnątrz, a następnie rozwiązuje się stacjonarne równanie Schrödingera dla cząstki w pudle. Rozwiązaniem są znormalizowane fale płaskie, a poziomy energetyczne leżą bardzo blisko siebie. Stąd sumowanie po poziomach energetycznych w funkcji rozdziału można zastąpić całkowaniem. Translacyjny wkład do funkcji rozdziału przyjmuje postać:

$$q_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (4.6.8)$$

Objętość układu zależy od liczby cząstek, dlatego wprowadza się skalę molową, definiując liczbę moli jako  $n=N/N_A$  i podstawiając  $k_B T=R$ . Jako, że nie jest znana  $V$  układu, program korzysta z równania gazu doskonałego znając ciśnienie (1 atm) i temperaturę (298,15 K) i na tej podstawie wyznacza wkład translacyjny. Poniżej podano tylko ostateczne wzory na wkłady do entalpii i entropii<sup>38</sup>, wyznaczone ze wzoru 4.6.3:

$$H_{trans} = \frac{5}{2} RT, \quad (4.6.9)$$

$$S_{trans} = \frac{5}{2} R + R \ln \left( \frac{V}{N_A} \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right). \quad (4.6.10)$$

### 4.6.2 Rotacyjna funkcja rozdziału $q_{rot}$

Aby wyznaczyć stany rotacyjne molekuly korzysta się z rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera dla rotatora sztywnego - zakłada się, że geometria molekuly nie zależy od rotacyjnej liczby kwantowej - sztywna molekula:

$$E_{rot} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (4.6.11)$$

gdzie  $J$  - rotacyjna liczba kwantowa,  $I$  - moment bezwładności układu. Jak widać funkcja rozdziału wymaga tylko i wyłącznie informacji o pozycjach i masach atomów. Dla prawie wszystkich molekuly (oprócz bardzo lekkich) moment bezwładności jest duży, dlatego różnica pomiędzy kolejnymi poziomami jest mała w porównaniu z  $k_B T$  i można w funkcji rozdziału zastąpić sumę całką. Ostatecznie funkcja rozdziału przyjmuje postać:

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma}, \quad (4.6.12)$$

gdzie  $\sigma$  to współczynnik dający informacje o symetrii. Dla liniowych układów moment bezwładności można łatwo wyznaczyć i funkcja rozdziału przyjmuje prostą postać. W ogólności - dla nieliniowych molekuly - moment bezwładności układu to macierz  $3 \times 3$ , którą diagonalizuje się i na tej podstawie wyznacza wartości własne i wektory własne zwane głównymi osiami bezwładności. Jednakże postać funkcji rozdziału jest często

<sup>38</sup>Energie swobodną Gibbsa wyznacza się z kombinacji tych dwóch funkcji termodynamicznych, wzór 4.6.7.

bardzo skomplikowana. Funkcje rozdziału można z dobrym przybliżeniem oszacować przy użyciu założeń mechaniki klasycznej wtedy otrzymuje się:

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{I_1 I_2 I_3}, \quad (4.6.13)$$

Rotacyjne wkłady do entalpii i entropii odpowiednio wynoszą:

$$H_{rot} = \frac{3}{2} R, \quad (4.6.14)$$

$$S_{rot} = \frac{1}{2} R \left( 1 + \ln \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \right) \right).$$

### 4.6.3 Elektronowa funkcja rozdziału $q_{elec}$

Aby wyznaczyć elektronowy wkład do całkowitej funkcji rozdziału, należy przesumować po wszystkich kwantowych stanach elektronowych układu, które są rozwiązaniem elektronowej części stacjonarnego równania Shrödingera. Program *Gaussian* zakłada, że różnica pomiędzy pierwszym wzbudzonym stanem elektronowym a stanem podstawowym jest dużo większa niż  $k_B T$ , dlatego kolejne stany wzbudzone w funkcji rozdziału zanedbuje się. Dodatkowo przyjmuje się, że energia elektronowa stanu podstawowego jest równa zero, stąd funkcja rozdziału przyjmuje prostą postać:

$$q_{elec} = g, \quad (4.6.15)$$

gdzie  $g$  to stopień degeneracji stanu podstawowego.

### 4.6.4 Oscylacyjna funkcja rozdziału $q_{vib}$

Ruchy oscylacyjne molekuł można opisać przybliżeniem harmonicznym. Rozwijając międzyjądrową energię potencjalną zależną od położenia jąder, w szereg Taylor'a wokół punktu stacjonarnego dla dwuatomowych molekuł otrzymuje się:

$$E(R) = E(R_0) + \frac{dE}{dR}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dR^2} (R - R_0)^2 + \dots, \quad (4.6.16)$$

Pierwszy człon rozwinięcia jest równy zero, zaś drugi człon znika, ponieważ rozwija się wokół punktu równowagi. Zakładając harmonicznosc energii, człony wyższe niż druga pochodna zanedbuje się. Poziomy energetyczne oscylatora harmonicznego uzyskane z rozwiązania równania Shrödingera, mają postać:

$$\varepsilon_{vib} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (4.6.17)$$

$\nu$  to częstotliwość dana wzorem:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (4.6.18)$$

gdzie  $\mu$  to masa zredukowana układu, a  $k$  - stała siłowa ( $\frac{d^2 E}{dR^2}$ );

$$q_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{k_B T}}. \quad (4.6.19)$$

Ponieważ różnice pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi są porównywalne z  $k_B T$  dla temperatur w pobliżu 300K, sumowania nie można zastąpić całką. Korzystając ze wzoru na sumę szeregu geometrycznego otrzymano:

$$q_{vib} = \frac{e^{\frac{-h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}. \quad (4.6.20)$$

Dla układów wieloatomowych stała siłowa  $k$  to macierz  $3N \times 3N$  (gdzie  $N$  to liczb atomów w układzie). Wprowadzając współrzędne normalne macierz staje się diagonalna i  $3N$ -wymiarowe równanie Schrödingera można rozseparować do  $3N$  - jednowymiarowych równań oscylatorów harmoniczych, z czego 3 równania opisują ruchy translacyjne i 3 rotacyjne. Zatem dla układu składającego się z wielu atomów funkcja rozdziału przybiera postać:

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{3n-6(5)} \frac{e^{\frac{-h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{\frac{-h\nu_i}{k_B T}}}. \quad (4.6.21)$$

Jeżeli  $E(R_0)$  wybierze się jako pierwszy oscylacyjny poziom energetyczny, to ostatecznie funkcja rozdziału przyjmie postać:

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{3n-6(5)} \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu_i}{k_B T}}}. \quad (4.6.22)$$

Odpowiednio wkłady do entropii i entalpii wynoszą:

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \left( \frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1} - \ln(1 - e^{\frac{-h\nu_i}{k_B T}}) \right), \quad (4.6.23)$$

$$H_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \left( \frac{h\nu_i}{2k_B} + \frac{h\nu_i}{k_B} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1} \right).$$

Widać, że oscylacyjna entalpia separuje się na dwa człony: człon zawierający najniżej obsadzone stany oscylacyjne - podstawowe stany oscylacyjne (określonego w literaturze jako ZPE - *Zero Point Energy* - [8]) oraz człon zawierający oscylacyjne stany wzbudzone atomów (część ta zależy od temperatury, gdy  $T \rightarrow 0$  człon znika i wszystkie atomy są w stanie podstawowym).

Aby uzyskać informacje na temat odpowiednich wkładów oscylacyjnych do entropii i entalpii, należy znać macierz stałych siłowych i masy układu. Należy zaznaczyć, że we wszystkich plikach wejściowych dodano polecenie *Freq*, które pozwala wyznaczyć tę macierz, a co za tym idzie częstotliwości. Dodatkowo komenda ta daje także informacje o intensywności poszczególnych modów oscylacyjnych (intensywności w widmie Ramana, w widmie w podczerwieni IR), czyli daje informacje o całej analizie wibracyjnej układu.

Analiza termochemiczna nanoukładów była prowadzona w temperaturze  $T=298,15K$  i przy ciśnieniu  $p=1$  atm, dla standardowych mas atomów. W obliczeniach uwzględniono poprawkę związaną drganiem w zerowej temperaturze ( $T=0$  K) - *Zero-Point Energy* - [8], [45].

W temperaturze  $T=0$  K jako energię całkowitą przyjęto sumę energii elektronowej układu  $\varepsilon_0$  i zerowej energii drgań (oscylacji, ZPE):

$$E_{T=0}^{tot} = \varepsilon_0 + ZPE \quad (4.6.24)$$

W temperaturze  $T \neq 0K$  należy uwzględnić też energię związaną z ruchami oscylacyjnymi, rotacyjnymi, translacyjnymi i elektronowymi atomów w nanoukładach, stąd całkowita energia układu będzie dana wzorem:

$$E_{T \neq 0}^{tot} = \varepsilon_0 + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}, \quad (4.6.25)$$

Poprawka związana z drganiami w zerowej temperaturze została uwzględniona we wzorze na  $E_{vib}$ , stąd nie dodaje jej się explicite do powyższego wzoru.

## 5 Wybrane układy nanoskopowe

### 5.1 Procedura postępowania

Celem pracy było zbadanie własności strukturalnych, elektrycznych i termochemicznych wybranych układów nanoskopowych metodą LDA.

Obliczenia przeprowadzono przy pomocy oprogramowania *Gaussian 3.01* na komputerach osobistych<sup>39</sup> oraz w przypadku dużych układów na jednym z superkomputerów (SGI Altrix 3700) w Akademickim Centrum Komputerowym CYFRONET AGH - *baribal*<sup>40</sup>. W celu tworzenia plików wejściowych mających postać tekstową (ASCII) wykorzystywano darmowy program przeznaczony do tego celu - *Gabedit 2.0.11*. Program ten oraz *Molden* umożliwiały również wizualizację struktur i własności badanych układów.

Obliczenia wykonywano w formalizmie DFT z wykorzystaniem potencjału SVWN - zatem w przybliżeniu LSDA, które dla układów otwartopowłokowych jest ogólniejsze od LDA, a w przypadku zamkniętopowłokowych jest tym samym przybliżeniem.

W celu przetestowania poprawności metody wykonano obliczenia dla łańcusczków wodorowych złożonych z maksymalnie 10 atomów. Po potwierdzeniu zbieżności otrzymanych wyników z danymi literaturowymi rozszerzono obliczenia o własności termochemiczne i elektryczne oraz o drugą klasę układów - pierścienie - też do 10 atomów.

Kolejnym typem układów nanoskopowych, jakie przebadano były łańcuszki i pierścienie złożone z Li. Również w tym wypadku, układy budowano do 10 atomów. W przypadku pierścieni okazało się, iż symetria początkowa jest niezwykle istotna, zatem w celu znalezienia najbardziej stabilnej struktury przeprowadzono dokładne obliczenia dla układów złożonych z 4 atomów.

Dodatkowo, gdy okazało się, iż większe układy mają tendencję do łamania symetrii planarnej i przekształcania się w trójwymiarowe klastry, przebadano z punktu widzenia własności strukturalnych również tego typu układy. W tej klasie związków symetrią początkową był pierścień o (N-2) atomach, nad i pod którym umieszczano dodatkowe atomy.

Ostatnią klasą związków, również złożonych z "wodoropodobnych" atomów, czyli posiadających jeden elektron walencyjny na orbitalu typu s, były układy Cu. Budowano zarówno układy liniowe, jak i pierścienie, również do 10 atomów. Jednakże z uwagi na dużą liczbę elektronów przy  $N \rightarrow 10$  trudności natury numerycznej (problem całek dwuelektronowych) nie pozwoliły uzbieżnić i zoptymalizować wszystkich układów<sup>41</sup>.

Z uwagi na całościowy ładunek badanego układu wszystkie struktury (H, Li, Cu) podzielić można na trzy podklasy - neutralne - z ładunkiem (0), zjonizowane dodatnio - z ładunkiem (+1) i zjonizowane ujemnie - z ładunkiem (-1). Jonizacja układu polegała na zabranii lub dołożeniu elektronu do jednego atomu struktury. Struktury te miały, tak jak neutralne, optymalizowaną geometrię. Dodatkowo budowano również zjonizowane układy w oparciu o zoptymalizowaną geometrię struktur neutralnych. Było to

<sup>39</sup>(1): procesor Intel Pentium 4A, 2400 MHz, pamięć operacyjna: 1.5 GB; (2): Celeron 420, 1600 GHz, pamięć operacyjna: 512 MB; (3): Intel Pentium M, 2.1 GHz, pamięć operacyjna: 1GB

<sup>40</sup>128 procesorów Intel Itanium 2, 1.5 GHz, pamięć operacyjna: 256 GB

<sup>41</sup>Na tego typu obliczenia potrzeba znacznie więcej czasu.

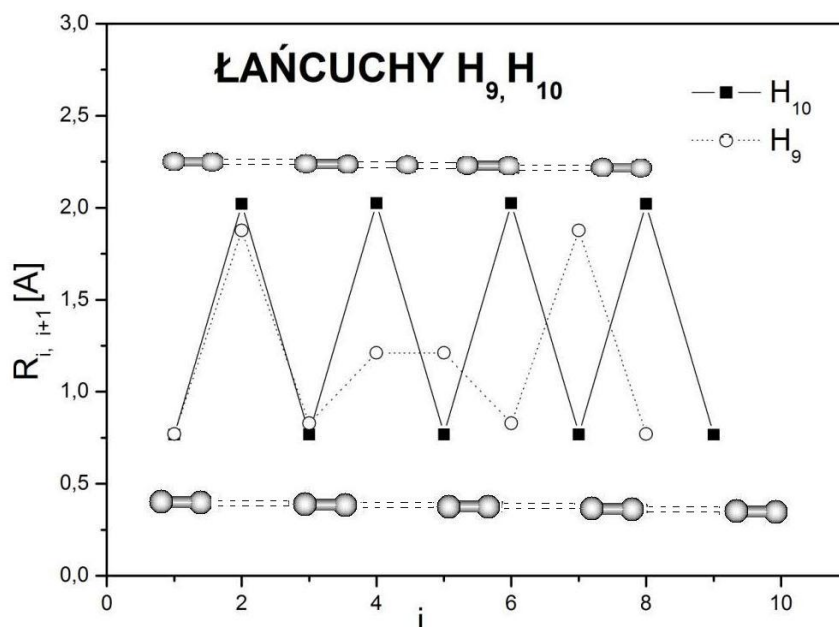
potrzebne do jednego ze sposobów obliczania przerwy energetycznej.

W niniejszym opracowaniu zastosowano następującą konwencję kolorystyczną - kolorem czarnym oznaczano układy neutralne, kolorem czerwonym zjonizowane dodatnio i wreszcie kolorem niebieskim zjonizowane ujemnie.

## 5.2 Nanostruktury H

### 5.2.1 Liniowe łańcuszki H

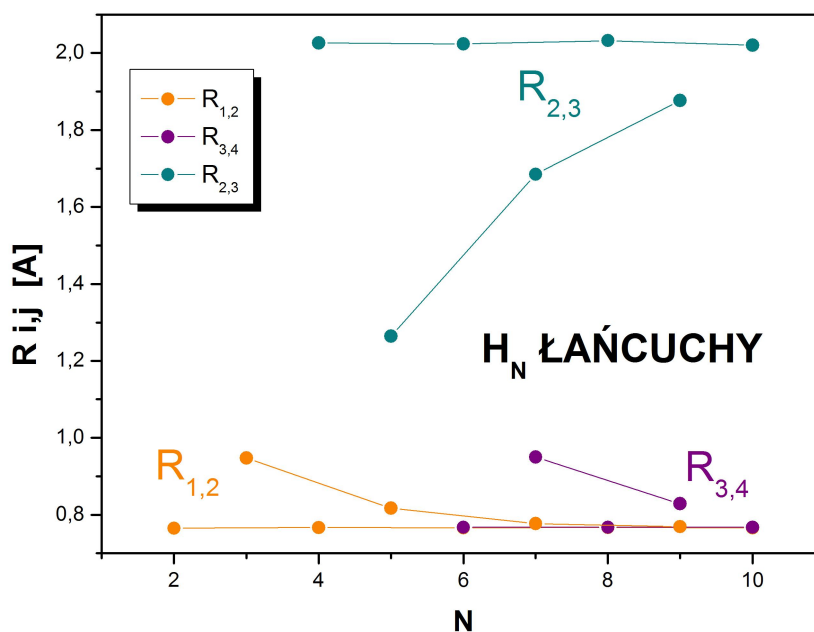
Budowano układy jednowymiarowe do 10 atomów, które były początkowo rozmieszczone równomiernie w odległościach od 0.217 Å do 3.017 Å, co 0.2 Å. Struktury takie optymalizowano, lecz z zachowaniem symetrii  $D_{\infty h}$ . Budowano układy neutralne oraz takie, w których do jednego z atomów dodawano lub odejmowano jeden elektron. Układy zjonizowane były optymalizowane od wyjściowej równomiernej struktury, tak jak w przypadku struktur neutralnych oraz były również liczone metodą *single point* - tj. w geometrii, którą otrzymywano po optymalizacji struktur neutralnych. Pierwsza procedura miała na celu zbadanie stabilności takich układów w porównaniu z układami neutralnymi, a druga służyła policzeniu przerwy energetycznej.



Rysunek 5.2.1: Zależność odległości między kolejnymi atomami od numeru atomu w łańcuchach H. Poniżej i powyżej wykresu przedstawiono wizualizacje zoptymalizowanych łańcuchów, złożonych z 10 (linia ciągła) i 9 (linia przerywana) atomów, wykonane przy pomocy programu *Gabedit 2.0.11*

Dla neutralnych łańcuchów zawierających parzystą liczbę atomów zaobserwowano wyraźną dimeryzację, czyli przejście Peierlsa - tj. tworzenie się molekuł  $H_2$ , co jest intuicyjnie poprawne. Wodór w przyrodzie występuje najczęściej w postaci molekuł dwuatomowych, co jest dość zrozumiałe, z uwagi na jego konfigurację elektronową -

każdy z atomów H posiada jeden elektron na powłoce 1s. Bez względu na początkową odległość między atomami, po optymalizacji geometrii, otrzymano odległość w dimerze  $0.766 \text{ \AA}$ <sup>42</sup>, a pomiędzy dimerami  $2.025 \text{ \AA}$ . Odległość eksperymentalna w dimerze wynosi  $0.741 \text{ \AA}$ , zatem otrzymany wynik jest całkiem dobry. W przeciwieństwie do łańcuchów neutralnych, w łańcuchach zjonizowanych nie obserwowano dimeryzacji. Dimeryzacja widoczna jest dobrze na wykresie (5.2.1), gdzie przedstawiono zależność odległości pomiędzy kolejnymi atomami od numeru atomu w łańcuchu dla dwóch najdłuższych łańcuchów - zawierające odpowiednio 9 i 10 atomów. Poniżej i powyżej zamieszczono wizualizację tychże struktur. Dla struktury z parzystą liczbą atomów widać bardzo dobrze symetrycznie zachowane odległości międzyatomowe zarówno w dimerach, jak i między nimi. W przypadku łańcucha nieparzystego dimeryzacja występuje na brzegach łańcucha, bowiem w środku znajduje się atom H, który nie miał z kim utworzyć pary. Odległości między atomem środkowym, a jego najbliższymi sąsiadami są różne zarówno odległości w dimerze, jak i między dimerami, którą zaobserwowano w układzie zawierającym parzystą ilość atomów. Odległości pomiędzy dimerami zmniejszyły się. Natomiast odległości w dimerze nieco wzrosły. Wydaje się, iż w przypadku odpowiednio dużego układu - zawierającego dużą liczbę atomów, odległości te byłyby zaburzone jedynie w okolicy środkowego atomu, który nie ma pary. Układ nie odczuwałby znacząco wpływu jednego niesparowanego H.

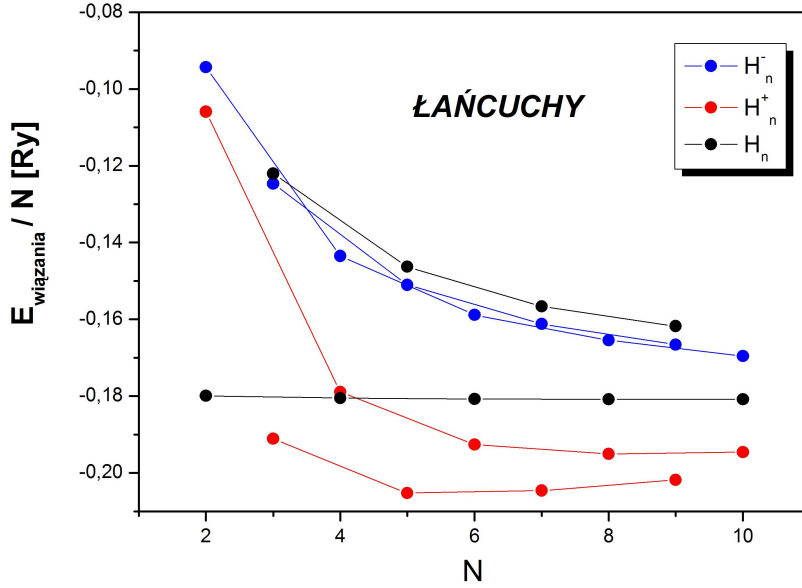


Rysunek 5.2.2: Wykres zależności odległości między atomami od liczby atomów w łańcuchu. Kolorem pomarańczowym oznaczono odległość  $R_{1,2}$ , zielonym  $R_{2,3}$ , a fioletowym  $R_{3,4}$ . Zaznaczono osobno poszczególne zależności dla łańcuchów parzystych i nieparzystych

W celu oceny zmienności odległości w dimerze i pomiędzy dimerami dla różnej wielkości układów sporządzono wykres (5.2.2). Na wykresie tym widać, że odległość

<sup>42</sup>wartości podawane są średnimi arytmetycznymi z wszystkich prawidłowo zoptymalizowanych struktur

między pierwszym a drugim atomem zbiega do tej samej wartości, czyli odległość w dimerze  $R_{12}$  i  $R_{34}$  wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchu ustala się. Widać tendencję, że przy  $N \rightarrow \infty$  będzie się tak działo zarówno dla nieparzystej, jak i parzystej liczby atomów, co jest zrozumiałe. Przy dużej liczbie atomów wpływ na cały układ jednego niesparowanego atomu staje się praktycznie zaniedbywalny. Analogicznie odległość między dimerami  $R_{23}$  wysyca się.



Rysunek 5.2.3: Zależność energii wiązania na atom od liczby atomów w łańcuchu. Kolorem czarnym oznaczono łańcuchy neutralne, niebieskim zjonizowane ujemnie, a czerwonym zjonizowane dodatnio.

W kolejnym kroku badano energię wiązania na atom - wykres (5.2.3) w zależności od ilości atomów w łańcuchu, co miało odpowiedzieć na pytanie czy takie układy są stabilne. Sytuację tę można sobie wyobrazić jako liniowe łańcuszki umieszczone w zewnętrznym potencjale, który zachowuje symetrię  $D_{\infty h}$ . Widać stąd, że stabilne układy liniowe można otrzymać np. za pomocą pułapkującego potencjału powierzchni, na której się je tworzy - [61], [62].

Dla układów neutralnych energię wiązania na atom liczą według wzoru:

$$E_{w/N} = \frac{E_{tot}^u - N E_{tot}^a}{N}, \quad (5.2.1)$$

gdzie  $E_w$  jest energią wiązania,  $E_{tot}^u$  jest energią całkowitą całego układu, a  $E_{tot}^a$  jest energią całkowitą atomu H.

Natomiast dla zjonizowanych łańcuchów obliczono według wzoru:

$$E_{w/N}^j = \frac{E_{tot}^u - (N - 1) E_{tot}^a - E_{tot}^j}{N}, \quad (5.2.2)$$

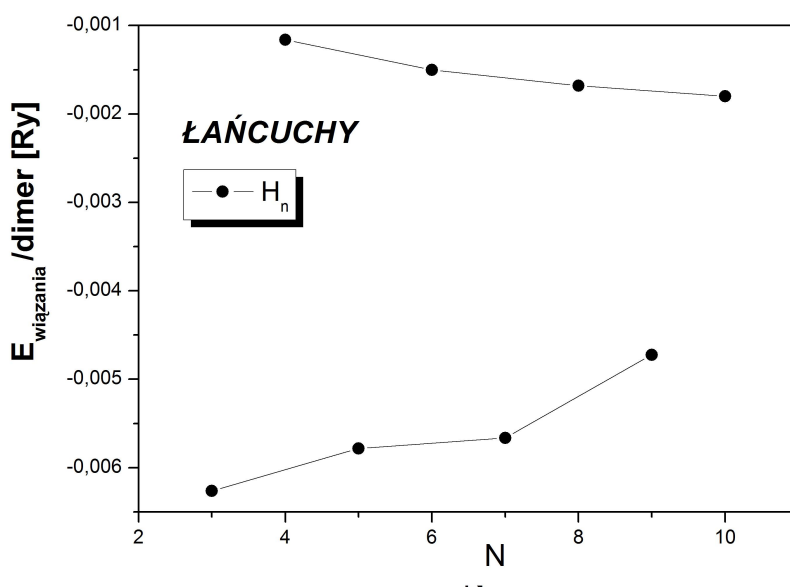
gdzie  $E_{tot}^j$  jest energią odpowiednio zjonizowanego atomu H.

Uzyskaną energię wiązania<sup>43</sup> porównano z wynikami Kolosa i Wolniewicza [6]. Dla dwuatomowej molekuly wyniosła ona -0.358 Ry, natomiast wartość odczytana z [6] -0.360 Ry. Zgodność jest bardzo dobra. Na tej podstawie można sądzić, iż otrzymane wyniki dobrze będą oddawały rzeczywistość.

Na podstawie wykresu (5.2.3) - najbardziej stabilne łańcuchy, to: zjonizowane dodatnio nieparzyste. W przyrodzie obserwuje się występowanie wolnych protonów, czyli dodatnio zjonizowanych atomów H.

Zależności obserwowane na wykresie (5.2.3), z wyjątkiem neutralnych łańcuchów, mają tendencję do wysycenia się przy dużej liczbie atomów i wydają się zbiegać do pewnej wartości energii.

Dla łańcuchów neutralnych sporządzono również wykres energii wiązania na dimer w funkcji ilości atomów w łańcuchu - (5.2.4).



Rysunek 5.2.4: Zależność energii wiązania na dimer od liczby atomów w łańcuchu.

Energję wiązania wyznaczono według zależności:

$$E_{w/N}^p = \frac{E_{tot}^u - \frac{N}{2} E_{tot}^d}{\frac{N}{2}}, \quad (5.2.3)$$

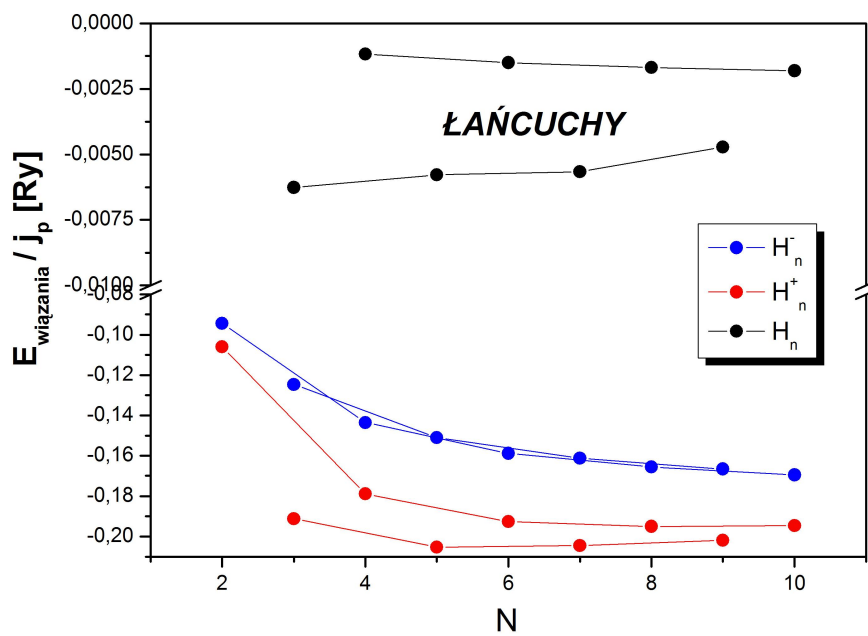
$$E_{w/N}^{np} = \frac{E_{tot}^u - \frac{N-1}{2} E_{tot}^d - E_{tot}^a}{\frac{N-1}{2}},$$

gdzie  $E_{tot}^d$  jest energią molekuly  $H_2$ .

Okazało się, że dla cząsteczek neutralnych otrzymano zależność stałą i bardzo małą. Oznacza to, że jednostką podstawową tego łańcucha jest faktycznie dimer, a nie atom. W przypadku łańcuchów zjonizowanych nie obserwuje się dimeryzacji, zatem na wykres (5.2.4) nie naniesiono odpowiednich zależności.

<sup>43</sup>Energia ta nie była normalizowana na liczę atomów.

Dodatkowo sporządzono wykres porównawczy, na którym naniesiono łącznie zależności energii wiązania na odpowiednią jednostkę (dimer dla neutralnych, atom dla zjonizowanych) - (5.2.5).



Rysunek 5.2.5: Energia wiązania na jednostkę podstawową ( $j_p = N$  lub  $\frac{1}{2}$ ) w funkcji liczby atomów w łańcuchu - porównanie łańcuchów neutralnych i zjonizowanych.

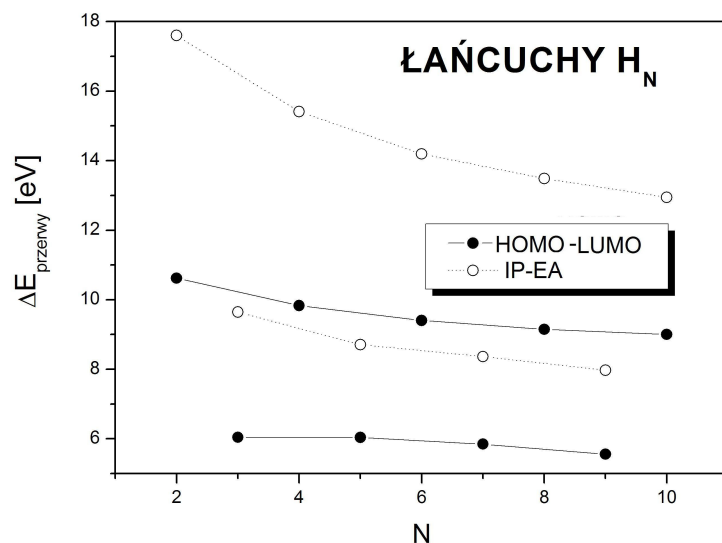
W przypadku każdej zoptymalizowanej poprawnie<sup>44</sup> struktury wyznaczano własności elektryczne - przerwę energetyczną liczoną dwoma sposobami, co zostało objaśnione w 4.5.3; rozkład gęstości ładunku przy pomocy analizy populacyjnej Mullikena oraz główne składowe tensora polaryzowalności  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xx}$  i  $\alpha_{yy}$ .

Na wykresie (5.2.6) przedstawiono zależności przerwy energetycznej liczonej dwoma sposobami od liczby atomów. Wszystkie te zależności słabo maleją do stałej wartości i wydaje się, że taka tendencja powinna utrzymać się dla dużej liczby atomów. Należy jednak podkreślić, że obie metody obliczania przerwy nie dają poprawnych wartości liczbowych, mogą jedynie odwzorowywać jakościową tendencję. Dla układów zawierających dużo atomów taki sposób liczenia przerw dostarczyłby wartości wystraszająco dobrych nie tylko teoretycznie, ale też do celów praktycznych. Ponadto, dokładne wartości bezwzględne przerw możnaby obliczyć używając metody TDDFT lub MCI, gdzie stany wzbudzone są dobrze opisywane.

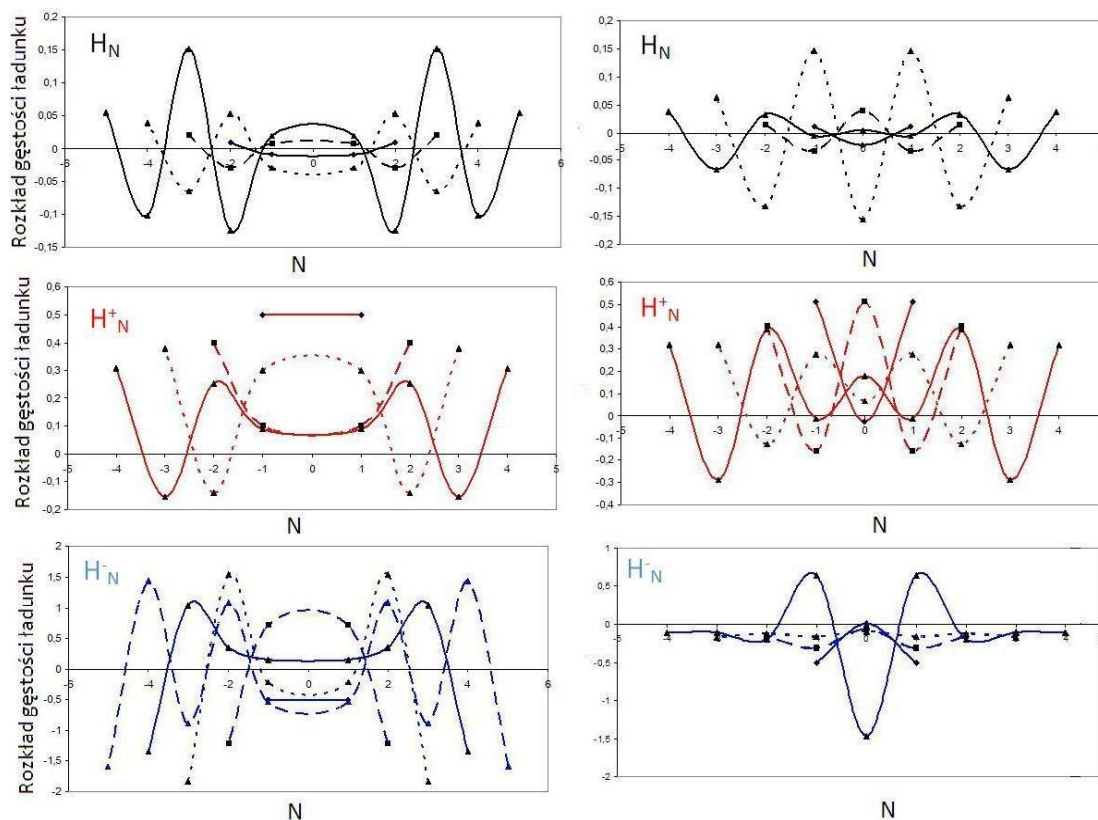
Z danych doświadczalnych wynika<sup>45</sup>, że dla atomu wodoru przerwa energetyczna wynosi 12.8356 eV. Przerwa obliczona metodą  $IP - EA$  wynosi 13.5023 eV, natomiast  $HOMO - LUMO$  wynosi 8.5471 eV. Różnice pomiędzy wartościami są znaczne.

<sup>44</sup>spełnione przynajmniej trzy kryteria zbieżności przy optymalizacji geometrii oraz uzbieźniony SCF

<sup>45</sup>dane tablicowe zaczerpnięte z programu *Układ Okresowy Pierwiastków 2.01* autorstwa Piotra Życzyńskiego



Rysunek 5.2.6: Zależność wielkości przerwy energetycznej liczonej jako różnicę między HOMO i LUMO (ciągła linia) oraz IP i EA (linia przerywana) od liczby atomów.



Rysunek 5.2.7: Rozkład gęstości ładunku, z analizy populacyjnej Mullikena, na poszczególnych atomach  $H$  w łańcuchach neutralnych (czarne), zjonizowanych ujemnie (niebieskie) i dodatnio (czerwone).

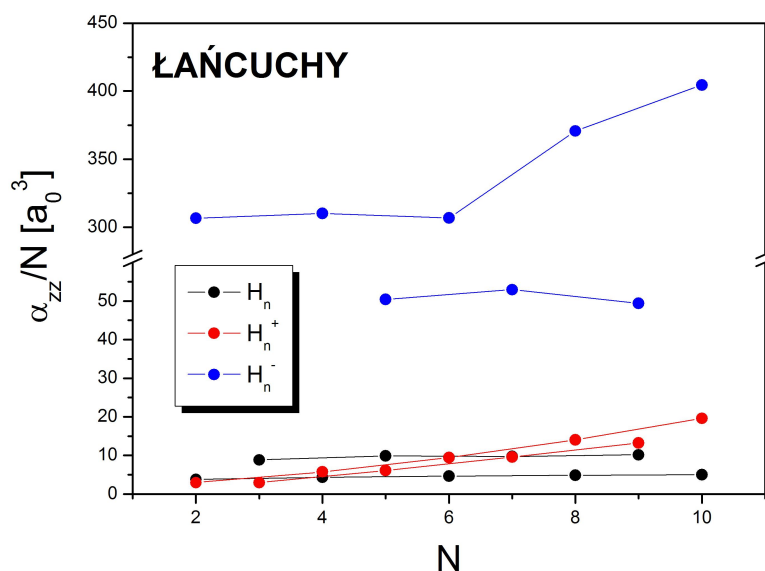
Dodatkowo można zauważyć, że przerwa energetyczna jest duża, co jest związane z dimeryzacją. Efekt Peierlsa wzmacnia efekt wiążący głównie dla stanów tuż poniżej połowy pierwszej strefy Brillouina i wzmacnia efekt antywiązący głównie tuż powyżej połowy. Wielkość przerwy energetycznej świadczy o tym, że wodór jest izolatorem - zatem otrzymane wyniki zgadzają się bardzo dobrze z rzeczywistością.

Na rysunku (5.2.7) przedstawiono 6 wykresów prezentujących rozkład gęstości ładunku na poszczególnych atomach. Po dwa (parzysta i nieparzysta liczba atomów) dla każdego typu struktur - neutralnych, zjonizowanych dodatnio i ujemnie. Widać tutaj symetryczny rozkład ładunku względem środka łańcuchów. Układy są spolaryzowane, nawet w przypadku łańcucha neutralnego, co świadczyć by mogło o oddziaływaniu elektrostatycznym łączącym poszczególne dimery. Rozkład ładunku elektrycznego w jednowymiarowym łańcuchu może być traktowany jako oscylacyjna bariera w procesie przewodności ładunku elektrycznego, a także jako źródło oporu elektrycznego.

Z uwagi na symetrię łańcuchów, w analizie polaryzacyjnej, wzięto pod uwagę jedynie składową  $\alpha_{zz}$ . Składowe  $\alpha_{xx}$  i  $\alpha_{yy}$  są o rząd wielkości mniejsze i są sobie równe. Oś  $\hat{z}$ , to oś na której leżą atomy (oś krótka momentu bezwładności układu). Wiadomo, że polaryzowalność wzrasta proporcjonalnie z ilością elektronów walencyjnych, a co za tym idzie, z ilością atomów w układzie. Dlatego w celach porównawczych wprowadzono znormalizowaną wartość odpowiednich składowych polaryzowalności:

$$\langle \alpha_{qq} \rangle = \frac{\alpha_{qq}}{N_q}, \quad (5.2.4)$$

gdzie  $q = x, y, z$ ,  $N_q$  jest liczbą atomów leżących w kierunku  $q$ .



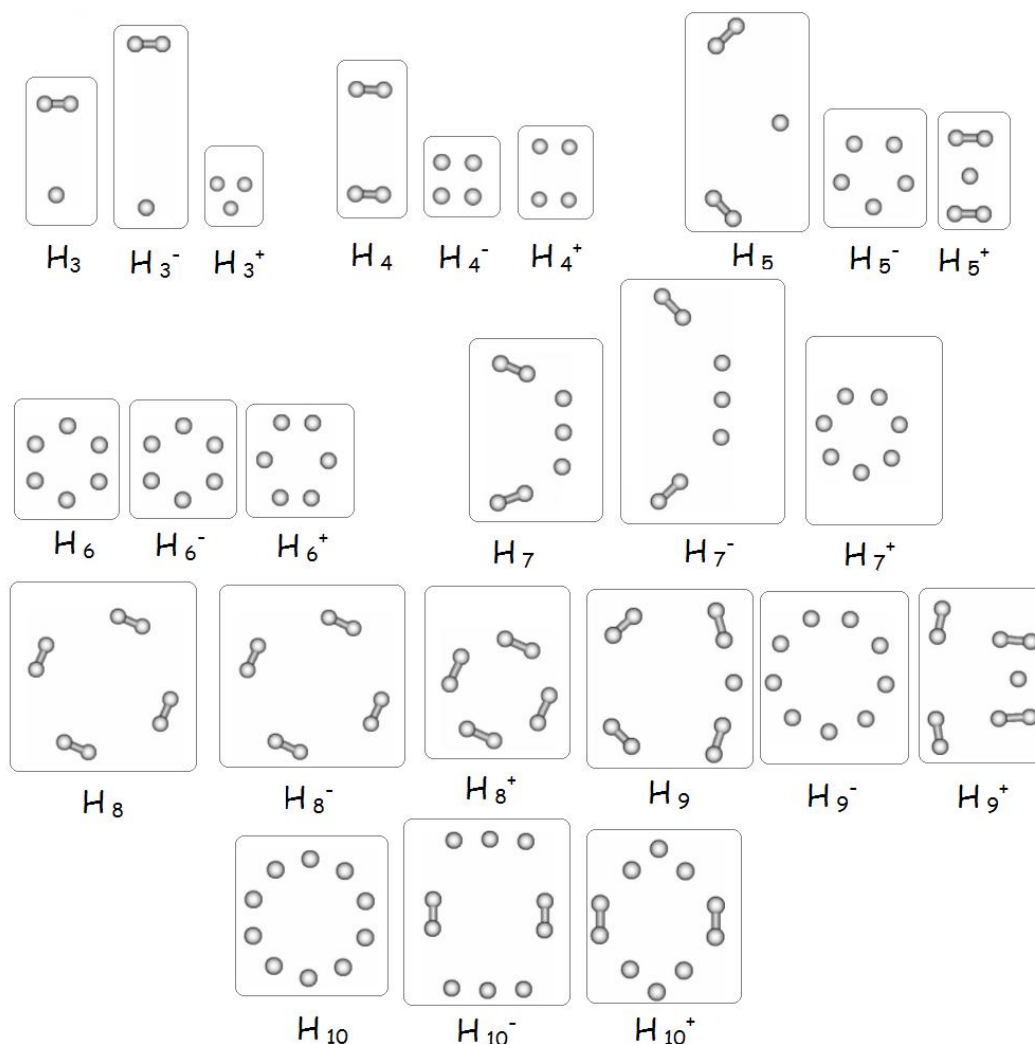
Rysunek 5.2.8: Składowa polaryzowalności  $\alpha_{zz}$  w funkcji liczby atomów. łańcuchy neutralne - kolor czarny, zjonizowane dodatnio - czerwony, ujemnie - niebieski.

Na wykresie (5.2.8) odłożono  $\alpha_{zz}$  od ilości atomów w łańcuchu. W przypadku łańcuchów neutralnych polaryzowalność jest stała i wynosi, w jednostkach atomowych, około

$4.5 a_0^3$  dla parzystych i około  $9 a_0^3$  dla nieparzystych. Polaryzowalność łańcuchów dodatnich rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów, jednakże jest to bardzo słaby wzrost. Warto zauważyć, że polaryzowalność dla łańcuchów ujemnie zjonizowanych jest dwa rzędy wielkości większa - parzyste i rząd wielkości większa - nieparzyste.

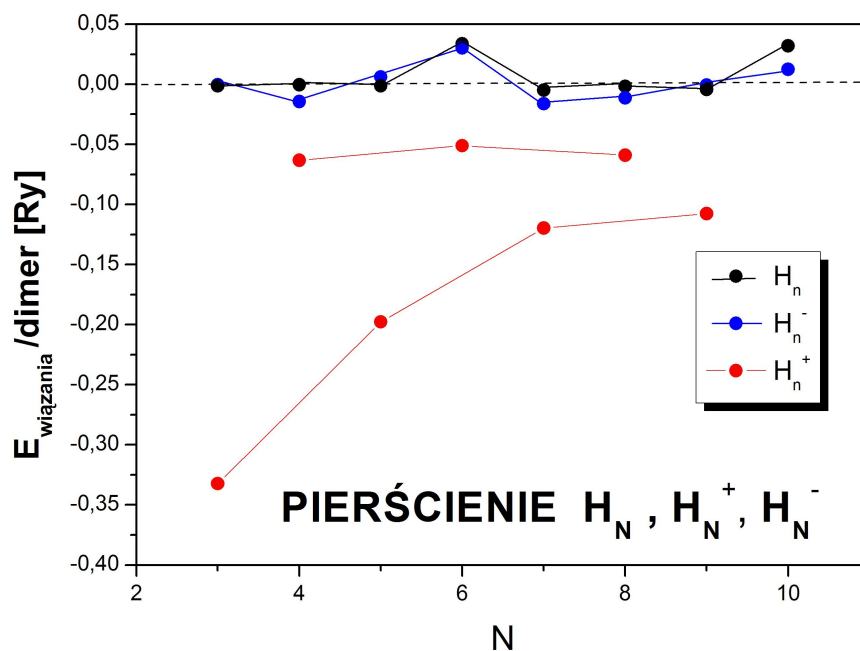
Łańcuchy ujemnie parzyste mają dodatkowy elektron, który nie tworzy żadnego z wiązań kowalencyjnych występujących w tym układzie. Zatem układ ten będzie dążył, z uwagi na oddziaływanie elektrostatyczne, do odepchnięcia tego elektronu. Polaryzowalność jest z definicji zdolnością układu do odpowiedzi na pole elektryczne. Dlatego też układ ten będzie zdecydowanie najłatwiej odpowiadał na to pole.

### 5.2.2 Pierścienie H



Rysunek 5.2.9: Otrzymane po optymalizacji geometrii struktury (uzyskano 3 lub cztery kryteria zbieżności). Startową geometrią były pierścienie H z równomiernie rozmieszczonymi atomami, najczęściej w odległości 0.817 Å. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu *Gabedit 2.0.11*.

Kolejnym typem struktur zbudowanych z atomów H były płaskie pierścienie złożone z odpowiedniej liczby atomów (od 3 do 10), które rozmieszczano symetrycznie na płanie okręgu. W większości układów pojawiła się bardzo wyraźna dimeryzacja, która skutkowałam złamaniem zadanej symetrii układu. Podobne zachowanie klastrów wodorowych zostało opisane w [56]. Na rysunku (5.2.9) zamieszczono otrzymane po optymalizacji struktury zarówno dla neutralnych, jak i odpowiednio zjonizowanych układów.



Rysunek 5.2.10: Energia wiązania w pierścieniach na dimer od liczby atomów w pierścieniu. Linia przerywaną zaznaczono poziom zera.

W celu oceny stabilności otrzymanych układów przeprowadzono analizę energii wiązania na dimer, w funkcji liczby atomów w strukturach - (5.2.10). Dla struktur neutralnych normalizację przeprowadzono według wzorów (5.2.3). Struktury zjonizowane, normalizowano według następujących wzorów:

$$E_{w/d}^p = \frac{E_{tot}^u - \frac{N-2}{2} E_{tot}^d - E_{tot}^{dj}}{\frac{N}{2}}, \quad (5.2.5)$$

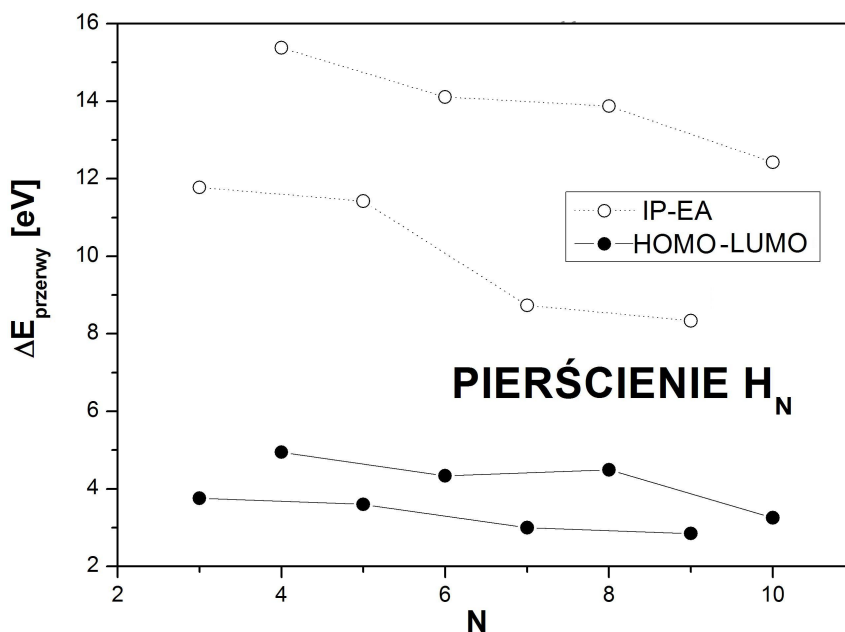
$$E_{w/d}^{np} = \frac{E_{tot}^u - \frac{N-1}{2} E_{tot}^d - E_{tot}^j}{\frac{N-1}{2}},$$

gdzie  $E_{tot}^{dj}$  jest energią zjonizowanego odpowiednio dimeru. Najstabilniejsze okazały się struktury zjonizowane dodatnio nieparzyste. Również układy parzyste mają energię wiązania mniejszą od zera. Pozostałe struktury - neutralne i zjonizowane ujemnie - oscylują wokół zera. Wraz ze wzrostem liczby atomów struktury destabilizują się. Również struktury zjonizowane dodatnio wraz ze wzrostem liczby atomów wyraźnie dążą do zerowej energii wiązania.

Z obliczeń z pracy [60] wynika, że dla struktur o liczbie atomów  $N=(4n+2)$  z periodycznymi warunkami brzegowymi, liczonymi przy pomocy programu EDABI, stabilne

konfiguracje otrzymano dla  $N=6, 10, 14$  itd. Struktury te uzyskane w niniejszej pracy mają energię wiązania na dimer większą od zera, co może oznaczać, że separują się na niezależne dimery lub dimer nie jest ich jednostką podstawową. Faktycznie, jeśli przeanalizuje się rysunek (5.2.9), to można zauważyć, że atomy w tych strukturach pozostały po optymalizacji rozmieszczone w miarę równomiernie. Oznacza to, że są one związane. Energia na atom dla tych struktur jest mniejsza od zera, co oznacza, że są one związane.

Z własności elektrycznych wykonano analizę tylko dla przerwy energetycznej. Jak widać na wykresie (5.2.11), zależności mają słabo malejący charakter. Dla metody obliczania  $IP - EA$  wielkość przerwy jest nawet przy 10 atomach ponad 6 eV. Przerwa liczona metodą  $HOMO - LUMO$  jest dwa razy mniejsza i wraz ze wzrostem liczby atomów słabo maleje. Dalej jednak wielkość ta jest dość duża. Zatem tak jak w przypadku struktur jednowymiarowych - można powiedzieć, że stanem podstawowym pierścienia jest stan izolatora Motta.



Rysunek 5.2.11: Wielkość przerwy energetycznej w pierścieniach w zależności od liczby atomów. Linia przerywaną oznaczono  $IP - EA$ , natomiast linią ciągłą  $HOMO - LUMO$

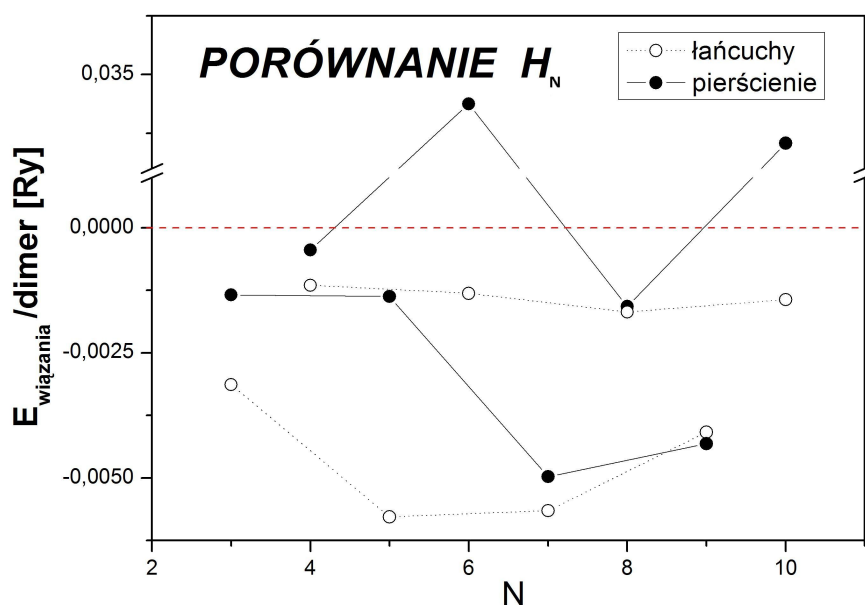
Nie zamieszczono wykresów z analizy Mullikena, gdyż wielkości te oscylowały praktycznie wokół zera. Analiza ta nie daje dobrych ilościowych wyników, jest obciążona dużym błędem. Wobec tak małych wartości - rzędu  $10^{-5}$  - nie można dokonać nawet analizy jakościowej. Nie wykonano również analizy polaryzowalności, gdyż otrzymane po optymalizacji struktury były na tyle różne, że ciężko było wypracować wspólny schemat normalizacji, a tym samym porównać je ze sobą.

### 5.2.3 Dyskusja - H

Dla wszystkich typów struktur obserwuje się różne zachowania w przypadku układów z parzystą i nieparzystą liczbą atomów, przy czym zależności te wraz ze wzrostem liczby

atomów w układach zaczynają zbiegać do pewnej wspólnej wartości. Duże nieparzyste układy nie będą odczuwać obecności jednego niesparowanego atomu.

Zarówno w łańcuchach (linie przerywane), jak i pierścieniach (linie ciągłe) zauważono dimeryzację. W przypadku układów liniowych przy dużej liczbie atomów dimeryzacja będzie widoczna bez względu na to, czy układ zawiera parzystą czy nieparzystą liczbę atomów. Również w większości pierścieni obserwowano wyraźną dimeryzację. Dla pierścieni o  $N=6, 10$  atomy były jednak rozmieszczone wyraźnie równomiernie i struktury te były stabilne, co zgadza się z wynikami otrzymanymi w pracy [60]. Odległość między atomami w dimerze wynosi  $0.767 \text{ \AA}$  w pierścieniach, natomiast w przypadku cząsteczek liniowych było to  $0.766 \text{ \AA}$ . Obie te wartości są bardzo bliskie wartości doświadczalnej -  $0.741 \text{ \AA}$  [56]. Oznacza to, że w większości struktur jednostką podstawową jest właśnie dimer, co de facto obserwuje się w przyrodzie (w  $T=300 \text{ K}$ ).

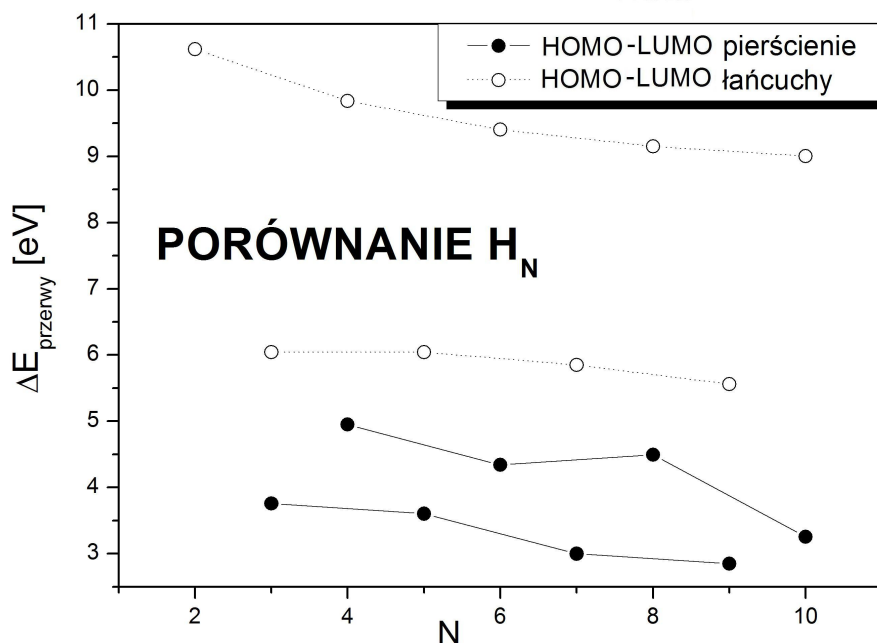


Rysunek 5.2.12: Porównanie energii wiązania na dimer w zależności od liczby atomów w łańcuchach i pierścieniach. Linia przerywana oznaczono poziomem zera.

Stabilność łańcuchów i pierścieni porównano na zbiorczym wykresie na dimer energii wiązania - (5.2.12). Łańcuchy oraz nieparzyste pierścienie mają niewielką ujemną wartość energii, co oznacza, że są słabo związane. Natomiast pierścienie parzyste oscylują wokół zera przyjmując na przemian wartości dodatnie i ujemne. Zatem można tworzyć druty  $H_{2N}$  liniowe nawet bez dodatkowej energii wiązania pochodzącej od podłoża. Niestety, są to izolatory Motta - Pierlsa w przypadku układów neutralnych. Natomiast niektóre pierścienie i łańcuchy  $H_N^+$ , kiedy są stabilne mogą być przewodnikami.

Na wykresie 5.2.13 porównano przerwę energetyczną liczoną dwoma metodami  $HOMO - LUMO$  oraz  $IP - EA$ . Metoda  $HOMO - LUMO$  powinna dawać lepsze wyniki niż  $IP - EA$ . Wielkość przerwy jest mniejsza dla pierścieni niż dla łańcuchów. Zależności w przypadku pierścieni są malejące. W przypadku łańcuchów dochodzi do powstania liniowo położonych dipoli elektrycznych (rozkład ładunku parcjalego na

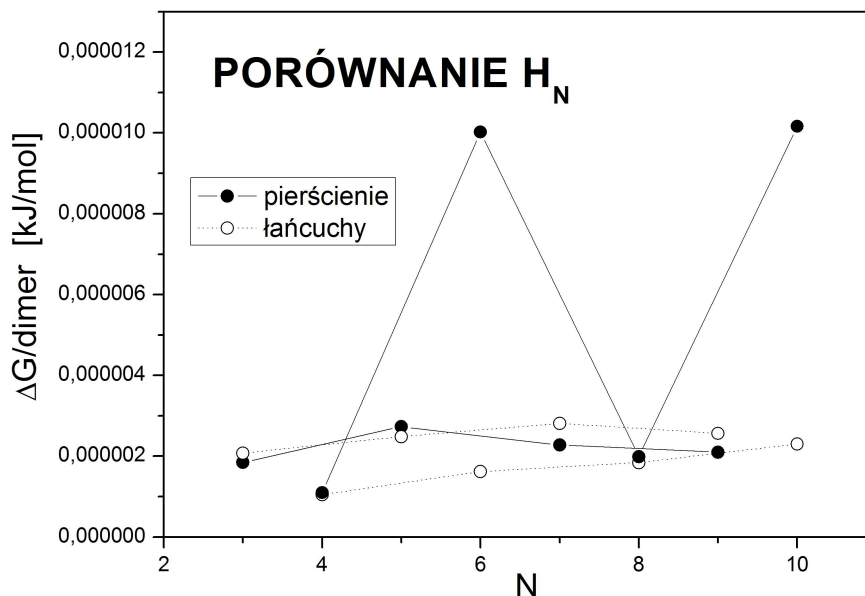
poszczególnych atomach jest naprzemienny), co stanowi znaczną barierę w procesie przewodności ładunku elektrycznego. W przypadku pierścieni ładunek parcyjalny jest znacznie mniejszy niż dla łańcuchów. Różnica jest średnio dwóch rzędów wielkości. Dla obu typów struktur można raczej mówić o izolatorowym charakterze.



Rysunek 5.2.13: Porównanie wielkości przerwy energetycznej na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchach i pierścieniach.

Ostatnią z badanych klas własności stanowi termochemia, którą tak, jak w przypadku własności elektrycznych wyznaczano dla poprawnie zoptymalizowanych struktur. Skupiono się głównie na zmianie energii swobodnej Gibbsa, która zgodnie z definicją jest miarą reaktywności. Na podstawie znaku  $\Delta G$  możliwe jest ustalenie, czy dana reakcja zachodzi samorzutnie -  $\Delta G < 0$ , czyli innymi słowy jest możliwa termodynamicznie bez dostarczenia układowi dodatkowej energii; czy nie -  $\Delta G > 0$ . Poniżej zamieszczono wykres porównawczy dla łańcuchów i pierścieni - (5.2.14), na którym odłożono na osi pionowej zmianę energii swobodnej na dimer, wyznaczonej według wzorów (5.2.6), a na osi poziomej liczbę atomów w strukturach.

$$\begin{aligned} \Delta G_o^p &= \frac{G^u - \frac{N}{2} G^d}{\frac{N}{2}}, \\ \Delta G_o^{mp} &= \frac{G^u - \frac{N-1}{2} G^d - G^a}{\frac{N-1}{2}}, \\ \Delta G_j^p &= \frac{G^u - \frac{N-2}{2} G^d - G^{dj}}{\frac{N}{2}}, \\ \Delta G_j^{mp} &= \frac{G^u - \frac{N-1}{2} G^d - G^j}{\frac{N-1}{2}}. \end{aligned} \tag{5.2.6}$$



Rysunek 5.2.14: Porównanie  $\Delta G$  na dimer w zależności od liczby atomów w łańcuchach i pierścieniach.

Zmiana energii swobodnej Gibbsa liczona w ten sposób niesie informację o samorzutności procesu tworzenia z dwuatomowych molekuł (substraty) całkowitej struktury, którą uzyskano po optymalizacji (produkt). Dodatkowo można stwierdzić, że taka  $\Delta G$  może mówić o stabilności układów zoptymalizowanych w porównaniu z dimerami. Najbardziej stabilnymi strukturami będą te, dla których  $\Delta G$  jest najbardziej ujemna.

Warto zauważyć, że otrzymana zależność bardzo przypomina zależność dla energii wiązania na dimer - (5.2.12). Otrzymane wartości w niewielki sposób odbiegają od zera po stronie dodatniej. Oznacza to, że reakcja tworzenia z dimerów otrzymanych struktur nie jest samorzutna. Preferowana jest reakcja odwrotna - reakcja rozpadu.

Innymi funkcjami termodynamicznymi, które policzono, były: entalpia  $H$  i entropia  $S$ . Dla atomu wodoru wynoszą one odpowiednio 225.421 kJ/mol i 0.11460 kJ/(mol\*K). Natomiast wartości eksperymentalne z [39]<sup>46</sup> wynoszą: 216.020±0.004 kJ/mol 0.11472±0.00002 kJ/(mol\*K). Zgodność jest bardzo dobra.

Dla entalpii i entropii nie sporządzono wykresów, gdyż zgodnie z zależnością:

$$G = H - TS, \quad (5.2.7)$$

można ze sobą powiązać  $G$ ,  $S$  i  $H$ . Uznano zatem, że wystarczy przeanalizować zachowanie się energii swobodnej Gibbsa.

<sup>46</sup>wartości eksperymentalne wzięto z: J. Chem. Phys., vol.106, pp.1063, 1997r. oraz z tablic JANAF: M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, J. Phys. Ref. Data 14 Suppl. No. 1, 1985r.

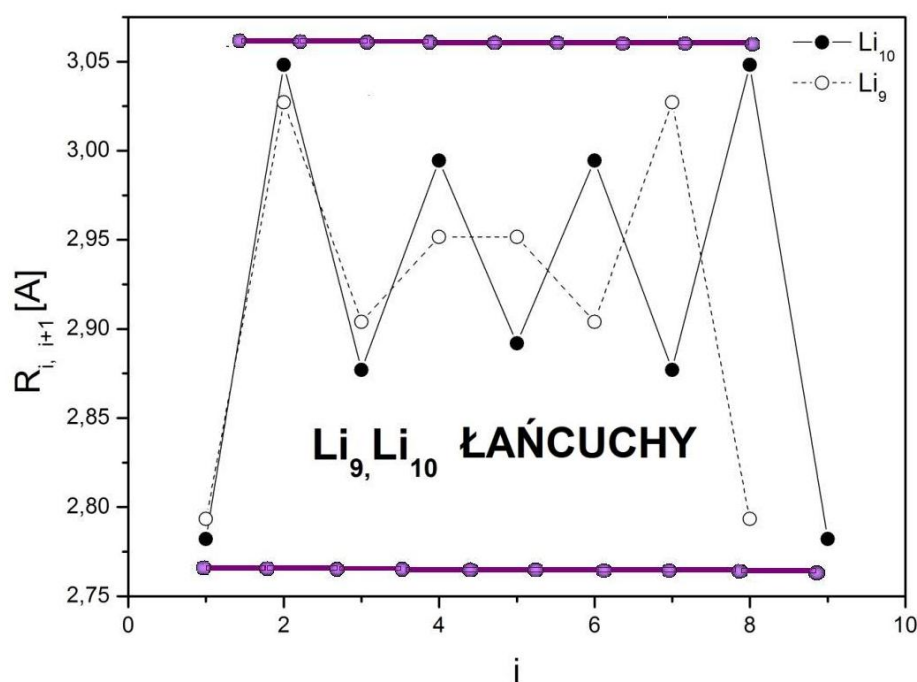
## 5.3 Nanostruktury Li

### 5.3.1 Liniowe łańcuszki Li

Struktury jednowymiarowe budowano do 10 atomów, które rozmieszczano równomiernie od 1.272 Å do 4.5 Å, co 0.4 Å. Struktury neutralne i zjonizowane były optymalizowane, lecz z zachowaniem symetrii  $D_{\infty h}$ . Wykonywano również obliczenia bez optymalizacji geometrii w celu obliczenia przerwy energetycznej metodą  $IP - EA$ .

Tak, jak w przypadku nanostruktur wodorowych, wyraźnie widać do różnicowania się wszelkich zależności na zależności dla łańcuchów parzystych i nieparzystych.

Odległość w zoptymalizowanej dwuatomowej molekule litu wynosi 2.700 Å. Doświadczalna wartość wzięta z [51]<sup>47</sup>, to 2.673 Å. Zgodność jest bardzo dobra. Odległość między atomami rośnie w miarę wzrostu ilości atomów w łańcuchu i dla 10 atomów wynosi 2.919 Å. Doświadczalna wartość odległości pomiędzy dwoma atomami Li w sieci trójwymiarowej wynosi 3.03 Å- [46] i [52]. Najprawdopodobniej dla większej liczby atomów uzyskano by wartość odpowiadającą doświadczeniu.



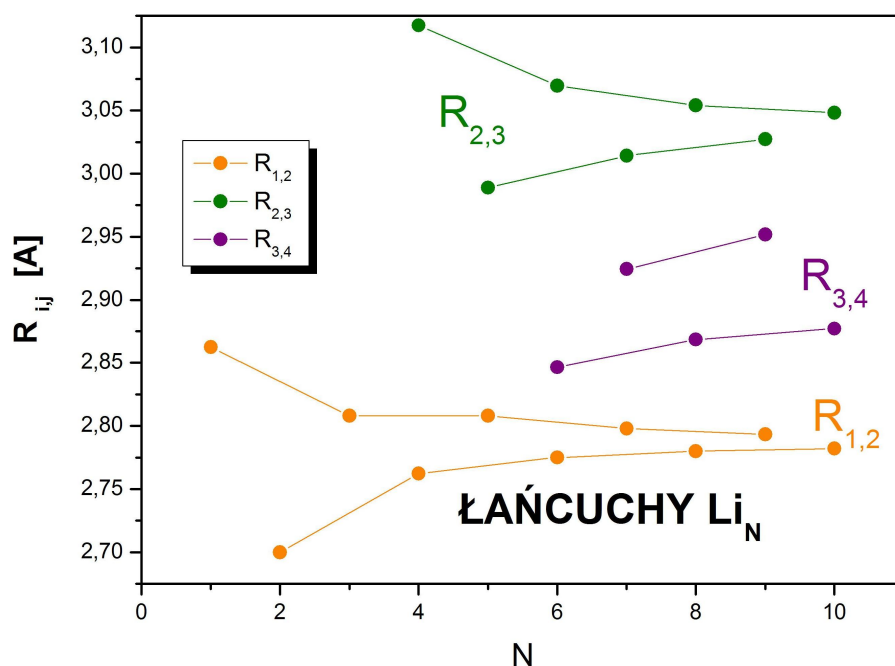
Rysunek 5.3.1: Zależność odległości pomiędzy kolejnymi atomami od numeru atomu w łańcuchach Li. Poniżej i powyżej wykresu zamieszczono wizualizacje zoptymalizowanych struktur wykonane przy użyciu programu *Gabedit 2.0.11*

Na wykresie (5.3.1) odłożono odległość pomiędzy kolejnymi atomami od numeru atomu dla najdłuższych łańcuchów - 9 i 10 atomowych. Odległości między poszczególnymi atomami litu znajdują się w granicach 2.78 Å a 3.05 Å, trudno tu zatem mówić o dimeryzacji. Zauważyć jednak należy, że atomy są w niewielki sposób rozsunięte

<sup>47</sup>Autorzy podali wartość odczytaną z tablic - *Constants of diatomic molecules* K.P. Huber G. Herzberg, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979r.

periodycznie. Podobne zachowanie zostało zaobserwowane również w pracy [47]. Zważywszy na wartość doświadczalną odległości pomiędzy dwoma związanymi atomami litu, zakres otrzymanych odległości sugeruje, że cały łańcuch jest związany.

W celu znalezienia tendencji zmian poszczególnych odległości międzyatomowych w zależności od wielkości łańcucha, sporządzono wykres (5.3.2). Wszystkie odległości wysycają się do stałych wartości, które są zbliżone do siebie. Nie może być zatem mowy o takiej dimeryzacji, jak w przypadku struktur wodorowych.



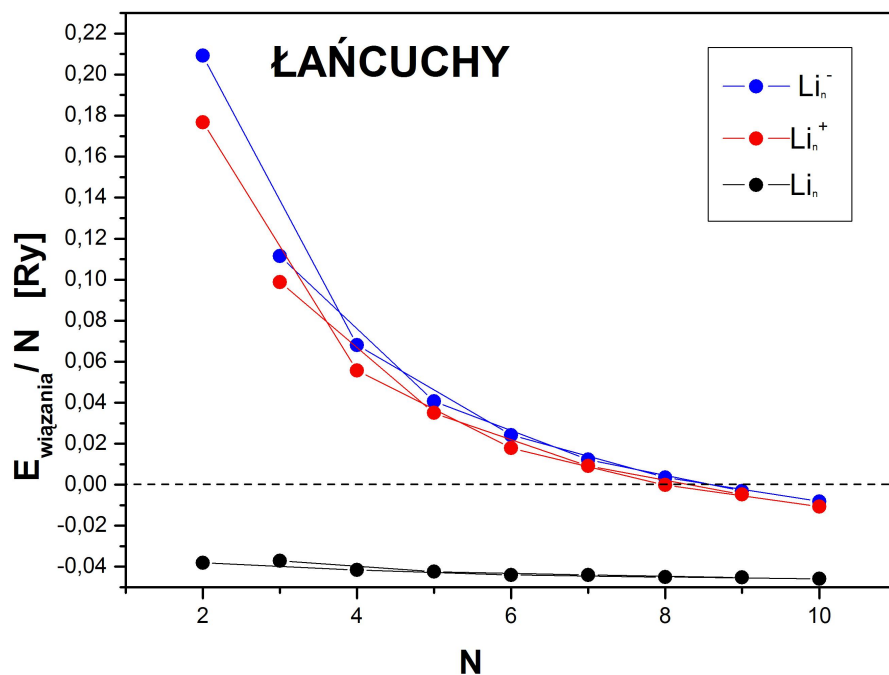
Rysunek 5.3.2: Zależność odległości międzyatomowych od liczby atomów w łańcuchu Li. Kolorem pomarańczowym oznaczono odległość  $R_{1,2}$ , zielonym  $R_{2,3}$ , a fioletowym  $R_{3,4}$ .

Aby stwierdzić, czy faktycznie łańcuch jest stabilny sporządzono wykres zależności energii wiązania na atom od ilości atomów w łańcuchu - (5.3.3). Normalizację przeprowadzono zgodnie ze wzorami: (5.2.1) i (5.2.2).

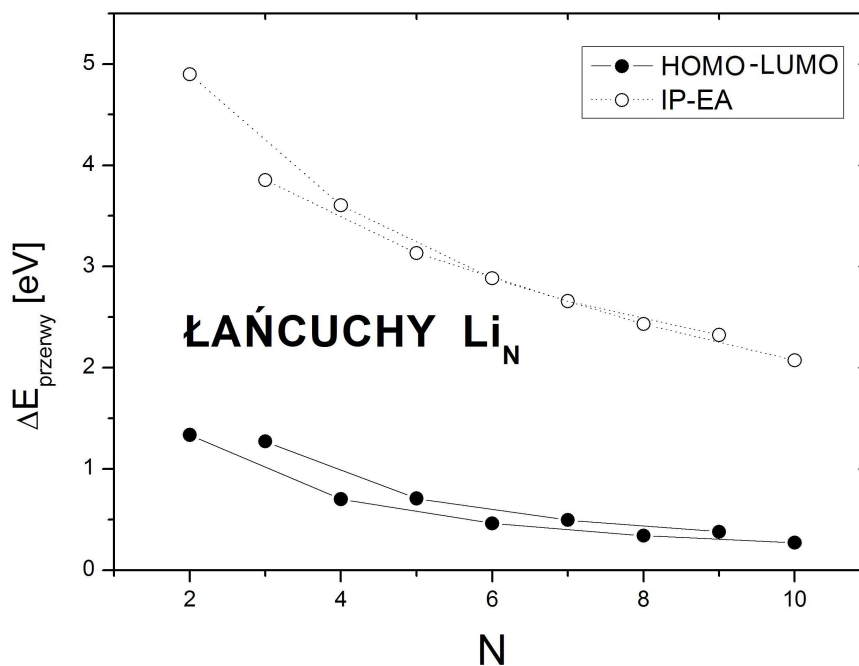
Tylko łańcuchy neutralne są strukturami stabilnymi - ich energia na atom jest mniejsza od zera, podczas, gdy łańcuchy zjonizowane są niestabilne, lecz niestabilność ta maleje wraz z ilością atomów w łańcuchu. Już w przypadku 9 atomów wartości są ujemne, ponieważ wpływ jednego dołożonego lub zabranego elektronu jest stosunkowo mały względem całego łańcucha.

Energia całkowita dla atomu litu wynosi  $-14.9624$  Ry [16], podczas gdy obliczona wynosi  $-14.7996$  Ry. Rozbieżność wynosi 1.10%, zatem otrzymany wynik jest bardzo dobry. Energia wiązania na atom dla dwuatomowej molekuly wynosi  $-0,0380$  Ry, podczas gdy wartość wyznaczona przy pomocy spektroskopii masowej - [54],  $-0,0404$  Ry. Również tutaj zgodność jest bardzo dobra.

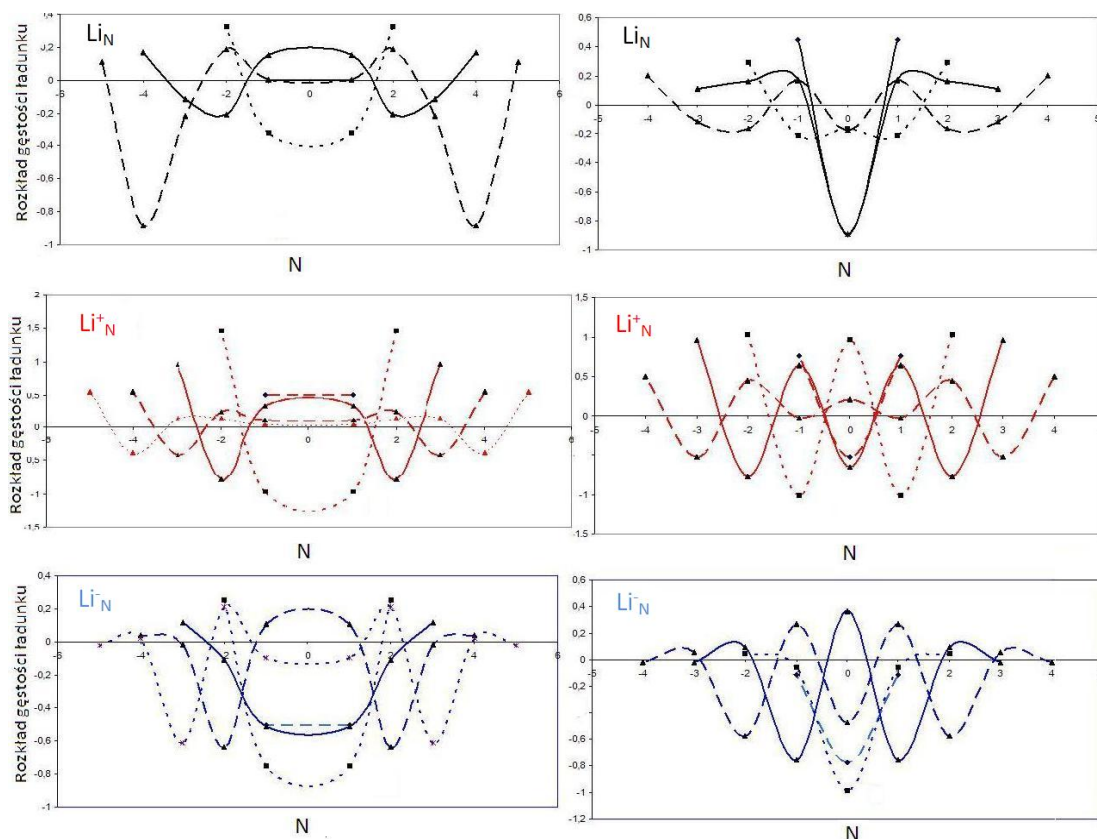
Kolejną klasą wyników jest analiza własności elektrycznych łańcuchów litu. Na pod-



Rysunek 5.3.3: Energia wiązania na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchu. Kolor czarny - pierścienie neutralne, czerwony - zjonizowane dodatnio, niebieski - zjonizowane ujemnie.



Rysunek 5.3.4: Wielkość przerwy w zależności od liczby atomów w łańcuchu. Linia przerywana: IP-EA, linia ciągła: HOMO-LUMO.



Rysunek 5.3.5: Rozkład gęstości ładunku, z analizy mullikenowskiej, na poszczególnych atomach Li w łańcuchach neutralnych (czarne), zjonizowanych ujemnie (niebieskie) i dodatnio (czerwone).

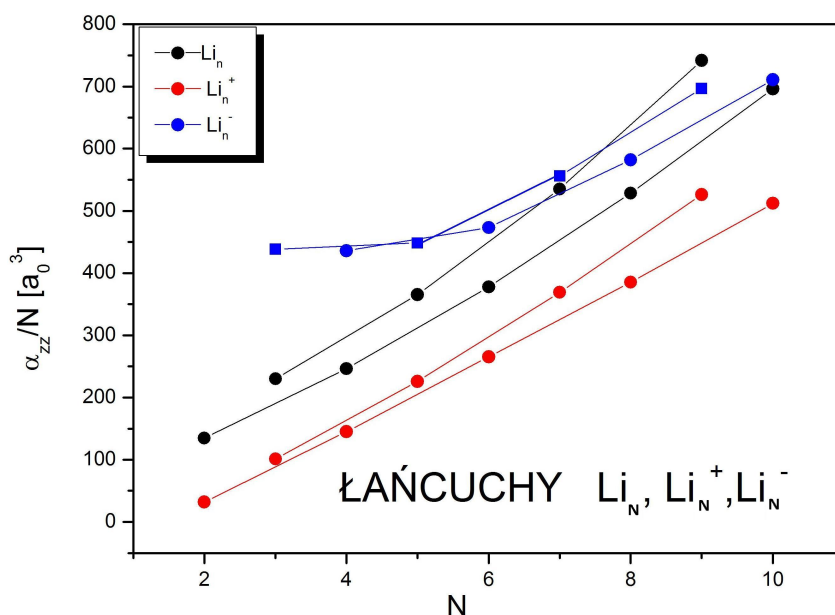
stawie danych doświadczalnych<sup>48</sup> przerwa energetyczna dla atomu litu wynosi 4.7729 eV, natomiast obliczona metodą  $IP - EA$  - 4.9389 eV, a  $HOMO - LUMO$  - 3.7089 eV. Potencjał jonizacji dla dwuatomowej molekuly wynosi 5.1402 eV - [53], natomiast obliczony w niniejszej pracy wynosi - 5.7008 eV. Rozbieżność jest rzędu 10 %.

Na wykresie (5.3.4) widać, że oba sposoby obliczania przerwy nie różnią się tak znacząco, jak w przypadku wodoru. Jakościowe przebiegi są bardzo podobne. Wraz ze wzrostem liczby atomów w układach obie zależności - dla parzystych, jak i nieparzystych łańcuchów maleją. Dla 10 atomów wynoszą:  $IP - EA$  - 2.0730 eV, a  $LUMO - HOMO$  - 0.2724 eV. Oznacza to, że łańcuchy takie mają półprzewodnikowy charakter. Przymuszczalnie dla większych układów obserwowano by metaliczny charakter - [47]. Brak przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym a leżącym powyżej pasmem przewodnictwa, czyli położenie poziomu Fermiego w obszarze przewodnictwa, dla większych struktur powodowałby, że elektrony przewodnictwa mogłyby swobodnie poruszać się w obrębie całej struktury.

Na podstawie analizy populacyjnej Mullikena sporządzono wykres zależności gęstości ładunku od numeru atomu - (5.3.5). Widać symetryczny rozkład ładunku względem środka łańcucha i oscylacyjny charakter tego rozkładu. Charakter przebiegów rozkła-

<sup>48</sup> Układ Okresowy pierwiastków 2.01

dów ładunków na poszczególnych atomach uzyskany w niniejszej pracy jest odwrotny do charakteru uzyskanego przez H. Sabzyana i F. Mohammadięgo - [47]. Jednakże warto zauważyć, że obserwuje się podobną tendencję do przedstawionej w artykule - wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchu następuje zmniejszenie się wartości ładunku na końcach łańcuchów.



Rysunek 5.3.6: Składowa tensora polaryzowalności  $\alpha_{zz}$  na atom w zależności od ilości atomów w łańcuchu. Kolor czarny - pierścienie neutralne, czerwony - zjonizowane dodatnio, niebieski - zjonizowane ujemnie.

Na wykresie (5.3.6) głównej składowej tensora polaryzowalności w kierunku  $\hat{z}$  na atom (wzór 5.2.4) od liczby atomów w łańcuchu widać, że najłatwiej spolaryzować łańcuchy neutralne nieparzyste, przy czym dla małej liczby atomów będą to łańcuchy zjonizowane ujemnie. Otrzymane zależności są podobne do zależności przedstawionych w [47].

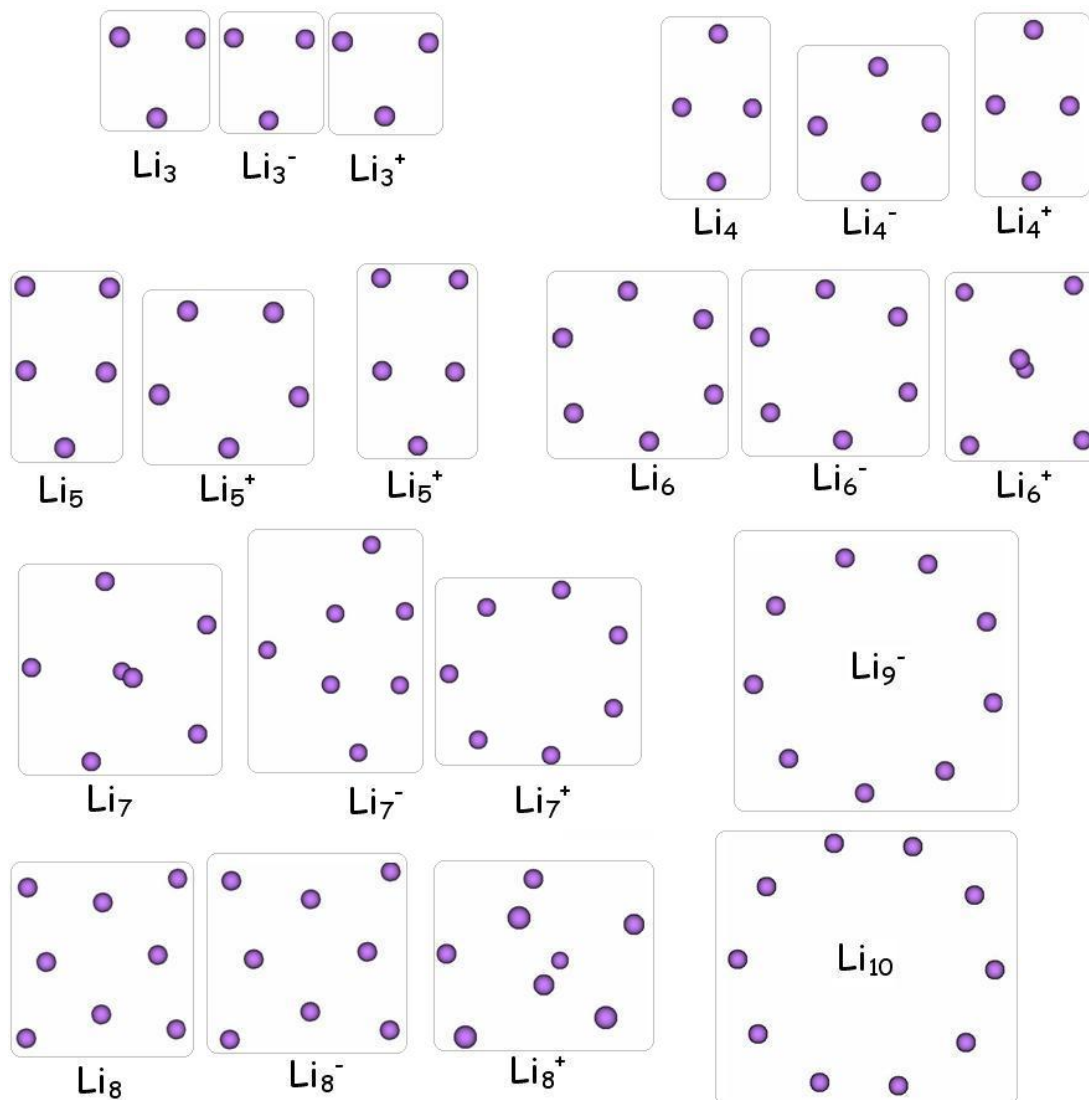
Polaryzowalności wszystkich łańcuchów wykazują silną zależność rosnącą. Jest to intuicyjnie zgodne z tendencją w stronę metaliczności tych struktur, bowiem dla metali polaryzowalność powinna być nieskończona przy  $N \rightarrow \infty$ . Przerwa energetyczna dla litu jest około 3 razy mniejsza niż w przypadku wodoru. Oznacza to, że elektrony walencyjne w litie łatwiej jest oderwać od poszczególnych atomów, potrzeba na to mniejszej energii. Dlatego też, takie struktury, znacznie łatwiej jest spolaryzować elektrycznie.

Polaryzowalności w kierunku  $\hat{x}$  i  $\hat{y}$  nie zostały pokazane, gdyż są dużo mniejsze i ich nachylenie wykazuje bardzo słabo rosnący trend.

### 5.3.2 Pierścienie Li

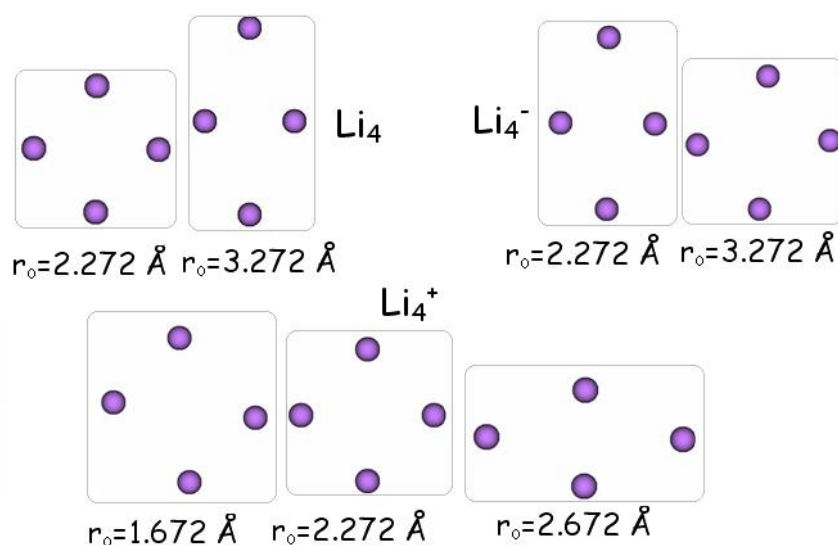
Po zoptymalizowaniu symetrycznych pierścieni złożonych z 3 do 10 atomów zarówno dla struktur neutralnych, jak i zjonizowanych, uzyskano różne struktury, które zaprezentowano na rysunku - (5.3.7).

W niektórych przypadkach ( $Li_7$ ,  $Li_8$ ,  $Li_8^+$ ,  $Li_9$ ) z początkowej dwuwymiarowej struktury uzyskano, po optymalizacji, struktury trójwymiarowe. Struktury te są podobne do tych, które zamieszczono w pracach [48] i [51].



Rysunek 5.3.7: Otrzymane po optymalizacji geometrii struktury, dla których uzyskano przynajmniej 3 kryteria zbieżności. Startową geometrią były pierścienie Li z równomiernie rozmieszczonymi atomami, w odległości 2.672 Å lub 2.272 Å. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu *Gabedit 2.0.11*.

Okazało się, że początkowa geometria ma ogromne znaczenie. Analizę przeprowadzono dla  $Li_4$ . Przykładowe struktury zamieszczono na rysunku (5.3.8).



Rysunek 5.3.8: Znaczenie geometrii początkowej. Na rysunku znajdują się otrzymane po optymalizacji geometrii struktury, które były najstabilniejsze.  $r_o$  oznacza początkową odległość (przed optymalizacją) na jaką rozsunięto równomiernie atomy Li ustawione w pierścieniu. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu *Gabedit 2.0.11*.

Spośród uzyskanych wyników wybrano najstabilniejsze formy i zebrano je w tabeli poniżej (3);  $a_i$  oznacza początkową odległość, natomiast  $a_f$  jest odległością między-

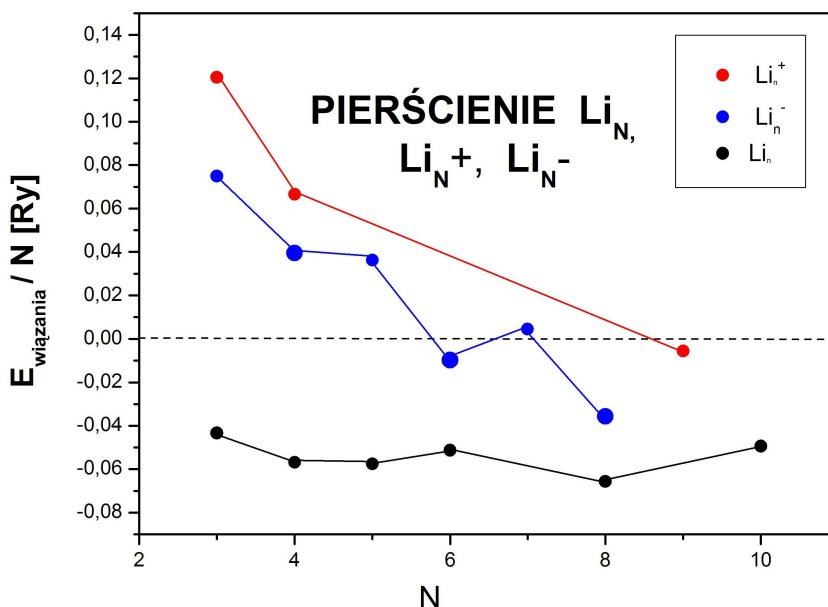
Tabela 3: Porównanie wpływu geometrii początkowej na otrzymaną strukturę zoptymalizowaną dla najstabilniejszych struktur.

struktura	$a_i$ [Å]	$a'_f$ [Å]	$a''_f$ [Å]	$\theta_i$ [deg]	$\theta_f$ [deg]	$E_w/N$ [Ry]
$Li_4$	2.272	2.533	2.533	90	90	-0.0149
$Li_4$	3.272	2.985	2.985	90	51	-0.0568
$Li_4^+$	1.672	3.284	2.736	90	90	0.0486
$Li_4^+$	2.272	2.703	2.703	90	90	0.0666
$Li_4^+$	2.672	3.077	3.077	90	52	0.0395
$Li_4^-$	2.272	2.970	2.970	90	122	0.0615
$Li_4^-$	2.672	3.066	2.783	90	90	0.0666

atomową w zoptymalizowanej strukturze; ' i '' oznaczono kolejne odległości między atomami w strukturze; odpowiednio literami  $i$  i  $f$  oznaczono również kąt walencyjny  $\theta$ . W celu porównania stabilności struktur podano również w tabeli energię całkowitą struktur na atom.

Dla struktur neutralnych uzyskano kwadraty i romby, przy czym najstabilniejsze (czyli najbardziej związane) były romby. Dla dodatnio zjonizowanych uzyskano prostokąt, kwadrat i romb, spośród których najstabilniejszy był romb. Podobny wynik uzyskano w [55]. Energia całkowita dla struktury kwadratowej wynosi -59,72 Ry, w niniejszej pracy uzyskano: -59,26 Ry; dla rombu jest to: -59,75 Ry i -59,43 Ry, odpowiednio. Energia wiązania na atom wyniosła dla kwadratu: -0,0337 Ry, w niniejszej

pracy uzyskano  $-0,1495$  Ry; dla rombu było to:  $-0,0416$  Ry i odpowiednio  $-0,5732$  Ry. Dla ujemnych struktur uzyskano romby i prostokąty, przy czym znowu romb był najstabilniejszą strukturą, co również potwierdza praca [48].



Rysunek 5.3.9: Energia wiązania na atom w zależności od liczby atomów w pierścieniach. Kolor czarny - pierścienie neutralne, czerwony - zjonizowane dodatnio, niebieski - zjonizowane ujemnie.

W celu zbadania stabilności zoptymalizowanych pierścieni wykonano wykres (5.3.9). Struktury trójwymiarowe zostały tutaj pominięte. Neutralne pierścienie są związane. Natomiast w przypadku zjonizowanych - dopiero powyżej ośmiu atomów. Zależność ma tendencję malejącą. W przypadku neutralnych energia wiązania jest praktycznie niezależna od ilości atomów i najniższa.

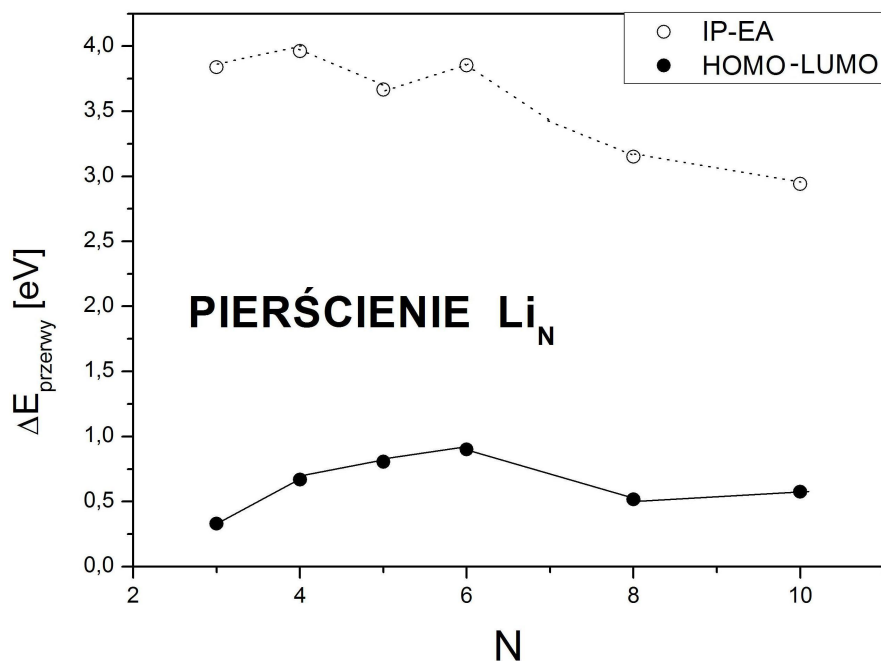
Analizę własności elektrycznych rozpoczęto od porównania obliczonych potencjałów jonizacji z danymi doświadczalnymi wyznaczonymi metodą fotojonizacji - [53]. Poniżej umieszczono odpowiednią tabelę - (4).

Tabela 4: Porównanie potencjałów jonizacji dla zoptymalizowanych pierścieni i danych doświadczalnych z pracy [53], *a* - [55] - metoda obliczeń MRD-CI, *b* - [54]

struktura	$IP_{exp}$ [eV]	$IP_{calc}$ [eV]
$Li_3$	4.0801	4.6872
$Li_4$	4.3100	5.0363 (4.51 <sup>a</sup> )
$Li_5$	4.0199 (4.56 <sup>b</sup> )	4.9718
$Li_7$	3.9399	4.7263

Rozbieżności są od 13% do 24%. Metoda obliczania potencjałów jonizacji przyjęta w niniejszej pracy jest metodą zgrubną z uwagi na złe szacowanie energii stanów

wzbudzonych w zastosowanej w niniejszej pracy metodzie DFT. Potencjał jonizacji został obliczony jako różnica pomiędzy energią całkowitą układu neutralnego a układu zjonizowanego, który utworzono na bazie zoptymalizowanej geometrii układu neutralnego. Innymi słowy, sytuację tę można sobie wyobrazić jako "wyjęcie" elektronu ze zoptymalizowanej neutralnej struktury i policzenie jej energii w dokładnie takim stanie. Poprzez takie działanie zaniedbuje się de facto korelacje elektronowe, co prowadzi do wyżej opisanych rozbieżności z wynikami doświadczalnymi.

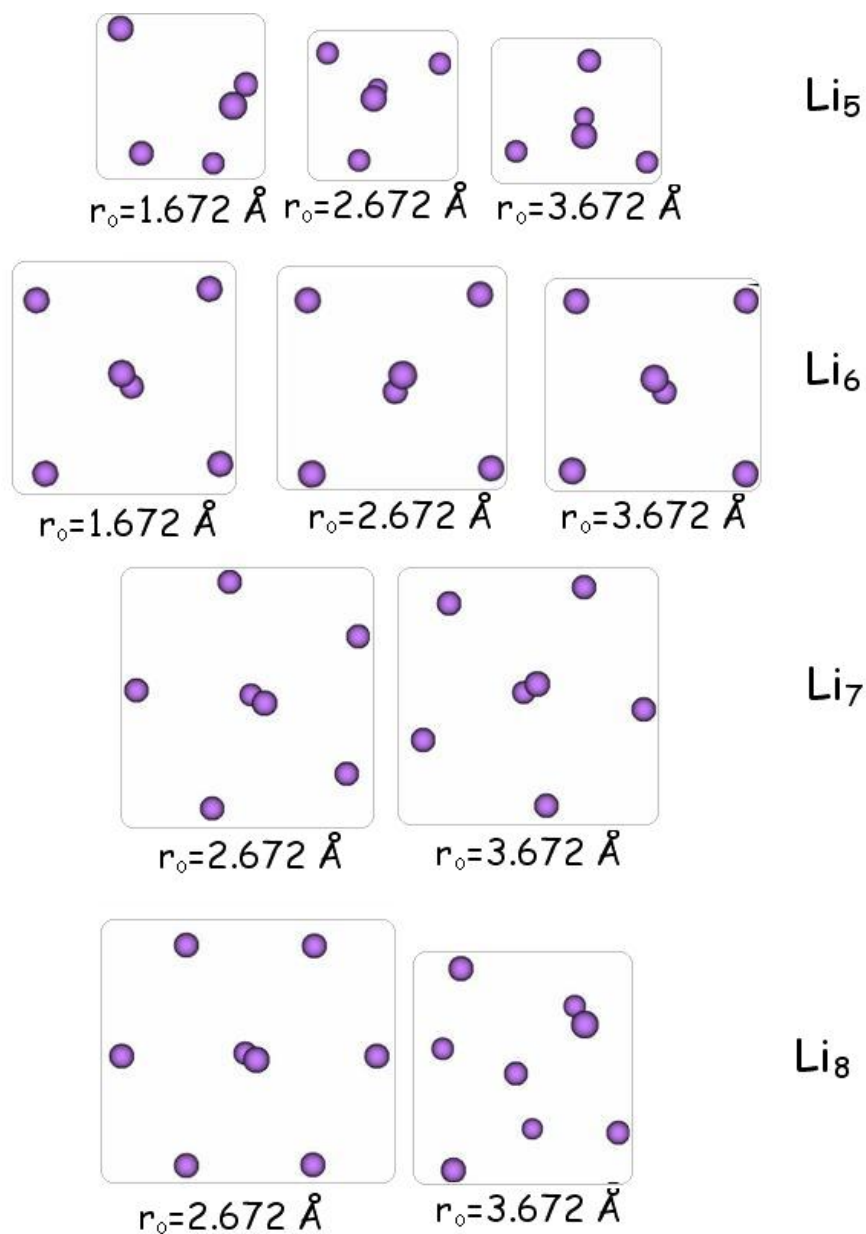


Rysunek 5.3.10: Zależność wielkości przerwy od liczby atomów w pierścieniu. Linia przerywaną oznaczono IP-EA, linią ciągłą HOMO-LUMO.

Na wykresie (5.3.10) zamieszczono zależność przerwy energetycznej od liczby atomów w strukturze. Nie zaobserwowano podziału zależności na struktury parzyste i nieparzyste. Przerwa wyznaczona metodą *HOMO – LUMO* utrzymuje się na poziomie około 0.5 eV, co wskazuje na charakter półprzewodnikowy takich struktur.

### 5.3.3 Klastry Li

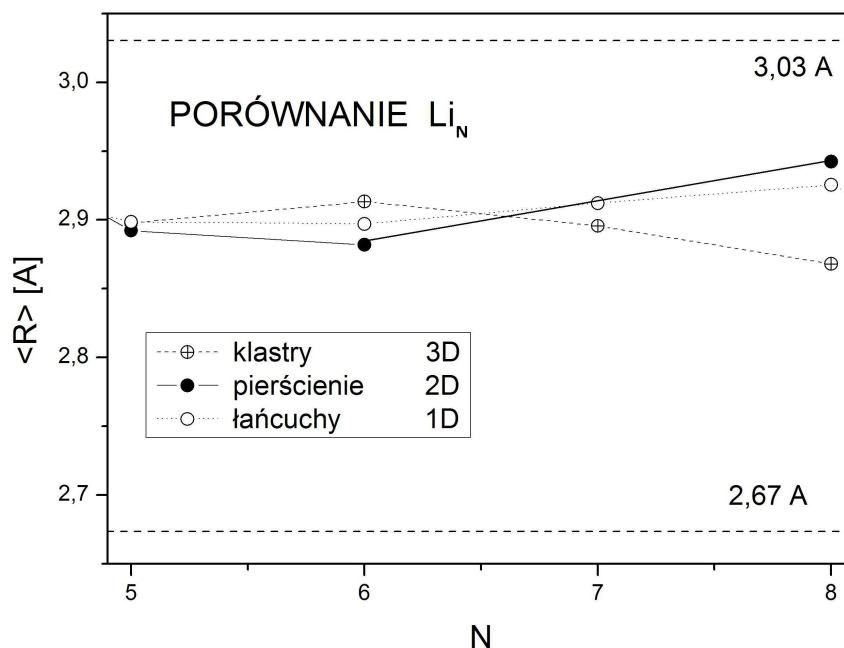
Klastry budowane były jako pierścienie z symetrycznie rozmieszczonymi ( $N-2$ ) atomami w odległości 2.672 Å, nad i pod którymi umieszczano dwa dodatkowe atomy. Większość z nich po optymalizacji geometrii zachowała strukturę "gwiazdki". Uzyskane struktury zebrane zostały na rysunku (5.3.11).



Rysunek 5.3.11: Otrzymane struktury trójwymiarowe klastrów dla różnych początkowych odległości między atomami. Geometrią startową był ring złożony z  $(N-2)$  atomów, nad i pod którym umieszczono po jednym atomie. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu *Gabedit 2.0.11*.

### 5.3.4 Dyskusja - Li

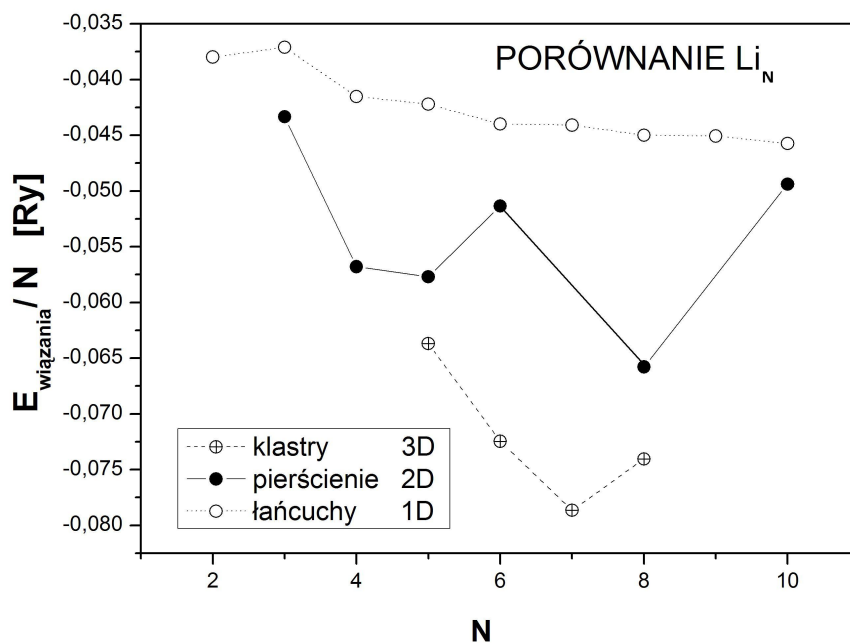
Na wykresie (5.3.12) oprócz średnich odległości dla łańcuchów, pierścieni i klastrów w zakresie od 5÷8 atomów zaznaczono dwie doświadczalne wartości - 2,67 Å występującą w molekuale dwuatomowej litu i 3,03 Å występującej w sieci krystalicznej między najbliższymi sąsiadami.  $\langle R \rangle$  jest bardzo podobne dla wszystkich typów struktur. Przypuszczać można że wszystkie struktury - 1D, 2D i 3D będą strukturami stabilnymi.



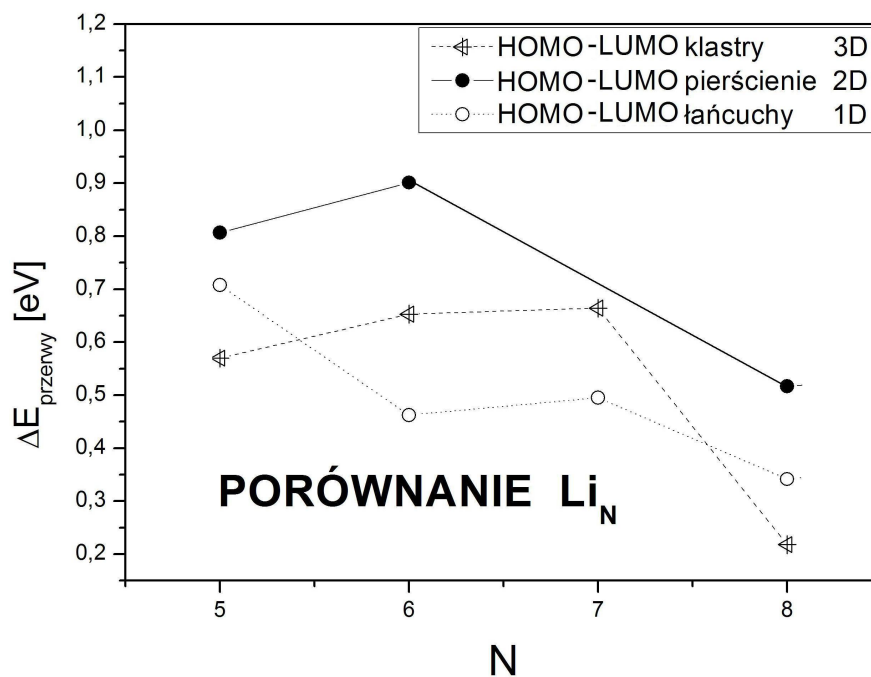
Rysunek 5.3.12: Porównanie średniej odległości międzyatomowej od ilości atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów.

Na podstawie wykresu (5.3.13) widać, że strukturami najbardziej stabilnymi są klastry, a następnie pierścienie. Tylko w przypadku łańcuchów utrzymano sztucznie symetrię układów. Może być to przyczyną stosunkowo małej energii wiązania tych układów - 2 razy mniejszej niż w przypadku klastrów. Możliwe, iż gdyby miały one sposobność złamania symetrii nie pozostałyby liniowymi strukturami, co oznacza, że mogą być metastabilne.

Z własności elektrycznych wybrano do porównania przerwę energetyczną. W przypadku wszystkich struktur ma tendencję malejącą przy wzrastającej liczbie atomów. Najmniejszą przerwą charakteryzują się łańcuchy i klastry. Przy czym już dla 8 atomów w strukturze wyraźnie najmniejszą przerwę mają klastry. Wydaje się, że większe struktury będą charakteryzowały się zerową przerwą energetyczną, czyli będą nanometalami.

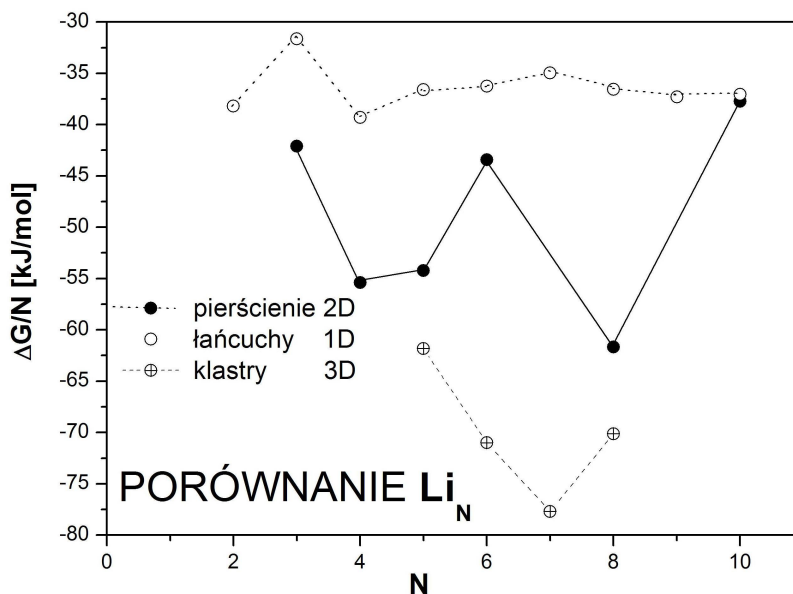


Rysunek 5.3.13: Porównanie energii wiązania na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów.



Rysunek 5.3.14: Porównanie przerwy energetycznej na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów.

Z własności termodynamicznych przeanalizowano dokładnie zachowanie się energii swobodnej Gibbsa dla różnej wielkości struktur - wykres (5.3.15). Reakcje tworzenia z pojedynczych atomów wszystkich typów struktur były samorzutne -  $\Delta G < 0$ . Wyraźnie najniższą zmianą energii swobodnej charakteryzują się klastry. Są one zatem najstabilniejsze. Wniosek ten jest potwierdzeniem przypuszczeń z analizy zależności energii wiązania na atom względem liczby atomów w strukturze - czyli wykresu (5.3.13).



Rysunek 5.3.15: Porównanie  $\Delta G$  na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów.

Udało się porównać otrzymane dla atomu litu entropię i entalpię z danymi eksperymentalnymi - [39]. Wynoszą one odpowiednio:  $H=157.70 \pm 0.84 \text{ kJ/mol}$ ,  $S=0.13878 \pm 0.00003 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , natomiast obliczone w niniejszej pracy -  $H=156.06 \text{ kJ/mol}$ ,  $S=0.13881 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Zgodność jest bardzo dobra.

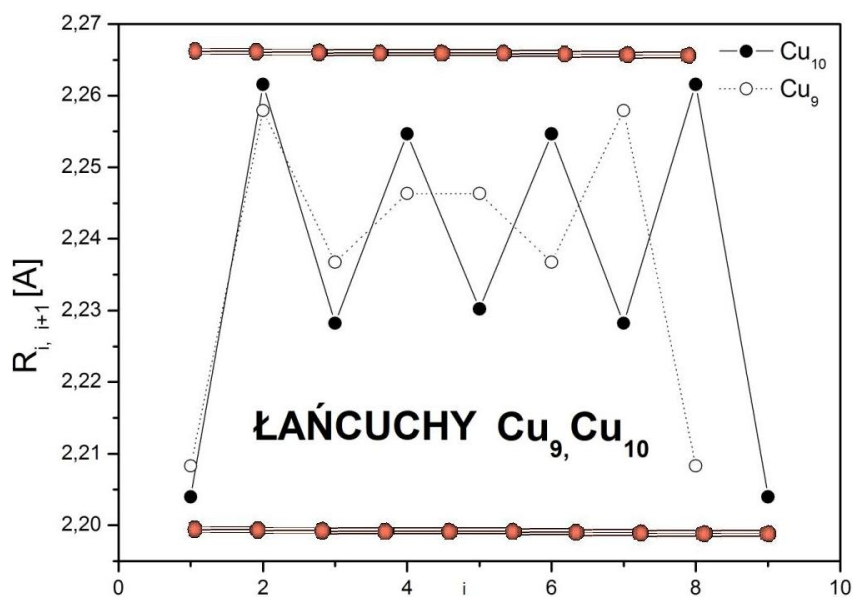
## 5.4 Nanostruktury Cu

### 5.4.1 Liniowe łańcuszki Cu

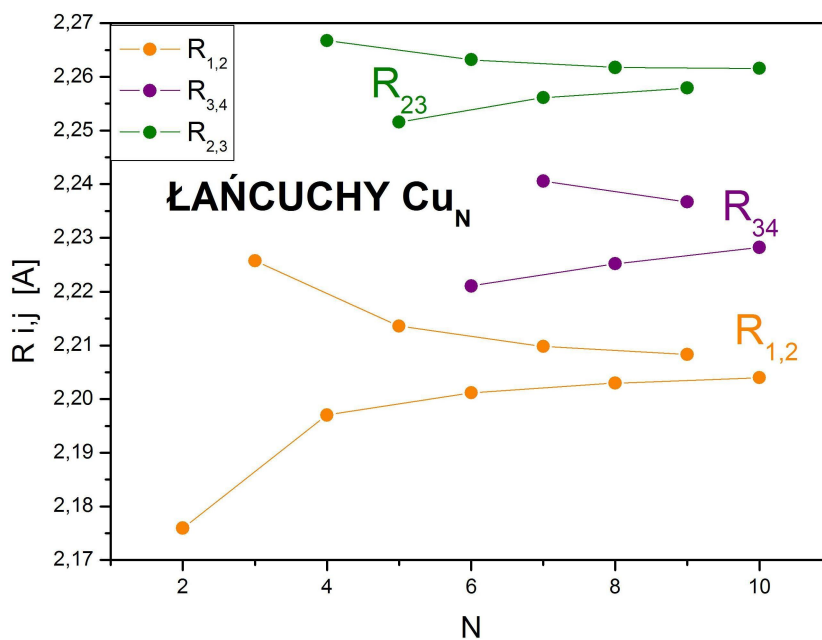
Geometrią startową liniowych struktur były równo rozmieszczone atomy od  $1.968 \text{ \AA}$  do  $3.668 \text{ \AA}$ , co  $0.3 \text{ \AA}$ . Tak jak w przypadku struktur wodorowych i litowych, układy budowano do 10 atomów i podczas optymalizacji geometrii narzucano zachowanie symetrii  $D_{\infty h}$ .

Odległość pomiędzy dwoma atomami miedzi w cząsteczce dwuatomowej wynosi  $2.18 \text{ \AA}$ , natomiast wartość eksperymentalna [57], [49]<sup>49</sup>, to:  $2.22 \text{ \AA}$ . Zgodność jest bardzo dobra. Na wykresie (5.4.1) nie jest widoczna dimeryzacja. Odległości między atomami wahają się od  $2.21 \text{ \AA}$  do  $2.26 \text{ \AA}$ , co jest bardzo małą różnicą. Można jednak stwierdzić występowanie pewnej symetrii w zoptymalizowanych strukturach.

<sup>49</sup>Obie prace opierają się na wartości eksperymentalnej wyznaczonej przez M. D. Morse, podanych

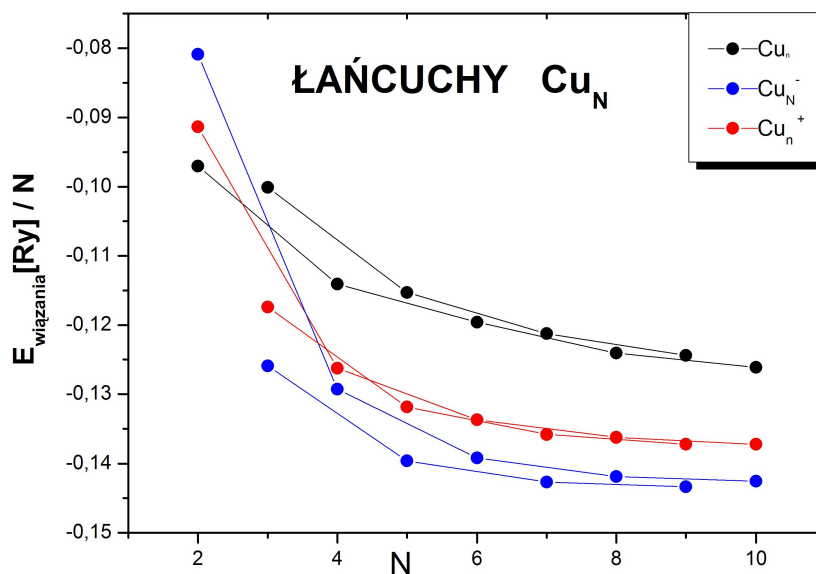


Rysunek 5.4.1: Odległość międzyatomowa w zależności od liczby atomów w łańcuchu. Nad i pod wykresem umieszczono wizualizację zoptymalizowanych łańcuchów.



Rysunek 5.4.2: Zależność odległości międzyatomowych od liczby atomów w łańcuchu Li. Kolorem pomarańczowym oznaczono odległość  $R_{1,2}$ , zielonym  $R_{2,3}$ , a fioletowym  $R_{3,4}$ .

Zachowanie się poszczególnych odległości między atomami w łańcuchach przedstawiono na wykresie (5.4.2). Widoczne jest wysycanie się odpowiednich odległości międzyatomowych do stałych wartości wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchu. Z uwagi na bardzo małe różnice między tymi odległościami można powiedzieć, że dla większych struktur zapewne zaobserwowano by dążenie do równomiernego rozmieszczenia atomów. Przyczyną może okazać się wiązanie metaliczne. W celu zbadania sta-



Rysunek 5.4.3: Energia wiązania na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchach. Kolor czarny - łańcuch neutralny, kolor czerwony - łańcuch zjonizowany dodatnio, kolor niebieski - łańcuch zjonizowany ujemnie.

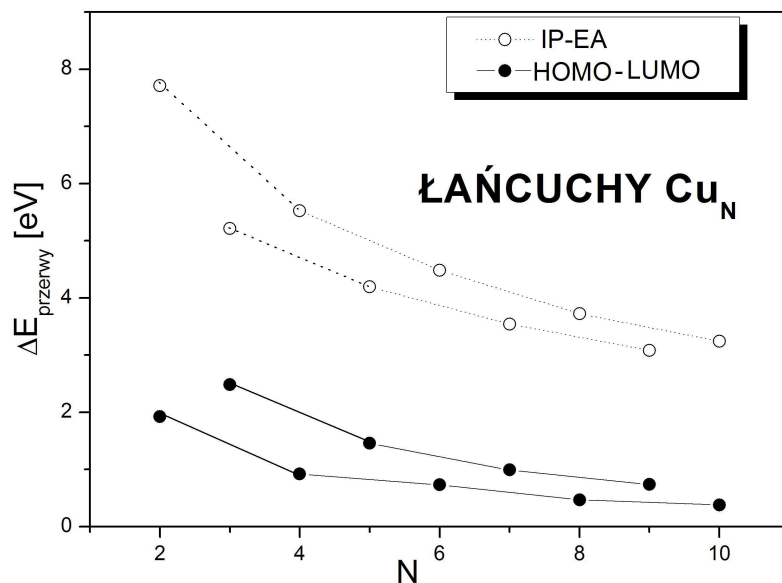
bilności uzyskanych struktur zbadano energię wiązania - wykres (5.4.3). Wszystkie łańcuchy są związane,  $E_w/N < 0$ . Najbardziej stabilne są łańcuchy zjonizowane ujemnie. Wszystkie zależności mają tę samą tendencję malejącą wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchu. Jest to zrozumiałe z uwagi na to, że łańcuchy zjonizowane mają dodany lub odjęty tylko jeden elektron, co jest praktycznie zaniedbywalne, jeśli się weźmie pod uwagę ilość elektronów w atomie Cu, czyli efekt ekranowania.

Dodatkowo porównano energię wiązania dwuatomowej molekuly Cu z danymi doświadczalnymi z pracy [49]. Wartość obliczona, to: -0.1944 Ry; wartość doświadczalna, to: -0.1478 Ry. Przeszacowanie jest rzędu 25%.

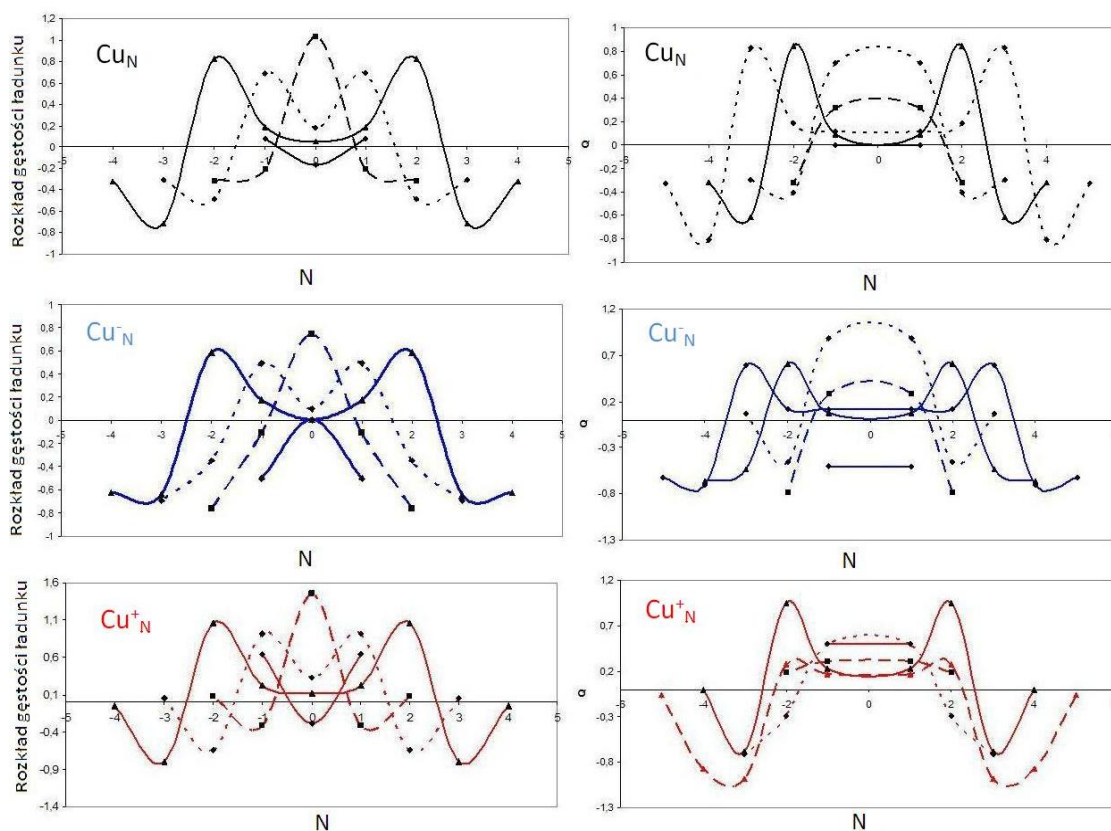
Pierwszą z badanych własności elektrycznych była wielkość przerwy energetycznej w funkcji liczby atomów w łańcuchu - wykres (5.4.4). Wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchu wielkość przerwy maleje. Dla 10 atomów przerwa liczona metodą *HOMO* – *LUMO* wynosi 0.7407 eV, co może świadczyć o półprzewodnikowym charakterze nanostruktur. Dla atomu Cu przerwa energetyczna na podstawie danych tablicowych<sup>50</sup> wynosi 6.4763 eV, natomiast obliczona metodą *IP* – *EA*, to 3.6899 eV, a metodą *HOMO* – *LUMO* 4.1116 eV.

w słynnej pracy *Clusters of Transition-Metal Atoms*, Phys. Rev., vol. 86, pp. 1049-1109, 1986r.

<sup>50</sup> Układ okresowy pierwiastków 2.01



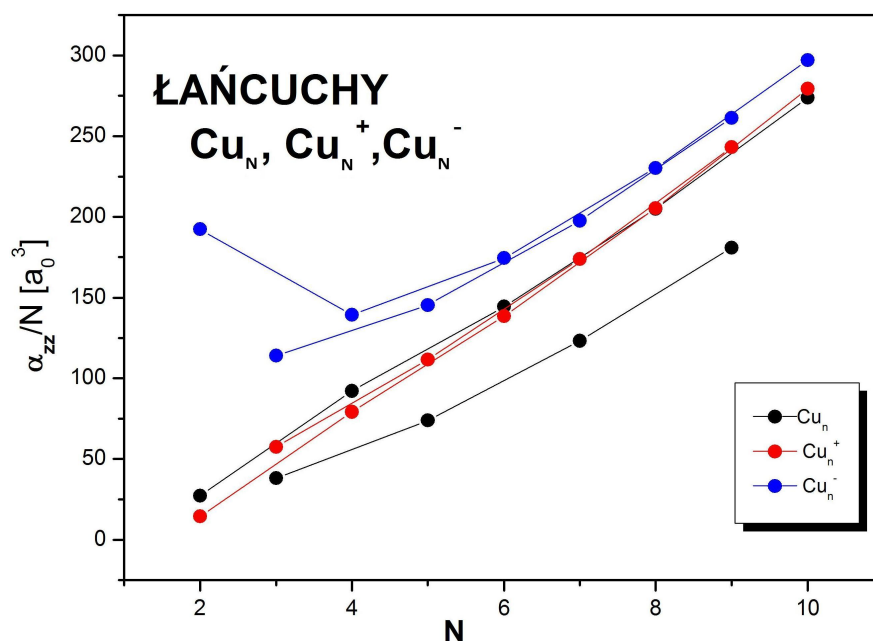
Rysunek 5.4.4: Wielkość przerwy energetycznej na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchach. Linia przerywana - IP-EA, linia ciągła - HOMO-LUMO.



Rysunek 5.4.5: Rozkład gęstości ładunku, z analizy Mullikena, na poszczególnych atomach Cu w łańcuchach neutralnych (czarne), zjonizowanych ujemnie (niebieskie) i dodatnio (czerwone).

Na obrazku (5.4.5) zamieszczono 6 wykresów przedstawiających rozkład gęstości ładunku, z analizy Mullikena, na poszczególnych atomach w łańcuchach neutralnych i zjonizowanych. Wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchach zarówno neutralnych, jak i zjonizowanych na ich końcach powstaje coraz bardziej ujemny ładunek.

Ostatnią z badanych własności elektrycznych była polaryzowalność. Na wykresie (5.4.6) uwzględniono jedynie składową  $\hat{z}$  tensora polaryzowalności statycznej. Tutaj bowiem można było zaobserwować największe zmiany. Polaryzowalność wraz ze wzrostem liczby atomów w łańcuchach rośnie.

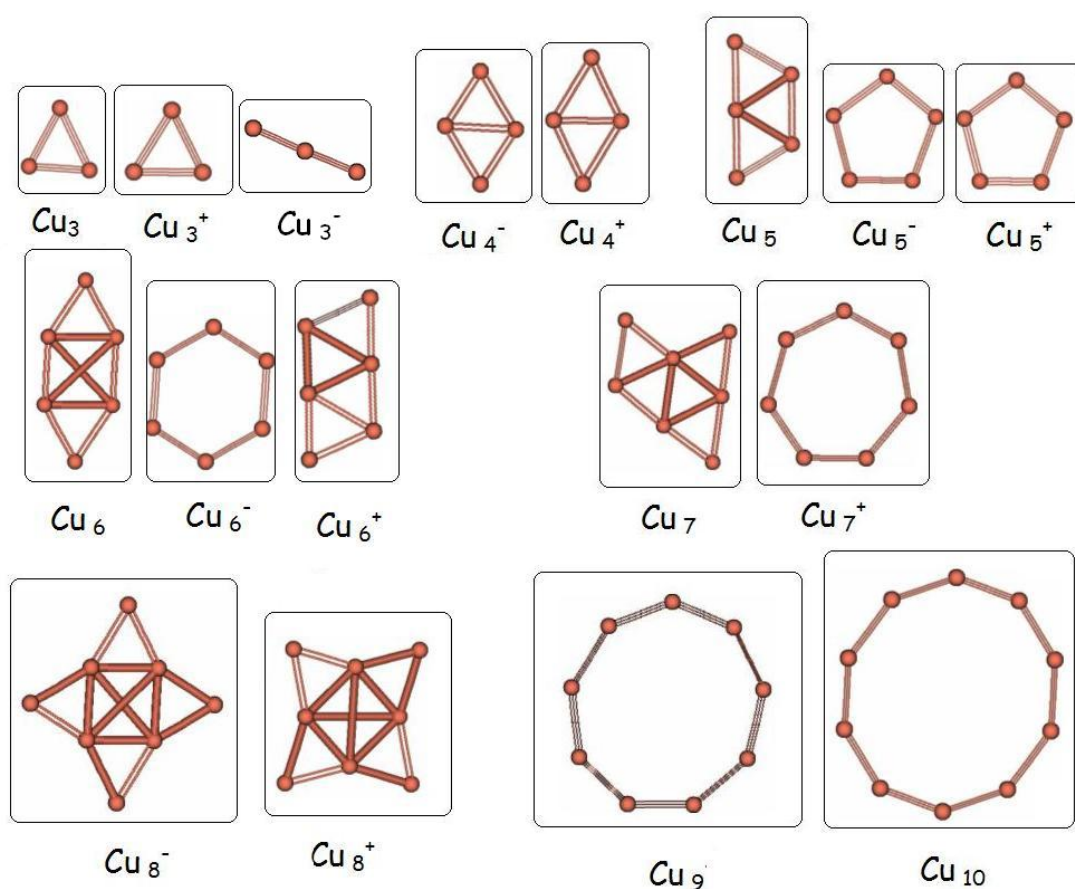


Rysunek 5.4.6: Składowa polaryzowalności  $\alpha_{zz}$  na atom od ilości atomów w łańcuchach. Kolor czarny - łańcuch neutralny, kolor czerwony - łańcuch zjonizowany dodatnio, kolor niebieski - łańcuch zjonizowany ujemnie.

### 5.4.2 Pierścienie Cu

Po optymalizacji uzyskano dwuwymiarowe struktury, które zamieszczono na rysunku poniżej - (5.4.7). Ponadto odległości pomiędzy atomami w strukturach są rzędu 2.23 Å do 2.33 Å, czyli są porównywalne z wartościami eksperymentalnymi wiązania między dwoma atomami Cu.

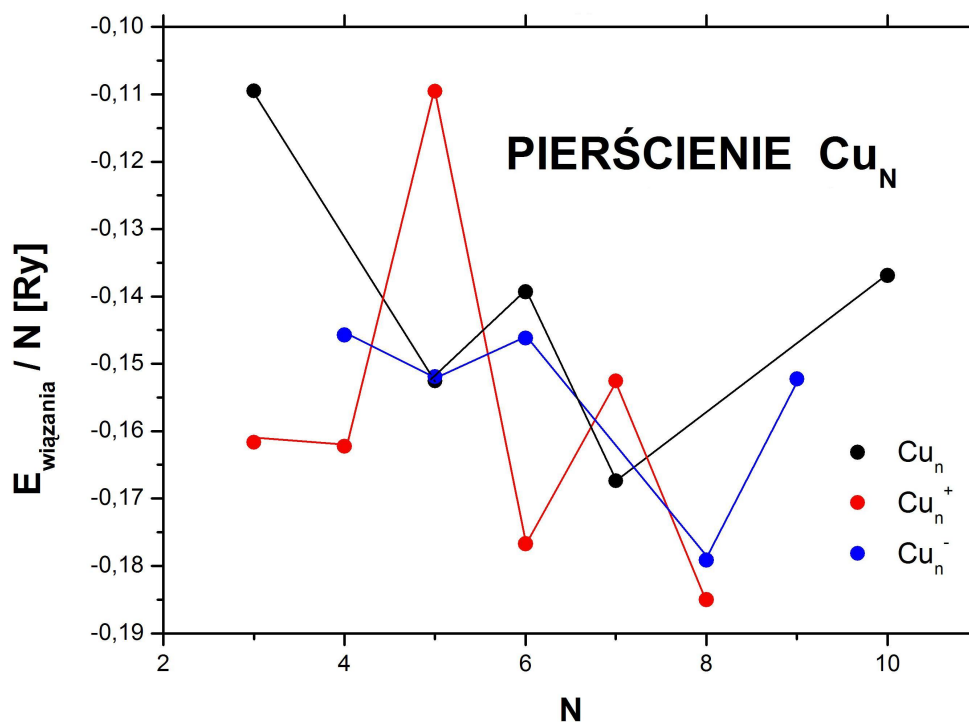
Widać, że większość z tych struktur łamała symetrię początkową pierścienia. Powstawały swego rodzaju sieci trójkątne z równo rozmieszczonymi atomami, co również zauważono w [49]. Warto również zauważyć, że w przypadku  $Cu_3^-$  uzyskano strukturę liniową. W analizie własności pierścieni nie wzięto pod uwagę tej struktury.



Rysunek 5.4.7: Otrzymane po optymalizacji geometrii struktury (uzyskano 3 lub cztery kryteria zbieżności). Startową geometrią były pierścienie Cu z równomiernie rozmieszczonymi atomami, najczęściej w odległości 2.272 Å. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu *Gabedit 2.0.11*.

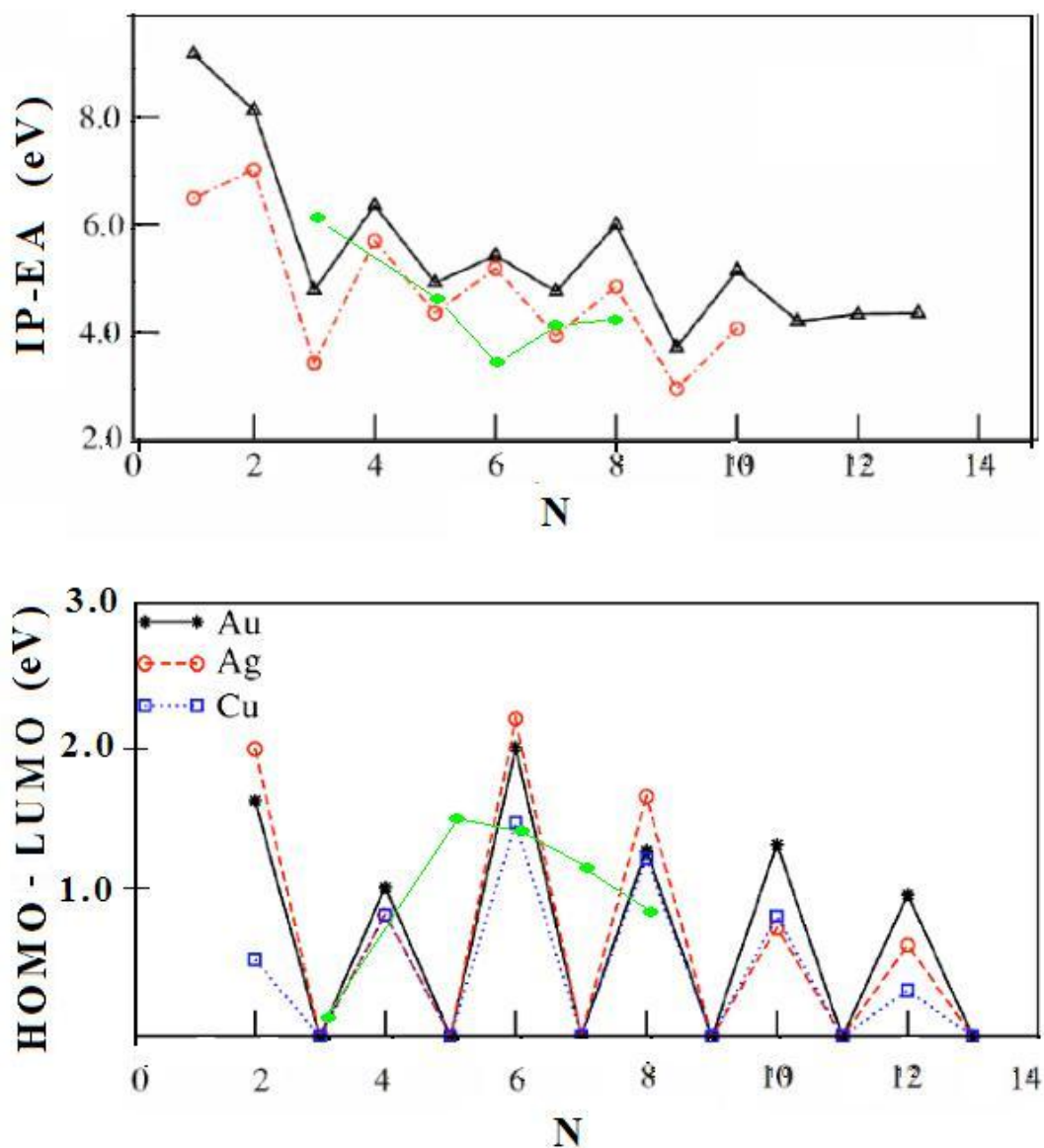
Na wykresie (5.4.8) odłożono energię wiązania na atom od liczby atomów w strukturach. Widać, że wszystkie struktury są związane, gdyż energia jest mniejsza od zera. Wraz ze wzrostem liczby atomów struktury te jeszcze bardziej się stabilizują.

W celu określenia charakteru przewodnictwa otrzymanych struktur zbadano przerwę energetyczną w funkcji liczby atomów. Podobną zależność oraz wartości otrzymano w pracy [49], gdzie dodatkowo porównano je z danymi doświadczalnymi. Obliczone w niniejszej pracy wartości naniesiono kolorem zielonym na odpowiednie wykresy - (5.4.9). Dla części struktur obserwuje się lepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi niż w przypadku obliczeń z pracy [49]<sup>51</sup> Dla struktury złożonej z 6 i 8 atomów otrzymano po optymalizacji inną geometrię niż w uzyskana artykule, co może być przyczyną sporych rozbieżności na wykresie  $IP - EA$ . Na górnym wykresie obserwuje się dobrą zgodność dla struktur zbudowanych z 5 i 7 atomów Cu, podczas gdy na dolnym zgodność występuje dla 3, 6 i 8, a dla 5 i 7 jest najgorsza.



Rysunek 5.4.8: Energia wiązania na atom od liczby atomów w pierścieniach. Kolor czarny - pierścień neutralny, kolor czerwony - pierścień zjonizowany dodatnio, kolor niebieski - pierścień zjonizowany ujemnie.

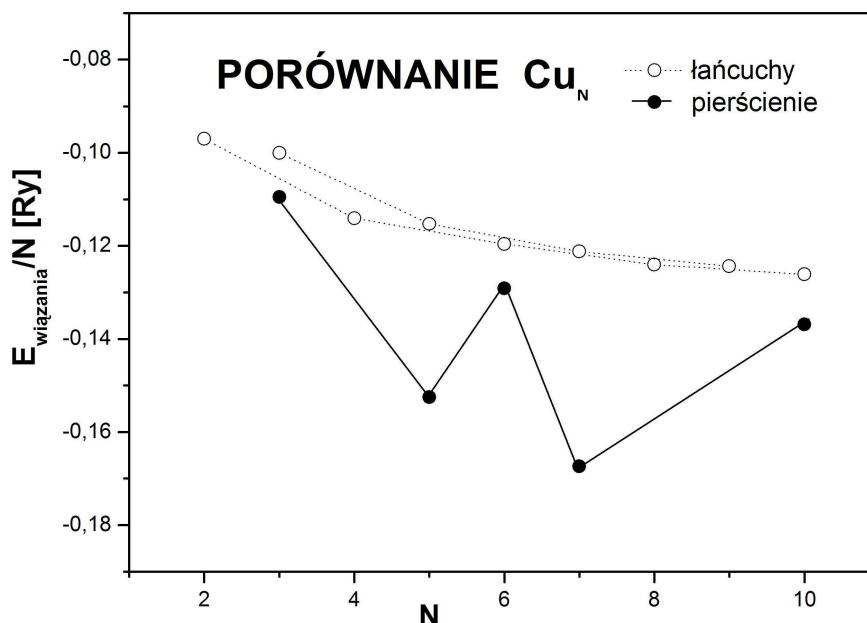
<sup>51</sup>metoda GGA, baza  $DVZT(s, d)^+$ .



Rysunek 5.4.9: Wielkość przerwy energetycznej w funkcji liczby atomów w pierścieniach liczona dwoma sposobami. Wykres zaczerpnięty z [49], z naniesionymi danymi uzyskanymi w niniejszej pracy - zielonym. Kolorem czerwonym na wykresie  $IP - EA$  oznaczono dane eksperymentalne, a kolorem czarnym uzyskane w artykule. Natomiast na wykresie  $HOMO - LUMO$  kolorem niebieskim zaznaczono uzyskane w artykule wyniki dla Cu.

### 5.4.3 Dyskusja - Cu

Na wykresie (5.4.10) zestawiono energię wiązania na atom w funkcji liczby atomów w strukturze. Okazuje się, że pierścienie są bardziej stabilnymi strukturami niż łańcuchy.



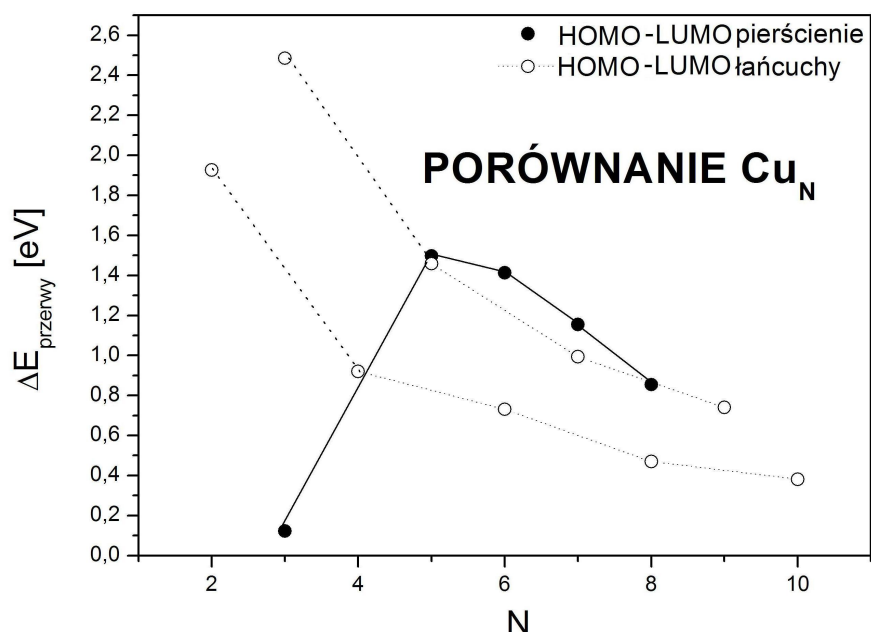
Rysunek 5.4.10: Porównanie energii wiązania na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów i pierścieni.

Przypuszczalnie znaczenie ma tutaj zakaz łamania symetrii w przypadku łańcuchów. Strukturę liniową otrzymano jedynie z optymalizacji  $Cu_3^-$ , co wskazuje na konieczność utrzymywania struktur liniowych przy pomocy zewnętrznego potencjału.

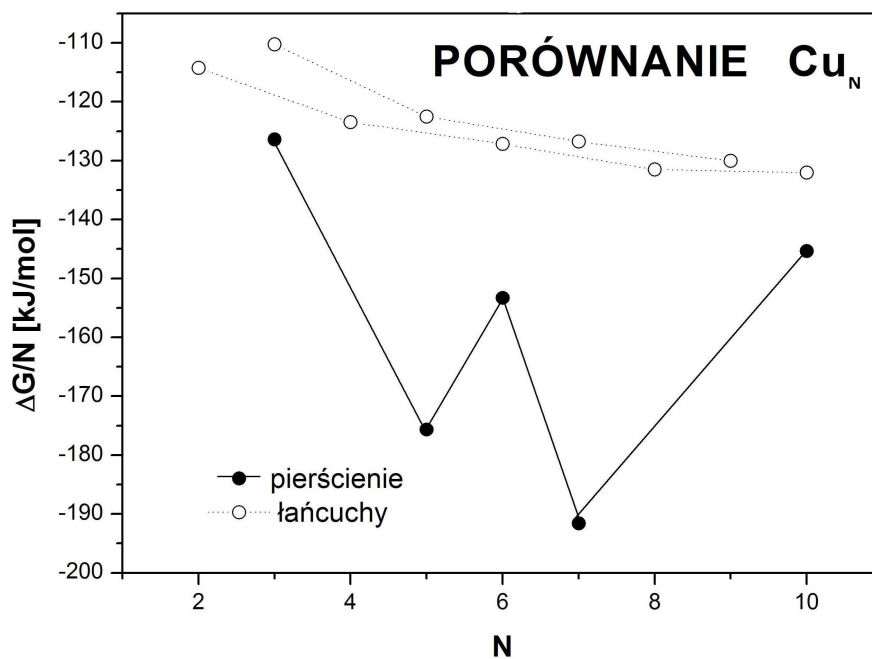
W przypadku łańcuchów zauważyć można również, że wraz ze wzrostem liczby atomów w układach energia wiązania słabo maleje. Zatem istnieje słaba tendencja do stabilizowania się takich struktur. Dla pierścieni trudno jest mówić o jakiegokolwiek tendencji, gdyż punktów na wykresie jest zbyt mało i są one znacznie porozrzucane. Należy nadmienić, iż powodem tego były trudności w optymalizacji struktur pierścieniowych miedzi - wymagały one znacznego czasu (niekiedy kilka dni) i wymagały dokładnego zgadnięcia geometrii początkowej.

Na wykresie (5.4.11) porównano wielkość przerwy energetycznej dla łańcuchów i pierścieni. Z wyjątkiem pierścienia składającego się z 3 atomów Cu wielkość przerwy jest większa niż dla łańcuchów. W przypadku łańcuchów obserwuje się oddzielne zależności dla układów z parzystą i nieparzystą liczbą elektronów, co nie jest widoczne w pierścieniach.

Na wykresie (5.4.12) porównano zmianę energii swobodnej liczonej dla łańcuchów i pierścieni w takiej samej reakcji - tj. tworzenia się końcowych struktur z oddzielnych atomów. Zgodnie z oczekiwaniami zależność ta bardzo przypomina zależność na wykresie (5.4.12). Oba wykresy niosą informację o stabilności struktur - układy dwuwymiarowe są stabilniejsze od układów liniowych.



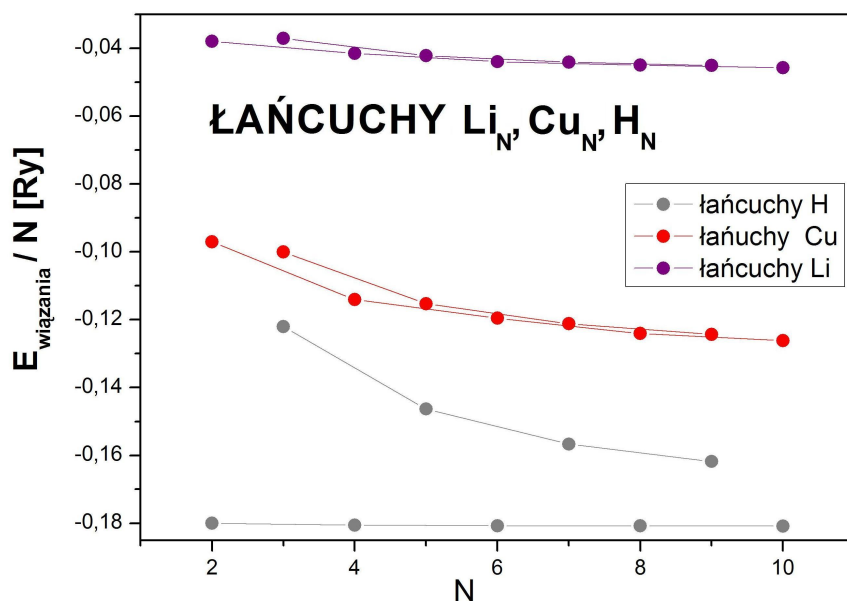
Rysunek 5.4.11: Porównanie wielkości przerwy energetycznej w funkcji liczby atomów dla łańcuchów i pierścieni.



Rysunek 5.4.12: Porównanie  $\Delta G$  na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów i pierścieni.

## 5.5 Podsumowanie

W tej części opracowania porównano układy wodorowe, litowe i miedziowe ze sobą. Dla przejrzystości tej części opracowania, wszystkie wykresy wykonano dla układów neutralnych. Porównywano oddzielnie zależności dla struktur jedno- i dwuwymiarowych.



Rysunek 5.5.1: Porównanie energii wiązania na atom dla łańcuchów H, Li i Cu.

Analizę zbiorczą rozpoczęto od energii wiązania. Na wykresie (5.5.1) porównano energie wiązań na atom dla wszystkich trzech liniowych układów. Najmniejszą energią wiązania charakteryzuje się wodór, co oznacza, że tworzy on najstabilniejsze struktury. Inaczej mówiąc stopień związania układów jest tutaj największy. Z literatury wiadomo, że H tworzy wiązania kowalencyjne, podczas gdy zarówno Li, jak i Cu tworzą wiązania metaliczne<sup>52</sup>, które są słabsze z definicji. Układy miedziowe są bardziej związane niż litowe.

Tylko dla układów wodorowych parzystych nie obserwuje się zależności względem liczby atomów w układzie. Różnica pomiędzy zależnościami dla łańcuchów parzystych i nieparzystych jest stosunkowo mała dla Li i Cu względem układów zbudowanych z H. Wszystkie te zależności mają tendencję zbiegania się do stałych wartości przy wzrastającej liczbie atomów.

Dla łańcuchów wodorowych i miedziowych energia wiązania na atom jest ujemna dla wszystkich struktur - tj. i neutralnych i zjonizowanych. Zatem Wszystkie struktury są stabilne. W przypadku łańcuchów litowych zjonizowane łańcuchy są niestabilne dla małej liczby atomów w układach.

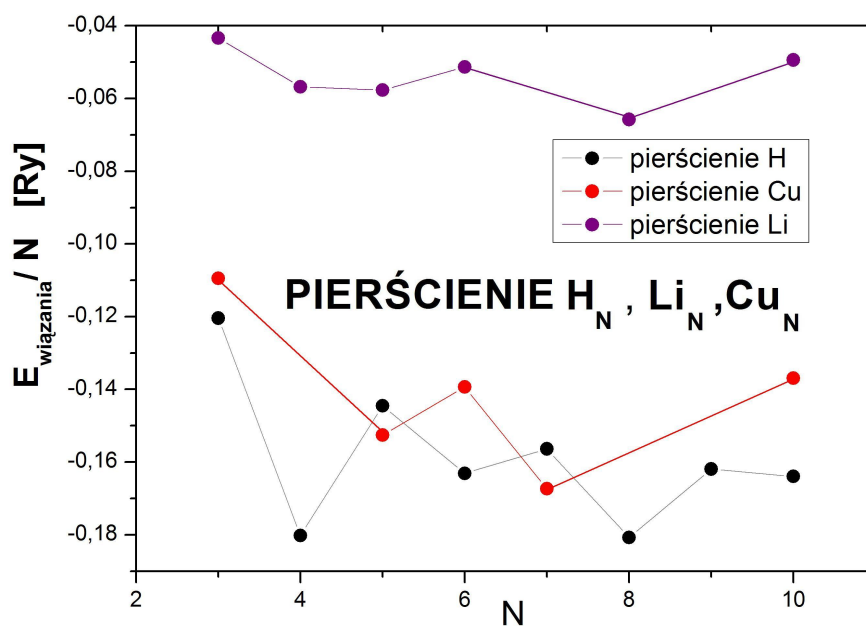
W związku z wyraźną dimeryzacją występującą w układach wodorowych powinno się zasadniczo badać energię wiązania na dimer, a nie na atom. Takie energie dla struktur jednowymiarowych zostały przedstawione na wykresie (5.2.4). Są one zdecydowanie

<sup>52</sup>w ciele stałym!

mniejsze - są bardzo bliskie zeru od strony ujemnej. Oznacza to, że bardzo łatwo jest rozerwać tego typu struktury na dimery  $H_2$ . Przepuszczalnie utrzymują się one razem jedynie poprzez oddziaływanie elektrostatyczne. Dimeryzacja występowała również w przypadku struktur dwuwymiarowych. Warto jednak zaznaczyć, że w przypadku tych struktur można mówić o występowaniu tzw. liczb magicznych. Dla układów  $N=6$  i  $10$ , podobnie jak w pracy [60], zaobserwowano występowanie równo rozmieszczonych atomów H, które tworzyły stabilne struktury.

Dla łańcuchów litu istniała również dystorsja, była ona jednak stosunkowo niewielka i zasadniczo nie można stwierdzić, że jednostką podstawową struktur były dimery. Już w przypadku układów dwuwymiarowych takich tendencji nie obserwowano. Efekt dimeryzacji nie wystąpił również dla żadnych ze struktur miedziowych - atomy były rozmieszczone równomiernie, przy czym dla struktur dwuwymiarowych można mówić o ustawieniu ich w trójkątną sieć.

Na wykresie (5.5.2) porównano energię wiązania na atom dla wszystkich typów struktur dwuwymiarowych.



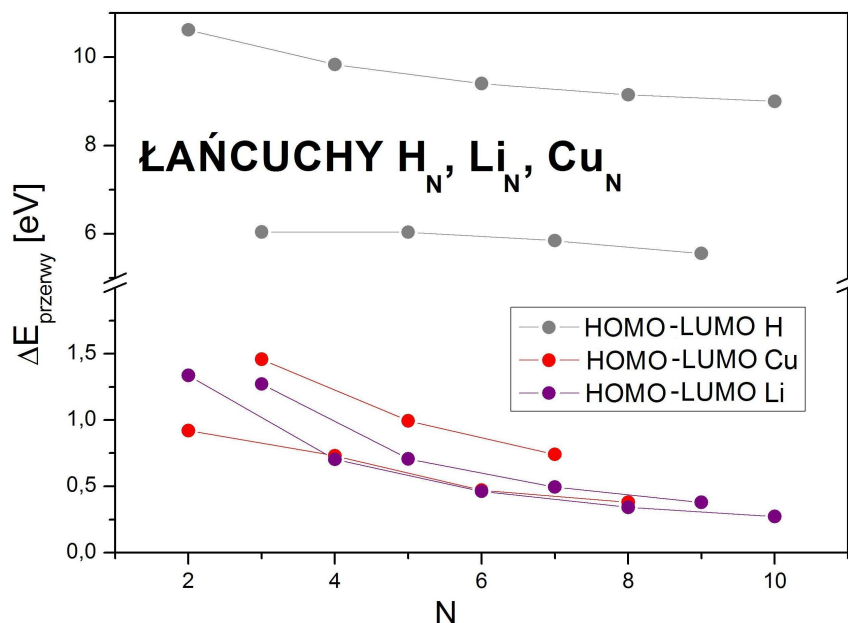
Rysunek 5.5.2: Porównanie energii wiązania na atom dla pierścieni H, Li i Cu.

Pierścienie litu są dużo mniej stabilne niż pierścienie Cu i H, które z kolei mają podobne energie wiązań. Pamiętając o efekcie dimeryzacji we wszystkich strukturach wodorowych można policzyć energię wiązania na jednostkę podstawową, jaką jest dimer. Okazuje się wtedy, że struktury wodorowe nie są stabilne. Ich energia wiązania jest dodatnia.

Najstabilniejsze ze wszystkich rozwiązanych struktur są układy dwuwymiarowe miedzi.

Z własności elektrycznych porównano przerwę energetyczną dla wszystkich struktur i składową  $\hat{z}$  tensora polaryzowalności dla układów jednowymiarowych.

Na wykresie (5.5.3) znajduje się porównanie przerwy energetycznej dla łańcuchów.



Rysunek 5.5.3: Porównanie wielkości przerwy energetycznej dla łańcuchów H, Li i Cu.

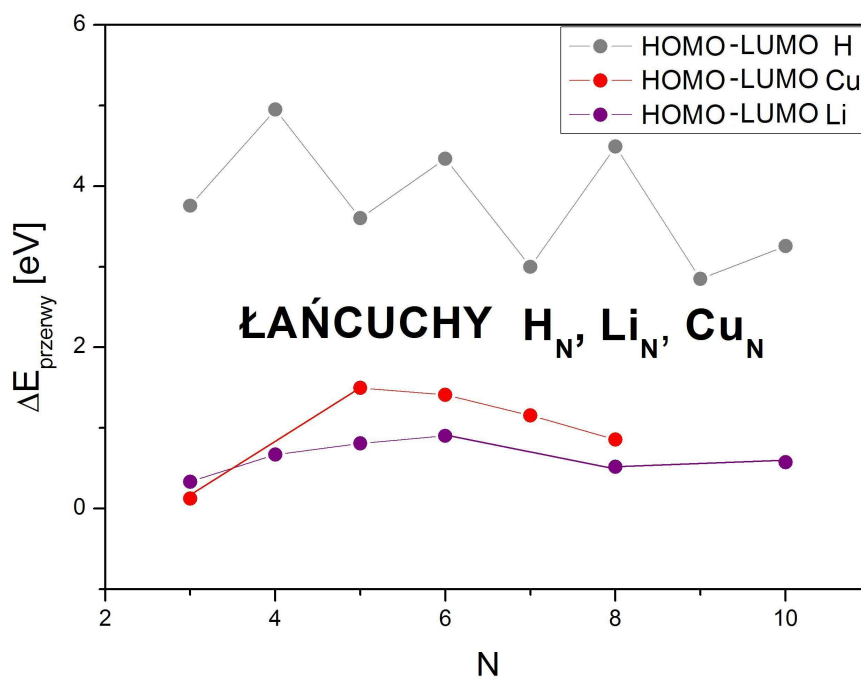
Zamieszczono tutaj jedynie przerwę liczoną metodą *LUMO – HOMO*, gdyż wydaje się ona dawać bardziej poprawne wyniki niż *IP – EA*.

Dla miedzi i litu przerwy są bardzo podobne i dla liczby atomów większej od 6 są mniejsze niż 1 eV. Potwierdza to zdecydowanie lepszą przewodność tychże struktur niż układów wodorowych. Przerwa energetyczna dla wodoru jest bez porównania większa i jest dla 6 atomów rzędu 9 eV. Zależności dla łańcuchów parzystych i nieparzystych są mocno rozseparowane. Układów z parzystą liczbą atomów H na skutek tworzenia się molekuł  $H_2$  mają wyraźny charakter izolatora. Jest on mniejszy w układach z nieparzystą liczbą atomów z powodu istnienia atomu, który nie ma z kim utworzyć wiązania kowalencyjnego, a tym samym ma wolny elektron.

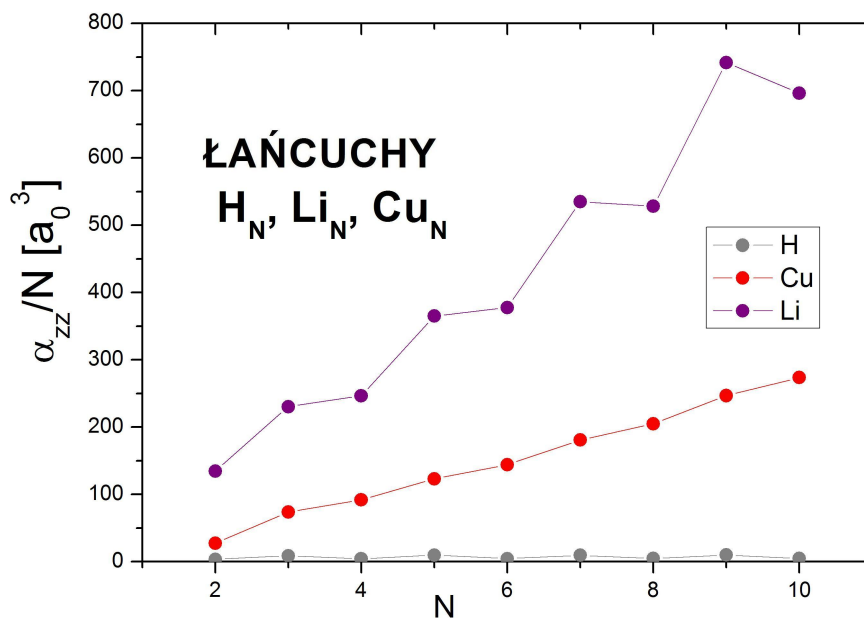
Analogicznie, jak w przypadku łańcuchów przerwa energetyczna w pierścieniach (wykres 5.5.4) jest najmniejsza dla Li i Cu, a dużo większa dla H, przy czym różnica nie jest tak znaczna, jak wcześniej - tutaj jest rzędu 2 eV. Widać również wyraźne rozseparowanie dla pierścieni H, czego nie można zaobserwować w przypadku Li i Cu.

Najmniejszą przerwę energetyczną mają nanostruktury dwuwymiarowe litu, przy czym, już dla 8 atomów w układzie trójwymiarowy klaster ma mniejszą wartość. Zapewne dla dużej liczby atomów w układzie przerwa zarówno dla Li, jak i Cu osiągnęłyby poziom zera.

Na wykresie (5.5.5) przedstawiono  $\alpha_{zz}$  na atom w zależności od liczby atomów dla struktur jednowymiarowych. Polaryzowalność w przypadku wodoru jest o dwa rzędy wielkości mniejsza niż dla Li i Cu. W przypadku normalizacji na dimer wielkość polaryzowalności dla struktur wodorowych wzrasta dwukrotnie, co nadal jest bardzo mało w stosunku do polaryzowalności litu i miedzi. Również prawie stały trend tej zależności dla struktur wodorowych, w porównaniu do pozostałych, pozostaje niezmienny. Najszybciej rośnie polaryzowalność dla litu. Można tutaj doszukać się oddzielnej relacji dla



Rysunek 5.5.4: Porównanie wielkości przerwy energetycznej dla pierścieni H, Li i Cu.

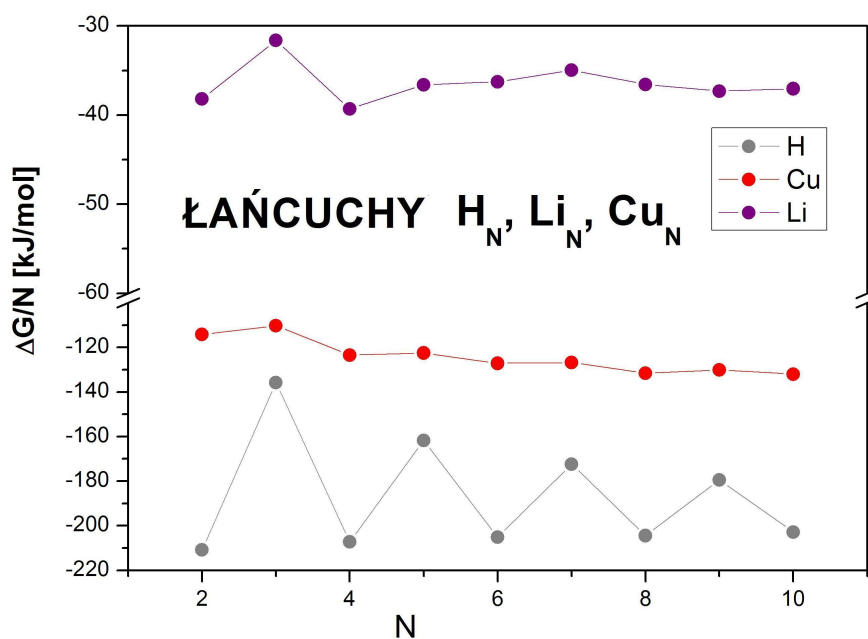


Rysunek 5.5.5: Porównanie głównej składowej tensora polaryzowalności na atom  $\alpha_{zz}/N$  w zależności od liczby atomów - dla łańcuchów H, Li i Cu.

parzystych i nieparzystych układów. Również w przypadku Cu obserwuje się wzrost polaryzowalności wraz ze wzrostem ilości atomów w łańcuchu. Takie zachowanie wskazuje wyraźnie na metaliczny charakter wiązań występujących w strukturach litowych i miedziowych.

Warto zauważyć, że polaryzowalności korelują z przerwami energetycznymi. Im większa wartość polaryzowalności, tym mniejsza przerwa.

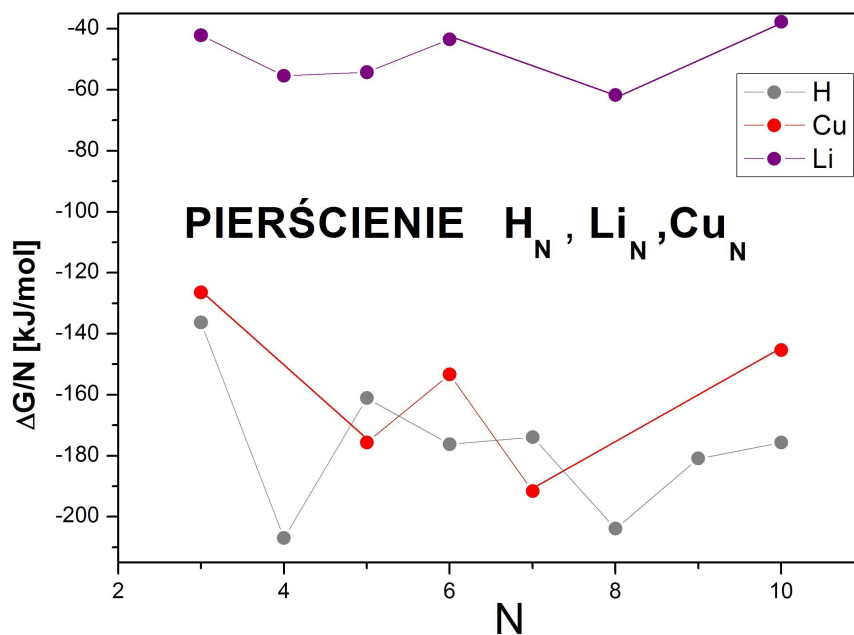
Ostatnim typem własności są własności termochemiczne, w których głównie skupiono się na zmianie energii swobodnej dla reakcji tworzenia z pojedynczych atomów całych struktur. Na wykresie (5.5.6) przedstawiono porównanie dla łańcuchów, natomiast na wykresie (5.5.7) dla struktur dwuwymiarowych. Obie zależności potwierdzają obserwacje, jakie można było poczynić na podstawie zależności energii wiązania na atom względem liczby atomów w łańcuchu. Zależności te stanowią wprost odpowiedź na pytanie o samorzutność i termodynamiczną możliwość zajścia reakcji tworzenia takich struktur, co przełożyć można na stabilność układów względem rozseparowanych atomów.



Rysunek 5.5.6: Porównanie  $\Delta G$  na atom dla łańcuchów H, Li i Cu.

W przypadku struktur wodorowych jednostką podstawową był dimer, więc należałoby przyrzeć się reakcjom tworzenia - nie z atomów, ale z dimerów. Odpowiedź o samorzutność takiego procesu niesie wykres (5.2.14). Powstanie takich struktur z molekuł dwuatomowych nie jest preferowane -  $\Delta G > 0$ .

Mimo wielu założeń - przybliżenia lokalnego, prowadzenia obliczeń w próżni, w stanie gazowym, optymalizowania struktury w temperaturze 0 K i zerowym ciśnieniu wyniki uzyskane w niniejszej pracy dość dobrze korelują z wartościami doświadczalnymi. Oznacza to, że dobrze odzwierciedlają rzeczywistość i mogą posłużyć do przewidywania właściwości takich układów. Są w większości przypadków lepsze niż wyniki uzyskane w cytowanych pracach. Oczywiście jest to spowodowane przede wszystkim datami tych



Rysunek 5.5.7: Porównanie  $\Delta G$  na atom dla pierścieni H, Li i Cu.

publikacji, a tym samym możliwościami numerycznymi i dostępnością oprogramowania do obliczeń *ab initio*. Z uwagi na szybkość rozwoju branży informatycznej w sensie zarówno sprzętowym, jak i odpowiednich programów - zastosowania odpowiednich algorytmów, obliczenia dużych układów, sprzed około 10 lat były o wiele trudniejsze, bardziej czasochłonne i zmuszały do stosowania szeregów przybliżeń.

## 6 Perspektywy

Wobec dobrej zgodności z doświadczeniem, można zastanawiać się nad zastosowaniem otrzymanych struktur.

Ciężko jest znaleźć zastosowania w przypadku układów wodorowych, z powodu wyrażonej jest dimeryzacji i małej stabilności. Dodatkowo własności elektryczne takich układów wskazują na silnie izolatorowy charakter, co praktycznie uniemożliwia wykorzystanie ich jako drutów kwantowych. Ich stabilizację można osiągnąć jedynie na powierzchniach innych układów. Dodatkowym problemem w tym przypadku jest stan skupienia - gazowy. Temperatura wrzenia i topnienia wodoru jest bardzo niska.

Czyste alkaliczne klastry (Li) rozważane są od dłuższego czasu jako dobre modele dla metalicznych klastrów. Przez ostatnie 30 lat zostały dość dokładnie przebadane, zarówno teoretycznie, jak i doświadczalnie. Istnieją również prace, w których bada się zamykanie innych atomów lub cząsteczek w trójwymiarowych klastrach - [65], co może mieć bardzo szerokie zastosowanie zarówno w nanotechnologii lub chemii.

Istnieje również wiele eksperymentalnych prac o różnych własnościach klastrów metali szlachetnych, zaczynając od spektroskopii fotoelektronowej, poprzez preferencyjne kanały i energie dysocjacyjne naładowanych klastrów, do przekrojów czynnych na ruchliwość jonów. Ponadto istnieje wiele prac teoretycznych, w których wykorzystuje się przeróżne podejścia i metody obliczeniowe. Są one bowiem szeroko wykorzystywane w nanotechnologii. Dla metali szlachetnych, którym jest miedź, istnieje szereg zastosowań w postaci nanourządzeń elektronicznych, optoelektronicznych, fotonicznych, nowoczesnych systemów nanokatalitycznych, a nawet zastosowań biomedycznych. Interesująca jest również kwestia budowy jednoelektronowych tranzystorów.

Możliwe jest tworzenie drutów kwantowych i kropek, które można później zaimplementować do szeregu różnych urządzeń i wykorzystać na wiele sposobów. Własności elektryczne takich układów<sup>53</sup> były badane w ostatnim czasie zarówno doświadczalnie, jak i przy użyciu metod *ab initio* - [61], [62].

Należy przyznać, że znacznie ciekawsze pod względem zastosowań jest złoto. Istnieje wiele prac, w których wykonano już kompleksową analizę własności strukturalnych i elektrycznych układów dwu- i trójwymiarowych - [49], [57], [58], [59]. Należałoby również przeprowadzić analizę własności termochemicznych, nie poprzestając bynajmniej na zależnościach entalpii, entropii i funkcji swobodnej Gibbsa. Możliwe byłoby wyznaczenie energii fragmentacji oraz zbadać stany przejściowe w tworzeniu się poszczególnych klastrów oraz przebadanie stabilności struktur. Z uwagi na konieczność uwzględnienia poprawek relatywistycznych metoda obliczania musiałaby ulec zmianie<sup>54</sup>. Przede wszystkim konieczne byłoby zastosowanie innego potencjału, a tym samym zmiana przybliżenia. Jako, że metoda DFT nie daje dobrego opisu stanów wzbudzonych, należałoby zastosować np. TDDFT lub metodę zupełnie innego typu - przykładowo MCI.

Możliwe wtedy stałoby się badanie lepsze określenie wielkości przerwy energetycznej, czy badanie nowych własności - przykładowo przejścia metal - izolator Motta [46]. Przejścia tego nie udało się zaobserwować w niniejszej pracy.

<sup>53</sup>tj. adatomy miedzi na dwuwymiarowej powierzchni Shockleya

<sup>54</sup>dobrze nadaje się do tego program *Turbomole*, obliczenia są również możliwe w *Gaussianie*

Mimo, iż obliczenia prowadzone w próżni mają dość dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi, dla właściwego opisu rzeczywistości konieczne byłoby wprowadzenie zewnętrznego potencjału i przeprowadzenie obliczeń dynamiki, możliwości zmian temperatury i ciśnienia w układzie - <sup>55</sup> lub umieszczenie badanego układu w odpowiedniej sieci<sup>56</sup>.

Bardzo interesująca byłaby możliwość potwierdzenia doświadczalnych rozwiązań teoretycznych układów, tak jak to przykładowo robił Blanc z małżeństwem Kouteckich [50], czy Fölsch - [61], [62]. Konieczne zatem byłoby zrealizowanie o wiele większego przedsięwzięcia, niż niniejsza praca.

---

<sup>55</sup>np. *Amber*

<sup>56</sup>Konieczne byłoby zastosowanie innego oprogramowania, np. *Molpro*

## Literatura

- [1] *Introduction to Computational Chemistry*, F. Jensen, John Wiley & Sons, Baffins Lane, Chichester, 1999,
- [2] *Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, D. C. Young, John Wiley & Sons, New York, 2001,
- [3] *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, W. Koch, M. C. Holthausen, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001,
- [4] *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, E. Lewars, Kluwer Academic Publishers, 2003,
- [5] *Idee Chemii Kwantowej*, L. Piela, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2003,
- [6] *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, A. Szabo, N. S. Ostlund, Dover Publications, INC, 1996,
- [7] *Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*, Michael Mueller, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002,
- [8] *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* J. Foresman, E. Frisch, Gaussian Inc. Pittsburgh NA, Second Edition, 1996,
- [9] *Podstawy chemii fizycznej* P. W. Atkins, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002,
- [10] *Gaussian 03 Online Manual* - podręcznik on-line na stronie producenta <http://www.gaussian.com>, ostatnia aktualizacja: 21 listopad 2006r.,
- [11] *Inhomogenous Electron Gas*, P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B , **136**, 864-871 (1964),
- [12] *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effect*, W. Kohn, J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133-1140 (1965),
- [13] *A quantum chemical view of density functional theory* O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. Phys. Chem. A, **101**, 5383-5403 (1997),
- [14] *Density Functional Theory of Electronic Structure* W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, J. Phys. Chem., **100**, 12974-12980 (1996),
- [15] *Perspective on 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects' by W. Kohn and L.J. Sham* E. J. Baerends, Theor. Chem. Acc., **103 (3-4)**, 265-269 (2000),
- [16] *Solution to the Kohn-Sham equations using reference densities from accurate, correlated wave functions for the neutral atoms helium through argon* R. C. Morrison , Q. Zhao , Phys. Rev. A, **51**, 1980 - 1984 (1995),

- [17] *Density-functional theory for excited states* A. Görling , Phys. Rev. A, **54**, 3912 - 3915 (1996),
- [18] *Relationship of Kohn–Sham eigenvalues to excitation energies* A. Savin, C. J. Umrigar and X. Gonze, Chem. Phys. Lett., **288**, 391 - 395 (1998),
- [19] *On the Performance of Density Functional Theory for Symmetry-breaking Problems* C. D. Sherrill, M. S. Lee, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., **302**, 425-430 (1999),
- [20] *Spin-Unrestricted Character of Kohn-Sham Orbitals for Open-Shell Systems* J. A. Pople, P. M. W. Gill, N. C. Handy, Init. J. Quant. Chem., **56**, 303- (1995),
- [21] *The energy density functional formalism for excited states* A. K. Theophilou, J. Phys. C: Solid State Phys., **12**, 5419-5430 (1979),
- [22] *Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem* A. Görling , Phys. Rev. A, **54**, 3359-3373 (1999),
- [23] *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism* O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev., B **13**, 4274 - 4298 (1976),
- [24] *Local-density theory of multiplet structure* U. von Barth, Phys. Rev. A, **20**, 1693 - 1703 (1979),
- [25] *Spin-restricted density functional approach to the open-shell problem* M. Filatov, S. Shaik , Chem. Phys. Lett., **288**, 689-697 (1998),
- [26] *Application of spin-restricted open-shell Kohn–Sham method to atomic and molecular multiplet states* M. Filatov, S. Shaik , J. Chem. Phys., **110**, 116-125 (1999),
- [27] *Density functional theory for open-shell singlet biradicals* J. Gräfenstein, E. Kraka, D. Cremer, Chem. Phys. Lett., **288**, 593–602 (1998),
- [28] *Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules* S. Grimme, Chem. Phys. Lett., **259**, 128-137 (1996),
- [29] *A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods* S. Grimme, M. Waletzke, J. Chem. Phys., **111**, 5645-5655 (1999),
- [30] *Excitation Energies of Benzene from Kohn-Sham Theory* N. C. Handy, D. J. Tozer, J. Comp. Chem., **20**, 106-113 (1999),
- [31] *Time-dependent density functional theory for radicals An improved description of excited states with substantial double excitation character* S. Hirata, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., **302**, 375–382 (1999),

- [32] *Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory* M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., **76**, 1212-1215 (1996),
- [33] *A Simplification of the Hartree-Fock Method* J. C. Slater, Phys. Rev., **81**, 385-390 (1951),
- [34] *Ground state of electron gas by stochastic method* D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **42**, 566-569 (1980),
- [35] *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis* S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., **58**, 1200-1211 (1980),
- [36] *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy* J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **45**, 13244-13249 (1992),
- [37] *Thermochemistry in Gaussian* J. W. Ochterski, help@gaussian.com, Gaussian, Inc. June 2, 2000,
- [38] *Improved coupled perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham convergence acceleration* V. Weber, C. Daul, Chem. Phys. Lett., **370**, 99-105 (2003),
- [39] *Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation* L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **106**, 1063 (1997),
- [40] *On some approximations in applications of X theory* B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, J. Chem. Phys., **71**, 3396 (1979),
- [41] *On first-row diatomic molecules and local density models* B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, J. Chem. Phys., **71**, 4993 (1979),
- [42] *Basis Set Selection for Molecular Calculations* E. R. Dacidson, D. Feller, Chem. Rev., **86**, 661-696 (1988),
- [43] *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations* T.H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., **90**, 1007-1023 (1989),
- [44] *Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets* M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, J. Chem. Phys., **80**, 3265 (1984),
- [45] *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions* R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, J. Chem. Phys., **72**, 650 (1980),
- [46] *Ab initio calculation of the metal-insulator transition in lithium rings* B. Paulus, K. Rościszewski, P. Fulde, H. Stol, Phys. Rev. B, **68**, 235115 (2003),

- [47] *DFT study of one-dimensional lithium lattices as nanowires* H. Sabzyan, F. Mohammadi, Chem. Phys., **301**, 141-152 (2004),
- [48] *On the photoelectron spectrum of  $Li_4^-$*  Ch. W. Bauschlicher Jr., Chem. Phys. Lett., **260**, 309-313 (1996),
- [49] *Trends in the structure and bonding of noble metal clusters* E. M. Fernandez, J. M. Soler, I. L. Garzon, L. C. Balbas, Phys. Rev. B, **70**, 165403 (2004),
- [50] *Evolution of the electronic structure of lithium clusters between four and eight atoms* J. Blanc, V. Bonacic-Koutecky, M. Broyer, J. Chevalayerne, Ph. Dugourd, J. Koutecky, C. Scheuch, J. P. Wolf, L. Wöste, J. Chem. Phys., **96**, 1793-1809 (1992),
- [51] *The structure of  $Li_7^-$  and  $K_7^-$*  Ch. W. Bauschlicher Jr., Chem. Phys., **206**, 35-42 (1996),
- [52] *Ab initio potential energy surface and vibrational energies of  $Li_3^-$*  F. Wang, F. R. W. McCourt, E. I. von Nagy-Felsobuki, Chem. Phys. Lett., **269**, 138-144 (1996),
- [53] *Experimental and theoretical investigations of ionization potential and structures of mixed sodium lithium clusters* E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, R. Antoine, M. Broyer, Ph. Dugourd, D. Rayane, Chem. Phys. Lett., **290**, 171-179 (1998),
- [54] *Thermochemical properties of lithium cluster  $Li_5$*  C. H. Wu, J. Chem. Phys., **91**, 546-551 (1989),
- [55] *Electronic and geometric structure of  $Li_4$  and  $Na_4$  clusters* H.-O. Beckmann, J. Koutecky, V. Bonacic-Koutecky, J. Chem. Phys., **73**, 5182-5190 (1980),
- [56] *Protonated hydrogen clusters* I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, J. Chem. Phys., **107**, 9482-9492 (1997),
- [57] *Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises* H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, Phys. Rev. Lett., **89**, 033401 (2002),
- [58] *Comparison of the bonding in  $Au_8$  and  $Cu_8$ : a density functional theory study* H. Grönbeck, P. Broqvist, Phys. Rev. B, **71**, 073408 (2005),
- [59] *Calculations of hydrogen chemisorption energies on optimized copper clusters* L. Triguero, U. Wahlgren, P. Boussard, P. Siegbahn, Chem. Phys. Lett., **237**, 550-559 (1995),
- [60] *The combined exact diagonalization - ab initio approach and its application to correlated electronic states and Mott-Hubbard localization in nanoscopic systems* J. Spalek, E. M. Görlich, a. Rycerz, R. Zahorbeński, J. Phys. Condens. Matter, **19**, 255212 (2007),

- 
- [61] *Localization of the Cu(111) surface state by single Cu adatoms* F. E. Olsson, M. Persson, A. G. Borisov, J.-P. Gauyacq, J. Lagoute, S. Fölsch, Phys. Rev. Lett., **93**, 206803 (2004),
- [62] *Link between adatoms resonances and the Cu(111) Shockley surface state* J. Lagoute, X. Liu, S. Fölsch, Phys. Rev. Lett., **95**, 136801 (2005),
- [63] *Full configuration interaction study of the metal-insulator transition in model systems: LiN linear chains N=2,4,6,8* V. Vetere, A. Monari, G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, B. Paulus, J. Chem. Phys., **128**, 024701 (2008),
- [64] *Effect of dimensionality on the electronic structure of Cu, Ag and Au* T. Nautiyal, S. J. Youn, K. S. Kim, Phys. Rev. B, **68**, 033407 (2003),
- [65] *Molecular Oxygen Dianions Trapped in Lithium Cluster Cages* Q. Luo and Q.-S. Li, Inorg. Chem., **45**, 6431-6434 (2006).

## Spis rysunków

3.1.1	Wizualizacja gęstości oraz laplasjanu gęstości dla układu zbudowanego z 5 atomów H po optymalizacji geometrii, wykonana przy pomocy programu <i>Molden</i> . . . . .	6
3.1.2	Poszczególne rodzaje rozkładów gęstości dla dziury w $H_2$ dla trzech różnych odległości międzyatomowych. Kolorem czerwonym oznaczono położenie próbnego elektronu. Natomiast kolorem czarnym położenia jąder H. (wg [13]) . .	10
3.3.1	Krzywa energii potencjalnej dla $H_2$ ukazująca rozbieżności między metodami ograniczonymi - RHF i RKS oraz metodami nieograniczonymi UHF i UKS, ze źródła [3] . . . . .	20
3.5.1	Poglądowa ilustracja przybliżenia lokalnej gęstości zaczerpnięta z książki [3] .	24
3.5.2	Wizualizacja potencjału VWN. Na górnym obrazku znajduje się jakościowy przebieg potencjału zadanego równaniem 3.5.8. Na dolnym wykreślono zależność $\varepsilon_c^{VWN}$ od $r_s$ dla zadanych wartości $\zeta$ , według wzoru (3.5.9), na podstawie oryginalnych danych z [35]. . . . .	26
4.0.1	<i>Gaussian 3.01</i> - autorzy . . . . .	30
4.1.1	Baza 6-311+G(d) dla atomu litu, tabela z pliku wyjściowego. Na czerwono zaznaczono współczynniki kontrakcji dla orbitali typu "s", na zielono - dla typu "p". Powłoka SP oznacza, że orbitale s i p posiadają ten sam wykładnik. Odpowiednie współczynniki kontrakcji (4.1.4) dla orbitali atomowych typu s ( $2s'$ , $2s''$ , $2s'''$ , $3s$ ) zaznaczono na czerwono, a dla orbitali typu "p" - na zielono. Każda kolorowa ramka to wykładniki PGTO, składające się na orbital skontraktowany. Odpowiednio: czerwona ramka - $1s$ , czarna - $2s'$ , $2p'$ zielona - $2s''$ , $2p''$ ; żółta - $2s'''$ , $2p'''$ ; fioletowa - $3s$ , $3p$ i ramka brązowa - $3d$ . . . . .	32
4.1.2	Wizualizacja konturu orbitali molekularnych, dla trzech liniowo połączonych atomów litu. Wizualizacji dokonano przy pomocy programu <i>Molden</i> . HOMO - najwyżej obsadzony orbital molekularny, LUMO - najniżej nieobsadzony orbital molekularny. HOMO( $\alpha$ ) i LUMO( $\beta$ ) to orbitale antywiążące, pozostałe - to orbitale wiążące. . . . .	34
5.2.1	Zależność odległości między kolejnymi atomami od numeru atomu w łańcuchach H. Poniżej i powyżej wykresu przedstawiono wizualizacje zoptymalizowanych łańcuchów, złożonych z 10 (linia ciągła) i 9 (linia przerywana) atomów, wykonane przy pomocy programu <i>Gabedit 2.0.11</i> . . . . .	50
5.2.2	Wykres zależności odległości między atomami od liczby atomów w łańcuchu. Kolorem pomarańczowym oznaczono odległość $R_{1,2}$ , zielonym $R_{2,3}$ , a fioletowym $R_{3,4}$ . Zaznaczono osobno poszczególne zależności dla łańcuchów parzystych i nieparzystych . . . . .	51
5.2.3	Zależność energii wiązania na atom od liczby atomów w łańcuchu. Kolorem czarnym oznaczono łańcuchy neutralne, niebieskim zjonizowane ujemnie, a czerwonym zjonizowane dodatnio. . . . .	52
5.2.4	Zależność energii wiązania na dimer od liczby atomów w łańcuchu. . . . .	53
5.2.5	Energia wiązania na jednostkę podstawową ( $j_p = N$ lub $\frac{1}{2}$ ) w funkcji liczby atomów w łańcuchu - porównanie łańcuchów neutralnych i zjonizowanych. .	54

5.2.6	Zależność wielkości przerwy energetycznej liczonej jako różnicę między HOMO i LUMO (ciągła linia) oraz IP i EA (linia przerywana) od liczby atomów.	55
5.2.7	Rozkład gęstości ładunku, z analizy populacyjnej Mullikena, na poszczególnych atomach H w łańcuchach neutralnych (czarne), zjonizowanych ujemnie (niebieskie) i dodatnio (czerwone).	55
5.2.8	Składowa polaryzowalności $\alpha_{zz}$ w funkcji liczby atomów. łańcuchy neutralne - kolor czarny, zjonizowane dodatnio - czerwony, ujemnie - niebieski.	56
5.2.9	Otrzymane po optymalizacji geometrii struktury (uzyskano 3 lub cztery kryteria zbieżności). Startową geometrią były pierścienie H z równomiernie rozmieszczonymi atomami, najczęściej w odległości 0.817 Å. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu <i>Gabedit 2.0.11</i> .	57
5.2.10	Energia wiązania w pierścieniach na dimer od liczby atomów w pierścieniu. Linia przerywaną zaznaczono poziom zera.	58
5.2.11	Wielkość przerwy energetycznej w pierścieniach w zależności od liczby atomów. Linia przerywaną oznaczono $IP - EA$ , natomiast linią ciągłą $HOMO - LUMO$ .	59
5.2.12	Porównanie energii wiązania na dimer w zależności od liczby atomów w łańcuchach i pierścieniach. Linia przerywana oznaczono poziom zera.	60
5.2.13	Porównanie wielkości przerwy energetycznej na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchach i pierścieniach.	61
5.2.14	Porównanie $\Delta G$ na dimer w zależności od liczby atomów w łańcuchach i pierścieniach.	62
5.3.1	Zależność odległości pomiędzy kolejnymi atomami od numeru atomu w łańcuchach Li. Poniżej i powyżej wykresu zamieszczono wizualizacje zoptymalizowanych struktur wykonane przy użyciu programu <i>Gabedit 2.0.11</i> .	63
5.3.2	Zależność odległości międzyatomowych od liczby atomów w łańcuchu Li. Kolor pomarańczowym oznaczono odległość $R_{1,2}$ , zielonym $R_{2,3}$ , a fioletowym $R_{3,4}$ .	64
5.3.3	Energia wiązania na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchu. Kolor czarny - pierścienie neutralne, czerwony - zjonizowane dodatnio, niebieski - zjonizowane ujemnie.	65
5.3.4	Wielkość przerwy w zależności od liczby atomów w łańcuchu. Linia przerywana: IP-EA, linia ciągła: HOMO-LUMO.	65
5.3.5	Rozkład gęstości ładunku, z analizy mullikenowskiej, na poszczególnych atomach Li w łańcuchach neutralnych (czarne), zjonizowanych ujemnie (niebieskie) i dodatnio (czerwone).	66
5.3.6	Składowa tensora polaryzowalności $\alpha_{zz}$ na atom w zależności od ilości atomów w łańcuchu. Kolor czarny - pierścienie neutralne, czerwony - zjonizowane dodatnio, niebieski - zjonizowane ujemnie.	67
5.3.7	Otrzymane po optymalizacji geometrii struktury, dla których uzyskano przynajmniej 3 kryteria zbieżności. Startową geometrią były pierścienie Li z równomiernie rozmieszczonymi atomami, w odległości 2.672 Å lub 2.272 Å. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu <i>Gabedit 2.0.11</i> .	68

5.3.8	Znaczenie geometrii początkowej. Na rysunku znajdują się otrzymane po optymalizacji geometrii struktury, które były najstabilniejsze. $r_o$ oznacza początkową odległość (przed optymalizacją) na jaką rozsunęto równomiernie atomy Li ustawione w pierścieniu. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu <i>Gabedit 2.0.11</i> . . . . .	69
5.3.9	Energia wiązania na atom w zależności od liczby atomów w pierścieniach. Kolor czarny - pierścienie neutralne, czerwony - zjonizowane dodatnio, niebieski - zjonizowane ujemnie. . . . .	70
5.3.10	Zależność wielkości przerwy od liczby atomów w pierścieniu. Linia przerywaną oznaczono IP-EA, linią ciągłą HOMO-LUMO. . . . .	71
5.3.11	Otrzymane struktury trójwymiarowe klastrów dla różnych początkowych odległości między atomami. Geometrią startową był ring złożony z (N-2) atomów, nad i pod którym umieszczono po jednym atomie. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu <i>Gabedit 2.0.11</i> . . . . .	72
5.3.12	Porównanie średniej odległości międzyatomowej od ilości atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów. . . . .	73
5.3.13	Porównanie energii wiązania na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów. . . . .	74
5.3.14	Porównanie przerwy energetycznej na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów. . . . .	74
5.3.15	Porównanie $\Delta G$ na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów, pierścieni i klastrów. . . . .	75
5.4.1	Odległość międzyatomowa w zależności od liczby atomów w łańcuchu. Nad i pod wykresem umieszczono wizualizację zoptymalizowanych łańcuchów. . . . .	76
5.4.2	Zależność odległości międzyatomowych od liczby atomów w łańcuchu Li. Kolor pomarańczowym oznaczono odległość $R_{1,2}$ , zielonym $R_{2,3}$ , a fioletowym $R_{3,4}$ . . . . .	76
5.4.3	Energia wiązania na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchach. Kolor czarny - łańcuch neutralny, kolor czerwony - łańcuch zjonizowany dodatnio, kolor niebieski - łańcuch zjonizowany ujemnie. . . . .	77
5.4.4	Wielkość przerwy energetycznej na atom w zależności od liczby atomów w łańcuchach. Linia przerywana - IP-EA, linia ciągła - HOMO-LUMO. . . . .	78
5.4.5	Rozkład gęstości ładunku, z analizy Mullikena, na poszczególnych atomach Cu w łańcuchach neutralnych (czarne), zjonizowanych ujemnie (niebieskie) i dodatnio (czerwone). . . . .	78
5.4.6	Składowa polaryzowalności $\alpha_{zz}$ na atom od ilości atomów w łańcuchach. Kolor czarny - łańcuch neutralny, kolor czerwony - łańcuch zjonizowany dodatnio, kolor niebieski - łańcuch zjonizowany ujemnie. . . . .	79
5.4.7	Otrzymane po optymalizacji geometrii struktury (uzyskano 3 lub cztery kryteria zbieżności). Startową geometrią były pierścienie Cu z równomiernie rozmieszczonymi atomami, najczęściej w odległości 2.272 Å. Wizualizacja wykonana została przy pomocy programu <i>Gabedit 2.0.11</i> . . . . .	80
5.4.8	Energia wiązania na atom od liczby atomów w pierścieniach. Kolor czarny - pierścień neutralny, kolor czerwony - pierścień zjonizowany dodatnio, kolor niebieski - pierścień zjonizowany ujemnie. . . . .	81

5.4.9 Wielkość przerwy energetycznej w funkcji liczby atomów w pierścieniach liczona dwoma sposobami. Wykres zaczerpnięty z [49], z naniesionymi danymi uzyskanymi w niniejszej pracy - zielonym. Kolorem czerwonym na wykresie $IP - EA$ oznaczono dane eksperymentalne, a kolorem czarnym uzyskane w artykule. Natomiast na wykresie $HOMO - LUMO$ kolorem niebieskim zaznaczono uzyskane w artykule wyniki dla Cu. . . . .	82
5.4.10 Porównanie energii wiązania na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów i pierścieni. . . . .	83
5.4.11 Porównanie wielkości przerwy energetycznej w funkcji liczby atomów dla łańcuchów i pierścieni. . . . .	84
5.4.12 Porównanie $\Delta G$ na atom w zależności od liczby atomów dla łańcuchów i pierścieni. . . . .	84
5.5.1 Porównanie energii wiązania na atom dla łańcuchów H, Li i Cu. . . . .	85
5.5.2 Porównanie energii wiązania na atom dla pierścieni H, Li i Cu. . . . .	86
5.5.3 Porównanie wielkości przerwy energetycznej dla łańcuchów H, Li i Cu. . . . .	87
5.5.4 Porównanie wielkości przerwy energetycznej dla pierścieni H, Li i Cu. . . . .	88
5.5.5 Porównanie głównej składowej tensora polaryzowalności na atom $\alpha_{zz}/N$ w zależności od liczby atomów - dla łańcuchów H, Li i Cu. . . . .	88
5.5.6 Porównanie $\Delta G$ na atom dla łańcuchów H, Li i Cu. . . . .	89
5.5.7 Porównanie $\Delta G$ na atom dla pierścieni H, Li i Cu. . . . .	90