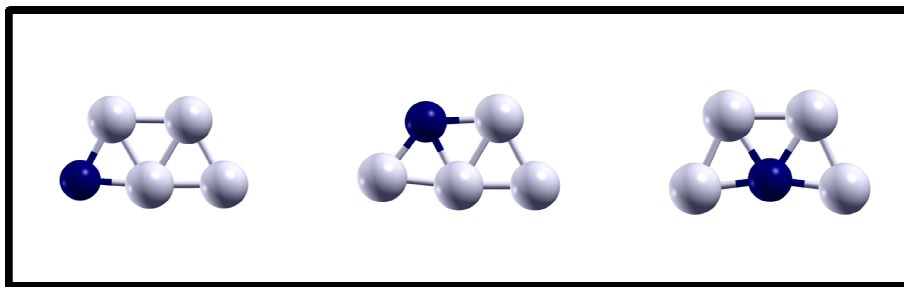


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ



ΚΗΛΥΜΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2010



# Ευχαριστίες

---

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, επίκουρο καθηγητή κ. Παπαγεωργίου Δημήτριο για την καθοδήγηση και τη στενή του επαφή με την πρόοδο της εργασίας μου. Ευχαριστώ τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ευαγγελάκη Γιώργο και την επίκουρη καθηγήτρια κ. Λέκκα Χριστίνα για την συνεχή βοήθεια που μου παρείχαν σχετικά με τον προσανατολισμό της εργασίας και την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Επίσης, τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής, τον καθηγητή κ. Λαγαρή Ισαάκ τον επίκουρο καθηγητή κ. Λοιδωρική Λευτέρη, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Πατσαλά Παναγιώτη και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Παπανικολάου Νικόλαο για τις χρήσιμες παρατηρήσεις τους πάνω στο υπό μελέτη θέμα.

Σημαντική συμβολή σε τεχνικής φύσεως θέματα μου παρείχαν οι Καργιωτάκης Γιώργος και Δημακόπουλος Κώστας, ενώ θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους υπόλοιπους φοιτητές, προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς, που πέρασαν από το Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης των Υλικών για τη συνεργασία που είχαμε. Ακόμη, θα ήθελα να αναφερθώ και στις μακριές συζητήσεις γενικότερου επιστημονικού ενδιαφέροντος με τους φίλους μου Μαστορίδη Θέμη και Δελή Βασίλη που βοήθησαν στη διεύρυνση των γνώσεών μου.

Πάνω απ'όλα, θέλω να δώσω τις μεγαλύτερες ευχαριστίες στην οικογένειά μου για την αμέριστη υποστήριξη, πάνω από όλα την ηθική, που μου παρείχαν στα χρόνια των σπουδών μου.



# Περίληψη

---

Στην παρούσα διατριβή ασχοληθήκαμε με τη μελέτη μικρών νανοσωματιδίων (ΝΣ)  $Ag_mCu_n$ ,  $Ag_mPd_n$  και  $Ag_mZr_n$  με  $m+n=2-5$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT) σε συνδυασμό με μια πλειάδα δυναμικών ανταλλαγής-συσχετισμού. Η γεωμετρική βελτιστοποίηση για τα ΝΣ Ag-Cu έδειξε ότι οι δομές και των μονομεταλλικών αλλά και των διμεταλλικών είναι επίπεδες. Για τα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Cu συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι τα άτομα του Ag προτιμούν περιφερειακές θέσεις, ενώ φάνηκε ότι τα δύο συστατικά είναι αναμείξιμα σε αυτήν την κλίμακα. Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των ΝΣ αυτών όπως τα δυναμικά ιονισμού, οι ηλεκτροσυγγένειες και οι διαφορές HOMO-LUMO παρουσιάζουν συμπεριφορά μονού-ζυγού, εξαρτώμενες από τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων του συστήματος. Η μελέτη της πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων έδειξε ότι εμφανίζονται παρόμοια ποιοτικά χαρακτηριστικά σε όλα τα ΝΣ Ag-Cu με μικρές εντοπισμένες κορυφές s-d χαρακτήρα κοντά στην ενέργεια Fermi και μία d ζώνη χαμηλότερα. Από την άλλη, τα μονομεταλλικά ΝΣ Pd είναι τρισδιάστατα, ενώ για τα διμεταλλικά Ag-Pd η αντικατάσταση δύο ατόμων Pd από άτομα Ag αρκεί ώστε να ανακτήσουμε επίπεδες γεωμετρίες. Τα δύο στοιχεία δεν καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις, αλλά είναι ταυτόχρονα αναμείξιμα. Η ανάλυση πληθυσμών Mulliken έδειξε ότι τα άτομα του Pd προωθούν φορτίο από την συμπληρωμένη 4d στην κενή 5s στοιβάδα ώστε να δημιουργήσουν δεσμούς. Η δομή του διαγράμματος της πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων για τα άτομα του Pd είναι διαφορετική από αυτά των Ag και Cu αφού παρουσιάζουν μία φαρδιά d ζώνη όπου υβριδίζει με το μικρό s φορτίο. Προσθήκη ατόμων Ag στο ΝΣ έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ζώνης σε χαμηλότερες ενέργειες και την εμφάνιση των χαρακτηριστικών εντοπισμένων κορυφών του Ag. Τα μονομεταλλικά ΝΣ Zr εμφανίζουν και αυτά τρισδιάστατες δομές σαν του Pd. Σε αντίθεση όμως με τα Ag-Pd, τα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Zr αποκτούν επίπεδες δομές για χαμηλή ή μέση περιεκτικότητα σε Ag και μεγάλου μήκους

δεσμοί Ag-Zr που σχηματίζονται έχουν ως αποτέλεσμα την τοποθέτηση των ατόμων του Ag σε περιφερειακές θέσεις. Η ηλεκτρονιακή δομή των ΝΣ Zr και Ag-Zr είναι παρόμοια με αυτήν των ΝΣ Pd και Ag-Pd. Δευτερεύον σκέλος της μελέτης μας αφορούσε την καταλληλότητα διαφόρων δυναμικών ανταλλαγής-συσχετισμού για τέτοιου τύπου υπολογισμούς. Έτσι χρησιμοποιήσαμε συνολικά έξι δυναμικά από τρεις τύπους προσεγγίσεων: το SVWN5 από την LSDA, τα BPW91, PBE και BLYP από την GGA, καθώς και τα υβριδικά δυναμικά B3LYP και PBE0. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το LSDA δυναμικό είναι τελείως ακατάλληλο και ότι τα καλύτερα αποτελέσματα δίνονται από τα GGA και υβριδικά δυναμικά, ειδικότερα τα BPW91, PBE και PBE0.

# Abstract

---

In this work we focused on small  $\text{Ag}_m\text{Cu}_n$ ,  $\text{Ag}_m\text{Pd}_n$  and  $\text{Ag}_m\text{Zr}_n$  nanoclusters with  $m+n=2-5$ . The calculations were carried out using Density Functional Theory (DFT) combined with a multitude of exchange-correlation functionals. Geometry optimization for the Ag-Cu clusters showed that, both pure and bimetallic, prefer planar structures. More specifically, for bimetallic structures we observed that Ag atoms prefer to occupy edge positions, while the two elements can be mixed at this scale. Electronic properties like ionization potentials, electron affinities and HOMO-LUMO gaps were found to have an even-odd oscillation, depending on the total number of electrons in the cluster. The calculation of the density of states showed that there are common qualitative characteristics for all Ag-Cu clusters with small localized s-d peaks close to the Fermi level and a d band at lower energies. On the other hand, pure Pd clusters are three dimensional, while for Ag-Pd bimetallic ones the substitution of two Pd atoms by Ag atoms is sufficient for the shift to planar geometries. The two elements do not occupy specific positions but they do mix. Mulliken population analysis showed that, in order to improve bonding, Pd atoms promote charge from the full 4d to the empty 5s orbital. The structure of the density of states for Pd atoms is different than for Ag or Cu atoms since the former has a wide d band where the small s charge hybridizes. Any addition of Ag atoms in the cluster results in a shift of the d band to lower energies and the appearance of the characteristic localized peaks of Ag. Pure Zr clusters have three dimensional structures, similar to those of Pd. In contrast to Ag-Pd clusters though, bimetallic Ag-Zr clusters change to planar structures for medium or low Ag content. Moreover, the long Ag-Zr bonds that are formed result in the positioning of Ag atoms in peripheral positions, in order to reduce any structural distortions. The structure of the density of states for pure Zr and bimetallic Ag-Zr clusters is similar to that of Pd and Ag-Pd. A secondary part of this work aimed at the appropriateness of various exchange-correlation potentials for this type of calculations. For

this reason we used totally six potentials deriving from three different approximations: SVWN5 from LSDA, BPW91, PBE and BLYP from GGA and the hybrid potentials B3LYP and PBE0. Our results showed that the LSDA potential is inappropriate for this use and the best results derive from the GGA and hybrid potentials, particularly BPW91, PBE and PBE0.



# Συντομογραφίες

---

AFM: Atomic Force Microscopy

CASSCF: Complete Active Space SCF

CCSD: Coupled Cluster Singles Doubles

CCSD(T): Coupled Cluster Singles Doubles “Connected” Triples

CGF: Contracted Gaussian Function (συσταλμένη συνάρτηση Gauss)

CI: Configuration Interaction

CIS: Configuration Interaction Singles

CISD: Configuration Interaction Singles Doubles

DFT: Density Functional Theory

DOS: Density of States (πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων)

EA: Electron Affinity (ηλεκτροσυγγένεια)

ECP: Effective Core Potential (ενεργό δυναμικό πυρήνα)

EXAFS: X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

GTO: Gaussian-Type-Orbital (τροχιακό μορφής Gauss)

HF: Hartree-Fock

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IP: Ionization Potential (δυναμικό ιονισμού)

IR: Infra-Red (φασματοσκοπία υπερύθρου)

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals (θεωρία γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών)

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MCSCF: Multiconfiguration Self-Consistent Field

MP2: Møller-Plesset (2<sup>nd</sup> order)

NMR: Nuclear Magnetic Resonance (φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού)

PES: Potential Energy Surface (επιφάνεια δυναμικής ενέργειας)

PES: Photoelectron Spectroscopy (φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων)

PG: Point Group (ομάδα συμμετρίας)

RECP: Relativistic Effective Core Potential (σχετικιστικό ενεργό δυναμικό πυρήνα)

SEM: Scanning Electron Microscopy

STO: Slater-Type-Orbital (τροχιακό μορφής Slater)

STM: Scanning Tunneling Microscopy

TEM: Transmission Electron Microscopy

TOFMS: Time-Of-Flight Mass Spectrometry

UV-Vis: Ultra Violet-Visible (φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού)

XC: Exchange-Correlation (ανταλλαγή-συσχετισμός)

# Κατάλογος εικόνων

---

	Σελίδα
1.1 Το φουλερένιο C <sub>60</sub> .....	2
1.2 Σχηματική αναπαράσταση των δύο κυριότερων τρόπων σταθεροποίησης ΝΣ σε διάλυμα.....	3
1.3 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας διαχωρισμού ΝΣ με χρήση της μεθόδου TOFMS.....	5
1.4 Νανοσωματίδια Au <sub>309</sub> από εικόνες μικροσκοπίας HRTEM.....	6
1.5 Ο προταθείς μηχανισμός ανάπτυξης των εικοσαεδρικών ΝΣ Ni μέσω εικόνων μικροσκοπίας FESEM.....	7
1.6 Αρχές λειτουργίας φασματοσκοπίας NeNePo.....	9
1.7 Η εξάρτηση μιας ιδιότητας ΝΣ από τον αριθμό των ατόμων.....	10
1.8 Ο λόγος των ατόμων στην επιφάνεια ενός εικοσαεδρικού ΝΣ προς αυτά του όγκου συναρτήσκει του συνολικού αριθμού ατόμων.....	11
1.9 Διακριτοποίηση των ηλεκτρονιακών σταθμών με τη μείωση του μεγέθους του μεταλλικού σωματιδίου.....	12
1.10 Δομή φλοιών των αποκεντρωμένων τροχιακών σε ένα σφαιρικό δυναμικό συστήματος με 40 ηλεκτρόνια.....	14
1.11 Ο τρόπος με τον οποίο συμπληρώνονται φλοιοί στην κυβοκταεδρική δομή, ο συνολικός αριθμός φλοιών και ατόμων και το ποσοστό ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια.....	15
1.12 Τρεις δομές που συναντώνται συχνά στα μεταλλικά ΝΣ.....	15
1.13 Αλληλεπίδραση ΝΣ Ag με το βακτήριο Syphilis typhus.....	19
1.14 Η PES του τριμερούς Ag <sub>3</sub> καθώς και των ιόντων του.....	22
1.15 DOS των τεσσάρων μικρότερων ΝΣ Cu.....	25

## Σελίδα

2.1	Διάγραμμα ροής που περιγράφει τη διαδικασία επίλυσης των εξισώσεων KS και της γεωμετρικής βελτιστοποίησης.....	54
2.2	Ολική ενέργεια συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων για το μόριο του H <sub>2</sub> .....	70
3.1	Αρχικές δομές που υπόκεινται σε ελαχιστοποίηση ενέργειας για μονομεταλλικό NΣ.....	80
3.2	Κάθετο και αδιαβατικό δυναμικό ιονισμού για το διμερές του Ag.....	87
3.3	Διεύρυνση πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων με χρήση συναρτήσεων Gauss.....	88

## Σελίδα

4.1.1	Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα NΣ Ag-Cu.....	90
4.1.2	Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας του τριμερούς Ag <sub>3</sub> με τα δυναμικά PBE, PBE0 και B3LYP.....	95
4.1.3	Υπολειπόμενη ενέργεια και ενέργεια Δ <sub>2</sub> για τα τετραμερή του συστήματος Ag-Cu.....	97
4.1.4	Υπολειπόμενη ενέργεια και ενέργεια Δ <sub>2</sub> για τα πενταμερή του συστήματος Ag-Cu.....	100
4.1.5	Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS) και μερικές συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια για το NΣ Ag <sub>4</sub> Cu με το δυναμικό B3LYP.....	103
4.2.1	Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα NΣ Ag-Pd.....	114
4.2.2	Υπολειπόμενη ενέργεια και ενέργεια Δ <sub>2</sub> για τα τετραμερή και τα πενταμερή του συστήματος Ag-Pd.....	120
4.2.3	Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS) και μερικές συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια για τα τετραμερή του συστήματος Ag-Pd με το δυναμικό PBE0.....	123

4.2.4	Ανάλυση πληθυσμών Mulliken για τα μονομεταλλικά ΝΣ Pd με χρήση του δυναμικού PBE0.....	124
4.2.5	Ανάλυση πληθυσμών Mulliken για τετραμερή του συστήματος Ag-Pd με χρήση του δυναμικού PBE0.....	125
4.3.1	Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ Ag-Zr με χρήση του δυναμικού PBE0.....	130
4.3.2	Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ Ag-Zr με χρήση του δυναμικού BPW91.....	131
4.3.3	Υπολειπόμενη ενέργεια για τα τετραμερή και πενταμερή του συστήματος Ag-Zr.....	139
4.3.4	Ενέργεια $\Delta_2$ για τα τετραμερή και πενταμερή του συστήματος Ag-Zr.....	140
4.3.5	Διαγράμματα DOS για τα διμερή $Zr_2$ , AgZr και $Ag_2$ και οι συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια.....	142
4.3.6	Συνεισφορές κάθε ατόμου στη DOS για το διμερές AgZr.....	143
4.3.7	Διαγράμματα DOS για τα τετραμερή $Zr_4$ , AgZr <sub>3</sub> , Ag <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> , Ag <sub>3</sub> Zr και Zr <sub>4</sub> .....	144
4.3.8	Συνεισφορές κάθε ατόμου στη DOS για το τετραμερές AgZr <sub>3</sub> .....	145

## Σελίδα

Γ.1	Διάγραμμα ροής για τον προσδιορισμό ομάδας σημείου.....	182
-----	---	-----

# Κατάλογος πινάκων

---

## Σελίδα

2.1	Ονοματολογία δυναμικών ανταλλαγής συσχετισμού.....	65
-----	--	----

## Σελίδα

3.1	Αριθμός συναρτήσεων και συστολή της βάσης LANL2DZ για τα τέσσερα στοιχεία που μελετήσαμε.....	83
-----	---	----

## Σελίδα

4.1.1	Μήκος δεσμού, ενέργεια συνοχής και συχνότητα ταλάντωσης των τριών διμερών του συστήματος Ag-Cu με κάθε δυναμικό XC.....	92
4.1.2	Ενέργειες συνοχής των τριμερών του συστήματος Ag-Cu.....	96
4.1.3	Ομάδες συμμετρίας και μέσα μήκη δεσμών των τριμερών του συστήματος Ag-Cu.....	96
4.1.4	Ενέργειες συνοχής των τετραμερών του συστήματος Ag-Cu.....	98
4.1.5	Ομάδες συμμετρίας και μέσα μήκη δεσμών των τετραμερών του συστήματος Ag-Cu.....	98
4.1.6	Ενέργειες συνοχής των πενταμερών του συστήματος Ag-Cu.....	101
4.1.7	Ομάδες συμμετρίας και μέσα μήκη δεσμών των πενταμερών του συστήματος Ag-Cu.....	101
4.1.8	Ενέργειες διάσπασης των ΝΣ Ag-Cu με τα δυναμικά PBE και PBE0.....	102
4.1.9	Κάθετα δυναμικά ιονισμού και κάθετες ηλεκτροσυγγένειες για όλα τα ΝΣ του συστήματος Ag-Cu με χρήση των δυναμικών PBE και B3LYP.....	105
4.1.10	Σφάλματα στις τιμές της ηλεκτροσυγγένειας των διμερών Ag <sub>2</sub> και Cu <sub>2</sub> με διάφορες βάσεις και τα δυναμικά PBE και B3LYP.....	107

4.1.11	Διαφορές HOMO-LUMO για όλα τα ΝΣ του συστήματος Ag-Cu.....	109
4.1.12	Αναλυτικά σφάλματα για τις βασικές ιδιότητες των διμερών Ag <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> και AgCu...111	111
4.1.13	Μέσος όρος σφάλματος ανά δυναμικό XC για τις βασικές ιδιότητες των διμερών Ag <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> και AgCu και συνολικός μέσος όρος σφάλματος.....	111
4.2.1	Πολλαπλότητα σπιν, μήκος δεσμού, ενέργεια συνοχής και συχνότητα ταλάντωσης των διμερών Pd <sub>2</sub> και AgPd με κάθε δυναμικό XC.....	115
4.2.2	Ομάδες συμμετρίας, πολλαπλότητες σπιν, μέσα μήκη δεσμών και ενέργειες συνοχής των τριμερών του συστήματος Ag-Pd.....	117
4.2.3	Ομάδες συμμετρίας, πολλαπλότητες σπιν, μέσα μήκη δεσμών και ενέργειες συνοχής των τετραμερών του συστήματος Ag-Pd.....	118
4.2.4	Ομάδες συμμετρίας, πολλαπλότητες σπιν, μέσα μήκη δεσμών και ενέργειες συνοχής των τετραμερών του συστήματος Ag-Pd.....	119
4.2.5	Ενέργειες διάσπασης των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd.....	121
4.2.6	Δυναμικά ιονισμού και ηλεκτροσυγγένειες των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd.....	127
4.2.7	Διαφορές HOMO-LUMO των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd.....	129
4.3.1	Πολλαπλότητα σπιν, μήκος δεσμού, ενέργεια συνοχής και συχνότητα ταλάντωσης των διμερών Zr <sub>2</sub> και AgZr με τα δυναμικά PBE0 και BPW91.....	132
4.3.2	Πολλαπλότητες σπιν, ομάδες σημείου, μέσα μήκη δεσμών και ενέργειες συνοχής των τριμερών του συστήματος Ag-Zr.....	134
4.3.3	Πολλαπλότητες σπιν, ομάδες σημείου, μέσα μήκη δεσμών και ενέργειες συνοχής των τετραμερών του συστήματος Ag-Zr.....	135
4.3.4	Πολλαπλότητες σπιν, ομάδες σημείου, μέσα μήκη δεσμών και ενέργειες συνοχής των πενταμερών του συστήματος Ag-Zr.....	137
4.3.5	Ενέργειες διάσπασης των διμεταλλικών ΝΣ του συστήματος Ag-Zr.....	141
4.3.6	Δυναμικά ιονισμού και ηλεκτροσυγγένειες των ΝΣ του συστήματος Ag-Zr με χρήση του δυναμικού PBE0.....	146

Γ.1 Ομάδες σημείου μαζί με τα στοιχεία συμμετρίας τους και σύντομες περιγραφές.....181



# Περιεχόμενα

---

## 1. Εισαγωγή

1.1	Νανοσωματίδια .....	1
1.2	Μέθοδοι παρασκευής.....	2
1.2.1	Παρασκευή σε διάλυμα.....	2
1.2.2	Παρασκευή σε αέρια φάση.....	3
1.3	Μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	5
1.3.1	Μικροσκοπία .....	5
1.3.2	Φασματοσκοπία.....	7
1.4	Ιδιότητες.....	9
1.4.1	Εξέλιξη ιδιοτήτων με το μέγεθος .....	9
1.4.2	Ηλεκτρονιακή δομή: από τον όγκο στο νανοσωματίδιο.....	12
1.4.3	Ηλεκτρονιακοί φλοιοί.....	13
1.4.4	Γεωμετρικοί φλοιοί .....	14
1.5	Εφαρμογές νανοσωματιδίων μεταβατικών μετάλλων.....	16
1.5.1	Κατάλυση.....	16
1.5.2	Βιοϊατρική τεχνολογία .....	17
1.5.3	Άλλες εφαρμογές .....	20
1.6	Νανοσωματίδια μεταβατικών μετάλλων .....	21
1.6.1	Νανοσωματίδια Ag.....	21
1.6.2	Νανοσωματίδια Cu.....	23
1.6.3	Νανοσωματίδια Pd .....	25
1.6.4	Νανοσωματίδια Zr .....	27
1.6.5	Διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag-Cu.....	28
1.6.6	Διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag-Pd.....	29
1.6.7	Διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag-Zr .....	29

## 2. Θεωρητικό μέρος

2.1	Εισαγωγή.....	30
2.1.1	Η εξίσωση του Schrödinger.....	30
2.1.2	Η προσέγγιση Born-Oppenheimer.....	31
2.1.3	Το θεώρημα μεταβολών.....	33
2.2	Η προσέγγιση Hartree-Fock.....	34
2.3	Άλλες εξ-υπαρχής μέθοδοι.....	39
2.3.1	Configuration Interaction (CI).....	39
2.3.2	Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset.....	41
2.3.3	Coupled Cluster.....	42
2.4	Η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT).....	44
2.4.1	Οπές.....	44
2.4.2	Τα θεωρήματα Hohenberg-Kohn.....	48
2.4.3	Η προσέγγιση Kohn-Sham.....	50
2.4.4	Οι εξισώσεις Kohn-Sham.....	51
2.4.5	Δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού.....	56
2.4.5.1	Η αδιαβατική σύνδεση.....	57
2.4.5.2	LDA.....	59
2.4.5.3	GGA.....	60
2.4.5.4	Υβριδικά δυναμικά.....	62
2.4.6	Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham.....	66
2.4.6.1	Η μέθοδος Roothan.....	66
2.4.6.2	Βάσεις.....	67
2.4.6.3	Ενεργό δυναμικό πυρήνα.....	69
2.5	Γεωμετρική βελτιστοποίηση.....	70
2.5.1	Εισαγωγή.....	70
2.5.2	Δυνάμεις Hellmann-Feynman.....	71
2.5.3	Μέθοδοι βελτιστοποίησης.....	73
2.5.3.1	Μέγιστης μείωσης.....	73
2.5.3.2	Μέθοδος Newton.....	74
2.5.3.3	Μέθοδοι Quasi-Newton.....	75
2.6	Δονήσεις.....	77

### 3. Υπολογιστικές λεπτομέρειες

3.1	Αντικείμενο μελέτης .....	79
3.2	Δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού .....	81
3.3	Βάση - Ενεργό δυναμικό πυρήνα.....	83
3.4	Υπολογισμός ιδιοτήτων .....	85
3.4.1	Ενεργειακές ιδιότητες .....	85
3.4.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	86
3.4.2.1	Δυναμικό ιονισμού – Ηλεκτροσυγγένεια.....	86
3.4.2.2	Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS).....	87
3.4.2.3	Ανάλυση πληθυσμών Mulliken.....	89

### 4. Αποτελέσματα

4.1	Νανοσωματίδια Ag-Cu.....	90
4.1.1	Δομικές και ενεργειακές ιδιότητες.....	90
I.	Διμερή.....	91
II.	Τριμερή.....	94
III.	Τετραμερή .....	96
IV.	Πενταμερή .....	99
4.1.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	103
4.1.3	Σύγκριση δυναμικών XC .....	110
4.2	Νανοσωματίδια Ag-Pd.....	114
4.2.1	Δομικές και ενεργειακές ιδιότητες.....	114
I.	Διμερή.....	115
II.	Τριμερή.....	116
III.	Τετραμερή .....	117
IV.	Πενταμερή .....	118
4.2.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	122

4.3	Νανοσωματίδια Ag-Zr.....	130
4.3.1	Δομικές και ενεργειακές ιδιότητες.....	130
	I. Διμερή.....	132
	II. Τριμερή.....	133
	III. Τετραμερή .....	134
	IV. Πενταμερή .....	136
4.3.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	142
5	Συμπεράσματα .....	148
6	Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	153
	Βιβλιογραφία.....	155
	Παράρτημα Α. Δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού .....	169
	Παράρτημα Β. Βάση και Ενεργό Δυναμικό Πυρήνα LANL2DZ.....	175
	Παράρτημα Γ. Συμμετρία και ομάδες σημείου .....	179

# 1.Εισαγωγή

---

## 1.1. Νανοσωματίδια

Ως νανοσωματίδια (ΝΣ) ορίζουμε συσσωματώματα ατόμων με διαστάσεις στη νανοκλίμακα. Αυτό έχει ως συνέπεια τα συσσωματώματα αυτά να περιέχουν μέχρι μερικές χιλιάδες άτομα, ενώ πάνω από αυτό το σχετικά ασαφές αριθμητικό όριο θεωρούμε πως έχουμε ένα σύστημα όγκου. Τα ΝΣ χαρακτηρίζονται από φυσικές και χημικές ιδιότητες που δεν συναντούμε στα αντίστοιχα συστήματα όγκου, ιδιότητες οι οποίες προέρχονται από την έλλειψη περιοδικότητας και τον υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο. Παράλληλα, η μελέτη τους μπορεί να αποδειχτεί πολύτιμο εργαλείο για την κατανόηση της εξέλιξης διαφόρων φυσικών ποσοτήτων καθώς κινούμαστε από την ατομική κλίμακα προς τα συστήματα όγκου. Προτού αναλύσουμε τις ιδιαιτερότητες των ΝΣ και τις εφαρμογές τους θα κάνουμε μια σύντομη ιστορική αναδρομή στην επιστήμη τους.

Παρόλο που τα ΝΣ θεωρούνται μοντέρνος τύπος υλικού, η χρήση τους ήταν διαδεδομένη από την αρχαιότητα έως και την Αναγέννηση καθώς χρησιμοποιούνταν κυρίως ως προσθετικά σε χρώματα (Padovani 2004, Padeletti 2003, Figueiredo 2006, Arletti 2006). Η επιστημονική μελέτη τέτοιων συστημάτων ξεκίνησε στη σύγχρονη εποχή με την ανακάλυψη του μορίου  $C_{60}$ , γνωστό και ως φουλερένιο (Kroto 1985). Το μόριο αυτό, παρόλο που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα, έχει διαφορετικές ιδιότητες από το διαμάντι και το γραφίτη. Ο γραφίτης είναι ημιμέταλλο και το διαμάντι ημιαγωγός ευρέως χάσματος. Από την άλλη, το φουλερένιο έχει χάσμα κοντά στα 1.5-2eV, ενώ με προσθήκη άλλων ατόμων μπορεί να προσλάβει μεταλλικό ή και υπεραγώγιμο χαρακτήρα (Eberhardt 2002). Η ανακάλυψη αυτή άνοιξε τις πύλες προς μια νέα κατηγορία υλικών και το επιστημονικό ενδιαφέρον άρχισε έντονα να στρέφεται προς αυτά τα συσσωματώματα διαφόρων τύπων ατόμων με τις εξωτικές ιδιότητες.



**Εικόνα 1.1:** Το φουλερένιο  $C_{60}$ . Διακρίνονται οι πενταγωνικοί και εξαγωνικοί δακτύλιοι που το απαρτίζουν.

Τα ΝΣ μπορούν να απαρτίζονται από πολλούς τύπους ατόμων (ή μονομερών γενικότερα) αλλά από αυτό το σημείο και έπειτα θα ασχοληθούμε μόνο με ΝΣ μεταβατικών μετάλλων και τις ιδιότητές τους.

## 1.2. Μέθοδοι παρασκευής

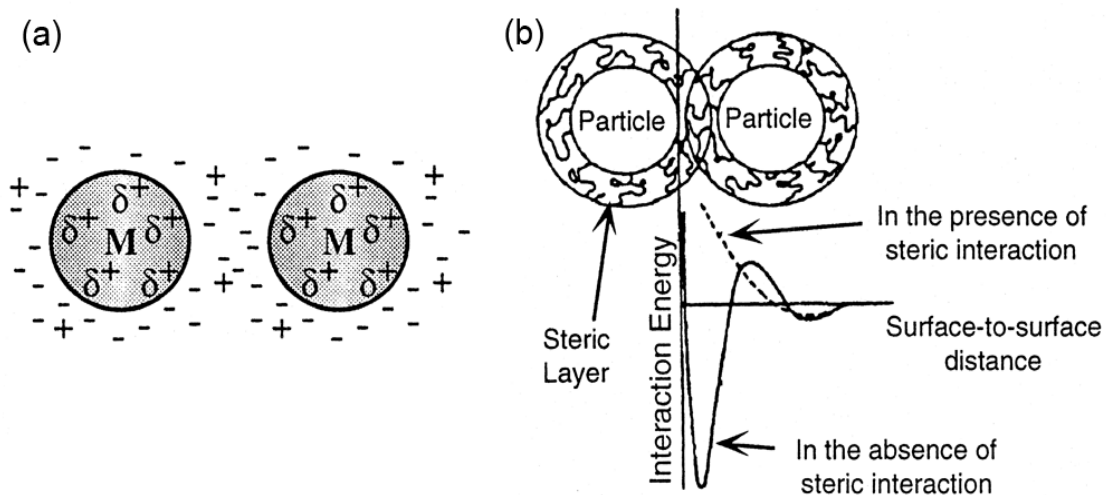
Ο σημαντικότερος στόχος στον τομέα της παρασκευής μεταλλικών ΝΣ γενικώς είναι η εύρεση μεθοδολογιών οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν συστηματικά ώστε να παράγουν ΝΣ με προκαθορισμένο μέγεθος, σχήμα και σύσταση. Οι οδοί που συνήθως ακολουθούνται για την παρασκευή τους είναι δύο: η παρασκευή ΝΣ σε διάλυμα και σε αέρια φάση.

### 1.2.1. Παρασκευή σε διάλυμα

Η σύνθεση ΝΣ σε διάλυμα μας ενδιαφέρει λιγότερο μιας και δύσκολα παράγονται μικρά ΝΣ με στενές κατανομές μεγεθών. Για αυτό το λόγο θα αναφερθούμε περιληπτικά στις μεθόδους παρασκευής τους. Έχει αναφερθεί (Aiken 1999) ότι ΝΣ σε διάλυμα μπορούν να συντεθούν μέσω των παρακάτω τεσσάρων οδών:

1. Μείωση αλάτων μετάλλων μετάβασης.
2. Θερμική αποσύνθεση και φωτοχημικές μέθοδοι.
3. Μείωση υποκαταστατών οργανομεταλλικών ενώσεων.
4. Σύνθεση από ατμούς.

Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, μεγάλο ρόλο παίζει και η σταθεροποίηση των ΝΣ ώστε να μην συνενωθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μεγαλύτερα συσσωματώματα. Η σταθεροποίηση αυτή μπορεί να γίνει μέσω δύο κύριων οδών: της ηλεκτροστατικής (ή ανόργανης) και της στερικής (ή οργανικής). Η ηλεκτροστατική σταθεροποίηση προκαλείται με απορρόφηση ιόντων στην επιφάνεια του ΝΣ. Με αυτόν τον τρόπο τα ΝΣ φορτίζονται αντίθετα και παραμένουν διαχωρισμένα λόγω της αλληλεπίδρασης Coulomb. Κατά τη στερική σταθεροποίηση, το ΝΣ περιβάλλεται από ογκώδες υλικό (π.χ. πολυμερές) και με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των μεταλλικών κέντρων μεταξύ τους.



**Εικόνα 1.2:** Σχηματική αναπαράσταση των δύο κυριότερων τρόπων σταθεροποίησης ΝΣ σε διάλυμα: (a) ηλεκτροστατική σταθεροποίηση, (b) στερική σταθεροποίηση (Aiken 1999).

### 1.2.2. Παρασκευή σε αέρια φάση

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παρασκευής ελεύθερων (δηλ. σε αέρια φάση) ΝΣ είναι μέσω υπερκορεσμένων ατμών του συγκεκριμένου υλικού. Το υλικό αυτό στην αρχή

σχηματίζει θερμό ατμό είτε μέσω θέρμανσης, είτε χτυπώντας τον στόχο με παλμό laser ή ακτίνα ιόντων. Για να επιτευχθεί υπερκορεσμός ο ατμός αυτός πρέπει να ψυχθεί, διαδικασία η οποία γίνεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με υπερηχητική διαστολή όπου το υλικό αναμειγνύεται με χημικά αδρανές αέριο υπό υψηλή πίεση και μετά διαστέλλεται, προκαλώντας αδιαβατική ψύξη. Με τον δεύτερο τρόπο, ο θερμός ατμός αναμειγνύεται με ροή ψυχρού, αδρανούς αερίου. Σε αυτήν την περίπτωση, μιάς και το αέριο βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία, η ανάπτυξη των ΝΣ προχωράει με ξεχωριστή προσθήκη ατόμων και η επανεξάτμιση θεωρείται αμελητέα.

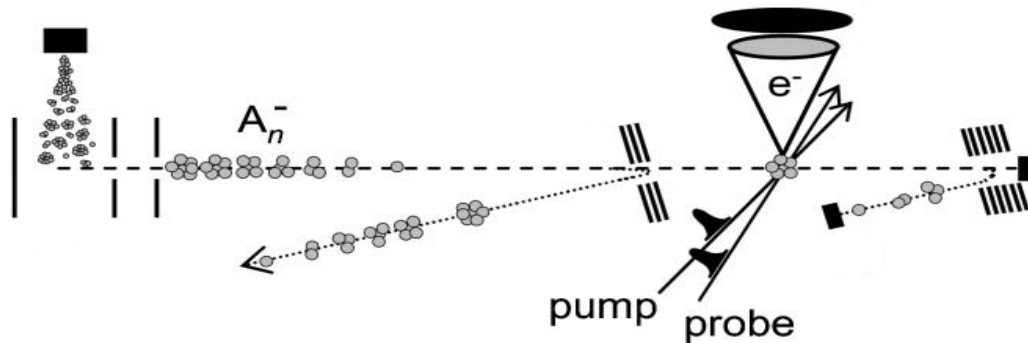
Εκτός από τη χρήση των υπερκορεσμένων ατμών, ΝΣ συνηθίζεται να παρασκευάζονται και με άλλες δύο μεθόδους. Η μέθοδος είναι αυτή της εξαχνωσης με χρήση laser (Smalley 1983) με την οποία δημιουργείται ακτίνα ΝΣ μετά από προσβολή μεταλλικού στόχου. Η δεύτερη είναι με ιοντοβολή όπου μια ακτίνα ιόντων<sup>1</sup> βομβαρδίζει κατάλληλο μεταλλικό στόχο προκαλώντας εξαγωγή ατόμων του μετάλλου και ΝΣ αυτού (Wucher 1993, Xirouchaki 2004).

Από τη στιγμή που τα ΝΣ παράγονται, θα πρέπει να εντοπίζονται ενώ βρίσκονται ακόμη μέσα στην ακτίνα. Η δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι κατά την παρασκευή παράγεται μία κατανομή διαφόρων μεγεθών ΝΣ. Η κατανομή αυτή μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας τις παραμέτρους της διαδικασίας αλλά είναι αδύνατο να παραχθεί μία δέσμη ΝΣ συγκεκριμένου μεγέθους. Αποτέλεσμα είναι να δυσκολεύει (ή να γίνεται αδύνατη) η μελέτη ουδέτερων ΝΣ χωρίς την πρότερη φόρτισή τους. Σε αυτήν την περίπτωση ο διαχωρισμός γίνεται εύκολα, κυρίως με χρήση φασματοσκοπίας TOFMS (Time-of-flight mass spectrometry). Με τη μέθοδο TOFMS τα ιόντα επιταχύνονται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο γνωστού δυναμικού αποκτώντας όλα την ίδια κινητική ενέργεια. Έπειτα ο διαχωρισμός τους μπορεί να γίνει με βάση το λόγο μάζας/φορτίου μιας και όσο ελαφρύτερο είναι το ιόν, τόσο ταχύτερα θα κινείται μέσα στο πεδίο.

---

<sup>1</sup> Συνήθως αποτελείται από ιόντα ευγενούς αερίου.





**Εικόνα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας διαχωρισμού ΝΣ με χρήση της μεθόδου TOFMS (Verlet 2008). Τα ανιόντα παράγονται στο αριστερό μέρος της εικόνας και διαχωρίζονται κατά μέγεθος καθώς κινούνται υπό την επίδραση δυναμικού προς τον φασματογράφο φεμτοδευτερολέπτου στα δεξιά.

Μετά το διαχωρισμό τους, τα ΝΣ μπορούν να μελετηθούν με πληθώρα μεθόδων τις οποίες θα αναπτύξουμε στην επόμενη παράγραφο.

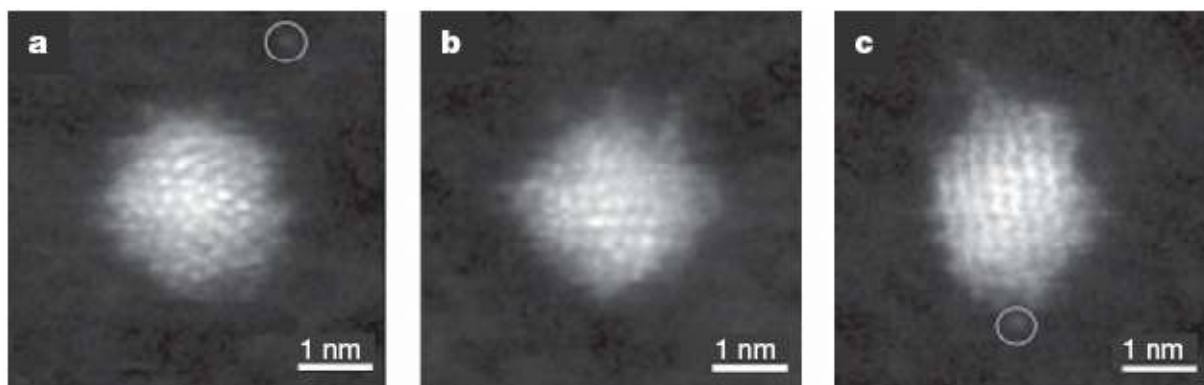
### 1.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού ασχολούνται κυρίως με την μελέτη του μεγέθους και της σύστασης των ΝΣ. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία εκπομπής (Transmission electron microscopy, TEM), η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), η φασματοσκοπία NeNePo και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Photoelectron spectroscopy, PE). Επίσης, είναι συνήθης και η χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Scanning tunneling microscopy, STM), scanning electron microscopy (SEM) atomic force microscopy (AFM) και time-of-flight mass spectrometry (TOFMS).

#### 1.3.1. Μικροσκοπία

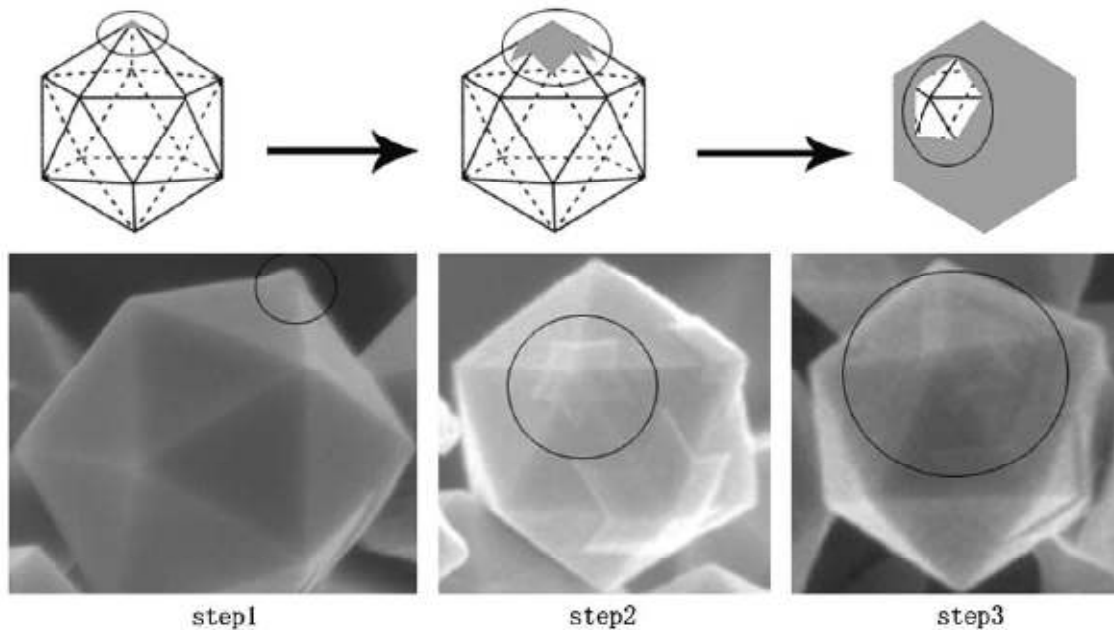
Η μικροσκοπία γενικά έχει αποδειχθεί πολύ ισχυρό εργαλείο στον τομέα του χαρακτηρισμού μεταλλικών ΝΣ χάρη στις πολύ λεπτομερείς εικόνες που μπορεί να δώσει. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μελέτη τέτοιων συστημάτων είναι η μικροσκοπία TEM ή TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM). Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι πιθανές αλληλεπιδράσεις της ηλεκτρονιακής δέσμης με το δείγμα, η

διδιάστατη απεικόνιση τρισδιάστατων δομών, το μικρό μέγεθος των δειγμάτων καθώς και η προετοιμασία και μελέτη των δειγμάτων σε συνθήκες κενού. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσης μικροσκοπίας TEM στη μελέτη μεταλλικών ΝΣ είναι η δημοσίευση των Li κ.α. (Li 2008) όπου μελετήθηκαν ΝΣ χρυσού με μέγεθος  $309 \pm 6$  άτομα στην αέρια φάση αλλά και εναποτιθεμένα σε υπόστρωμα άνθρακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ενεργειακά φράγματα μεταξύ των ελαχίστων της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας είναι πάρα πολύ μικρά δίνοντας μια γκάμα υποψήφιων δομών. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι για το συγκεκριμένο ΝΣ υπερέχουν η δεκαεδρική και η κυβοκταεδρική δομή.



**Εικόνα 1.4:** Νανοσωματίδια  $Au_{309}$  από εικόνες μικροσκοπίας HRTEM (Li 2008).

Χρησιμοποιώντας μικροσκοπία STM/SEM είναι εκτός των άλλων δυνατός ο προσδιορισμός της συνολικής διαμέτρου του ΝΣ συμπεριλαμβανομένου και του σταθεροποιητικού φλοιού, καθώς και μερικών ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του ΝΣ. Στην εργασία των Bai κ.α. (Bai 2009) συντέθηκαν διάφορες νανοδομές Ni και με χρήση της μικροσκοπίας FESEM (Field emission scanning electron microscopy) προτάθηκε μηχανισμός ανάπτυξης των εικοσαεδρικών ΝΣ του μετάλλου.



**Εικόνα 1.5:** Ο προταθείς μηχανισμός ανάπτυξης των εικοσαεδρικών ΝΣ Ni μέσω εικόνων μικροσκοπίας FESEM (Bai 2009).

Από την άλλη πλευρά, η μικροσκοπία AFM είναι «μηχανική» μέθοδος. Μια ακίδα που είναι στηριγμένη σε ελατήριο σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος καταγράφοντας τις διαφορές στο ύψος που συναντά. Το πλεονέκτημα που έχει έναντι της μικροσκοπίας STM είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε μη-αγώγιμα δείγματα. Μειονεκτήματά της είναι ότι δεν είναι ακριβής στον προσδιορισμό της διαμέτρου του ΝΣ και ότι δεν μπορεί να διαχωρίσει εύκολα ΝΣ που βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους. Στην εργασία των Bhattacharyya κ.α. (Bhattacharyya 2009) βλέπουμε την χαρακτηριστική χρήση της μικροσκοπίας AFM για τον προσδιορισμό της τραχύτητας φιλμ που αποτελείται από ΝΣ αργύρου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.

### 1.3.2. Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι αποδοτική όσον αφορά τον χαρακτηρισμό ΝΣ ημιαγωγών και μετάλλων με συντονισμό πλάσμων στο ορατό φάσμα (π.χ. Cu, Ag, Au) και χρησιμοποιείται για την εύρεση του μεγέθους και του εύρους συσσωμάτωσής τους. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κατά την παρασκευή των ΝΣ όπως στην δημοσίευση

του Tripathy (Tripathy 2008) όπου έγινε χρήση της συγκεκριμένης φασματοσκοπίας για να βεβαιωθεί η δημιουργία σταθεροποιητικών συνδετών (ligands) πολυβινυλικής αλκοόλης γύρω από ΝΣ αργύρου. Από την άλλη, η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται συνήθως για τη μελέτη της επιφανειακής δομής. Ο πιο συνήθης τρόπος είναι μέσω της δέσμησης CO από το ΝΣ, μιας και απορροφάται πολύ εύκολα από μεταλλικές επιφάνειες και έχει χαρακτηριστικές δονητικές ιδιότητες στα  $1800-2100\text{cm}^{-1}$  μετά τη δέσμηση.

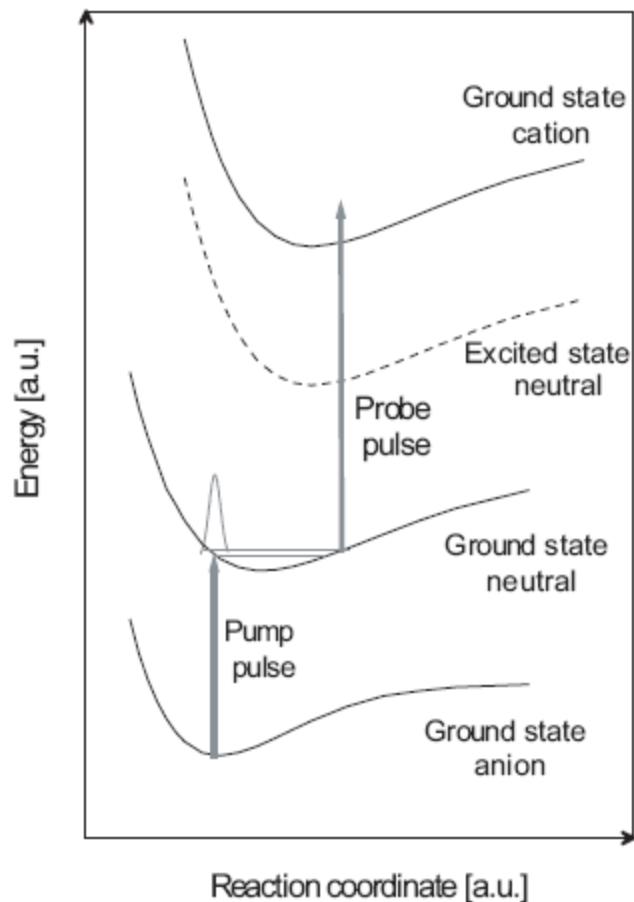
Όσον αφορά την μέθοδο PE, φως συγκεκριμένης συχνότητας διαπερνά την ακτίνα των ΝΣ και μετράται η κινήτικη ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται. Η φασματοσκοπία PE χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της δεσμικής ενέργειας στο σύστημα και για τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των ΝΣ. Επίσης είναι εξαιρετικά χρήσιμη για τον υπολογισμό ηλεκτροσυγγενειών μιας και αφορά ανιόντα<sup>1</sup> από τα οποία αφαιρείται ένα ηλεκτρόνιο του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO), αφήνοντας πίσω ένα ουδέτερο ΝΣ στην βασική του κατάσταση. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της μελέτης μικρών ΝΣ Co από τους Dong και Gong (Dong 2008) όπου η φασματοσκοπία PE χρησιμοποιείται μαζί με υπολογισμούς DFT για την ανίχνευση δομικών αλλαγών κατά τη μεταβολή του μεγέθους των ΝΣ. Τα τελευταία χρόνια ο τομέας της φασματοσκοπίας PE έχει επωφεληθεί από την ανάπτυξη ταχύτατων laser (με παλμούς τάξης 1fs), οπότε με χρήση αυτών μπορούν να μελετηθούν διαδικασίες ταχύτερες της κίνησης των πυρήνων (Verlet 2008).

Τέλος, η φασματοσκοπία NeNePo είναι μια μέθοδος που μας δίνει πληροφορία όχι μόνο για το ίδιο το υπό μελέτη ΝΣ αλλά και τα δύο ιόντα του. Αρχικά παράγεται μια σειρά ανιόντων από τα οποία επιλέγεται το επιθυμητό. Ένας παλμός laser φεμτοδευτερολέπτου χτυπά το ανιόν και αφαιρεί το επιπλέον ηλεκτρόνιο δίνοντας ουδέτερο ΝΣ στη γεωμετρία του ανιόντος. Μετά από συγκεκριμένο χρόνο που επιφέρει εφησυχασμό, άλλος ένας παλμός προσπίπτει στο ΝΣ και το ιονίζει δίνοντας το κατιόν. Βλέπουμε λοιπόν ότι η φασματοσκοπία NeNePo μας δίνει πολλές πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των ΝΣ,

---

<sup>1</sup> Κατά την υπερηχητική διαστολή/ψύξη ατμών μετάλλου παράγεται μία κατανομή διαφόρων μεγεθών ΝΣ. Η κατανομή αυτή μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας τις παραμέτρους της διαστολής αλλά είναι αδύνατο να παραχθεί μία δέσμη ΝΣ συγκεκριμένου μεγέθους. Αποτέλεσμα είναι να δυσκολεύει (ή να γίνεται αδύνατη) η μελέτη ουδέτερων ΝΣ χωρίς την πρότερη φόρτισή τους. Σε αυτήν την περίπτωση ο διαχωρισμός γίνεται εύκολα με φασματοσκοπία μάζας.

ενώ ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη της PES τους. Στην παρακάτω εικόνα δίνεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας NeNePo.



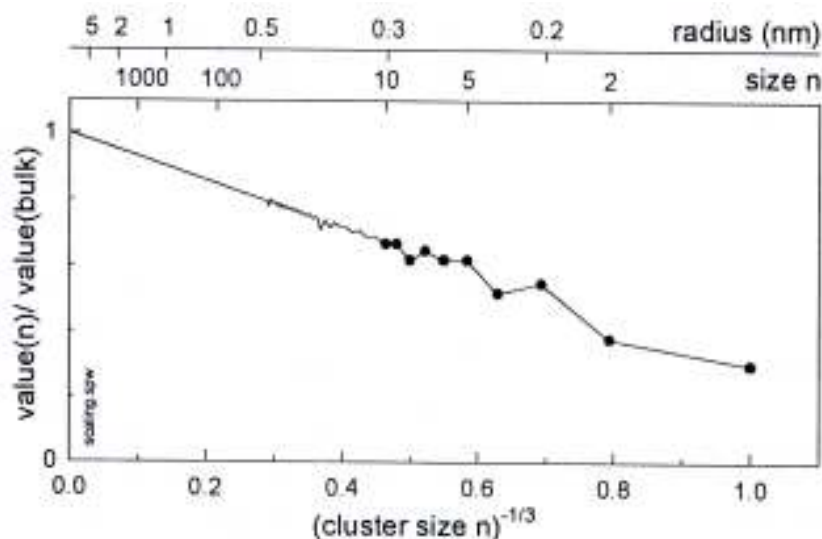
**Εικόνα 1.6:** Αρχές λειτουργίας της φασματοσκοπίας NeNePo (Socaciu-Siebert 2004).

## 1.4. Ιδιότητες

### 1.4.1. Εξέλιξη ιδιοτήτων με το μέγεθος

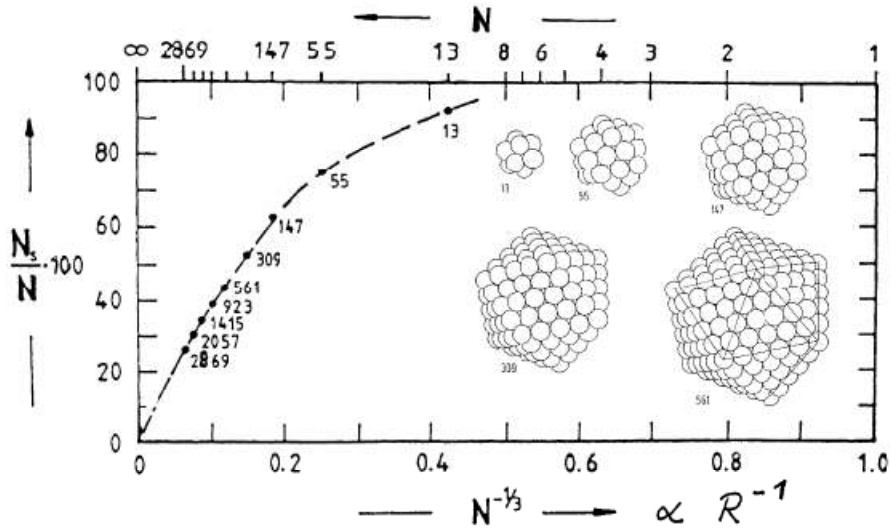
Αναφέραμε παραπάνω πως τα ΝΣ παρουσιάζουν ιδιότητες οι οποίες συχνά διαφέρουν από αυτές των αντίστοιχων συστημάτων όγκου ενώ, όπως αναμένεται, τις προσεγγίζουν με αύξηση του αριθμού των ατόμων που περιέχει το ΝΣ. Το ερώτημα που τίθεται σε αυτήν την περίπτωση είναι σαφές: «πόσο μεγάλο πρέπει να είναι ένα ΝΣ ώστε

οι ιδιότητές του να είναι αντίστοιχες ενός συστήματος όγκου;» (Jortner 1992). Δυστυχώς στο ερώτημα αυτό δεν μπορεί να δοθεί μια συνολική απάντηση καθώς πολλές ιδιότητες συγκλίνουν σε διαφορετικά μεγέθη. Παρόλα αυτά, έχουν προταθεί μοντέλα που περιγράφουν την διαφοροποίηση αυτή σε σχέση με το μέγεθος. Το δημοφιλέστερο είναι αυτό της σταγόνας όπου θεωρούμε ότι το σχήμα του ΝΣ είναι σφαιρικό. Υπό αυτή τη συνθήκη αναμένουμε ότι οι ιδιότητες του συστήματος θα είναι ανάλογες του αντιστρόφου της ακτίνας της σφαίρας ( $1/r$ ), άρα ανάλογες του  $n^{-1/3}$ , όπου  $n$  ο αριθμός των ατόμων του ΝΣ.



**Εικόνα 1.7:** Η εξάρτηση μιας ιδιότητας από τον αριθμό των ατόμων του ΝΣ (Echt 1996).

Παρατηρούμε λοιπόν στην Εικόνα 1.7 ότι η εξάρτηση που περιγράψαμε παραπάνω ισχύει επακριβώς για ΝΣ μικρού (50-100 άτομα) και μεσαίου (1,000-10,000 άτομα) μεγέθους. Σε πολύ μικρά ΝΣ (<50 άτομα) το μοντέλο δεν είναι απόλυτα ακριβές μιάς και οι τιμές των ιδιοτήτων ταλαντώνονται γύρω από την ευθεία που αυτό προβλέπει. Η συμπεριφορά αυτή προέρχεται από κβαντικά φαινόμενα ατομικής κλίμακας αλλά και επιφανειακά φαινόμενα (Johnston 1998). Άλλωστε, σε τόσο μικρά μεγέθη οι γεωμετρίες των ΝΣ πολύ συχνά αποκλίνουν από τη σφαιρική συμμετρία, ενώ παράλληλα παρουσιάζεται και πολύ υψηλή αναλογία ατόμων στην επιφάνεια προς αυτά του όγκου (Εικόνα 1.8).



**Εικόνα 1.8:** Ο λόγος των ατόμων στην επιφάνεια ενός εικοσαεδρικού ΝΣ προς αυτά του όγκου συναρτήσει του συνολικού αριθμού ατόμων (Eberhardt 2002).

Αρκετές είναι οι ιδιότητες που έχει αποδειχθεί πως εξελίσσονται με τον παραπάνω τρόπο. Ενδεικτικά μπορούμε να αναφέρουμε την ενέργεια συνοχής ενός ΝΣ, κάποιες δομικές παραμέτρους, τα δυναμικά ιονισμού (Ionization Potential, IP) και τις ηλεκτροσυγγένειες (Electron Affinity, EA). Ειδικότερα για τις δύο τελευταίες ποσότητες, έχει δειχθεί (Bréchignac 1994) ότι:

$$IP = W + \frac{3}{8} \left( \frac{e^2}{R} \right) \quad (1.1)$$

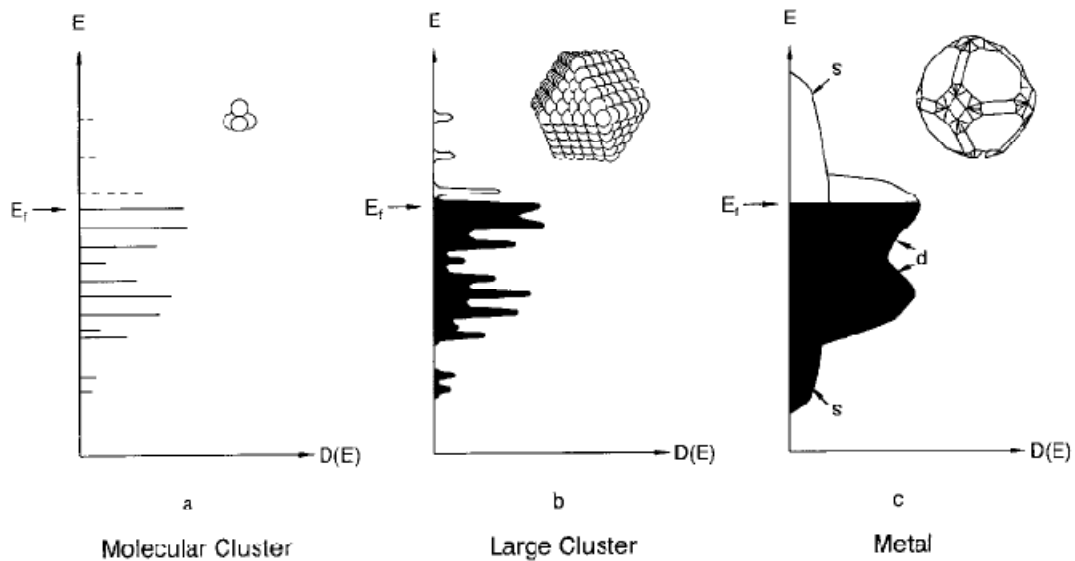
και

$$EA = W - \frac{5}{8} \left( \frac{e^2}{R} \right) \quad (1.2)$$

όπου  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου και  $W$  το έργο εξόδου. Παρατηρούμε ότι καθώς το μέγεθος του ΝΣ αυξάνεται, τόσο οι τιμές των δύο ποσοτήτων προσεγγίζουν το έργο εξόδου στο σύστημα όγκου. Κάνοντας λοιπόν τέτοιες προσεγγίσεις, μπορούμε να υιοθετήσουμε το κριτήριο που αναφέρει ο Jortner (Jortner 1992) και λέει ότι η ιδιότητα ενός ΝΣ είναι στα όρια του όγκου όταν διαφέρει το πολύ κατά 1% από την αντίστοιχη τιμή (του όγκου).

### 1.4.2. Ηλεκτρονική δομή: από τον όγκο στο νανοσωματίδιο

Ένας τρόπος προσέγγισης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των μεταλλικών ΝΣ είναι να ξεκινήσουμε από το σύστημα όγκου και να μειώσουμε σταδιακά το μέγεθος μέχρι να φτάσουμε στη νανοκλίμακα όπου κατά τη διάρκεια της μείωσης αυτής είναι αναμενόμενο να συναντήσουμε μετάβαση από μεταλλική σε μη-μεταλλική συμπεριφορά. Στο όριο του συστήματος όγκου οι ηλεκτρονικές στάθμες είναι συνεχείς και η ηλεκτρονική δομή του μετάλλου περιγράφεται επαρκώς από τη θεωρία των ζωνών. Όσο μειώνουμε όμως το μέγεθος του μεταλλικού σωματιδίου, οι ηλεκτρονικές στάθμες γίνονται διακριτές.



**Εικόνα 1.9:** Διακριτοποίηση των ηλεκτρονικών σταθμών με τη μείωση του μεγέθους του μεταλλικού σωματιδίου. Οι γεμάτες στάθμες (στους 0 K) δίνονται με συνεχείς γραμμές και οι κενές με διακεκομμένες (Schmid 2001).

Το ζήτημα τώρα είναι το κατά πόσο η απόσταση μεταξύ των διακριτών ενεργειακών σταθμών σχετίζεται με τη μεταλλική ή μη-μεταλλική συμπεριφορά. Προσέγγιση σε αυτό το ερώτημα δίνει το κριτήριο Kubo για να παρουσιάζει ένα πεπερασμένο σωματίδιο μεταλλική αγωγιμότητα:

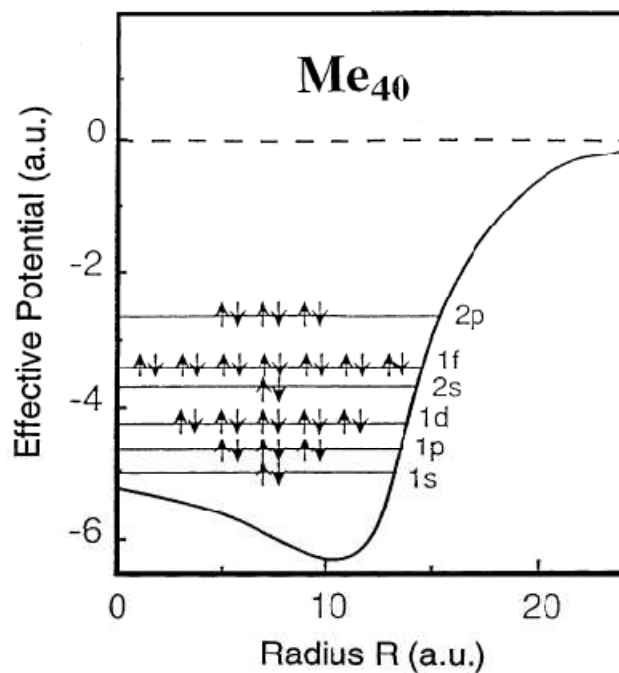
$$\Delta \approx \frac{E_F}{N} \leq kT \quad (1.3)$$



όπου  $\Delta$  είναι το ενεργειακό χάσμα. Το κριτήριο αυτό αμέσως προϋποθέτει ότι όσο μικρότερα τα σωματίδια (άρα μεγαλύτερο χάσμα), τόσο και υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούνται για μεταλλική αγωγιμότητα. Μελέτες πάνω στο συγκεκριμένο θέμα έχουν γίνει για το νάτριο (Harrison 1985) δείχνοντας ότι ΝΣ με πάνω από 125 άτομα ( $d > 2\text{nm}$ ) θα έχουν μεταλλική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου. Από την άλλη, όσον αφορά ΝΣ μεταβατικών μετάλλων, η αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου προβλέπεται σε χαμηλότερο αριθμό ατόμων ( $N > 40$ ) λόγω των στενών  $d$  ζωνών και την υψηλότερη ηλεκτρονική πυκνότητα που έχουν ως αποτέλεσμα.

### 1.4.3. Ηλεκτρονικοί φλοιοί

Κατά τη διάρκεια πειραμάτων φασματοσκοπίας μάζας σε ΝΣ αλκαλικών μετάλλων οι Knight κ.α. (Knight 1984) παρατήρησαν έντονες κορυφές που αντιστοιχούσαν σε 2, 8, 18, 20 και 40 ηλεκτρόνια σθένους. Συμπέραναν λοιπόν ότι τα συγκεκριμένα ΝΣ είναι σταθερότερα επειδή οι ηλεκτρονικές τους διαμορφώσεις αντιστοιχούν σε συμπληρωμένους ηλεκτρονικούς φλοιούς ενός συστήματος-μοντέλου όπου όλα τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε ένα σφαιρικά συμμετρικό πηγάδι δυναμικού. Σε ένα τέτοιο δυναμικό, οι ιδιοκαταστάσεις ενός αποκεντρωμένου (delocalized) ηλεκτρονικού συστήματος οργανώνονται σε φλοιούς με συγκεκριμένους κβαντικούς αριθμούς. Η ηλεκτρονική αυτή δομή σχηματικά δίνεται στην Εικόνα 1.10 για ένα σύστημα που περιέχει 40 ηλεκτρόνια.





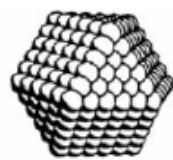


**Εικόνα 1.10:** Δομή φλοιών των αποκεντρωμένων τροχιακών σε ένα σφαιρικό δυναμικό συστήματος με 40 ηλεκτρόνια (Eberhardt 2002).

#### 1.4.4. Γεωμετρικοί φλοιοί

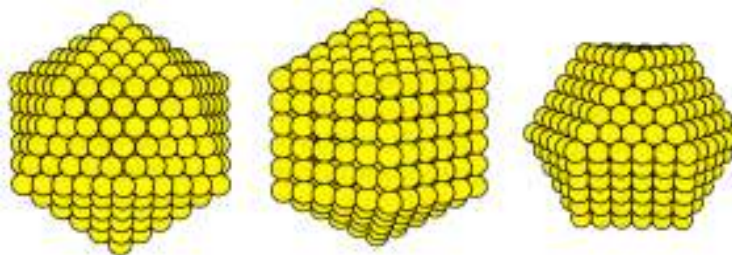
Εκτός από τη σταθερότητα λόγω συμπλήρωσης ηλεκτρονιακών φλοιών, βρέθηκε (Martin 1991) ότι αυτή η ιδιότητα στα ΝΣ συνδέεται και με άλλον ένα παράγοντα: τη συμπλήρωση γεωμετρικών φλοιών. Στο κέντρο των ΝΣ υπάρχει ένα άτομο γύρω από το οποίο οργανώνονται τα υπόλοιπα σχηματίζοντας φλοιούς συγκεκριμένης γεωμετρικής δομής η οποία εξαρτάται από το συγκεκριμένο στοιχείο. Ως παράδειγμα μπορούμε να φέρουμε το εικοσάεδρο το οποίο «προτιμάται» από πολλά μέταλλα για το σχηματισμό ΝΣ. Στο κέντρο του έχει ένα άτομο και ο πρώτος φλοιός γύρω του αποτελείται από ακόμη 12 άτομα σχηματίζοντας το ΝΣ  $M_{13}$ , όπου M το μέταλλο. Για να συμπληρωθεί ο επόμενος φλοιός απαιτούνται 42 επιπλέον άτομα δίνοντας το ΝΣ  $M_{55}$  κοκ. Κατ'αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται μια σειρά «μαγικών» αριθμών (13, 55, 147, 309, 561 κτλ) που μας δίνουν ΝΣ με συμπληρωμένους γεωμετρικούς φλοιούς τα οποία χαρακτηρίζονται από αυξημένη σταθερότητα. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι ότι μεγιστοποιείται ο μέσος

αριθμός σύνταξης μειώνοντας την επιφανειακή ενέργεια του ΝΣ (Näher 1993, Martin 1996).

Full-Shell "Magic Number" Clusters					
Number of shells	1	2	3	4	5
Number of atoms in cluster	M <sub>13</sub>	M <sub>55</sub>	M <sub>147</sub>	M <sub>309</sub>	M <sub>561</sub>
Percentage surface atoms	92%	76%	63%	52%	45%

**Εικόνα 1.11:** Ο τρόπος με τον οποίο συμπληρώνονται φλοιοί στην κυβοκταεδρική δομή, ο συνολικός αριθμός φλοιών και ατόμων<sup>1</sup> και το ποσοστό ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια (Aiken 1999).

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η περίπτωση του εικοσάεδρου είναι ένα παράδειγμα μιας και απαντάται αρκετά συχνά. Σε άλλες περιπτώσεις μπορούν να εμφανιστούν και διαφορετικές δομές όπως κυβοκτάεδρα, δεκάεδρα, δωδεκάεδρα κ.α.



**Εικόνα 1.12:** Τρεις δομές που συναντώνται συχνά στα μεταλλικά ΝΣ. Από τα αριστερά προς τα δεξιά: εικοσάεδρο, δεκάεδρο και κυβοκτάεδρο (Johnston 1998).

<sup>1</sup> Το κυβοκτάεδρο εμφανίζει τους ίδιους «μαγικούς» αριθμούς με το εικοσάεδρο.

## 1.5. Εφαρμογές νανοσωματιδίων μεταβατικών μετάλλων

### 1.5.1. Κατάλυση

Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των ΝΣ είναι οι επιφανειακές τους ιδιότητες. Για ένα μικρό ΝΣ μπορούμε να θεωρήσουμε ότι σχεδόν όλα τα άτομά του είναι επιφανειακά, ενώ για μεγαλύτερα μεγέθη, μιας και οι γεωμετρίες είναι σχεδόν σφαιρικές και η διάταξη των ατόμων πυκνή, μπορούν να εμφανιστούν ιδιαίτερα υψηλοί λόγοι ατόμων επιφανείας προς όγκου. Η ιδιαιτερότητα αυτή χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία στον τομέα της κατάλυσης. Οι λόγοι για τους οποίους γίνεται αυτό μπορεί να είναι διάφοροι. Από τη μία πλευρά η χρήση ενός ακριβού μετάλλου ως καταλύτη απαιτεί την πιο οικονομική χρήση του υλικού. Από την άλλη, τα μικρά ΝΣ μπορούν να επιδείξουν ιδιαίτερη καταλυτική συμπεριφορά, γνωστή και ως επιλεκτικότητα. Χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιας συμπεριφοράς είναι η απόδοση της υδρογόνωσης του αιθυλενίου από ΝΣ Pt επάνω σε επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Masson 1986). Στην περίπτωση στερεών επιφανειών εμφανίζεται χαμηλός ρυθμός αντίδρασης και τα άτομα είναι σχεδόν ανενεργά, ενώ οι υψηλότεροι ρυθμοί συναντώνται για ένα συγκεκριμένο εύρος μεγεθών ΝΣ.

Μονομεταλλικά ΝΣ Pd και Pt, είτε διμεταλλικά Pd-Pt χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταλύτες αυτοκινήτων καθώς και για την υδρογόνωση αρωματικών υδρογονανθράκων σε καύσιμα (Coq 2001). Μάλιστα έχει δειχθεί (Toshima 1989, Toshima 1998) ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες ΝΣ Pd-Pt έχουν πολλές φορές μεγαλύτερη ενεργότητα από αυτούς του καθαρού Pd. Επίσης, ΝΣ Co ή Ni μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της ενεργότητας καταλυτών όπως το  $\text{MoS}_2$  στη διύλιση καυσίμων (Wilcoxon 1991). Σε τέτοιες εφαρμογές, μόρια όπως θειόλες και αμίνες που βρίσκονται στο μη-διυλισμένο πετρέλαιο αφαιρούνται με χρήση των ΝΣ ώστε να μην καταστρέψουν ακριβούς μεταλλικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία.

Σημαντικές εφαρμογές στον τομέα της κατάλυσης έχουν και τα ΝΣ Au. Πειραματικές και θεωρητικές μελέτες (Sanchez 1999, Häkkinen 2001) σχετικά με την ενεργότητα μικρών ΝΣ χρυσού έδειξαν ότι το  $\text{Au}_8$  είναι ιδιαίτερα ενεργό όσον αφορά την καύση του διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης τα ΝΣ Au έδειξαν ιδιαίτερα καλή απόδοση όσον αφορά την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου (Okumura

1998, Haruta 2003). Η ιδιότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία καθαρισμού H<sub>2</sub> σε κυψέλες καυσίμων, καθώς και αισθητήρων αερίων. Συνολικά, έχει δειχθεί ότι τα ΝΣ Au με την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα είναι αυτά που αποτελούνται από μία ή δύο ατομικές στρώσεις (Rashkeev 2007, Herzing 2008).

Το ερώτημα που άμεσα προκύπτει είναι ποιό χαρακτηριστικό των ΝΣ προκαλεί αυτήν την αυξημένη ενεργότητα. Είναι γνωστό ότι οι ατέλειες μιάς επιφάνειας είναι ουσιαστικά τα σημεία όπου λαμβάνουν χώρα οι καταλυτικές αντιδράσεις. Τα ΝΣ είναι δομές οι οποίες περιέχουν πολύ περισσότερες ατέλειες από τους τέλειους κρυστάλλους, άρα θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι η γεωμετρία τους είναι ο παράγοντας πίσω από τις βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες. Από την άλλη όμως γνωρίζουμε ότι οι ατέλειες προκαλούν σημαντικές μεταβολές στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες ενός υλικού οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η γεωμετρία και η ηλεκτρονιακή δομή είναι δύο αλληλένδετοι παράγοντες κρίσιμοι για την καταλυτική συμπεριφορά ενός ΝΣ.

### **1.5.2. Βιοϊατρική τεχνολογία**

Η πιο πολλά υποσχόμενη χρήση ΝΣ στον τομέα της βιοϊατρικής βρίσκεται στην έρευνα για την αντιμετώπιση του καρκίνου. Παρόλη την πρόοδο που έχει σημειωθεί τα τελευταία χρόνια, οι θεραπείες που χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα είναι οι παραδοσιακές: χημειοθεραπεία, ακτινοβολία και χειρουργικές επεμβάσεις. Το μειονέκτημα των μεθόδων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι μαζί με τα καρκινικά κύτταρα, οι θεραπείες αυτές προσβάλλουν και τα υγιή ζημιώνοντας έτσι τον οργανισμό. Έτσι, επιθυμητό θα ήταν να βρεθούν αντικαρκινικές θεραπείες οι οποίες θα δρουν στοχευμένα καταστρέφοντας μόνο καρκινικά κύτταρα.

ΝΣ μεγέθους συγκρίσιμου με τους όγκους έχει φανεί ότι είναι καλοί υποψήφιοι για τέτοιες θεραπείες. Την τελευταία δεκαετία έχουν προταθεί δύο διαφορετικοί τρόποι προσέγγισης αυτού του προβλήματος. Ο πρώτος έχει προταθεί από τον Hirsch κ.α. (Hirsch 2003) και αφορά στόχευση όγκων με ΝΣ διοξειδίου του πυριτίου επικαλυμμένων με άτομα

χρυσού. Τα ΝΣ αυτά προσκολλώνται στον όγκο και χάρη στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορούν να παράγουν αρκετή θερμότητα ώστε να σκοτώσουν τα καρκινικά κύτταρα. Από την άλλη, ο μηχανισμός απορρόφησης των ατόμων χρυσού στα ΝΣ διοξειδίου του πυριτίου, καθώς και ο τρόπος μεταβολής των οπτικών ιδιοτήτων συναρτήσει του ποσοστού επικάλυψης δεν ήταν απολύτως κατανοητοί. Πρόσφατα όμως, οι Sun κ.α. (Sun 2004) έδειξαν ότι πολύ μικρά ΝΣ διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζουν απορρόφηση στο υπέρυθρο όταν έχουν προσλάβει ένα ή δύο άτομα χρυσού. Τα άτομα του μετάλλου προσκολλώνται στους αιωρούμενους δεσμούς του ΝΣ και αλλάζουν το χάσμα μεταξύ του υψηλότερα κατειλημμένου και του χαμηλότερου μη-κατηλειμμένου μοριακού τροχιακού (HOMO-LUMO) με τέτοιο τρόπο ώστε ένα πολύ μικρό ΝΣ να μπορεί να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία. Φυσικά, η δυνατότητα ενός πολύ μικρού ΝΣ να δρα όπως ένα μεγαλύτερο είναι πολύτιμη για την εφαρμογή αυτή μιας και μπορεί ευκολότερα να εισχωρεί μέσα στους ιστούς.

Η παραπάνω μέθοδος θεραπείας μπορεί να είναι χρήσιμη σε μερικές περιπτώσεις αλλά δεν είναι εφαρμόσιμη σε μερικές περιπτώσεις καρκίνου όπου ο όγκος βρίσκεται κρυμμένος μέσα στο σώμα. Για τέτοιους όγκους μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που ονομάζεται υπερθερμία μαγνητικού υγρού (Pankhurst 2003). Σύμφωνα με αυτή, ένα μαγνητικό ΝΣ μπορεί να θερμανθεί απορροφώντας ραδιοκύματα καταστρέφοντας τον όγκο. Επιπρόσθετα, το ΝΣ μπορεί να μετακινηθεί μέσω ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στοχεύοντας ακριβώς τον όγκο.

Σε άλλον τομέα της βιοϊατρικής, τα ΝΣ αργύρου βρίσκουν εφαρμογή ως σημαντικό αντιμικροβιακό υλικό. Αυτή τη στιγμή, ο ακριβής μηχανισμός χάρη στον οποίο επιτυγχάνονται αυτά τα αποτελέσματα δεν έχει βρεθεί (Sharma 2009). Κάποιες μελέτες προτείνουν ότι τα ΝΣ Ag προσκολλώνται στην επιφάνεια της κυτταρικής μεμβράνης μειώνοντας την διαπερατότητά της (Kvítek 2008) ενώ άλλες αναφέρουν ότι μπορούν πολλές φορές να εισχωρήσουν μέσα στα βακτήρια (Morones 2005).



**Εικόνα 1.13:** Αλληλεπίδραση ΝΣ Ag με το βακτήριο *Syphilis typhus* (Morones 2005).

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι τα ΝΣ Ag να βρίσκουν πολύ σημαντικές εφαρμογές στην προστασία από τις ενδονοσοκομειακές λοιμώξεις (Roe 2008, Yoon 2008b) καθώς και στην κατασκευή φίλτρων καθαρισμού νερού (Jain 2005) και αέρα (Yoon 2008a).

Μαγνητικά ΝΣ αναπτύσσονται και για χρήση σε μεθόδους απεικόνισης με χρήση μαγνητικής τομογραφίας. Αυτά μπορούν να είναι είτε οξειδία του σιδήρου προστατευμένα με πολυμερές είτε αμιγώς μεταλλικά δομής πυρήνα-φλοιού<sup>1</sup>. Στη δεύτερη περίπτωση ο πυρήνας μπορεί να αποτελείται από σίδηρο, κοβάλτιο ή νικέλιο και να περιβάλλονται από χρυσό ή διοξείδιο του πυριτίου (Sun 2008). Επίσης, υποσχόμενα για αυτή τη χρήση μπορούν να είναι και διμεταλλικά ΝΣ με κυριώτερα αυτά του FePt (Sun 2006) και FeCo (Reiss 2005) τα οποία επιδεικνύουν υψηλή μαγνήτιση αλλά υστερούν σε μελέτες σχετικά με τη βιοσυμβατότητά τους. Παρόλα αυτά γίνονται προσπάθειες για ανάπτυξη μεθόδων επίστρωσής τους με βιοσυμβατούς φλοιούς από χρυσό, ασήμι ή γραφίτη (de la Presa 2007, Bai 2005, Seo 2006).

---

<sup>1</sup> Τα ΝΣ πυρήνα-φλοιού είναι συνήθως διμεταλλικά όπου τα άτομα του μετάλλου A καταλαμβάνουν όλες τις κεντρικές θέσεις και επικαλύπτονται από άτομα μετάλλου B. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι τα ΝΣ Ag-Ni, Ag-Cu, Ag-Pd, Pd-Pt, Co-Au, Au-Ag, Pd-Ni κ.α. (βλ. π.χ. Rossi 2004, Wang 1997, Zhang 2005, Mallik 2001, Sao-Joao 2005).

### 1.5.3. Άλλες εφαρμογές

Εκτός από τις εφαρμογές που αναλύθηκαν παραπάνω σημαντική είναι η έρευνα που έχει γίνει σε σχέση με τα μαγνητικά ΝΣ μιας και το μικρό τους μέγεθος τους δίνει ιδιότητες διαφορετικές από τα αντίστοιχα συστήματα όγκου. Έτσι, υπάρχουν μέταλλα, όπως τα Rh και Pd τα οποία στον όγκο δεν εμφανίζουν μαγνητικές ιδιότητες αλλά τα ΝΣ τους εμφανίζουν μαγνητική ροπή (Cox 1993, Reddy 1993, Moseler 2001). Από την άλλη στο Ni που είναι μαγνητικό στον όγκο, υπολογισμοί έχουν δείξει ότι ενισχύεται η μαγνητική ροπή όταν έχουμε μικρά ΝΣ (Apsel 1996). Τα μαγνητικά ΝΣ είναι πολλά υποσχόμενα υλικά για χρήση σε μέσα μαγνητικής αποθήκευσης υψηλής πυκνότητας. Από αυτά, μεγαλύτερη βαρύτητα έχει δοθεί στα arrays εναποτεθιμένων ΝΣ Fe-Pt (Farrell 2003) αλλά πρέπει ακόμη να ξεπεραστούν σημαντικά προβλήματα όπως η δημιουργία μεγάλων κόκκων με απουσία ατελειών. Εκτός των Fe-Pt, για εφαρμογές σε μέσα μαγνητικής αποθήκευσης έχουν προταθεί πολλά μονομεταλλικά και διμεταλλικά ΝΣ όπως τα Fe, Co, Ni, Fe-Co, Co-Sm, Co-Pt κ.α. (ενδεικτικά: Bansmann 2005, Baker 2006, Weller 2000, Payne 2007, Perez 2005, Xiao 2006).

Στον τομέα της ηλεκτρονικής, τα ΝΣ έχουν προταθεί για διάφορες εφαρμογές. Τα εναποτιθεμένα ΝΣ περιορίζουν στο χώρο τα ηλεκτρόνια τους και πλέον ονομάζονται «κβαντικές τελείες» ή συστήματα μηδενικών διαστάσεων (0-D). Ο περιορισμός αυτός δίνει διαφορετικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες σε σχέση με τον όγκο (Brus 1983, Yoffe 1993). Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή φωτοδιόδων όπου το χρώμα του φωτός «ρυθμίζεται» με την μεταβολή του ενεργειακού χάσματος (Service 1996, Colvin 1994). Εφαρμογές των κβαντικών τελειών υπάρχουν και στον τομέα της τεχνολογίας laser, μιας και αυτές οι δομές κρατούν για πολύ περισσότερο χρόνο τα ηλεκτρόνια τους σε διεγερμένες καταστάσεις (Weisbuch 1991). Επίσης, ΝΣ Au/TiO<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται ως ηλιακά κύτταρα. Το TiO<sub>2</sub> έχει πολύ καλή απόδοση όσον αφορά την απορρόφηση του φωτός, απόδοση η οποία βελτιώνεται ακόμη παραπάνω με την προσθήκη Au (Chandrasekharan 2000) επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις μετατροπής ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα (Cherapy 1997).



## 1.6. Νανοσωματίδια μεταβατικών μετάλλων

### 1.6.1. Νανοσωματίδια Ag

Τα ΝΣ Ag, μαζί με αυτά του Cu, είναι από τα καλύτερα μελετημένα μεταλλικά ΝΣ και οι βασικές τους ιδιότητες είναι καλά ορισμένες. Πειραματικά, μιας και είναι δύσκολη η απομόνωση και η άμεση μελέτη των ιδιοτήτων τους, τα αποτελέσματα που βρίσκονται στη βιβλιογραφία αφορούν κυρίως τα διμερή και τριμερή.

Όσον αφορά το διμερές Ag<sub>2</sub>, έχει προσδιοριστεί πειραματικά ότι το μήκος δεσμού του (Simard 1991), η ενέργεια συνοχής και η συχνότητα ταλάντωσης του (Morse 1986, Brown 1978). Για το τριμερές Ag<sub>3</sub> υπάρχει μια σειρά δημοσιεύσεων που αφορούν τη δομή του καθώς και την έκταση του φαινομένου Jahn-Teller πάνω του (Wedum 1994, Cheng 1988, Walliman 1997, Ellis 1993). Σημαντικότερη όμως είναι η μελέτη των Boo κ.α. (Boo 1997) όπου με τη μέθοδο NeNePo μπόρεσαν να σχηματίσουν ολόκληρη την PES του συγκεκριμένου τριμερούς. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το εκφυλισμένο D<sub>3h</sub> ελάχιστο λόγω του φαινομένου Jahn-Teller χωρίζεται σε δύο C<sub>2v</sub> ελάχιστα με γωνίες κοντά στις 60°.



προσδιορίστηκε πειραματικά. Επιπλέον, είναι πια αποδεκτό ότι το τετραμερές είναι ρομβικό και το πενταμερές επίπεδο σχήματος W (Poteau 1997, Agrawal 2004, Fournier 2001, Tian 2007, Lee 2003, Fernández 2004), ενώ η πολλαπλότητα του σπιν είναι πάντα η χαμηλότερη δυνατή. Βλέπουμε λοιπόν ότι τα συγκεκριμένα ΝΣ προτιμούν τις επίπεδες δομές και ότι η συμπεριφορά τους αυτή συνεχίζεται μέχρι και το εξαμερές (Bonačić-Koutecký 2001, Agrawal 2004, Fournier 2001, Tian 2007, Huda 2003, Lee 2003, Fernández 2004).

Το γεγονός ότι τα ΝΣ Ag (αλλά και Cu όπως θα δούμε παρακάτω) γίνονται τρισδιάστατα σε μικρότερα μεγέθη από τα αντίστοιχα ΝΣ Au έδωσε το ερέθισμα για περαιτέρω μελέτη της ηλεκτρονιακής τους δομής. Το φαινόμενο αυτό συνδέθηκε με την χαμηλή επικάλυψη d-d τροχιακών, η οποία όπως φαίνεται ευνοεί τις τρισδιάστατες δομές (Fernández 2004, Häkkinen 2002, Botana 2009). Όσον αφορά τώρα τις υπόλοιπες ηλεκτρονιακές ιδιότητες των ΝΣ Ag επιβεβαιώνεται η συμπεριφορά μονου-ζυγού που έχει παρατηρηθεί πειραματικά (Fernández 2004, Tian 2007, Huda 2003, Lee 2003).

Σχετικά με μεγαλύτερα ΝΣ Ag, έχει βρεθεί (Tian 2007, Yang 2006) ότι για  $n=9-16$  οι προτιμώμενες γεωμετρίες είναι επιμήκεις με δύο στρώσεις ατόμων, ενώ για  $n \geq 17$  είναι συμπαγείς σχεδόν σφαιρικές με βάση την εικοσαεδρική δομή. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι για  $n=13$  ο άργυρος δεν προτιμά την εικοσαεδρική γεωμετρία που αντιπροσωπεύει συμπλήρωση γεωμετρικού φλοιού (Fernández 2004, Oviedo 2002, Longo 2006). Τέλος, μετάβαση από τις εικοσαεδρικές δομές σε fcc δομές (όπως δηλαδή το αντίστοιχο σύστημα όγκου) προβλέπεται για  $n > 140$  (Jennison 1997).

### 1.6.2. Νανοσωματίδια Cu

Όπως και για τα καθαρά ΝΣ Ag, έτσι και για αυτά του Cu, η διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι πλούσια και με πειραματικές μεθόδους αλλά και με θεωρητικές<sup>1</sup>. Τα

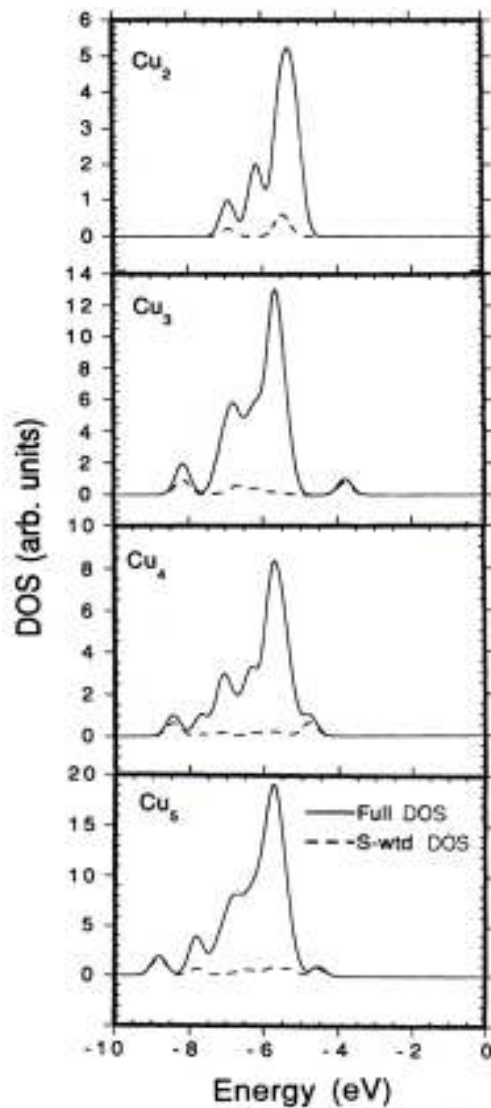
---

<sup>1</sup> Εκτός των αναφορών που ακολουθούν, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει και στις εξής: Shim 1983, Bauslicher 1990, Liao 1992, Balasubramanian 1990, Barden 2000, Kabir 2003, Amos 1988, Wang 1985, Bauslicher 1982, Gutsev 2004, Wang 2003, Lechtken 2008.

δύο μέταλλα βρίσκονται στην ίδια στήλη του περιοδικού πίνακα και έτσι δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι τα ΝΣ τους έχουν ως ένα βαθμό παρόμοιες ιδιότητες.

Σχετικά με το διμερές, έχουν προσδιοριστεί πειραματικά με ακρίβεια οι ιδιότητες του διμερούς (Ram 1992, Morse 1993), ενώ για το τριμερές έχει βρεθεί ότι η δομή του είναι τριγωνική (Ho 1990). Επίσης, όσον αφορά τα μικρά ΝΣ Cu, υπάρχει μια σειρά εργασιών που ασχολούνται με την ηλεκτρονιακή τους δομή χρησιμοποιώντας μεθόδους φασματοσκοπίας (Franzreb 1990, Cheeseman 1992, Ganteför 1995) όπου μετρώνται τα δυναμικά ιονισμού. Επιλέον, με φασματοσκοπία TOFMS βρέθηκε ότι τα ΝΣ Cu εμφανίζουν τους ίδιους μαγικούς αριθμούς με αυτά του Ag, δηλαδή για  $n=9$  και 21, λόγω συμπλήρωσης ηλεκτρονιακών φλοιών (Yamada 1992).

Θεωρητικά έχει βρεθεί ότι και τα ΝΣ Cu προτιμούν επίπεδες δομές έως και το εξαμερές (Fernández 2004, Jiang 2006, Jug 2002, Jacque 2002, Yang 2005). Το τριμερές είναι τριγωνικό, το τετραμερές ρομβικό και το πενταμερές επίπεδο σχήματος *W* (Fernández 2004, Jiang 2006, Jug 2002, Jacque 2002, Calaminici 1996, Florez 2006, Jackson 1993, Yang 2005) και η πολλαπλότητα του σπιν παραμένει η χαμηλότερη δυνατή. Οι δομές σχετίζονται και εδώ με την ηλεκτρονιακή δομή του ΝΣ και την χαμηλή επικάλυψη μεταξύ των *d* τροχιακών (Häkkinen 2002, Fernández 2004, Grönbeck 2005), ενώ για τα δυναμικά ιονισμού, τις ηλεκτροσυγγένειες και τις διαφορές HOMO-LUMO εμφανίζεται συμπεριφορά μονου-ζυγού (Fernández 2004, Jiang 2006, Jug 2002). Επίσης, έχει υπολογιστεί η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS) των ΝΣ Cu, η οποία δείχνει ότι η συνεισφορά των *s* ηλεκτρονίων βρίσκεται στα δύο άκρα της ζώνης σθένους (Jackson 1993, Massobrio 1995a, Massobrio 1995b). Καταλήγοντας, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχει ακόμη ασυμφωνία όσον αφορά το ΝΣ Cu<sub>13</sub> μιας και υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις όσον αφορά τη δομή ελάχιστης ενέργειάς του (Fernández 2004, Oviedo 2002, Longo 2006).



**Εικόνα 1.15:** DOS των τεσσάρων μικρότερων ΝΣ Cu. Με συνεχή γραμμή δίνεται η ολική DOS και με διακεκομμένη η συνεισφορά των s ηλεκτρονίων (Jackson 1993).

### 1.6.3. Νανωσωματίδια Pd

Το Pd στον περιοδικό πίνακα βρίσκεται στην δεύτερη σειρά των μεταβατικών μετάλλων, δίπλα ακριβώς από τον Ag. Η ηλεκτρονιακή δομή σθένους του είναι ασυνήθιστη,  $4d^{10}$ , και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο αναμένουμε ότι τα ΝΣ του θα έχουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτά του Ag και του Cu.

Ξεκινώντας από τις πειραματικές μελέτες, οι διαθέσιμες δημοσιεύσεις είναι ελάχιστες μιας και έχουν μελετηθεί μόνο οι βασικές ιδιότητες του διμερούς (Lin 1969, Ho 1991, Ho 1993) και ηλεκτρονικές ιδιότητες άλλων μικρών ΝΣ Pd (Ganteför 1990, Ganteför 1996, Pontius 2000, Ervin 1988) με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων.

Οι πολυάριθμες θεωρητικές μελέτες που έχουν γίνει<sup>1</sup> για τα μικρά ΝΣ Pd δίνουν σαφή αποτελέσματα όσον αφορά τις γεωμετρικές ελάχιστης ενέργειας. Σε αντίθεση με τα ΝΣ Ag και Cu, αυτά του Pd έχουν τρισδιάστατες δομές. Έτσι, το τριμερές είναι τριγωνικό το τετραμερές τετραεδρικό και το πενταμερές τριγωνική διπυραμίδα (Nava 2003, Moseler 2001, Kumar 2002, Zhang 2003, Futschek 2005, Luo 2007, Kalita 2007) και έχουν πολλαπλότητα σπιν ίση με 3<sup>2</sup>. Επιπλέον, για τα μικρά ΝΣ Pd έχει βρεθεί ότι μεγαλύτερη σταθερότητα επιδεικνύουν το τετραμερές και το εξαμερές (Kalita 2007, Rogan 2005), ενώ για μεγαλύτερα μεγέθη τα ΝΣ Pd αναπτύσσονται γύρω από εικοσαεδρικούς πυρήνες (Nava 2003, Kumar 2002).

Λόγω της ιδιαίτερης 4d<sup>10</sup> δομής σθένους του Pd είναι πολύ ενδιαφέρον να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζουν δεσμούς τα άτομα στα ΝΣ. Έχει αναφερθεί (Valerio 1996, Estiú 1994, Kumar 2002, Efremenko 1998, Dai 1999, Fahmi 1996) ότι μέρος των ηλεκτρονίων σθένους μετακινείται στην 5s (μερικές φορές και στην 5p) στοιβάδα, φαινόμενο το οποίο κονταίνει τους δεσμούς και αυξάνει την ενέργεια συνοχής. Όσον αφορά την πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων των ΝΣ Pd, το κύριο χαρακτηριστικό είναι η εμφάνιση μιας φαρδιάς ζώνης d χαρακτήρα κοντά στη στάθμη Fermi (Kumar 2002, Zhang 2003) όπου και λαμβάνει χώρα ο sd υβριδισμός, υπεύθυνος για τη δημιουργία δεσμών στα ΝΣ.

---

<sup>1</sup> Εκτός των αναφορών που ακολουθούν, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει και στις εξής: Efremenko 2005, Krüger 2001, Dai 1995, Dai 1999, Balasubramanian 1989, Xiao 1999, Zacarias 1999, Seminario 1997, Harada 1996, Lee 1989, Nakao 1993, Chang 2004, Miyoshi 1985, Cui 1998, Shim 1984, Wu 2004a

<sup>2</sup> Η γεωμετρία του τριμερούς είναι πολύ κοντά στο ισόπλευρο τρίγωνο, ενώ αυτές του τετραμερούς και του πενταμερούς πολλές φορές εμφανίζονται ελαφρώς παραμορφωμένες.

#### 1.6.4. Νανοσωματίδια Zr

Η βιβλιογραφία σχετικά με τα μικρά ΝΣ Zr είναι εξαιρετικά φτωχή. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η πολύπλοκη ηλεκτρονιακή δομή του μετάλλου, κάτι που κάνει τη μελέτη του δύσκολη και με αντικρουόμενα αποτελέσματα. Πειραματικά, τα ΝΣ αυτά έχουν μελετηθεί με φασματοσκοπία TOFMS όπου βρέθηκαν έντονες κορυφές για  $n=7, 13$  και  $15$  (Sakurai 1999). Εκτός αυτού υπάρχουν άλλες δύο εργασίες, μία για το διμερές  $Zr_2$  (Doverstål 1998) και μία για το τριμερές (Haouari 1995) με χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων και Raman, αντίστοιχα.

Με θεωρητικές μεθόδους<sup>1</sup> υπήρξαν κάποια πρώτα αποτελέσματα σχετικά με το διμερές (Bauslicher 1991, Balasubramanian 1990b), το τριμερές (Dai 1994), το τετραμερές (Dai 1992) και το πενταμερές (Majumdar 1997). Όσον αφορά την ηλεκτρονιακή δομή του διμερούς  $Zr_2$ , υπήρξε αρχικά μια ασυμφωνία μιας και υπάρχουν τουλάχιστον τρεις καταστάσεις χαμηλής ενέργειας. Η πιο πρόσφατη μελέτη των Bauslicher κ.α. (Bauslicher 1991) που αναφέρει ότι η πολλαπλότητα του σπιν είναι ίση με 3 φαντάζει ορθή, αφού στηρίζεται και από πιο πρόσφατα θεωρητικά αποτελέσματα. Οι μόνες συστηματικές μελέτες που υπάρχουν συναρτήσει του μεγέθους των ΝΣ για το Zr είναι αυτές των Wang κ.α. (Wang 2006) και Sheng κ.α. (Sheng 2008). Στην πρώτη γίνεται χρήση του δυναμικού B3LYP για  $n=2-8$  και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το τριμερές είναι ισοσκελές τρίγωνο, ενώ το τετραμερές και το πενταμερές είναι παραμορφωμένο τετράεδρο και τριγωνική διπυραμίδα, αντίστοιχα. Επιπλέον, υπολογίζοντας την ενέργεια  $\Delta_2$ , αναφέρουν ότι τα σταθερότερα ΝΣ είναι για  $n=2, 5$  και  $7$ . Στη δεύτερη δημοσίευση, γίνεται χρήση του δυναμικού PW91 για ΝΣ  $Zr_n$  με  $n=2-15$  και την απορρόφηση  $H_2$  από αυτά. Αναφέρεται ότι το ισοσκελές τρίγωνο προτιμάται για το τριμερές, το τετραμερές είναι τέλειο τετράεδρο και το πενταμερές παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα. Σταθερότερες δομές εδώ αναφέρονται για  $n=7, 13$  και  $15$ .

---

<sup>1</sup> Εκτός των αναφορών που ακολουθούν, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει και στις εξής: Zhao 2009, Kumar 2009, Wu 2004b, Bérces 1997.

### 1.6.5. Διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag-Cu

Μιας και η βιβλιογραφία δείχνει ότι τα καθαρά ΝΣ Ag και Cu έχουν παρόμοιες ιδιότητες μεταξύ τους, θα περίμενε κανείς ότι και τα διμεταλλικά Ag-Cu θα είναι στην ίδια κατηγορία. Πράγματι, μέσω φασματοσκοπίας TOFMS βρέθηκε ότι τα μεικτά εννιαμερή ΝΣ Ag-Cu έχουν αυξημένη σταθερότητα, κάτι που ισχύει και για τα αντίστοιχα καθαρά εννιαμερή (Yamada 1992). Άλλα πειραματικά αποτελέσματα για τα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Cu είναι δυσεύρετα και υπάρχουν μόνο για τις βασικές ιδιότητες του διμερούς (Bishea 1991a, Huber 1979, James 1994, Ackerman 1960) και τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των δύο τριμερών (Bishea 1991b, Cheeseman 1992).

Όσον αφορά τα θεωρητικά αποτελέσματα<sup>1</sup>, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει μια συστηματική μελέτη όσον αφορά το μέγεθος και τη σύσταση ακόμη και για τα πιο μικρά διμεταλλικά ΝΣ Ag-Cu. Αντ'αυτού υπάρχουν τέσσερις μόνο δημοσιεύσεις σχετικά με το διμερές (Bauslicher 1989, Legge 2001, Walch 1986) και τα δύο τριμερή (Walch 1986, Partridge 1990) που ασχολούνται με τις βασικές ιδιότητές τους. Σημαντική εργασία είναι αυτή των Jiang κ.α. (Jiang 2006) που επικεντρώνει στα καθαρά ΝΣ  $Cu_n$  και  $AgCu_n$  για  $n=2-8$ , ουδέτερα και κατιόντα. Οι δομές που προκύπτουν για τα διμεταλλικά ΝΣ προέρχονται από τα μονομεταλλικά με αντικατάσταση ενός ατόμου Cu σε ακραία θέση με ένα άτομο Ag. Από την άλλη έχουν μελετηθεί τα διμεταλλικά εξαμερή του συστήματος για όλες τις συστάσεις (Zhou 2009) και βρέθηκε ότι προτιμούν κατά κύριο λόγο τριγωνικές μορφές, ενώ τη μεγαλύτερη σταθερότητα επιδεικνύει το ΝΣ  $AgCu_5$ , βάσει της διαφοράς HOMO-LUMO που εμφανίζει.

Για μεγαλύτερα μεγέθη, υπάρχουν εργασίες με χρήση DFT (Rossi 2004, Barcaro 2006) που επικεντρώνονται στα δομικά μοτίβα που εμφανίζονται και τις ενεργειακές συνεισφορές από όπου προέρχονται. Το συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουν είναι ότι τα σταθερότερα ΝΣ ευνοούνται από δύο παράγοντες: τη διαφορά μεγέθους μεταξύ των δύο ατόμων που οδηγεί στη μετακίνηση ατόμων Ag στον εξωτερικό φλοιό, καθώς και η συμπλήρωση των ηλεκτρονιακών φλοιών που σταθεροποιεί τη δομή. Ο πρώτος από τους

---

<sup>1</sup> Εκτός των αναφορών που ακολουθούν, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει και στις εξής: Kellö 1995, Ferrando 2005, Baletto 2003



δύο παράγοντες επιβεβαιώθηκε πρόσφατα (Ortizoga 2008) μιας και δείχθηκε ότι η υψηλή σταθερότητα του ΝΣ  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_7$  με δομή πυρηνά-φλοιού σε σχέση με άλλες συστάσεις στο ίδιο μέγεθος οφείλεται στη μεγιστοποίηση των ισχυρότερων δεσμών Cu-Cu και Ag-Cu, διατηρώντας τον αριθμό των ατόμων Cu στο ελάχιστο δυνατό.

#### 1.6.6. Διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag-Pd

Δυστυχώς, η διαθέσιμη βιβλιογραφία για διμεταλλικά ΝΣ Ag-Pd είναι πολύ περιορισμένη. Για μικρά μεγέθη υπάρχουν μόνο οι δύο δημοσιεύσεις των Wang κ.α. (Wang 2007) και Romanowski κ.α. (Romanowski 1999) που ασχολούνται με την αλληλεπίδραση του  $\text{H}_2$  με διάφορα διμερή μεταβατικών μετάλλων και έτσι περιέχουν βασικές ιδιότητες του διμερούς AgPd. Μεγαλύτερα ΝΣ Ag-Pd (με μερικές δεκάδες άτομων) έχουν μελετηθεί με σκοπό να φανεί αν τα δύο μέταλλα αναμειγνύονται ή διαχωρίζονται (Ferrando 2005, Rossi 2005). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι δομές που προκύπτουν είναι πολυεικοσαεδρικές<sup>1</sup> και ότι διαχωρισμός εμφανίζεται αλλά είναι πολύ ασθενής σε σύγκριση με άλλα δυαδικά συστήματα όπως το Ag-Cu, λόγω του παρόμοιου μεγέθους των δύο μετάλλων.

#### 1.6.7. Διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag-Zr

Σχετικά με τα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Zr, δεν υπάρχει καμμία δημοσίευση είτε με πειραματικές, είτε με θεωρητικές μεθόδους. Για την ακρίβεια, ακόμη και για το αντίστοιχο σύστημα όγκου, η βιβλιογραφία περιορίζεται στον προσδιορισμό του διαγράμματος φάσεων (Okamoto 1997) και θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως η ενθαλπία σχηματισμού που προβλέπεται αρνητική για όλες τις στοιχειομετρίες (Kang 2009, Bozzolo 1992, He 2006).

---

<sup>1</sup> Πολυ-εικοσαεδρικές δομές προκύπτουν με την ένωση εικοσαεδρικών ΝΣ (συνήθως δεκατριών ατόμων) μεταξύ τους. Οι δομικές αυτές μονάδες μοιράζονται μεταξύ τους ένα ή και περισσότερα άτομα.

## 2. Θεωρητικό μέρος

---

### 2.1. Εισαγωγή

Η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT) γεννήθηκε από την ανάγκη για μια μεθοδολογία επίλυσης προβλημάτων ατομικής δομής η οποία θα είναι ταυτόχρονα ακριβής αλλά και εύχρηστη. Στα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα η αλματώδης πρόοδος στον τομέα της διαθέσιμης υπολογιστικής ισχύος έκανε εφικτή την παράλληλη εξέλιξη πολλών θεωριών οι οποίες άπτονταν του προβλήματος της ηλεκτρονιακής δομής. Οι θεωρίες αυτές ήταν εξαιρετικά ακριβείς (κάνουν δηλαδή την ελάχιστη δυνατή χρήση προσεγγίσεων) αλλά είχαν το μειονέκτημα ότι απαιτούσαν υπολογιστική ισχύ η οποία ακόμη και με τα σημερινά δεδομένα είναι τεράστια.

Το νέο στοιχείο που εισήγαγε η DFT είναι ότι μπορούμε πλέον να έχουμε αποτελέσματα ακριβή κάνοντας χρήση σημαντικά λιγότερων υπολογιστικών πόρων απ'ότι με άλλες «ανώτερες» θεωρίες. Η DFT προέρχεται από τις θεμελιώδεις αρχές της σύγχρονης φυσικής και χρησιμοποιεί ελάχιστες προσεγγίσεις.

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε διεξοδικά την προέλευση της θεωρίας DFT, τις βασικές της αρχές καθώς και τη φυσική σημασία των αποτελεσμάτων που μας δίνει.

#### 2.1.1. Η εξίσωση του Schrödinger

Ο στόχος της υπολογιστικής μεθοδολογίας που πρόκειται να αναπτύξουμε είναι η επίλυση της χρονοανεξάρτητης<sup>1</sup> εξίσωσης του Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup> Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μια συστηματική προσπάθεια για την επίλυση της χρονοεξαρτώμενης εξίσωσης του Schrödinger με χρήση παραλλαγής της DFT. Η θεωρία που έχει προκύψει ονομάζεται TD-DFT (Time Dependent DFT) αλλά οι λεπτομέρειές της είναι πέραν του σκοπού του κειμένου, οπότε και δεν αναλύονται.

όπου  $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  είναι η κυματοσυνάρτηση της  $i$  κατάστασης του συστήματος η οποία εξαρτάται από τις  $3N$  συντεταγμένες  $(\vec{r}_i)$  και τους  $N$  προσανατολισμούς του σπιν  $(s_i)$  των ηλεκτρονίων (περιληπτικά τα σημειώνουμε ως  $\vec{x}_i$ ) καθώς και από τις  $3M$  συντεταγμένες των πυρήνων  $(\vec{R}_i)$ .  $E_i$  είναι η ενέργεια της κατάστασης  $i$  που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση  $\Psi_i$ , η οποία περιέχει όλη την δυνατή πληροφορία σχετικά με το σύστημα. Επίσης, στην εξίσωση 2.1,  $\hat{H}$  είναι ο Χαμιλτονιανός τελεστής της ενέργειας για ένα σύστημα που αποτελείται από  $M$  πυρήνες και  $N$  ηλεκτρόνια και γράφεται ως:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Τα  $A$  και  $B$  αθροίζουν πάνω στους  $M$  πυρήνες ενώ τα  $i$  και  $j$  πάνω στα  $N$  ηλεκτρόνια του συστήματος. Οι δύο πρώτοι όροι του Χαμιλτονιανού τελεστή αντιπροσωπεύουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Ακολουθούν η ελκτική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση πυρήνων-ηλεκτρονίων και οι απωστικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων και πυρήνων-πυρήνων.

### 2.1.2. Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η ακριβής επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, όπως την αναλύσαμε παραπάνω, είναι αδύνατη. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο πρέπει να προβούμε σε προσεγγίσεις που θα απλοποιήσουν περεταίρω το πρόβλημα. Η βασικότερη είναι αυτή των Born-Oppenheimer. Η προσέγγιση βασίζεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια έχουν εξαιρετικά μεγάλη διαφορά μάζας από τους πυρήνες των ατόμων. Πράγματι, ένα πρωτόνιο έχει περίπου 1,800 φορές μεγαλύτερη μάζα από ένα ηλεκτρόνιο ενώ ένας πυρήνας μετάλλου όπως του χαλκού έχει 113,500 φορές μεγαλύτερη μάζα. Αυτό έχει ως συνέπεια να θεωρούμε ακίνητους τους πυρήνες<sup>1</sup> των ατόμων με τα ηλεκτρόνια να κινούνται μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο που οι τελευταίοι δημιουργούν. Με αυτόν τον τρόπο η κινητική ενέργεια των πυρήνων θεωρείται ίση με το μηδέν και η απωστική ενέργεια μεταξύ πυρήνα-πυρήνα

<sup>1</sup> Όσον αφορά τη σχετική κίνηση πυρήνων-ηλεκτρονίων.

(η οποία αναφέρεται και ως εξωτερικό δυναμικό) είναι σταθερή. Έτσι, μπορούμε να ξαναγράψουμε τη Χαμιλτονιανή ως:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

Η λύση της εξίσωσης του Schrödinger λοιπόν είναι η κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{elec}$  και η ενέργεια  $E_{elec}$ . Με αυτόν τον τρόπο η ολική ενέργεια του συστήματος γράφεται:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.4)$$

όπου:

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

Επιστρέφοντας στην έννοια της κυματοσυνάρτησης, πρέπει να σημειώσουμε ότι δεν πρόκειται για μια μετρήσιμη ποσότητα. Ο μόνος φυσικός συσχετισμός που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι το τετράγωνό της

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.6)$$

είναι η πιθανότητα των ηλεκτρονίων 1,2,...,N να βρεθούν ταυτόχρονα μέσα σε όγκους  $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ . Άμεσο αποτέλεσμα αυτής της ερμηνείας είναι η λεγόμενη συνθήκη κανονικοποίησης, ότι το ολοκλήρωμα της σχέσης 2.6 με βάση όλες τις μεταβλητές ισούται με τη μονάδα. Αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθούν τα N ηλεκτρόνια σε όλο τον χώρο είναι ίση με τη μονάδα:

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (2.7)$$

Σε αυτό το σημείο φαίνεται ότι η επίλυση του προβλήματος είναι εφικτή αφού προσδιοριστούν ο αριθμός των ηλεκτρονίων N και το εξωτερικό δυναμικό  $V_{ext}$  μιας και όλες οι υπόλοιπες ποσότητες όπως οι τελεστές της κινητικής ενέργειας και η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου είναι ανεξάρτητες από το υπό μελέτη σύστημα. Πρέπει λοιπόν τώρα να βρεθούν οι ιδιοσυναρτήσεις  $\Psi_i$  και οι ιδιοτιμές της ενέργειας  $E_i$  και αφού γίνει αυτό όλες οι υπόλοιπες ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν μέσω των αντίστοιχων

τελεστών. Το πρόβλημα όμως είναι ότι, εκτός από πολύ λίγα απλά συστήματα, η ακριβής επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger είναι και πάλι αδύνατη.

### 2.1.3. Το θεώρημα μεταβολών

Καθώς δεν είναι δυνατόν να βρεθεί ακριβώς η κυματοσυνάρτηση  $\Psi_0$  που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση με ενέργεια  $E_0$ , μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το θεώρημα μεταβολών που είναι μια μέθοδος συστηματικής προσέγγισης των ιδιοτήτων της βασικής κατάστασης. Έτσι, η αναμενόμενη τιμή κάθε παρατηρήσιμης ποσότητας που αντιπροσωπεύεται από τον αντίστοιχο τελεστή  $\hat{O}$ , χρησιμοποιώντας μια κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{trial}$  δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{trial}^* \hat{O} \Psi_{trial} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \Psi_{trial} | \hat{O} | \Psi_{trial} \rangle \quad (2.8)$$

χρησιμοποιώντας φορμαλισμό Dirac. Σύμφωνα τώρα με το θεώρημα μεταβολών, η ενέργεια που έχει υπολογιστεί από τη σχέση 2.8 είναι άνω φράγμα της πραγματικής ενέργειας της βασικής κατάστασης.

Η μέθοδος εύρεσης της ενέργειας της βασικής κατάστασης και κυματοσυνάρτησης λοιπόν αφορά την ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού  $E[\Psi]$  ψάχνοντας όλες τις αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις  $N$  ηλεκτρονίων. Η συνάρτηση που δίνει την χαμηλότερη ενέργεια θα είναι η  $\Psi_0$  και η ενέργειά της  $E_0$ , θα είναι η πραγματική ενέργεια της βασικής κατάστασης. Το παραπάνω μπορεί να γραφεί και ως:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

όπου  $\Psi \rightarrow N$  σημαίνει ότι η  $\Psi$  είναι μια κυματοσυνάρτηση  $N$  ηλεκτρονίων.

## 2.2. Η προσέγγιση Hartree-Fock

Η εξίσωση 2.9 δεν μπορεί να επιλυθεί μέσω της αναζήτησης όλων των πιθανών κυματοσυναρτήσεων  $N$  ηλεκτρονίων. Αυτό που μπορεί όμως να γίνει είναι ο προσδιορισμός ενός κατάλληλου και εύχρηστου υποσυνόλου το οποίο όμως ταυτόχρονα να προσφέρει μια λογική προσέγγιση στην ακριβή κυματοσυνάρτηση. Σύμφωνα με την προσέγγιση Hartree-Fock (HF) αυτό γίνεται με αντικατάσταση της κυματοσυνάρτησης  $N$  ηλεκτρονίων από ένα αντισυμμετρικό γινόμενο  $N$  κυματοσυναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου  $\chi_i(\vec{x}_i)$ . Το γινόμενο αυτό είναι γνωστό ως διακρίνουσα Slater,  $\Phi_{SD}$ :

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου  $\chi_i(\vec{x}_i)$  ονομάζονται spin orbitals και αποτελούνται από ένα χωρικό τροχιακό και μία συνάρτηση του σπιν,  $\alpha(s)$  ή  $\beta(s)$ :

$$\chi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (2.11)$$

Τα τετράγωνα των spin orbitals στην προσέγγιση Hartree-Fock συνεχίζουν να έχουν την φυσική σημασία της πιθανότητας εύρεσης ενός ηλεκτρονίου με σπιν  $\alpha$  ή  $\beta$  σε ένα στοιχείο όγκου, ενώ η διακρίνουσα Slater είναι κανονικοποιημένη (παράγοντας  $1/\sqrt{N!}$ ). Εφόσον λοιπόν έχει οριστεί η μορφή της κυματοσυνάρτησης και οι ιδιότητες της πρέπει πλέον να βρεθεί η συγκεκριμένη διακρίνουσα Slater που δίνει την ελάχιστη ενέργεια μέσω του θεωρήματος μεταβολών. Έτσι, η αναμενόμενη τιμή του Χαμιλτονιανού τελεστή δίνεται από τη σχέση:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (2.12)$$

όπου ο όρος:

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.13)$$

είναι η συνεισφορά της κινητικής ενέργειας και της έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου και:

$$(ii|jj) = \int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.14)$$

$$(ij|ji) = \int \int \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.15)$$

είναι τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής, τα οποία περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων και πρόκειται να αναλύσουμε παρακάτω.

Είναι προφανές ότι η  $E_{HF}$  είναι συναρτησιακό των spin orbitals  $\chi_i$  οπότε η εύρεση της βασικής κατάστασης εξαρτάται από την επιλογή τους και την συνθήκη ότι αυτά παραμένουν ορθοκανονικά μεταξύ τους. Αυτή η διαδικασία ελαχιστοποίησης εισάγει πολλαπλασιαστές Lagrange  $\varepsilon_i$ :

$$\hat{f} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.16)$$

Οι παραπάνω  $N$  εξισώσεις έχουν τη μορφή εξισώσεων ιδιοτιμών, όπου οι πολλαπλασιαστές Lagrange είναι ιδιοτιμές του τελεστή  $\hat{f}$  και έχουν τη φυσική σημασία της ενέργειας των τροχιακών. Ο τελεστής Fock  $\hat{f}$  είναι ενός ηλεκτρονίου και ορίζεται:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.17)$$

Οι δύο πρώτοι όροι αφορούν την κινητική ενέργεια και την δυναμική λόγω της έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου ενώ ο όρος  $V_{HF}(i)$  ονομάζεται δυναμικό Hartree-Fock. Πρόκειται για το μέσο απωστικό δυναμικό που ασκείται πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο από τα υπόλοιπα  $N-1$  ηλεκτρόνια και αντικαθιστά τον δύο-ηλεκτρονίων όρο στη Χαμιλτονιανή. Το δυναμικό αυτό γράφεται:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N \left( \hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \quad (2.18)$$

Ο τελεστής Coulomb  $\hat{f}$  ορίζεται ως:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (2.19)$$

και περιγράφει το δυναμικό που ασκείται σε ένα ηλεκτρόνιο στη θέση  $\vec{x}_1$  λόγω της μέσης κατανομής φορτίου ενός άλλου ηλεκτρονίου σε spin orbital  $\chi_j$ . Άρα, η άπωση Coulomb σε μία συγκεκριμένη απόσταση ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο αναφοράς  $\vec{x}_1$  και ενός άλλου στη θέση  $\vec{x}_2$  εξαρτάται από την πιθανότητα του δεύτερου ηλεκτρονίου να βρίσκεται στο συγκεκριμένο σημείο του χώρου, ενώ στο τέλος αυτή η αλληλεπίδραση ολοκληρώνεται στον χώρο και το σπιν. Αφού το αποτέλεσμα της εφαρμογής του  $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$  σε ένα spin orbital  $\chi_i(\vec{x}_1)$  εξαρτάται πλέον μόνο από την τιμή του  $\chi_i$  στη θέση  $\vec{x}_1$ , ο τελεστής αυτός και το αντίστοιχο δυναμικό αποκαλούνται τοπικά (local).

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.18) είναι ο όρος ανταλλαγής. Ο τελεστής  $\hat{K}$  δεν έχει κάποια κλασική ερμηνεία και ορίζεται μόνο από το αποτέλεσμα που δίνει όταν εφαρμοστεί σε ένα spin orbital:

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1) \quad (2.20)$$

Όπως είναι εμφανές, ο τελεστής αυτός οδηγεί σε ανταλλαγή μεταβλητών των δύο spin orbitals. Επιπλέον, η εφαρμογή του πάνω στο  $\chi_i(\vec{x}_1)$  εξαρτάται από τις τιμές του  $\chi_i$  σε όλο τον χώρο, οπότε ο τελεστής και το δυναμικό ανταλλαγής που προκύπτουν αποκαλούνται μη τοπικά (non-local).

Επιστρέφοντας στην εξίσωση 2.12 πρέπει να σημειώσουμε ότι στην διπλή ολοκλήρωση ο όρος  $i = j$  είναι επιτρεπτός. Όταν ισχύει αυτό, το ολοκλήρωμα 2.14 περιγράφει την αλληλεπίδραση Coulomb της κατανομής φορτίου ενός ηλεκτρονίου με τον εαυτό του. Συνέπεια αυτού είναι ότι εάν υπολογίσουμε την ενέργεια ενός συστήματος με ένα μόνο ηλεκτρόνιο (όπου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου) η εξίσωση 2.14 θα δώσει μη-μηδενικό αποτέλεσμα, πράγμα το οποίο είναι φυσικά εσφαλμένο. Παρόλα αυτά ο όρος ανταλλαγής φροντίζει για τη διόρθωση του παραπάνω σφάλματος αφού για  $i = j$  τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής είναι όμοια:

$$\int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \int |\chi_i(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.21)$$

και με την είσοδό τους στην 2.12 με αντίθετα πρόσημα η αυτο-αλληλεπίδραση (self-interaction) ακυρώνεται.



Επίσης, επειδή ο τελεστής Fock εξαρτάται από τα spin orbitals μέσω του δυναμικού HF (εξαρτάται από τις λύσεις του προβλήματος ιδιοτιμών που πρέπει να λυθεί), η εξίσωση 2.16 δεν είναι ένα σύνηθες πρόβλημα ιδιοτιμών που λύνεται ευθέως. Πρόκειται για ένα πρόβλημα που πρέπει να επιλυθεί με μία τεχνική που ονομάζεται διαδικασία αυτοσυνεπούς πεδίου (self-consistent field, SCF) αφού τα τροχιακά προέρχονται από το ίδιο τους το δυναμικό. Συνοπτικά, η διαδικασία ξεκινά από μια προσέγγιση των τροχιακών με την χρήση των οποίων λύνονται οι εξισώσεις HF. Το σετ τροχιακών που προκύπτει χρησιμοποιείται εκ νέου με την ίδια διαδικασία έως ότου τα τροχιακά εισόδου και εξόδου διαφέρουν μεταξύ τους το πολύ κατά ένα προκαθορισμένο όριο.

Συχνά συναντάμε την περίπτωση όπου το υπό μελέτη σύστημα έχει ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων σε ζεύγη και τότε λέμε ότι είναι closed-shell. Σε αυτές τις περιπτώσεις η HF λύση χαρακτηρίζεται από διπλά κατειλημμένα χωρικά τροχιακά, δηλαδή δύο spin orbitals που μοιράζονται το ίδιο χωρικό τροχιακό και έχουν την ίδια ενέργεια. Εάν επιβάλουμε την συνθήκη διπλής κατάληψης των τροχιακών έχουμε την προσέγγιση restricted HF (RHF). Τα συστήματα όπου η προσέγγιση RHF είναι ανεπαρκής είναι αυτά όπου υπάρχει μονός αριθμός ηλεκτρονίων ή αυτά όπου κάποια ηλεκτρόνια δεν καταλαμβάνουν κατά ζεύγη όλα τα χωρικά τροχιακά (open-shell). Τότε, υπάρχουν δύο λύσεις για την αντιμετώπισή τους με την μέθοδο HF. Από τη μία πλευρά μπορούμε να επιβάλλουμε την διπλή κατάληψη των τροχιακών εκτός από συγκεκριμένα μονά κατειλημμένα (restricted open-shell HF, ROHF). Από την άλλη εγκαταλείπουμε την ιδέα της διπλής κατάληψης και επιτρέπουμε το κάθε spin orbital να έχει το δικό του χωρικό μέρος (unrestricted HF, UHF). Στην προσέγγιση UHF τα τροχιακά χωρίζονται σε δύο «ομάδες»  $\alpha$  και  $\beta$  (σπιν πάνω και κάτω). Σε αυτά τα τροχιακά όμως ενεργούν διαφορετικά δυναμικά  $V_{HF}^{\alpha}$  και  $V_{HF}^{\beta}$ . Συνέπεια αυτού είναι ότι έχουν διαφορετικά χωρικά χαρακτηριστικά, άρα και διαφορετικές ενέργειες. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της προσέγγισης UHF είναι ότι η διακρίνουσα Slater δεν είναι πλέον ιδιοσυνάρτηση του ολικού τελεστή του σπιν  $\hat{S}^2$ . Όσο η αναμενόμενη τιμή  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  αποκλίνει από την ορθή τιμή (είναι  $S(S+1)$ , όπου το  $S$  είναι ο κβαντικός αριθμός του σπιν που περιγράφει το συνολικό σπιν του συστήματος), τόσο η UHF διακρίνουσα μολύνεται από συναρτήσεις που αντιστοιχούν σε καταστάσεις υψηλότερου σπιν.

Όπως είδαμε νωρίτερα, η διακρίνουσα Slater  $\Phi_{SD}$  περιέχει ένα μεγάλο μέρος της φυσικής ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων χωρίς όμως να είναι η πραγματική κυματοσυνάρτηση. Έτσι, το θεώρημα μεταβολών προβλέπει ότι η  $E_{HF}$  είναι πάντα μεγαλύτερη από την ενέργεια της βασικής κατάστασης  $E_0$ . Η διαφορά αυτών των δύο ενεργειών αποκαλείται ενέργεια συσχετισμού (correlation energy):

$$E_{HF}^C = E_0 - E_{HF} \quad (2.22)$$

και χρησιμοποιείται ως μέτρο του σφάλματος που εισάγεται από την προσέγγιση HF. Το σφάλμα αυτό προκύπτει επειδή η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση στην προσέγγιση HF υπολογίζεται με έναν «μέσο» τρόπο. Αποτέλεσμα αυτού είναι πολλές φορές τα ηλεκτρόνια να πλησιάζουν πολύ μεταξύ τους αυξάνοντας τον όρο της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ο οποίος με τη σειρά του αυξάνει και την ενέργεια  $E_{HF}$ . Επίσης μπορεί να προκύψει και έμμεσα σφάλμα αφού η μικρή απόσταση μεταξύ ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικής ενέργειας ή ακόμη και του όρου αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-πυρήνα.

## 2.3. Άλλες εξ-υπαρχής μέθοδοι

Παρόλο που οι υπολογισμοί μας έγιναν αποκλειστικά με χρήση της θεωρίας DFT, θα επιχειρήσουμε παρακάτω μια σύντομη περιγραφή κάποιων σημαντικών εξ-υπαρχής μεθόδων<sup>1</sup> που απαντώνται συχνά στη βιβλιογραφία. Οι μέθοδοι αυτοί είναι φυσική συνέχεια της θεωρίας Hartree-Fock, μιάς και προχωρούν ένα βήμα παραπέρα προσπαθώντας να λύσουν το πρόβλημα της ενέργειας συσχετισμού.

### 2.3.1. Configuration Interaction (CI)

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της θεωρίας Hartree-Fock όπως την αναλύσαμε στην παράγραφο 2.2 είναι η μη επαρκής περιγραφή του φαινομένου του συσχετισμού ηλεκτρονίων. Ένα ηλεκτρόνιο θεωρείται πως κινείται σε μέσο δυναμικό που δημιουργείται από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και έτσι η στιγμιαία θέση του δεν επηρεάζεται από την παρουσία γειτονικών ηλεκτρονίων. Στην πραγματικότητα οι κινήσεις των ηλεκτρονίων σχετίζονται μεταξύ τους, δημιουργούνται απώσεις και ως αποτέλεσμα χαμηλώνει η ολική ενέργεια του συστήματος σε βαθμό μεγαλύτερο από αυτόν που προβλέπει η θεωρία HF.

Ένας τρόπος για να περιληφθούν τα φαινόμενα συσχετισμού σε έναν υπολογισμό είναι η χρήση της μεθόδου Configuration Interaction (CI), όπου πληροφορίες για τις διεγερμένες καταστάσεις περιλαμβάνονται στην περιγραφή του συστήματος. Για να περιγράψουμε τη μέθοδο αυτή, θα πάρουμε ως παράδειγμα το άτομο του λιθίου. Αυτό έχει βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση  $1s^2 2s^1$ , ενώ με διέγερση παίρνουμε και άλλες καταστάσεις όπως η  $1s^2 3s^1$ . Καλύτερη περιγραφή λοιπόν της συνολικής κυματοσυνάρτησης μπορεί να επιτευχθεί αν λάβουμε το γραμμικό συνδυασμό της κυματοσυνάρτησης της βασικής κατάστασης αλλά και των διεγερμένων. Σε περίπτωση που γίνεται ένας υπολογισμός Hartree-Fock χρησιμοποιώντας  $K$  συναρτήσεις βάσης, τότε έχουμε  $2K$  spin orbitals<sup>2</sup>. Τα spin orbitals αυτά τότε θα γεμίσουν με  $N$  ηλεκτρόνια του συστήματος, αφήνοντας  $2K-N$  μη-κατειλημμένα τροχιακά (virtual orbitals). Εως αυτό το σημείο, η κυματοσυνάρτηση που θα παίρναμε εκφράζεται μόνο μέσω των κατειλημμένων spin orbitals.

<sup>1</sup> Συχνά αναφέρονται και ως «ανώτερες» θεωρίες.

<sup>2</sup> Εφόσον ακολουθούμε το φορμαλισμό UHF.

Σε ένα τέτοιο σύστημα, μπορούμε να πάρουμε μια διεγερμένη κατάσταση αντικαθιστώντας ένα κατειλημμένο spin orbital με ένα μη-κατειλημμένο virtual orbital. Επίσης, υψηλότερες διεγερμένες καταστάσεις μπορούμε να έχουμε αντικαθιστώντας και μεγαλύτερο αριθμό spin orbitals κτλ. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση CI μπορεί να γραφεί ως:

$$\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots \quad (2.23)$$

Στην παραπάνω έκφραση,  $\Psi_0$  είναι η κυματοσυνάρτηση που παίρνουμε λύνοντας τις εξισώσεις HF, ενώ  $\Psi_1, \Psi_2$  είναι κυματοσυναρτήσεις διεγερμένων καταστάσεων και ενέργεια του συστήματος τότε ελαχιστοποιείται αναζητώντας τις κατάλληλες παραμέτρους  $c_0, c_1$  κτλ.

Στους υπολογισμούς με τη μέθοδο CI όμως εισάγεται και ένας επιπλέον βαθμός πολυπλοκότητας. Μιας και η κάθε κατάσταση γράφεται με χρήση μοριακών τροχιακών, τα οποία με τη σειρά τους εκφράζονται ως γραμμικός συνδυασμός συναρτήσεων βάσης, ο τελικός αριθμός των όρων που έχουμε γίνεται πολύ μεγάλος. Ο συνολικός αριθμός εναλλαγών μεταξύ  $N$  ηλεκτρονίων και  $K$  τροχιακών είναι:

$$\frac{2K!}{N!(2K - N)!} \quad (2.24)$$

Αυτός είναι ένας πολύ μεγάλος αριθμός και εξηγεί τον λόγο για τον οποίο σπάνια λαμβάνουμε υπόψιν όλους τους παραπάνω συνδυασμούς (full configuration interaction) με εξαίρεση πολύ μικρά συστήματα. Παρόλα αυτά μία θεώρηση σαν την παραπάνω είναι σημαντική γιατί είναι η πληρέστερη δυνατή στα πλαίσια των περιορισμών που θέτει η εκάστοτε βάση.

Για τη μείωση του υπολογιστικού φόρτου, έχουν προταθεί διάφορες απλοποιήσεις όπως η CIS (Configuration Interaction Singles) όπου περιλαμβάνονται όροι που προέρχονται από την κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης με αντικατάσταση μόνο ενός spin orbital. Το επόμενο βήμα θα ήταν η αντικατάσταση δύο spin orbitals (CID, Configuration Interaction Doubles) ή ο συνδυασμός των δύο παραπάνω (CISD, Configuration Interaction Singles Doubles). Ακόμη και σε αυτές τις περιπτώσεις όμως, ο αριθμός των διεγερμένων καταστάσεων είναι συνήθως πολύ μεγάλος, οπότε αναζητούμε περαιτέρω τρόπους περιορισμού των spin orbitals. Αυτό μπορεί για παράδειγμα να γίνει

αν χρησιμοποιήσουμε μόνο διεγέρσεις που αφορούν το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) ή το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) ή αν αγνοήσουμε τα εσωτερικά (και συνήθως αδρανή) ηλεκτρόνια.

Μια ακόμη ομάδα παραλλαγών της μεθόδου CI είναι αυτή στην οποία εκτός των παραμέτρων  $c_0, c_1$  κτλ. μπορούν να μεταβληθούν και οι παράμετροι των συναρτήσεων βάσης επιτυγχάνοντας έτσι ακόμη χαμηλότερη ολική ενέργεια. Η μεθοδολογία αυτή ονομάζεται Multiconfiguration Self-Consistent Field (MCSCF) και η πιο επιτυχημένη της έκφραση είναι η CASSCF (Complete Active Space SCF). Σ'αυτήν τα μοριακά τροχιακά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες και η διαμέρισή τους αυτή βοηθά στην χρήση πολύ μεγαλύτερου αριθμού όρων.

### 2.3.2. Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset

Το 1934 οι Møller και Plesset πρότειναν έναν τρόπο προσέγγισης του φαινομένου του συσχετισμού ηλεκτρονίων ο οποίος βασίζεται στη θεωρία διαταραχών Rayleigh-Schrödinger. Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία των Møller-Plesset η «πραγματική» Χαμιλτονιανή εκφράζεται ως το άθροισμα της Χαμιλτονιανής  $H_0$  που προκύπτει μέσω της θεωρίας Hartree-Fock και μιας διαταραχής  $V$ :

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.25)$$

όπου  $\lambda$  είναι μια παράμετρος που παίρνει τιμές από το 0 έως το 1. Οι ιδιοσυναρτήσεις και οι ιδιοτιμές τότε μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \psi_i^{(n)} \quad (2.26)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (2.27)$$

Στην παραπάνω εξίσωση  $E_i^{(1)}$  είναι η πρώτη τάξης διόρθωση της ενέργειας,  $E_i^{(2)}$  η δεύτερης τάξης κ.ο.κ. Οι ενέργειες αυτές μπορούν να υπολογιστούν μέσω των ιδιοσυναρτήσεων:

$$E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)} H_0 \Psi_i^{(0)} d\tau \quad (2.28)$$

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(0)} d\tau \quad (2.29)$$

$$E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(1)} d\tau \quad (2.30)$$

$$E_i^{(3)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(2)} d\tau \quad (2.31)$$

Οι λεπτομέρειες της μεθοδολογίας αυτής, ο υπολογισμός δηλαδή των παραπάνω εκφράσεων για τις ιδιοσυναρτήσεις και τις ιδιοτιμές, είναι πέραν του σκοπού της διατριβής αυτής και έτσι θα παραλειφθούν. Τελικά, εφόσον χρησιμοποιήσουμε τη διόρθωση της ενέργειας μέχρι δεύτερη τάξη, η μεθοδολογία ονομάζεται MP2, μέχρι τρίτης τάξης MP3 και τέταρτης MP4. Ο μόνος περιορισμός είναι ότι οι μεθοδολογίες αυτές είναι υπολογιστικά πολύ απαιτητικές και δύσκολο να προγραμματιστούν γι'αυτό και δε χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολύπλοκα συστήματα.

### 2.3.3. Coupled Cluster

Η θεωρία Coupled Cluster (CC) είναι αυτή με το υψηλότερο υπολογιστικό κόστος από τις λεγόμενες «ανώτερες» θεωρίες. Σύμφωνα με αυτή, η κυματοσυνάρτηση έχει την εκθετική μορφή:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_{SD} \quad (2.32)$$

όπου  $\Phi_{SD}$  είναι η ορίζουσα Slater. Ο τελεστής  $\hat{T}$  γράφεται:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (2.33).$$

Εδώ  $\hat{T}_1$  είναι ο τελεστής για τις μονές διεγέρσεις,  $\hat{T}_2$  για τις διπλές κ.ο.κ. Αυτοί με τη σειρά τους έχουν τη μορφή:

$$\hat{T}_1 \Phi_{SD} = \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a \quad (2.34)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_{SD} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.35)$$

Ζητούμενο της θεωρίας Coupled Cluster είναι ο προσδιορισμός των συντελεστών  $t$ , οι οποίοι ονομάζονται και πλάτη (amplitudes). Αναπτύσσοντας τώρα τον εκθετικό τελεστή σε σειρά Taylor:

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= \hat{1} + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k \\ &= \hat{1} + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) \\ &+ \left( \hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (2.36) \end{aligned}$$

Εάν από την έκφραση αυτή κρατήσουμε μόνο το μοναδιαίο τελεστή, τότε επιστρέφουμε στη θεωρία Hartree-Fock. Αν λάβουμε υπόψιν και τον τελεστή  $\hat{T}_1$  περιλαμβάνουμε στον υπολογισμό τις μονές διεγέρσεις, με την προσθήκη της πρώτης παρένθεσης τις διπλές κτλ. Συνηθέστερα χρησιμοποιείται η παραλλαγή που περιέχει μέχρι και τις διπλές διεγέρσεις (CCSD, Coupled Cluster Singles Doubles) και αυτή που έχει επιπλέον μόνο τον όρο  $\hat{T}_3$  από τις τριπλές (CCSD(T), Coupled Cluster Singles Doubles “Connected” Triples). Καταλήγοντας, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η θεωρία CC είναι εξαιρετικά μεγάλης ακρίβειας. Χαρακτηριστικό είναι ότι, με χρήση της ίδιας βάσης, η μέθοδος CCSD(T) δίνει ποιοτικά συγκρίσιμα αποτελέσματα με έναν πλήρη υπολογισμό CI.

## 2.4. Η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT)

### 2.4.1. Οπές

Ξεκινώντας το μέρος που ασχολείται με τη Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου θα αναφερθούμε εκτενώς στις έννοιες της πυκνότητας φορτίου και των οπών οι οποίες είναι ιδιαίτερης σημασίας στη μεθοδολογία που πρόκειται να αναπτύξουμε. Όπως έχουμε αναφέρει νωρίτερα, η πυκνότητα ηλεκτρονίων είναι:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{s}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.37)$$

Το  $\rho(\vec{r})$  αντιπροσωπεύει την πιθανότητα να βρούμε ένα από τα  $N$  ηλεκτρόνια μέσα σε ένα στοιχείο όγκου  $d\vec{r}_1$  αλλά με τυχαίο σπιν, ενώ τα υπόλοιπα  $N-1$  ηλεκτρόνια έχουν τυχαίες θέσεις και σπιν στην κατάσταση  $\Psi$ . Από τη στιγμή όμως που τα ηλεκτρόνια είναι μη διακριτά, η πιθανότητα να βρεθεί οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο σε αυτή τη θέση είναι  $N$  φορές η πιθανότητα ενός συγκεκριμένου ηλεκτρονίου. Προφανώς η  $\rho(\vec{r})$  είναι μία μη-αρνητική συνάρτηση τριών χωρικών μεταβλητών που μηδενίζεται στο άπειρο και το ολοκλήρωμά της ισούται με τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.38)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.39)$$

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της πυκνότητας ηλεκτρονίων είναι ότι σε μία οποιαδήποτε θέση ενός ατόμου, η  $\rho(\vec{r})$  παρουσιάζει μέγιστο με πεπερασμένη τιμή λόγω της ελκτικής δύναμης από το θετικό φορτίο των πυρήνων. Στα μέγιστα αυτά όμως δημιουργείται ασυνέχεια ως αποτέλεσμα των όρων  $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$  της Χαμιλτονιανής όταν  $r_{iA} \rightarrow 0$ , ενώ οι ιδιότητες της σχετίζονται με το φορτίο του πυρήνα σύμφωνα με τη σχέση:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (2.40)$$



όπου  $\bar{\rho}(\vec{r})$  είναι ο σφαιρικός μέσος όρος του  $\rho(\vec{r})$ . Τέλος να σημειώσουμε ότι μία ακόμη ιδιότητα της πυκνότητας ηλεκτρονίων είναι η ασυμπτωτική συμπεριφορά για μεγάλες αποστάσεις από τους πυρήνες:

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad (2.41)$$

όπου  $I$  είναι η ακριβής πρώτη ενέργεια ιονισμού του συστήματος.

Μπορούμε σε αυτό το σημείο να επεκτείνουμε τον συλλογισμό μας ψάχνοντας την πιθανότητα εύρεσης ζεύγους ηλεκτρονίων με σπιν  $\sigma_1$  και  $\sigma_2$  μέσα σε δύο στοιχεία όγκου  $d\vec{r}_1$  και  $d\vec{r}_2$  ενώ τα υπόλοιπα  $N-2$  ηλεκτρόνια έχουν τυχαία σπιν και θέσεις. Η ποσότητα που περιέχει αυτήν την πληροφορία ονομάζεται πυκνότητα ζεύγους:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (2.42)$$

Η πυκνότητα ζεύγους είναι πολύ σημαντική μιας και περιέχει όλη την πληροφορία σχετικά με τον συσχετισμό ηλεκτρονίων, όπως θα δείξουμε και παρακάτω. Πρόκειται και πάλι για μη-αρνητική ποσότητα, συμμετρική σε σχέση με τις συντεταγμένες και κανονικοποιημένη ως προς τον αριθμό των ζευγών. Εφόσον η κυματοσυνάρτηση  $\Psi$  είναι αντισυμμετρική, αποδεικνύεται ότι στην ειδική περίπτωση όπου  $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$  έχουμε  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$ . Με άλλα λόγια η πιθανότητα εύρεσης δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν στον ίδιο χώρο είναι μηδενική, γεγονός που είναι συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Η συμπεριφορά αυτή είναι γνωστή ως συσχετισμός ανταλλαγής ή Fermi. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση που εμποδίζει τα ηλεκτρόνια να πλησιάσουν πολύ μεταξύ τους είναι γνωστή ως συσχετισμός ηλεκτρονίων ή Coulomb. Η προσέγγιση HF που παρουσιάσαμε νωρίτερα περιλαμβάνει τον συσχετισμό Fermi αλλά όχι και τον συσχετισμό Coulomb.

Μπορούμε να εκφράσουμε την επίδραση των συσχετισμών Fermi και Coulomb στην πυκνότητα ζεύγους αν τη διαχωρίσουμε σε δύο μέρη: το απλό γινόμενο των ανεξάρτητων πυκνοτήτων και το υπόλοιπο που προκύπτει από τους συσχετισμούς αυτούς:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)[1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)] \quad (2.43)$$

Ο όρος  $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$  αποκαλείται και παράγοντας συσχετισμού. Ορίζουμε τώρα την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στη θέση 2 αν υπάρχει ήδη ένα στη θέση 1:

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} \quad (2.44)$$

ενώ το ολοκλήρωμα της ποσότητας αυτής φυσικά ισούται με N-1. Η διαφορά μεταξύ του  $\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1)$  και της μη-συσχετισμένης πιθανότητας να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στη θέση  $\vec{x}_2$  περιγράφει τη μεταβολή στην πιθανότητα από τη διόρθωση για την αυτο-αλληλεπίδραση, την ανταλλαγή και το συσχετισμό Coulomb σε σύγκριση με τη μη-συσχετισμένη κατάσταση:

$$h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_2)f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) \quad (2.45)$$

Αφού ο συσχετισμός συνήθως οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας ηλεκτρονίων στο  $\vec{x}_2$  σε σύγκριση με την περίπτωση που έχουμε ανεξάρτητα σωματίδια, η ποσότητα  $h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$  αποκαλείται οπή ανταλλαγής συσχετισμού και έχει αρνητικό πρόσημο, ειδικά κοντά στο ηλεκτρόνιο αναφοράς. Τέλος, αν ολοκληρώσουμε την εξίσωση 2.45 βλέπουμε ότι η οπή ανταλλαγής συσχετισμού περιέχει το φορτίο ακριβώς ενός ηλεκτρονίου.

Η ιδέα της οπής ανταλλαγής συσχετισμού μπορεί να μας δώσει μια καλή εικόνα για το πώς οι συσχετισμοί Fermi και Coulomb επιδρούν πάνω στην κατανομή φορτίου σε ένα άτομο ή μόριο. Μπορούμε να φανταστούμε το ηλεκτρόνιο να περιβάλλεται από μια τρύπα γύρω του ώστε η πιθανότητα να βρεθεί δεύτερο ηλεκτρόνιο κοντά του να ελαχιστοποιείται. Εφόσον η πυκνότητα στην οπή έχει αρνητικό πρόσημο, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση της θετικής πυκνότητας ηλεκτρονίων με την οπή ανταλλαγής συσχετισμού που την περιβάλλει είναι ελκτική. Μπορούμε τώρα να δούμε με νέο τρόπο την αναμενόμενη τιμή  $\hat{V}_{ee}$  της Χαμιλτονιανής που αντιστοιχεί στην δυναμική ενέργεια λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης των ηλεκτρονίων  $E_{ee}$ .

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.46)$$

Κάνοντας χρήση της σχέσης:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho(\vec{r}_1)h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \quad (2.47)$$

που είναι η ανάλογη της σχέσης 2.31 ολοκληρωμένη ως προς το σπιν, μπορούμε να διαχωρίσουμε την  $E_{ee}$  σε δύο μέρη:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.48)$$

Ο πρώτος όρος είναι το  $J[\rho]$ , η κλασική ηλεκτροστατική ενέργεια μιας κατανομής φορτίου με τον εαυτό της. Ο δεύτερος όρος είναι η ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ της πυκνότητας φορτίου και της οπής ανταλλαγής συσχετισμού. Περιέχει την διόρθωση για την αυτο-αλληλεπίδραση του πρώτου όρου καθώς και όλες τις συνεισφορές από τα φαινόμενα συσχετισμού. Είναι προφανής σε αυτό το σημείο η σημασία της γνώσης των χαρακτηριστικών των συναρτήσεων οπών, αφού όσο καλύτερες προσεγγίσεις χρησιμοποιούμε για αυτές τόσο πιο ακριβή αποτελέσματα αναμένουμε.

Η οπή ανταλλαγής συσχετισμού μπορεί να διαχωριστεί σε δύο μέρη, την οπή Fermi  $h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  και την οπή Coulomb  $h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ :

$$h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.49)$$

Η πρώτη είναι η οπή στην πυκνότητα πιθανότητας των ηλεκτρονίων λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli και ισχύει για ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν. Η δεύτερη έχει συνεισφορές από ηλεκτρόνια οποιουδήποτε σπιν και είναι η οπή που προέρχεται από τον όρο  $\frac{1}{r_{12}}$  της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης.

Σχετικά με την οπή Fermi πρέπει να δηλώσουμε ότι είναι κατά πολύ ισχυρότερη από την οπή Coulomb. Μια δεύτερη ιδιότητά της είναι ότι, όπως και για την συνολική οπή, το ολοκλήρωμά της ισούται με -1:

$$\int h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (2.50)$$

ενώ με την αφαίρεση ενός φορτίου, η οπή Fermi διευθετεί και το πρόβλημα της αυτο-αλληλεπίδρασης. Επίσης, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, η οπή ισούται με το

αρνητικό της πυκνότητας ηλεκτρονίων με το συγκεκριμένο σπιν στη θέση του ηλεκτρονίου αναφοράς  $\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$

$$h_x(\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1; \vec{r}_1) = -\rho(\vec{r}_1) \quad (2.51)$$

Όσον αφορά το σχήμα της, μπορεί να αποδειχτεί ότι έχει παντού αρνητικές τιμές ενώ δεν είναι σφαιρικά συμμετρική.

Εφόσον η οπή ανταλλαγής συσχετισμού ολοκληρώνεται έχοντας τιμή ίση με -1, τότε το ολοκλήρωμα της οπής Coulomb στο χώρο θα είναι ίσο με μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι (για ηλεκτρόνια διαφορετικού σπιν) η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου με σπιν  $\sigma$  οπουδήποτε στο χώρο ισούται με τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων με το συγκεκριμένο σπιν. Η οπή αυτή παρουσιάζει αρνητικό ελάχιστο στη θέση του ηλεκτρονίου αναφοράς αλλά εφόσον ολοκληρώνεται με τιμή μηδέν θα πρέπει να έχει και θετικές περιοχές. Αυτό περιγραφικά σημαίνει ότι αφαιρείται πυκνότητα από τις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόνια και μεταφέρεται μακριά από αυτά.

#### 2.4.2. Τα θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Τα δύο θεωρήματα των Hohenberg και Kohn παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά το 1964 και έθεσαν τις βάσεις για την μετέπειτα εξέλιξη της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου συνδέοντας την έννοια της πυκνότητας φορτίου με τον Χαμιλτονιανό τελεστή (άρα και με όλες τις ιδιότητες του συστήματος). Το πρώτο θεωρήμα αναφέρει ότι το εξωτερικό δυναμικό είναι μοναδικό συναρτησιοειδές της  $\rho(\vec{r})$  οπότε και η βασική κατάσταση ενός συστήματος πολλών σωμάτων αντιστοιχεί σε μία και μοναδική  $\rho(\vec{r})$ . Εφόσον λοιπόν η ενέργεια της βασικής κατάστασης είναι συνάρτηση της αντίστοιχης ηλεκτρονιακής πυκνότητας, το ίδιο αναμένουμε και για τα επιμέρους στοιχεία της. Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.52)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να διαχωριστεί σε δύο μέρη, αυτά που εξαρτώνται κάθε φορά από το υπό μελέτη σύστημα (δηλαδή τη δυναμική ενέργεια λόγω της έλξης

ηλεκτρονίου-πυρήνα) και αυτά που είναι ανεξάρτητα. Έτσι, εισάγοντας της έννοια του συναρτησιοειδούς Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho_0]$ ), η 2.52 γράφεται:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.53)$$

Όταν λοιπόν εισάγουμε μια οποιαδήποτε ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο συναρτησιοειδές  $F_{HK}[\rho]$  αυτό μας επιστρέφει την αναμενόμενη τιμή  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ , δηλαδή το άθροισμα των τελεστών της κινητικής ενέργειας και της άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου με την κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης που σχετίζεται με την πυκνότητα αυτή. Δυστυχώς όμως δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τη μορφή των δύο συναρτησιοειδών που απαρτίζουν το  $F_{HK}[\rho]$  παρά μόνο ότι το μέρος που περιγράφει την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου περιέχει την κλασική αλληλεπίδραση Coulomb  $J[\rho]$ :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.54)$$

όπου  $E_{ncl}[\rho]$  είναι η μη-κλασική συνεισφορά στην αλληλεπίδραση που περιέχει τη διόρθωση της αυτο-αλληλεπίδρασης, καθώς και ανταλλαγή και συσχετισμό Coulomb.

Έχοντας αναφέρει τα παραπάνω πρέπει να βρούμε έναν τρόπο για να βεβαιωθούμε ότι μια συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι αυτή της βασικής κατάστασης. Το δεύτερο θεώρημα των Hohenberg και Kohn αναφέρει ότι το  $F_{HK}[\rho]$  παράγει την ελάχιστη ενέργεια αν και μόνο αν η πυκνότητα που του δίνουμε σαν είσοδο είναι αυτή της βασικής κατάστασης,  $\rho_0$ . Αυτή βέβαια είναι μια παραλλαγή του θεωρήματος μεταβολών:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.55)$$

Με άλλα λόγια, για κάθε δοκιμαστική πυκνότητα  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  που είναι παντού θετική και κανονικοποιημένη και σχετίζεται με ένα εξωτερικό δυναμικό  $\tilde{V}_{ext}$ , η ενέργεια που δίνεται από το συναρτησιακό της εξίσωσης 2.52 είναι άνω όριο της πραγματικής ενέργειας της βασικής κατάστασης  $E_0$ .

### 2.4.3. Η προσέγγιση Kohn-Sham

Το δεύτερο μεγάλο βήμα στην εξέλιξη της θεωρίας DFT ήρθε το 1965 σε μια δημοσίευση των Kohn και Sham (Kohn 1965) οι οποίοι έδειξαν έναν πρακτικό τρόπο προσέγγισης του άγνωστου συναρτησιακού στο οποίο αναφερθήκαμε νωρίτερα. Σε μια πρώτη προσέγγιση μπορούμε να αναφέρουμε ότι ουσιαστικά απλοποίησαν τον τρόπο υπολογισμού της κινητικής ενέργειας εισάγοντας ένα μη-αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς. Το σύστημα αυτό είναι κατασκευασμένο από ένα σύνολο τροχιακών που κάνουν τον υπολογισμό του μεγαλύτερου μέρους της κινητικής ενέργειας αρκετά πιο εύκολο και ακριβή. Η ενέργεια αυτή συμπληρώνεται έπειτα από μη-κλασικές συνεισφορές λόγω της άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, οι οποίες είναι επίσης άγνωστες αλλά σχετικά μικρές.

Η βάση της θεώρησης των Kohn και Sham βρίσκεται στην προσέγγιση Hartree-Fock. Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 2.2, η κυματοσυνάρτηση έχει τη μορφή μιας ορίζουσας Slater  $\Phi_{SD}$  κατασκευασμένης από  $N$  spin orbitals. Ενώ όμως η ορίζουσα Slater αποτελεί μία προσέγγιση της πραγματικής κυματοσυνάρτησης  $N$  ηλεκτρονίων, ταυτόχρονα είναι και η ακριβής κυματοσυνάρτηση ενός θεωρητικού συστήματος  $N$  μη-αλληλεπιδρόντων ηλεκτρονίων που κινούνται μέσα στο δυναμικό  $V_{HF}$ . Τότε η κινητική ενέργεια μπορεί να γραφεί:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.56)$$

Τα spin orbitals επιλέγονται ώστε η αναμενόμενη τιμή  $E_{HF}$  να παίρνει την ελάχιστη τιμή (και να είναι ορθοκανονικά μεταξύ τους):

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{SD} \rangle \quad (2.57)$$

Μπορούμε λοιπόν τώρα να παρουσιάσουμε ένα μη-αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς με Χαμιλτονιανό τελεστή που περιέχει ένα δυναμικό  $V_S(\vec{r})$ :

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (2.58)$$

Η βασική κατάσταση θα περιγράφεται από μια ορίζουσα Slater:

$$\theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.59)$$

Όπου τα spin orbitals ορίζονται:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.60)$$

και ο ενός ηλεκτρονίου τελεστής Kohn-Sham γράφεται:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (2.61)$$

Τα τροχιακά αυτά αποκαλούνται και τροχιακά Kohn-Sham (KS). Η σύνδεση αυτού του συστήματος αναφοράς με το πραγματικό γίνεται με την επιλογή του ενεργού δυναμικού  $V_S$  ώστε το άθροισμα των τετραγώνων των μέτρων των τροχιακών  $\varphi_i$  να είναι ίσο με την πυκνότητα της βασικής κατάστασης του πραγματικού συστήματος αλληλεπιδρόντων ηλεκτρονίων:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.62)$$

#### 2.4.4. Οι εξισώσεις Kohn-Sham

Είδαμε λοιπόν ότι η βασική ιδέα της προσέγγισης των Kohn και Sham στο πρόβλημα που προκύπτει με τον υπολογισμό της κινητικής ενέργειας του συστήματος ήταν να βρεθεί ένας τρόπος να υπολογιστεί επακριβώς το μεγαλύτερο δυνατό μέρος της, αφήνοντας το υπόλοιπο σε προσεγγιστική λύση. Πρότειναν την χρήση της εξίσωσης 2.56 για την ακριβή κινητική ενέργεια μη-αλληλεπιδρόντος συστήματος αναφοράς με την ίδια πυκνότητα όπως το πραγματικό

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.63)$$

Υπό αυτόν τον όρο βέβαια το συναρτησιοειδές  $F(\rho)$  διαχωρίζεται ως:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.64)$$

και μέσω της σχέσης αυτής ορίζεται η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού  $E_{XC}$ :

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.65)$$

Η  $E_{XC}$  λοιπόν περιέχει το υπολοιπόμενο μέρος της κινητικής ενέργειας μαζί με τις μη-κλασικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, περιέχει δηλαδή όλα αυτά τα μέρη που όντας άγνωστα δεν μπορούν να προσδιοριστούν επακριβώς.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επινοήσουμε έναν τρόπο ώστε να βρεθούν τα τροχιακά του συστήματος αναφοράς. Πρέπει δηλαδή να ορίσουμε το  $V_S$  ώστε να μας δίνει ορίζουσα Slater που χαρακτηρίζεται από την ίδια πυκνότητα όπως και το πραγματικό σύστημα. Γράφουμε λοιπόν την ενέργεια του πραγματικού συστήματος διαχωρίζοντας την:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (2.66) \end{aligned}$$

Παρατηρούμε λοιπόν ότι ο μόνος άγνωστος που παραμένει είναι η ενέργεια  $E_{XC}$ . Εδώ εφαρμόζουμε το θεώρημα μεταβολών για να βρούμε υπό ποιές προϋποθέσεις τα τροχιακά  $\varphi_i$  ελαχιστοποιούν την έκφραση για την ενέργεια υπό τον περιορισμό ότι  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Οι εξισώσεις που προκύπτουν είναι:

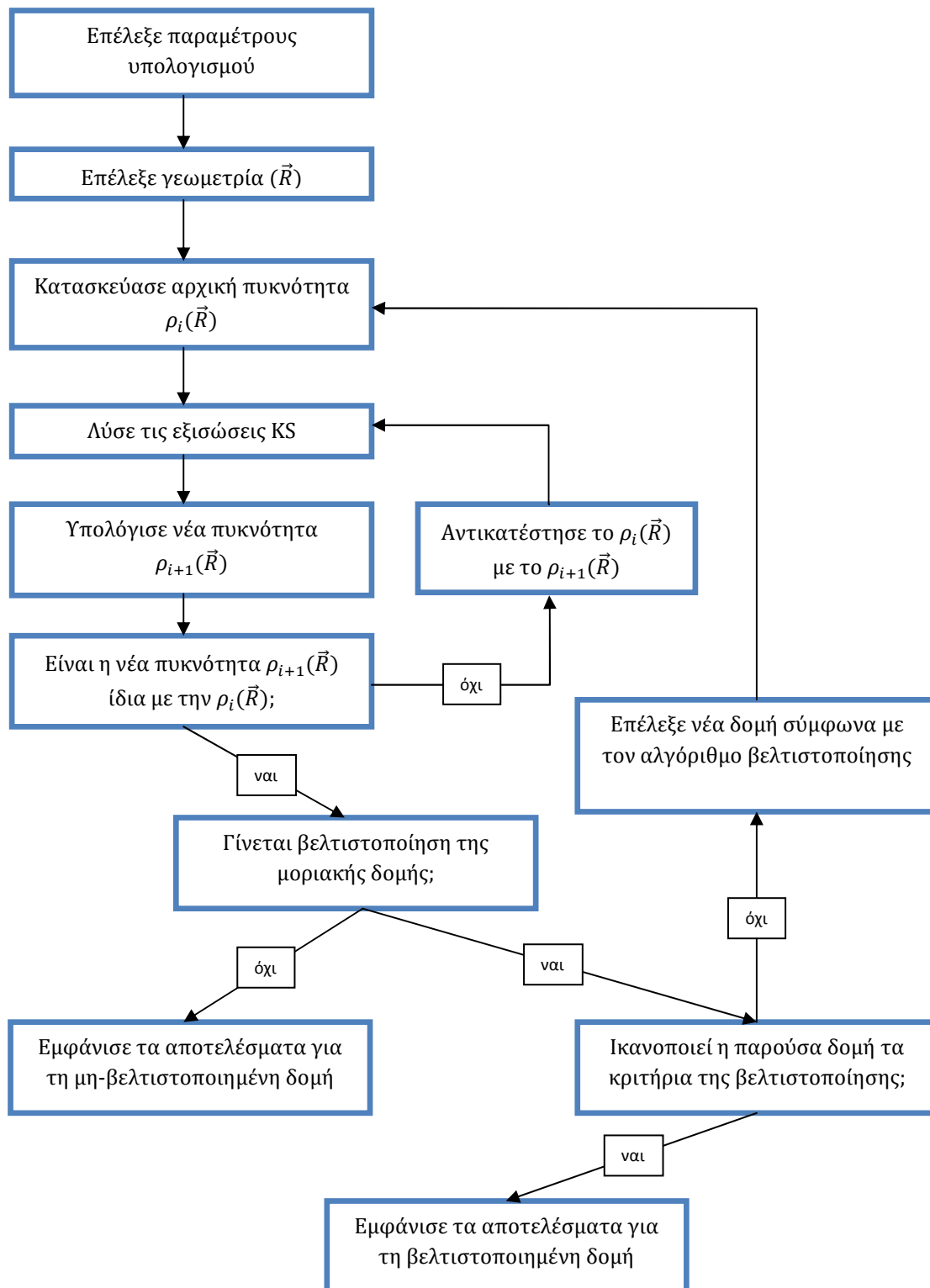


$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.67)$$

Συγκρίνοντας με τις εξισώσεις ενός σωματιδίου του συστήματος αναφοράς διακρίνουμε ότι ο όρος  $V_{eff}$  είναι πανομοιότυπος με το  $V_S$  της εξίσωσης 2.61

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.68)$$

Οπότε γνωρίζοντας τις συνεισφορές της εξίσωσης 2.68 μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό  $V_S$ . Από εκεί και πέρα χρησιμοποιούμε το  $V_S$  στις εξισώσεις ενός ηλεκτρονίου που με τη σειρά τους καθορίζουν τα τροχιακά άρα την πυκνότητα της βασικής κατάστασης και την ενέργειά της από την εξίσωση 2.66. Αφού όμως το  $V_{eff}$  εξαρτάται ήδη από την πυκνότητα η επίλυση των εξισώσεων ενός ηλεκτρονίου θα πρέπει να γίνει αυτοσυνεπώς, όπως και στις εξισώσεις Hartree-Fock.



**Εικόνα 2.1:** Διάγραμμα ροής που περιγράφει τη διαδικασία επίλυσης των εξισώσεων KS και της γεωμετρικής βελτιστοποίησης.

Σχετικά με το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού  $V_{XC}$ , εφόσον δεν γνωρίζουμε την ακριβή του μορφή, το ορίζουμε ως την παράγωγο της αντίστοιχης ενέργειας  $E_{XC}$  προς την πυκνότητα:

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.69)$$

Από όλα τα παραπάνω βλέπουμε ότι όλες οι άγνωστες ποσότητες έχουν «εξωθηθεί» στον όρο του δυναμικού αλληλεπίδρασης-συσχετισμού. Αν υπήρχε μια αναλυτική έκφραση για το δυναμικό αυτό θα μπορούσαμε μέσω της προσέγγισης Kohn-Sham να οδηγηθούμε στις ακριβείς ιδιοτιμές του Χαμιλτονιανού τελεστή της εξίσωσης του Schrödinger. Η μεθοδολογία αυτή λοιπόν είναι στις αρχές της ακριβής αφού η μόνη προσέγγιση γίνεται στην έκφραση που μας περιγράφει το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Περαιτέρω ανάλυση σχετικά με τη μορφή που μπορεί έχει το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού θα κάνουμε στην παράγραφο 2.4.5.

Μέχρι πρόσφατα θεωρούταν ότι τα τροχιακά που προκύπτουν από την εξίσωση 2.67 δεν έχουν καμμία φυσική σημασία και πως η μοναδική τους ιδιότητα είναι ότι το άθροισμα των τετραγώνων τους δίνουν την ακριβή πυκνότητα. Πολλές δημοσιεύσεις (Kohn 1996, Zhao 1993, Baerends 1996, Baerends 1997) αναφέρουν πλέον το αντίθετο μιας και τα τροχιακά KS δεν σχετίζονται μόνο με το δυναμικό ενός ηλεκτρονίου αλλά περιέχουν και μη-κλασικές συνεισφορές, σε αντίθεση με τα τροχιακά HF που για παράδειγμα δεν περιέχουν συνεισφορές λόγω συσχετισμού. Δεν θα πρέπει βέβαια να συγχέουμε την ορίζουσα Slater που προκύπτει από τα τροχιακά KS με την πραγματική κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων μιας και η έννοια της πραγματικής κυματοσυνάρτησης δεν υπάρχει στη θεωρία DFT. Παρομοίως, οι ιδιοτιμές  $\epsilon_i$  που προκύπτουν από τα τροχιακά KS δεν έχουν αυστηρή φυσική σημασία αφού για παράδειγμα δεν υπακούουν στο θεώρημα του Koopmans που προβλέπει ότι η ιδιοτιμή του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού  $\epsilon_{HOMO}$  είναι ίση με το αντίθετο του πρώτου δυναμικού ιονισμού. Από την άλλη όμως το θεώρημα ισχύει για ιδιοτιμές που προέρχονται από ακριβή δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού, οπότε η απόκλιση αυτή θεωρείται απόρροια της προσεγγιστικής εφαρμογής των  $V_{XC}$ .

Όπως είναι εμφανές στις εξισώσεις KS που αναλύσαμε παραπάνω, το δυναμικό  $V_{eff}$  δεν περιέχει καμμία πληροφορία σχετικά με το σπιν. Σε περίπτωση ζυγού αριθμού ηλεκτρονίων, αυτά εμφανίζονται σαν εκφυλισμένα ζεύγη και το χωρικό μέρος μοιράζεται σε συναρτήσεις του σπιν  $\alpha$  και  $\beta$  όπως και στη μέθοδο RHF. Ακόμη και αν το σύστημα περιλαμβάνει μονό αριθμό ηλεκτρονίων, η μόνη παράμετρος που παίζει καθοριστικό ρόλο είναι η ολική πυκνότητα του σπιν χωρίς να απαιτείται πληροφορία για τα επιμέρους κομμάτια. Θεωρητικά αυτή η προσέγγιση είναι κατάλληλη για οποιοδήποτε σύστημα και οποιαδήποτε πολλαπλότητα αλλά μόνο εφόσον είναι γνωστό το ακριβές δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Για αυτόν τον λόγο λοιπόν χρησιμοποιούνται συχνότερα δυναμικά τα οποία εξαρτώνται από τις επιμέρους πυκνότητες του σπιν  $\alpha$  και  $\beta$  σε αναλογία με την μέθοδο UHF. Τα δυναμικά αυτά ονομάζονται spin-density δυναμικά και η προσέγγιση αυτή unrestricted KS (UKS). Και σε αυτήν την περίπτωση η διακρίνουσα Slater που προκύπτει από τα KS τροχιακά δεν είναι ιδιοσυνάρτηση του σπιν οπότε πρέπει να συμβουλευόμαστε την αναμενόμενη τιμή  $\langle \hat{S}_z \rangle$  για την ακρίβεια των υπολογισμών UKS. Θα πρέπει να σημειώσουμε όμως ότι, σε αντίθεση με την προσέγγιση UHF, η απόκλιση της αναμενόμενης τιμής δεν έχει τεράστια βαρύτητα μιας και η διακρίνουσα Slater που προκύπτει δεν αποτελεί ούτε καν προσέγγιση της πραγματικής κυματοσυνάρτησης.

#### 2.4.5. Δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού

Είδαμε νωρίτερα τον τρόπο με τον οποίο ο φορμαλισμός KS λύνει ακριβώς τις περισσότερες συνεισφορές στην ηλεκτροστατική ενέργεια ενός συστήματος συμπεριλαμβάνοντας και το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας. Όλα τα άγνωστα μέρη που προκύπτουν συγκεντρώνονται στον όρο του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού  $E_{xc}[\rho]$ . Αυτά περιλαμβάνουν τη μη-κλασική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου μαζί με τη διόρθωση για την αυτο-αλληλεπίδραση και το μέρος της κινητικής ενέργειας που δεν καλύπτεται από το μη-αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς. Βλέπουμε λοιπόν ότι το ζήτημα της ακρίβειας στους υπολογισμούς αφορά αποκλειστικά και μόνο την ακρίβεια με την οποία προσεγγίζουμε τον άγνωστο όρο του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού. Το πρόβλημα όμως είναι ότι γνωρίζουμε πολύ λίγα στοιχεία για το πώς θα

πρέπει ένα τέτοιο δυναμικό να είναι κατασκευασμένο και ότι δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη στρατηγική εύρεσης ή και βελτίωσης των διαθέσιμων δυναμικών. Παρακάτω θα αναλύσουμε τις βασικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται σήμερα για την προσέγγιση του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού καθώς και μερικών αντιπροσωπευτικών περιπτώσεων<sup>1</sup>.

#### 2.4.5.1. Η αδιαβατική σύνδεση

Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή του τρόπου κατασκευής ενός αξιόπιστου δυναμικού ανταλλαγής συσχετισμού, θα πρέπει να συνδέσουμε την ποσότητα αυτή με τις οπές ανταλλαγής συσχετισμού που έχουμε προαναφέρει. Οι οπές αυτές περιέχουν όλη την πληροφορία σχετικά με τις μη-κλασικές συνεισφορές στη δυναμική ενέργεια λόγω της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου  $E_{ncl}$ . Βέβαια το δυναμικό αυτό σύμφωνα με την προσέγγιση KS περιέχει και τον όρο  $T_C$ , τη διαφορά κινητικής ενέργειας ανάμεσα στο πραγματικό, αλληλεπιδρόν σύστημα και το μη-αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + E_{ncl}[\rho] = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.70)$$

Για να κάνουμε τη σύνδεση που προαναφέραμε λοιπόν, θα πρέπει να περάσουμε την πληροφορία σχετικά με την κινητική ενέργεια μέσα στις αντίστοιχες συναρτήσεις για τις οπές. Συνδέουμε λοιπόν το μη-αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς με το πραγματικό μέσω μιας σταθεράς  $\lambda$  που παίρνει τιμές από το 0 μέχρι το 1:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + V_{ext}^\lambda + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.71)$$

Για κάθε τιμή του  $\lambda$  το εξωτερικό δυναμικό  $V_{ext}^\lambda$  προσαρμόζεται ώστε η πυκνότητα να ισούται συνεχώς με την πυκνότητα του αλληλεπιδρόντος συστήματος θέτοντας έτσι το  $\rho(\vec{r})$  ανεξάρτητο του  $\lambda$ . Προφανώς, όταν  $\lambda = 0$  έχουμε την Χαμιλτονιανή του μη-αλληλεπιδρόντος συστήματος ενώ για  $\lambda = 1$  έχουμε την έκφραση για το πραγματικό

---

<sup>1</sup> Κάποιες πολύπλοκες μορφές δυναμικών ανταλλαγής και συσχετισμού που χρησιμοποιήσαμε παρουσιάζονται ξεχωριστά στο Παράρτημα Α.

σύστημα. Η ομαλή σύνδεση των δύο αυτών συστημάτων μέσω ενός συνεχούς ενδιάμεσων καταστάσεων ονομάζεται αδιαβατική. Μπορούμε τώρα να εξάγουμε μια έκφραση για την ενέργεια του αλληλεπιδρόντος συστήματος:

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int_0^1 d E_{\lambda} \Rightarrow E_{\lambda=1} = \int_0^1 d E_{\lambda} + E_{\lambda=0} \quad (2.72)$$

Η εύρεση μιας έκφρασης για τον όρο  $dE_{\lambda}$  γίνεται μελετώντας την απειροστή μεταβολή της σταθεράς  $\lambda$  και καταλήγει κάνοντας χρήση της εξίσωσης 2.71 και εισάγοντας φορμαλισμό οπών στη σχέση για την ενέργεια του αλληλεπιδρόντος συστήματος:

$$E_{\lambda=1} = T_S + \int \rho(\vec{r}) V_{eff} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.73)$$

όπου:

$$\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \equiv \int_0^1 h_{XC}^{\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\lambda \quad (2.74)$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η ενέργεια ανταλλαγής συσχετισμού της προσέγγισης KS μπορεί να εκφραστεί μέσω της οπής  $\bar{h}_{XC}$ . Εφόσον τη γνωρίζουμε μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ανταλλαγής συσχετισμού:

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.75)$$

Προσθέτοντας στη σχέση (2.48) που αναφέραμε νωρίτερα τις συνεισφορές της κινητικής ενέργειας και του εξωτερικού δυναμικού, έχουμε:

$$E = T + \int \rho(\vec{r}) V_{eff} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.76)$$

Συγκρίνοντας τις σχέσεις 2.76 και 2.73 μεταξύ τους βλέπουμε ότι η (άγνωστη) διαφορά μεταξύ  $T$  και  $T_S$  έχει μεταφερθεί πλέον στο κομάτι της οπής ανταλλαγής συσχετισμού. Το κόστος της μεταφοράς αυτής είναι η επιπλέον ολοκλήρωση λόγω της χρήσης του όρου  $\bar{h}_{XC}$  αντί του  $h_{XC}$  αλλά η αλλαγή αυτή δεν επιφέρει καμμιά διαφοροποίηση στις βασικές ιδιότητες της οπής ανταλλαγής συσχετισμού.

#### 2.4.5.2. LDA

Η βασική προσέγγιση στο πρόβλημα του άγνωστου δυναμικού ανταλλαγής συσχετισμού ονομάζεται προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (local density approximation, LDA). Η βάση της τέθηκε με τον ορισμό ενός εξιδανικευμένου συστήματος, του ομογενούς νέφους ηλεκτρονίων. Σε αυτό το σύστημα τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα σε ένα περιβάλλον από θετική πυκνότητα φορτίου με τρόπο ώστε το τελικό σύνολο να είναι ουδέτερο ηλεκτρικά. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων  $N$  καθώς και ο όγκος  $V$  του νέφους προσεγγίζουν το άπειρο ενώ η πυκνότητα ηλεκτρονίων  $N/V$  θεωρείται σταθερή και ίση με  $\rho$  παντού. Χρησιμοποιούμε το μοντέλο αυτό γιατί είναι το μόνο για το οποίο γνωρίζουμε αναλυτικά τις μορφές των ενεργειών ανταλλαγής και συσχετισμού.

Η κεντρική υπόθεση είναι ότι μπορούμε να γράψουμε την  $E_{XC}$  με την παρακάτω, πολύ απλή μορφή:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.77)$$

Ο όρος  $\varepsilon_{XC}$  δεν είναι παρά η ενέργεια ανταλλαγής συσχετισμού ανά ηλεκτρόνιο στο ομογενές νέφος ηλεκτρονίων και αυτή σταθμίζεται με την πιθανότητα  $\rho(\vec{r})$  να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο στο σημείο αυτό του χώρου. Η  $\varepsilon_{XC}$  μπορεί να διαχωριστεί σε δύο μέρη λόγω ανταλλαγής και συσχετισμού, αντίστοιχα:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (2.78)$$

Το μέρος της ανταλλαγής  $\varepsilon_X$  έχει τη μορφή που είχε δώσει ο Slater (Slater 1951) προσεγγίζοντας την ανταλλαγή HF:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.79)$$

Για το μέρος του συσχετισμού δεν υπάρχει κάποια παρόμοια συναρτησιακή μορφή όμως οι Ceperley και Alder (Ceperley 1980) έκαναν υπολογισμούς μεγάλης ακρίβειας στο ομογενές νέφος ηλεκτρονίων και μετέπειτα πολλοί παρουσίασαν διάφορες αναλυτικές μορφές για την  $\varepsilon_c$  ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης των παραπάνω αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε τις δύο πυκνότητες του σπιν  $\rho_\alpha(\vec{r})$  και  $\rho_\beta(\vec{r})$  ως κεντρικές μεταβλητές αντί της ολικής πυκνότητας ηλεκτρονίων, το αντίστοιχο δυναμικό ανταλλαγής συσχετισμού βρίσκεται μέσω της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας σπιν (local spin-density approximation, LSDA). Σε αυτήν την περίπτωση γράφουμε:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.80)$$

Η προσέγγιση LDA λειτουργεί στην πράξη με τον τρόπο που περιγράφεται παρακάτω. Σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου έχουμε μια ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(\vec{r})$  (ή πυκνότητες  $\rho_\alpha(\vec{r})$  και  $\rho_\beta(\vec{r})$  για την LSDA) την οποία και χρησιμοποιούμε στην εξίσωση 2.77 (ή στην 2.80) και παίρνουμε την αντίστοιχη τιμή της  $E_{XC}(\vec{r})$ . Έτσι συνδέουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του σημείου με την ενέργεια και το δυναμικό ανταλλαγής συσχετισμού που έχει ένα ομογενές νέφος ηλεκτρονίων με την ίδια (αλλά σταθερή) πυκνότητα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε σημείο στο χώρο και στο τέλος όλες οι επιμέρους συνεισφορές αθροίζονται. Φυσικά μια τέτοιου τύπου προσέγγιση εξαρτάται απόλυτα από την υπόθεση ότι τα δυναμικά αυτά εξαρτώνται μόνο από τις τοπικές τιμές της πυκνότητας αλλά στην πράξη η LDA έχει αποδειχτεί ακριβής και αρκετά πετυχημένη.

#### 2.4.5.3. GGA

Η προσέγγιση LDA χρησιμοποιήθηκε αρχικά μόνο στη φυσική στερεάς κατάστασης μιας και κρίθηκε ανεπαρκής για τον τομέα της υπολογιστικής χημείας. Μερικά χρόνια αργότερα εμφανίστηκε ένας βελτιωμένος τρόπος προσέγγισης του προβλήματος του



δυναμικού ανταλλαγής συσχετισμού ο οποίος δεν περιείχε μόνο πληροφορία σχετικά με την πυκνότητα ηλεκτρονίων  $\rho(\vec{r})$  αλλά και για την παράγωγο της  $\nabla\rho(\vec{r})$  έτσι ώστε να λαμβάνεται υπόψιν η μη-ομοιογένεια της πραγματικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η νέα προσέγγιση ονομάστηκε προσέγγιση γενικευμένης παραγώγου (generalized gradient approximation, GGA) και έχει τη γενική μορφή:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_A, \rho_B, \nabla\rho_A, \nabla\rho_B) d\vec{r} \quad (2.81)$$

Υπάρχουν πολλές προτάσεις για την μορφή της  $f$  στην παραπάνω σχέση. Συνήθως η  $E_{XC}^{GGA}$  μοιράζεται στα δύο μέρη, αυτό της ανταλλαγής και αυτό του συσχετισμού:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.82)$$

και οι προσεγγίσεις στους δύο όρους γίνονται ξεχωριστά. Πρέπει να τονίσουμε στο σημείο αυτό το γεγονός ότι τα δυναμικά ανταλλαγής συσχετισμού δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη φυσική σημασία αλλά είναι πολύπλοκα μαθηματικά κατασκευάσματα που φροντίζουν ώστε να εξάγονται τα σωστά αποτελέσματα.

Μπορούμε να γράψουμε το κομμάτι της ανταλλαγής ως:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.83)$$

όπου:

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.84)$$

Η παράμετρος αυτή περιγράφει την τοπική ανομοιογένεια μιας και παίρνει μεγάλες τιμές και σε περιοχές με μεγάλη τιμή της παραγώγου αλλά και εκεί όπου η πυκνότητα είναι πολύ μικρή (π.χ. στις ουρές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μακριά από τους πυρήνες).

Για την εξαγωγή της συνάρτησης  $F$  στην εξίσωση 2.83, δύο κύριες κατηγορίες υπάρχουν. Η πρώτη βασίζεται στο δυναμικό ανταλλαγής B (ή B88) όπως εκφράστηκε από τον Becke (Becke 1988):

$$F^B = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \quad (2.85)$$

όπου  $\beta$  είναι εμπειρική παράμετρος ίση με 0.0042 προσδιορισμένη από προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων στις ακριβείς ενέργειες ανταλλαγής για άτομα ευγενών αερίων. Άλλα δυναμικά υπολογισμένα σε αυτή τη βάση είναι τα FT97 (Filatov 1997a, Filatov 1997b), PW91 (Perdew 1992) και CAM(A), CAM(B) (Yanai 2004). Η δεύτερη κατηγορία GGA δυναμικών χρησιμοποιούν για την  $F$  διάφορες λογικές συναρτήσεις του  $s_\sigma$  και περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τα B86 (Becke 1986) και PBE (Perdew 1996, Perdew 1997).

Όσον αφορά το κομμάτι του συσχετισμού των δυναμικών GGA, συναντάμε πολύπλοκες αναλυτικές εκφράσεις που δεν μπορούν να κατανοηθούν από απλούς φυσικούς συλλογισμούς. Από τα πιο γνωστά είναι το P86 (Perdew 1986) το οποίο χρησιμοποιεί μια εμπειρική παράμετρο καθορισμένη από την ενέργεια συσχετισμού του ατόμου του Νέου. Αργότερα οι Perdew και Wang δημοσίευσαν μία βελτιωμένη μορφή του χωρίς χρήση παραμέτρου, το PW91 (Perdew 1992). Ίσως το δημοφιλέστερο δυναμικό συσχετισμού είναι αυτό των Lee, Yang και Parr (LYP) (Lee 1988) που βασίζεται σε μια έκφραση της ενέργειας συσχετισμού για το άτομο του Ηλίου.

#### 2.4.5.4. Υβριδικά δυναμικά

Στην παράγραφο 2.4.5.1 είδαμε το πώς η ενέργεια ανταλλαγής συσχετισμού στην προσέγγιση Kohn-Sham μπορεί να εξαχθεί (εξίσωση 2.75) μέσω της αδιαβατικής σύνδεσης. Μπορούμε ισοδύναμα να γράψουμε:

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (2.86)$$

Από τη μία πλευρά, όταν  $\lambda = 0$  έχουμε μόνο τη συνεισφορά ανταλλαγής μιας ορίζουσας Slater χωρίς καθόλου συσχετισμό, ενώ για  $\lambda = 1$  έχουμε και τις μη-κλασικές συνεισφορές του αλληλεπιδρόντος συστήματος. Ο πιο απλός τρόπος προσέγγισης της λύσης της εξίσωσης 2.86 είναι να θεωρήσουμε ότι το  $E_{ncl}^\lambda$  είναι γραμμική συνάρτηση του  $\lambda$ :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=1} \quad (2.87)$$

όπως εκφράστηκε από τον Becke (Becke 1993a). Ο ίδιος προχώρησε ένα βήμα παραπέρα (Becke 1993b) εισάγοντας εμπειρικές παραμέτρους για τον προσδιορισμό του βάρους του κάθε μέρους:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (2.88)$$

Πάνω σε αυτή τη βάση εμφανίστηκαν πολλά υβριδικά δυναμικά. Ίσως το πιο επιτυχημένο είναι το B3LYP που χρησιμοποιεί την έκφραση 2.88 αλλά αντικαθιστά το μέρος του συσχετισμού με αυτό του δυναμικού LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad (2.89)$$

όπου  $a = 0.20$ ,  $b = 0.72$  και  $c = 0.81$ . Επίσης, ένα ακόμη επιτυχημένο υβριδικό δυναμικό είναι το PBE0 (Adamo 1999) το οποίο εξελίσσει το PBE προσθέτοντας ανταλλαγή HF:

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_{XC}^{\lambda=0} + \beta E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (2.90)$$

### Ονοματολογία δυναμικών XC

Με την διάδοση της θεωρίας DFT έχουν κάνει την εμφάνισή τους και πάρα πολλά δυναμικά XC που προέρχονται από τις επί μέρους προσεγγίσεις και έχουν διάφορες συναρτησιακές μορφές. Έτσι εμφανίστηκε ένα πρακτικό πρόβλημα το οποίο ήταν αυτό της ονομασίας και διάκρισης μεταξύ τους. Τα δυναμικά, όπως αναλύσαμε και παραπάνω, χωρίζονται σε δύο κομμάτια. Το ένα είναι αυτό της ανταλλαγής και το άλλο είναι αυτό του συσχετισμού, διαίρεση την οποία χρησιμοποιούμε για την ευκολότερη ονομασία τους. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιήσουμε την έκφραση της ανταλλαγής του Slater (Slater 1951) και του συσχετισμού των Vosko, Wilk και Nusair (Vosko 1980) έχουμε το δυναμικό SVWN. Αν από την άλλη χρησιμοποιήσουμε την ανταλλαγή του Gill (Gill 1996) με τον ίδιο συσχετισμό έχουμε το GVWN. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα ίδια πρόσωπα έχουν δημοσιεύσει διαφορετικά μεταξύ τους συναρτησιακά για την ανταλλαγή ή το συσχετισμό. Σε τέτοια περίπτωση και για να είναι δυνατή η διάκρισή τους, στην ονομασία προστίθεται η χρονολογία δημοσίευσης. Επίσης, κάποιες δημοσιεύσεις περιέχουν πάνω από μία προτεινόμενη έκφραση όπως για τον συσχετισμό Vosko-Wilk-Nusair. Έτσι, όταν γράφουμε SVWN εννοούμε την πρώτη έκφραση που περιέχεται στη δημοσίευση, SVWN2 τη δεύτερη κ.ο.κ. Τέλος υπάρχουν και ελάχιστα δυναμικά (πιο πρόσφατα) τα οποία δεν ονομάστηκαν με βάση τους εμπνευστές τους, όπως το PBE0 (Adamo 1999) που θα χρησιμοποιήσουμε παρακάτω. Παρακάτω δίνεται ένας ενδεικτικός πίνακας με τύπους ανταλλαγής και συσχετισμού, καθώς και με τις ονομασίες των δυναμικών που προκύπτουν.

<b>Ανταλλαγή</b>	<b>Συσχετισμός</b>	<b>Δυναμικό</b>
Slater	Vosko-Wilk-Nusair	SVWN
Gill	Vosko-Wilk-Nusair	GVWN
Perdew-Burke-Ernzerhof	Perdew-Burke-Ernzerhof	<b>PBEPBE (PBE)</b>
Becke 88	Lee-Yang-Parr	<b>BLYP</b>
Becke 88	Perdew-Wang 91	<b>BPW91</b>
Perdew-Wang 91	Perdew-Wang 91	<b>PW91PW91 (PW91)</b>
Becke (3 parameter)	Perdew-Wang 91	<b>B3PW91</b>

*Πίνακας 2.1: Ονοματολογία δυναμικών ανταλλαγής συσχετισμού.*

## 2.4.6. Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham

### 2.4.6.1. Η μέθοδος Roothan

Μετά την περιγραφή της φύσης των δυναμικών XC θα επιστρέψουμε στις ενός ηλεκτρονίου εξισώσεις KS και στην μεθοδολογία που ακολουθούμε για την αποτελεσματική επίλυσή τους:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.91)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί εν συντομία:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.92)$$

Οι εξισώσεις KS αποτελούν ένα πολύπλοκο σύστημα αλληλοεξαρτώμενων ολοκληρο-διαφορικών εξισώσεων. Μετά την επίλυση των εξισώσεων έχουμε στα χέρια μας τα μοριακά τροχιακά KS  $\{\varphi_i\}$  που μας δίνουν την πυκνότητα της βασικής κατάστασης για τη συγκεκριμένη επιλογή  $V_{XC}$ . Η πλήρης αριθμητική επίλυση των εξισώσεων αυτών είναι δυνατή αλλά με υπερβολικά υψηλό υπολογιστικό κόστος. Πλέον, όλες οι εφαρμογές που περιέχουν επίλυση εξισώσεων KS δανείζονται ένα μέρος της θεωρίας LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals, Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών) όπως εφαρμόστηκε για τη μέθοδο HF (Roothaan 1951). Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, εισάγουμε ένα σύνολο L από προκαθορισμένες εξισώσεις βάσης  $\{\eta_\mu\}$  και αναπτύσσουμε γραμμικά τα τροχιακά KS ως:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (2.93)$$

Αν το σύνολο  $\{\eta_\mu\}$  ήταν πλήρες τότε θα ίσχυε  $L = \infty$  και κάθε συνάρτηση  $\varphi_i$  θα εκφραζόταν επακριβώς μέσω της εξίσωσης 2.93. Σε πραγματικές εφαρμογές όμως το L είναι πεπερασμένο και η επιλογή των εξισώσεων βάσης πολύ σημαντική ώστε να προσεγγιστούν τα τροχιακά KS με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι η χρήση των εξισώσεων βάσης μετατρέπει το μη-γραμμικό πρόβλημα σε γραμμικό, μιας και μόνο οι συντελεστές  $\{c_{\mu i}\}$  πρέπει να βρεθούν. Όταν άρχισαν να

χρησιμοποιούνται εξισώσεις βάσης, αυτές ήταν εμπνευσμένες από τα ατομικά τροχιακά του ατόμου του υδρογόνου. Πλέον οι εξισώσεις βάσης δεν έχουν τόσο αυστηρή φυσική σημασία αλλά είναι μαθηματικά κατασκευάσματα, πιο βολικά στη χρήση τους.

#### 2.4.6.2. Βάσεις

Κατά καιρούς, πολλά είδη εξισώσεων βάσης έχουν προταθεί περιγράφοντας τα τροχιακά  $\chi_i$  μέσω των  $\{\eta_\mu\}$  για να κατασκευαστεί προσεγγιστικά η κυματοσυνάρτηση. Η πιο φυσική επιλογή για τη μορφή των συναρτήσεων βάσης είναι η επιλογή των λεγόμενων τροχιακών Slater (Slater-type-orbitals, STO) μιας και μιμούνται τις ακριβείς ιδιοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου. Τα STO έχουν τη σωστή συμπεριφορά ασυνέχειας όταν  $r \rightarrow 0$  και το εκθετικό τους μέρος φθίνει με το σωστό τρόπο όταν  $r \rightarrow \infty$ . Τα STO εκφράζονται ως:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.94)$$

Εδώ  $n$  είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός, το εκθετικό του τροχιακού είναι το  $\zeta$  και  $Y_{lm}$  είναι οι συνήθεις σφαιρικές αρμονικές που περιγράφουν το γωνιακό μέρος της συνάρτησης. Το μειονέκτημα των STO είναι ότι για πολλούς όρους των εξισώσεων KS δεν υπάρχουν οι κατάλληλες αναλυτικές μορφές και γι'αυτό καταφεύγουμε σε αριθμητική επίλυση.

Σήμερα, στους υπολογισμούς πρώτων αρχών το σύνολο των  $\{\eta_\mu\}$  σχεδόν πάντα αποτελούν τα λεγόμενα τροχιακά μορφής Gauss (Gaussian-type-orbitals, GTO):

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n \exp[-a r^2] \quad (2.95)$$

Στην παραπάνω εξίσωση,  $N$  είναι ένας παράγοντας κανονικοποίησης και το  $a$  καθορίζει το κατά πόσο η εξίσωση είναι περιορισμένη (μεγάλο  $a$ ) ή διαχέεται (μικρό  $a$ ). Το  $L=l+m+n$  κατατάσσει τα GTO ως s-συναρτήσεις ( $L=0$ ), p-συναρτήσεις ( $L=1$ ) και d-συναρτήσεις ( $L=2$ ) κτλ. Η προτίμηση που δίνεται στα GTO οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν αναπτυχθεί πολύ αποτελεσματικοί αλγόριθμοι για τον υπολογισμό πολύπλοκων ολοκληρωμάτων που προκύπτουν στον όρο Coulomb αλλά και της ανταλλαγής HF. Από την άλλη, μιας και δεν έχουν αυστηρά φυσική υπόσταση, χρειάζονται συνήθως τριπλάσια GTO απ'ότι STO για να επιτευχθεί ένα συγκεκριμένο επίπεδο ακρίβειας.

Προσπαθώντας να συνδυάσουμε τα θετικά των δύο παραπάνω τύπων εξισώσεων βάσης, σήμερα συνήθως χρησιμοποιούμε τα συσταλμένα GTO σύνολα βάσης στα οποία αρκετές συναρτήσεις Gauss (όπως της εξίσωσης 2.95) συνδυάζονται γραμμικά για να δώσουν μια συσταλμένη συνάρτηση Gauss (Contracted Gaussian Function, CGF):

$$\eta_{\tau}^{CGF} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_a^{GTO} \quad (2.96)$$

Ο σκοπός της συστολής αυτής είναι ότι οι παράγοντες συστολής  $d_{a\tau}$  μπορούν να επιλεγούν έτσι ώστε οι CGF να μοιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο με τα STO, ενώ ταυτόχρονα μια τέτοια έκφραση της βάσης προκαλεί και μείωση του υπολογιστικού κόστους.

Η απλούστερη και λιγότερο ακριβής ανάπτυξη των μοριακών τροχιακών κάνει χρήση μόνο μιας συνάρτησης βάσης για κάθε ατομικό τροχιακό μέχρι και τα τροχιακά σθένους και τα σύνολα αυτά εύλογα ονομάζονται minimal. Ένας χαρακτηριστικός εκπρόσωπος αυτών είναι η βάση STO-3G όπου τρεις GTO συναρτήσεις συνδυάζονται σε ένα CGF. Για τον άνθρακα λοιπόν η βάση αποτελείται από πέντε συναρτήσεις, από μία για τα 1s και 2s ατομικά τροχιακά και τρεις για τα 2p τροχιακά ( $p_x$ ,  $p_y$  και  $p_z$ ). Το επόμενο βήμα είναι οι λεγόμενες double-ζ βάσεις όπου το σύνολο των συναρτήσεων διπλασιάζεται, υπάρχουν δηλαδή από δύο συναρτήσεις για κάθε ατομικό τροχιακό. Αν από την άλλη θεωρήσουμε ότι οι αλλαγές της κυματοσυνάρτησης λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόνια σθένους ενώ τα άλλα ηλεκτρόνια παραμένουν αδρανή, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε double-ζ συναρτήσεις για τα πρώτα και minimal για τα δεύτερα. Οι βάσεις αυτές ονομάζονται split-valence, όπως οι 3-21G και 6-31G. Όπου οι περιστάσεις το απαιτούν, είναι δυνατή η προσθήκη επιπλέον συναρτήσεων. Αυτές χωρίζονται σε 2 ομάδες, τις συναρτήσεις πόλωσης και τις συναρτήσεις διάχυσης και η χρήση τους εξυπηρετεί στην ευελιξία της τελικής βάσης για την καλύτερη περιγραφή του μοριακού περιβάλλοντος.



### 2.4.6.3. Ενεργό δυναμικό πυρήνα

Για να ελαττώσουμε τον υπολογιστικό φόρτο που προκύπτει σε υπολογισμούς που περιέχουν βαρέα άτομα, πολλές φορές χρησιμοποιούμε τα λεγόμενα ενεργά δυναμικά πυρήνα (Effective Core Potential, ECP) ή αλλιώς ψευδοδυναμικά. Τα δυναμικά αυτά περιγράφουν τα εσωτερικά, αδρανή, ηλεκτρόνια του ατόμου και προκύπτουν από προσαρμογή σε υπολογισμούς με μεθόδους κυματοσυνάρτησης. Σε περίπτωση που οι υπολογισμοί αυτοί έχουν γίνει λαμβάνοντας υπόψιν σχετικιστικές αλληλεπιδράσεις, τότε και το δυναμικό που προκύπτει ονομάζεται σχετικιστικό (RECP).

Στην ουσία, όταν κάνουμε χρήση ενεργού δυναμικού πυρήνα τροποποιούμε τη Χαμιλτονιανή του συστήματος διαχωρίζοντας σε μέρη που εξαρτώνται από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια και σε αυτά του σθένους. Κατόπιν, οι όροι που δεν εξαρτώνται από τα ηλεκτρόνια σθένους αντικαθίστανται από ένα συνολικό δυναμικό  $U(r)$ , το οποίο μπορεί να έχει διάφορες συναρτησιακές μορφές. Ως παράδειγμα μπορούμε να παρουσιάσουμε το δημοφιλές ενεργό δυναμικό LANL2DZ<sup>1</sup>, το οποίο αποτελείται από ένα άθροισμα συναρτήσεων Gauss:

$$U(r) = \sum_k d_k r^{n_k} \exp[-\zeta_k r^2] \quad (2.97)$$

όπου τα  $d_k, n_k$  και  $\zeta_k$  είναι οι παράμετροι προσαρμογής και διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του ατόμου.

---

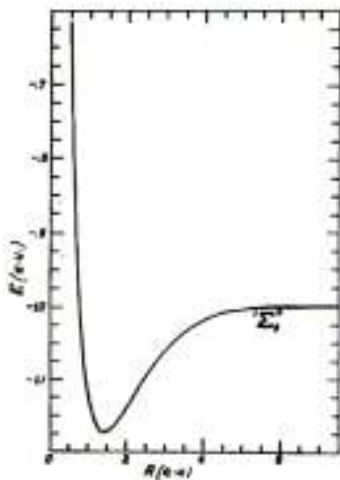
<sup>1</sup> Η βάση και το ενεργό δυναμικό πυρήνα LANL2DZ περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Β.

## 2.5. Γεωμετρική βελτιστοποίηση

### 2.5.1. Εισαγωγή

Μία πολύ συνήθης διαδικασία κατά τη διάρκεια της μελέτης ενός μορίου είναι γεωμετρική του βελτιστοποίηση, η αναζήτηση δηλαδή της δομής με τη χαμηλότερη ολική ενέργεια. Κατά τη διάρκεια της βελτιστοποίησης πραγματοποιούνται μια σειρά από ενός σημείου υπολογισμοί σε συγκεκριμένες γεωμετρίες με σκοπό την εύρεση των συντεταγμένων των ατόμων στο μόριο που μας δίνουν ενεργειακό ελάχιστο. Οι παράμετροι αυτές που υπεισέρχονται στο πρόβλημα της βελτιστοποίησης για ένα μόριο  $N$  ατόμων είναι  $3N-6$ , εξαιτίας της αφαίρεσης 6 βαθμών ελευθερίας λόγω περιστροφής και μεταφοράς<sup>1</sup>. Επιπλέον, μπορούμε να μειώσουμε περαιτέρω την πολυπλοκότητα του εκάστοτε συστήματος κάνοντας χρήση της συμμετρίας (Παράρτημα Γ). Η βελτιστοποίηση που πραγματοποιούμε μπορεί να είναι είτε τοπική είτε καθολική. Στην πρώτη περίπτωση η διαδικασία τερματίζει όταν βρεθεί ένα τοπικό ελάχιστο και στην δεύτερη όταν βρεθεί το ολικό, αυτό δηλαδή που από το σύνολο των τοπικών ελαχίστων έχει τη χαμηλότερη ενέργεια.

Αν για το μόριο του  $H_2$  παραστήσουμε γραφικά την ολική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων, παίρνουμε μια εικόνα σαν την παρακάτω:



**Εικόνα 2.2:** Ολική ενέργεια συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων για το μόριο του  $H_2$  (Kolos 1965).

<sup>1</sup> Στην περίπτωση γραμμικού μορίου οι παράμετροι είναι  $3N-5$ .

Παρατηρούμε ότι η χαμηλότερη ολική ενέργεια του μορίου βρίσκεται όταν τα δύο άτομα βρίσκονται σε απόσταση  $1.03\text{\AA}$  ( $1.95$  a.u.) μεταξύ τους. Στην περίπτωση λοιπόν του μορίου του  $\text{H}_2$ , η καμπύλη στην παραπάνω εικόνα ονομάζεται επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES) και είναι η απλούστερη μορφή τέτοιας επιφάνειας που μπορούμε να έχουμε. Σε μόρια με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων οι διαστάσεις της PES αυξάνονται και είναι ίσες με τις παραμέτρους της βελτιστοποίησης.

Όταν σε ένα σημείο της PES οι παράγωγοι της ενέργειας (δηλαδή οι δυνάμεις) ως προς όλες τις παραμέτρους της βελτιστοποίησης είναι ίσες με το μηδέν το σημείο αυτό ονομάζεται στάσιμο. Για να είναι ένα στάσιμο σημείο ταυτόχρονα τοπικό ελάχιστο θα πρέπει ταυτόχρονα οι ιδιοτιμές του πίνακα των δευτέρων παραγώγων (Εσιανός πίνακας) να είναι θετικές. Εάν μία από αυτές είναι θετική ή ίση με το μηδέν, το σημείο αυτό ονομάζεται σαγματικό.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η PES είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ένα πολύπλοκο κατασκευάσμα και ότι η εύρεση του ολικού ενεργειακού ελαχίστου απαιτεί τη χρήση συγκεκριμένων στρατηγικών. Παρακάτω θα επιχειρήσουμε μια σύντομη περιγραφή στο πρόβλημα της γεωμετρικής βελτιστοποίησης.

### 2.5.2. Δυνάμεις Hellmann-Feynman

Όπως είδαμε και παραπάνω, ο υπολογισμός των δυνάμεων:

$$\vec{F}_k = -\vec{\nabla}_{\mathbf{R}_k} E \quad (2.98)$$

είναι απαραίτητος για την εύρεση των ελαχίστων στην PES. Ο υπολογισμός τους βασίζεται στο θεώρημα Hellmann-Feynman (Hellmann 1937, Feynman 1939). Αν θεωρήσουμε ότι όσες ποσότητες εμπλέκονται στην εξίσωση Schrödinger εξαρτώνται από μία μεταβλητή  $\lambda$ , τότε αποδεικνύεται πως ισχύει:

$$\frac{d}{d\lambda} E = \frac{d}{d\lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^*(\vec{x}) \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \psi(\vec{x}) d\vec{x} \quad (2.99)$$

δηλαδή η παράγωγος της ενέργειας ως προς οποιαδήποτε μεταβλητή ισούται με την αναμενόμενη τιμή της παραγώγου του Χαμιλτονιανού τελεστή.

Το θεώρημα Hellmann-Feynman όμως προκύπτει κάνοντας την υπόθεση ότι έχουμε λύσει επακριβώς την εξίσωση Schrödinger. Στις εφαρμογές που μας αφορούν όμως αυτό δεν είναι αληθές μιας και αναζητούμε προσεγγιστικά την κυματοσυνάρτηση ελαχιστοποιώντας την έκφραση:

$$\frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (2.100)$$

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο πρέπει να προσαρμόσουμε το θεώρημα Hellmann-Feynman ώστε να ανταποκρίνεται σε πραγματικές εφαρμογές. Η απόδειξη της σχέσης για τις δυνάμεις που προκύπτει είναι πέραν του σκοπού του παρόντος κειμένου και για το λόγο αυτό παραλείπεται. Οι δυνάμεις τελικώς εκφράζονται ως:

$$\begin{aligned} \frac{dE_e}{dR_{k,a}} = \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,a}} + \sum_i \sum_{ml} c_{li}^* c_{mi} \int \frac{d\chi_i^*(\vec{r})}{dR_{k,a}} [\hat{h} - \varepsilon_i] \chi_m(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \sum_i \sum_{ml} c_{li} c_{mi}^* \int \frac{d\chi_l(\vec{r})}{dR_{k,a}} [\hat{h} - \varepsilon_i] \chi_m^*(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.101) \end{aligned}$$

Όπου  $\hat{h}$  είναι ο ενός-ηλεκτρονίου τελεστής των εξισώσεων KS, ενώ  $\chi_m$  και  $c_{mi}$  είναι οι συναρτήσεις βάσης και οι αντίστοιχοι συντελεστές. Ο πρώτος όρος της σχέσης 2.101 προέρχεται από το θεώρημα Hellmann-Feynman και για το λόγο αυτό καλείται δύναμη Hellmann-Feynman. Οι άλλοι δύο όροι μηδενίζονται όταν λύνουμε ακριβώς τις εξισώσεις ενός ηλεκτρονίου ή όταν οι συναρτήσεις βάσης είναι ανεξάρτητες των θέσεων των ατόμων (π.χ. κύματα). Σε κάθε άλλη περίπτωση οι δύο αυτοί όροι αποτελούν διορθώσεις στον υπολογισμό των δυνάμεων και αποκαλούνται δυνάμεις Pulay (Pulay 1969).

## 2.5.3. Μέθοδοι βελτιστοποίησης

### 2.5.3.1. Μέγιστης μείωσης

Σύμφωνα με την προσέγγιση Born-Oppenheimer η ολική ενέργεια ενός συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_e + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (2.102)$$

και είναι συνάρτηση των ατομικών συντεταγμένων:

$$E = E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.103)$$

Ένα στάσιμο σημείο στην PES του μορίου βρίσκεται όταν όλες οι δυνάμεις μηδενίζονται:

$$\vec{F}_1 = \vec{F}_2 = \dots = \vec{F}_M = \vec{0} \quad (2.104)$$

Οι συνιστώσες των δυνάμεων τώρα υπολογίζονται από τη σχέση:

$$F_{k,a} = -\frac{dE}{dR_{k,a}} = -\frac{dE_e}{dR_{k,a}} + \frac{1}{2} \sum_{l=1(l \neq k)}^M \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|^2} (R_{k,a} - R_{l,a}) \quad (2.105)$$

Εδώ ο δεύτερος όρος αφορά τις αλληλεπιδράσεις πυρήνα-πυρήνα, ενώ ο πρώτος υπολογίζεται με τον τρόπο που περιγράψαμε στην προηγούμενη παράγραφο και περιλαμβάνει τις δυνάμεις Hellmann-Feynman και Pulay.

Η διαδικασία δομικής βελτιστοποίησης ξεκινά από μια δομή που χαρακτηρίζεται από τις ατομικές θέσεις  $\vec{R}_k^0$ , όπου ο άνω δείκτης είναι ο μετρητής των βημάτων της βελτιστοποίησης. Η αρχική δομή λοιπόν παρουσιάζει δυνάμεις  $F_{k,a}^0$  οι οποίες υποδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο πρέπει να μεταβάλλουμε τις ατομικές θέσεις ώστε να ελαττώσουμε την ολική ενέργεια του συστήματος. Αυτό μπορεί να γραφεί και ως:

$$\vec{R}_k^p \rightarrow \vec{R}_k^{p+1} = \vec{R}_k^p + \gamma \vec{F}_k^p \quad (2.106)$$

Στην εξίσωση αυτή  $\gamma$  είναι μια θετική μεταβλητή που υποδεικνύει το πόσο θα κινηθούμε επάνω στην κατεύθυνση της μείωσης της ενέργειας. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται επαναληπτικά εως ότου η δομή (ή η ολική ενέργεια) σταματήσει να μεταβάλλεται. Η

συγκεκριμένη μέθοδος βελτιστοποίησης ονομάζεται μέγιστης μείωσης και κάνει χρήση μόνο των δυνάμεων. Υπάρχουν βελτιωμένοι αλγόριθμοι, πολλοί από αυτούς κάνουν και χρήση της δεύτερης παραγώγου της ενέργειας, για τη βελτιστοποίηση μιας δομής όπως θα δούμε παρακάτω.

#### Αλγόριθμος μεθόδου μέγιστης μείωσης

- Επιλέγουμε αρχικό σημείο  $\vec{R}_k^0$ .
- Επαναλαμβάνουμε για  $p = 1, 2, \dots$ 
  1. Ελέγχουμε τα κριτήρια τερματισμού.
  2. Κάνουμε γραμμική αναζήτηση στην κατεύθυνση  $F_k^p$ .
  3. Βρίσκουμε το νέο σημείο  $\vec{R}_k^{p+1} = \vec{R}_k^p + \gamma F_k^p$ .

#### **2.5.3.2. Μέθοδος Newton**

Η συγκεκριμένη μέθοδος βελτιστοποιεί μια συνάρτηση  $f(x)$  κάνοντας χρήση του αναπτύγματος Taylor της παραγώγου και κρατώντας τους όρους πρώτης τάξης:

$$f'(x + \Delta x) \approx f'(x) + f''(x)\Delta x \quad (2.107)$$

Αφού ζητάμε η παράγωγος στο σημείο  $x + \Delta x$  να είναι ίση με το μηδέν, εύκολα προκύπτει ότι η μετακίνηση προς τη διεύθυνση μείωσης της ενέργειας είναι ίση με  $-f'(x)/f''(x)$ . Εφόσον λοιπόν το αρχικό σημείο βρίσκεται αρκετά κοντά στην περιοχή του ελαχίστου, τότε η ακολουθία:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)} \quad (2.108)$$

συγκλίνει προς το στάσιμο σημείο. Γενικεύοντας σε πολλές διαστάσεις εισάγουμε τον Εσσιανό πίνακα  $H$  των δευτέρων παραγώγων:

$$x_{n+1} = x_n - [Hf(x_n)]^{-1}\nabla f(x_n) \quad (2.109)$$

Προφανώς στις εφαρμογές που μας ενδιαφέρουν  $x_n$  είναι οι ατομικές θέσεις και  $f(x)$  είναι η ολική ενέργεια του συστήματος. Έτσι,  $\nabla f(x)$  είναι οι δυνάμεις και  $Hf(x)$  οι δεύτερες παράγωγοι, οι οποίες συχνά δεν έχουν αναλυτική έκφραση αλλά υπολογίζονται αριθμητικά.

### Αλγόριθμος μεθόδου Newton

- Επιλέγουμε αρχικό σημείο  $\vec{R}_k^0$  με γνωστές τις πρώτες και δεύτερες παραγώγους.
- Επαναλαμβάνουμε για  $p = 1, 2, \dots$ 
  1. Ελέγχουμε τα κριτήρια τερματισμού.
  2. Λύνουμε την εξίσωση  $\nabla f(x) = Hf(x)\Delta x$  ως προς το  $\Delta x$ .
  3. Βρίσκουμε το νέο σημείο  $\vec{R}_k^{p+1} = \vec{R}_k^p + \Delta x$ .

### 2.5.3.3. Μέθοδοι Quasi-Newton

Στη μέθοδο βελτιστοποίησης Newton ο πίνακας των δευτέρων παραγώγων πρέπει σε κάθε βήμα να υπολογίζεται από την αρχή, διαδικασία συχνά δύσκολη μιας και στις περισσότερες εφαρμογές αυτός δεν είναι αναλυτικά γνωστός και ο αριθμητικός υπολογισμός του είναι υπολογιστικά ακριβός. Οι μέθοδοι Quasi-Newton χρησιμοποιούν την ίδια αλγοριθμική διαδικασία με παραπάνω αλλά με την αντικατάσταση του Εισιανού πίνακα με έναν προσεγγιστικό,  $B$ . Η ιδιαιτερότητά τους είναι πως σε κάθε βήμα βελτιστοποίησης ο πίνακας αυτός ενημερώνεται και όσο η διαδικασία πλησιάζει στο ελάχιστο, τόσο και αυτός πλησιάζει τον πραγματικό πίνακα  $H$ .

Οι μέθοδοι Quasi-Newton διακρίνονται ανάλογα με τον τρόπο που ενημερώνουν τον πίνακα  $B$ :

- DFP:

$$B_{k+1} = \left( I - \frac{y_k \Delta x_k^T}{y_k^T \Delta x_k} \right) B_k \left( I - \frac{\Delta x_k y_k^T}{y_k^T \Delta x_k} \right) + \frac{y_k y_k^T}{y_k^T \Delta x_k} \quad (2.110)$$

- BFGS:

$$B_{k+1} = B_k + \frac{y_k y_k^T}{y_k^T \Delta x_k} - \frac{B_k \Delta x_k (B_k \Delta x_k)^T}{\Delta x_k^T B_k \Delta x_k} \quad (2.111)$$

- Broyden:

$$B_{k+1} = B_k + \frac{y_k - B_k \Delta x_k}{\Delta x_k^T \Delta x_k} \Delta x_k^T \quad (2.112)$$

Στις παραπάνω σχέσεις έχουμε:

$$\Delta x_k = -a_k B_k^{-1} \nabla f(x_k) \quad (2.113)$$

όπου η παράμετρος  $a$  ελέγχει το πόσο θα κινηθούμε στην κατεύθυνση μείωσης της ενέργειας και:

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x_k \quad (2.114)$$

$$y_k = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k) \quad (2.115)$$

### Αλγόριθμος μεθόδων quasi-Newton

- Επιλέγουμε αρχικό σημείο  $\vec{R}_k^0$  με γνωστές τις πρώτες και δεύτερες παραγωγούς.
- Επαναλαμβάνουμε για  $p = 1, 2, \dots$ 
  1. Ελέγχουμε τα κριτήρια τερματισμού.
  2. Λύνουμε την εξίσωση  $\Delta x = -\nabla f(x) / B^p f(x)$ .
  3. Βρίσκουμε το νέο σημείο  $\vec{R}_k^{p+1} = \vec{R}_k^p + \Delta x$ .
  4. Ενημερώνουμε τον πίνακα  $B^p$  και υπολογίζουμε τον  $B^{p+1}$ .



## 2.6. Δονήσεις

Στις παραγράφους που προηγήθηκαν είδαμε τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η γεωμετρική βελτιστοποίηση μιας μοριακής δομής αναζητώντας στάσιμα σημεία στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES). Από τη στιγμή που η διαδικασία της βελτιστοποίησης τερματιστεί πρέπει να βρεθεί αν το στάσιμο σημείο αντιστοιχεί σε ελάχιστο η σαγματικό σημείο. Για το λόγο αυτό υπολογίζουμε τις συχνότητες ταλάντωσης των  $N$  ατόμων του μορίου γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Ο συνολικός αριθμός των συχνοτήτων είναι  $3N-6$  για μη-γραμμικά μόρια και  $3N-5$  για γραμμικά.

Παρακάτω περιγράφεται η απλούστερη περίπτωση ενός διατομικού μορίου η οποία όμως μπορεί εύκολα να γενικευθεί. Υποθέτοντας ότι το μόριο είναι προσανατολισμένο στον  $x$  άξονα, η απόσταση μεταξύ τους είναι ίση με  $b = x_1 - x_2$ , όπου  $x_1$  και  $x_2$  είναι οι θέσεις των δύο ατόμων. Το ανάπτυγμα Taylor της ενέργειας γύρω από το μήκος δεσμού ισορροπίας  $b_0$  είναι:

$$E = E_0 + (b - b_0) \left[ \frac{dE}{db} \right]_{b=b_0} + \frac{1}{2} (b - b_0)^2 \left[ \frac{d^2E}{db^2} \right]_{b=b_0} + \dots \quad (2.116)$$

Χρησιμοποιώντας όρους μέχρι και δεύτερης τάξης, η προσέγγιση ονομάζεται αρμονική.

Ο όρος πρώτης τάξης ισούται με το μηδέν μιας και υπολογίζεται σε στάσιμο σημείο. Από το νόμο του Νεύτωνα έχουμε για το πρώτο άτομο:

$$F_1 = ma_1 \quad (2.117)$$

όπου:

$$F_1 = - \frac{\partial E}{\partial x_1} \quad (2.118)$$

$$a = \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad (2.119)$$

Παρομοίως γράφουμε τις εξισώσεις και για το δεύτερο άτομο. Τότε η εξίσωση κίνησης για το δεσμό γίνεται:

$$\frac{d^2 b(t)}{dt^2} = -\alpha \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) (b(t) - b_0) \quad (2.120)$$

Η λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι  $b(t) = b_0 + e * \cos(\omega t)$ , όπου  $e$  είναι σταθερά και:

$$\omega = \sqrt{\alpha \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)} \quad (2.121)$$

Τα παραπάνω δείχνουν ότι ο δεσμός δονείται στη χαρακτηριστική συχνότητα:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\alpha \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)} \quad (2.122)$$

Γενικεύοντας τα παραπάνω για μεγαλύτερα μόρια, κάνουμε χρήση του Εσσιανού πίνακα δευτέρων παραγώγων:

$$H_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x}_0)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \quad (2.123)$$

όπου  $x_0$  είναι το στάσιμο σημείο και  $x_i$  οι συντεταγμένες των ατόμων. Μετά από διαγωνοποίηση του πίνακα  $H$ , οι μη-μηδενικές ιδιοτιμές αντιστοιχούν στις συχνότητες ταλάντωσης. Μιας και συνήθως δεν υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις για τον υπολογισμό των δευτέρων παραγώγων, κάνουμε χρήση της μεθόδου πεπερασμένων διαφορών για τα στοιχεία του πίνακα  $H$ . Μπορούμε τότε να αναγνωρίσουμε ένα στάσιμο σημείο ως ενεργειακό ελάχιστο εφόσον δεν υπάρχουν αρνητικές ιδιοτιμές και ως σαγματικό σε αντίθετη περίπτωση.

## 3. Υπολογιστικές λεπτομέρειες

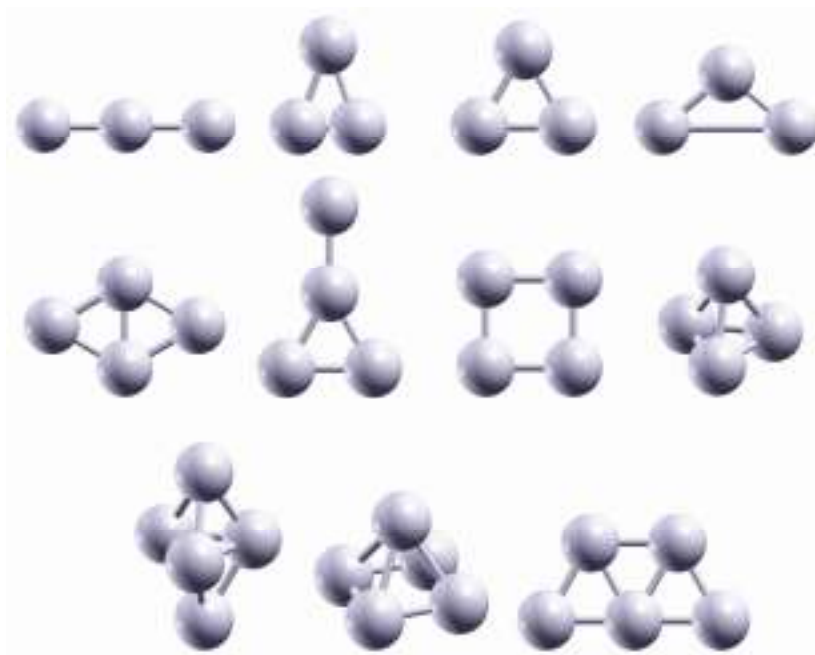
---

### 3.1. Αντικείμενο μελέτης

Όπως είδαμε στην παρουσίαση της βιβλιογραφίας, οι βασικές γεωμετρικές και ενεργειακές ιδιότητες των καθαρών ΝΣ Ag, Cu και Pd είναι ως επί το πλείστον γνωστές, ενώ για αυτά του Zr υπάρχουν ακόμη πάρα πολλά ανοικτά ερωτήματα. Επίσης, για όλα τα παραπάνω ΝΣ είναι ακόμη ελλιπής η γνώση όσον αφορά την φύση των δεσμών που αναπτύσσονται ανάμεσα στα άτομα. Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά τα διμεταλλικά ΝΣ, υπάρχουν ελάχιστες διαθέσιμες εργασίες στη βιβλιογραφία. Αυτές ασχολούνται είτε με διμεταλλικά διμερή και τριμερή, είτε με μεσαίου μεγέθους ΝΣ και τα μακροσκοπικά φαινόμενα που εμφανίζονται σε αυτά. Είναι λοιπόν προφανές ότι απουσιάζει μία συστηματική μελέτη που αφορά τα μικρότερα μεγέθη των διμεταλλικών ΝΣ αναλύοντας όλες τις πιθανές στοιχειομετρίες.

Στην παρούσα διατριβή θα παρουσιάσουμε τις γεωμετρικές, ενεργειακές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των συστημάτων ΝΣ Ag-Cu, Ag-Pd και Ag-Zr με συνολικό αριθμό ατόμων από 2 έως 5 και όλες τις δυνατές συστάσεις. Για τη μελέτη τους κάναμε χρήση της θεωρίας DFT με τον φορμαλισμό UKS, όπως περιγράφονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο κάνοντας χρήση αυτούσιων των υπολογιστικών πακέτων GAMESS-US (Schmidt 1993) και NWChem (Valiev 2010).

Για κάθε μονομεταλλικό ΝΣ δημιουργήσαμε μια σειρά από ισομερή τα οποία χρησιμοποιήσαμε ως αρχικές δομές για γεωμετρική βελτιστοποίηση. Στην περίπτωση των τριμερών οι δομές αυτές ήταν η γραμμική και διάφορες τριγωνικές, για τα τετραμερή ήταν ο ρόμβος, το σχήμα Υ, το τετράγωνο και η γραμμική δομή, ενώ για τα πενταμερή ήταν η διπυραμίδα, η τετραγωνική πυραμίδα και η επίπεδη δομή σχήματος W.



**Εικόνα 3.1:** Αρχικές δομές που υπόκεινται σε ελαχιστοποίηση ενέργειας για μονομεταλλικό Ν<sub>5</sub>.

Εάν το υπό μελέτη σύστημα είναι διμεταλλικό, για κάθε γεωμετρικό ισομερές και κάθε σύσταση υπάρχει ένα σύνολο ΝΣ τα οποία έχουν την ίδια γεωμετρία<sup>1</sup> αλλά διαφορετική κατανομή ατόμων των δύο μετάλλων. Για την περιγραφή αυτών των μη-ισοδύναμων κατανομών έχει προταθεί ο όρος «ομότοπο» (Jellinek 1996). Έτσι, για κάθε ισομερές και σύσταση, όλα τα πιθανά ομότοπα βελτιστοποιήθηκαν γεωμετρικά, ενώ κάθε βελτιστοποίηση επαναλήφθηκε σε διάφορες πολλαπλότητες σπιν. Στα ΝΣ Ag, Cu, Ag-Cu και Ag-Pd λάβαμε υπόψιν τις δύο χαμηλότερες δυνατές πολλαπλότητες του σπιν, στα ΝΣ Pd τις τρεις, ενώ στα ΝΣ Zr και Ag-Zr τις τέσσερις.

Η διαδικασία της βελτιστοποίησης τερμάτιζε όταν οι δυνάμεις γίνονταν χαμηλότερες από  $10^{-4}$  Hartree/a.u. ενώ το κριτήριο σύγκλισης του κύκλου SCF τέθηκε στα  $10^{-6}$  Hartree.

<sup>1</sup> Χωρίς πιθανά φαινόμενα εφησυχασμού.

### 3.2. Δυναμικά ανταλλαγής-συσχετισμού

Ίσως η σημαντικότερη παράμετρος που υπεισέρχεται στους υπολογισμούς με τη χρήση της θεωρίας DFT είναι η επιλογή του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού. Υπάρχουν εκατοντάδες διαθέσιμοι συνδυασμοί δυναμικών ανταλλαγής και συσχετισμού αλλά προς το παρόν δεν έχει μελετηθεί εκτενώς η καταλληλότητά τους για υπολογισμούς σε ΝΣ μεταβατικών μετάλλων.

Σε υπολογισμούς ουδέτερων και ανιονικών ΝΣ Fe, καθώς και καρβιδίων τους (Gutsev 2003a, Gutsev 2003b) αναδεικνύεται το δυναμικό BPW91 ως το καταλληλότερο, όταν τα αποτελέσματά του συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα. Σε αντίθεση, αναφέρουν ότι τα LSDA δεν προβλέπουν σωστά τις ιδιότητες των συγκεκριμένων ΝΣ και θα πρέπει να αποφεύγεται το δυναμικό B3LYP, κάτι στο οποίο συμφωνούν και οι Nava κ.α. (Nava 2003). Σε παρόμοιο συμπέρασμα φτάνουν και οι Paier κ.α. (Paier 2007) αναφέροντας ότι το δυναμικό PBE αποδίδει πολύ καλύτερα από το B3LYP, όπως συμβαίνει και με τα μη-εμπειρικά δυναμικά PBE0 και HSE03. Επίσης, σε δημοσίευση σχετικά με την απόδοση διάφορων συνδυασμών δυναμικών ανταλλαγής-συσχετισμού και βάσεων για ΝΣ Au (Walker 2005), το δυναμικό PW91 φάνηκε να έχει σταθερά ανώτερη απόδοση, ανεξάρτητα με τη βάση που συνδυάζεται (συγκεκριμένα LANL2DZ, CRENBL και Stuttgart 1997). Σε μία παρόμοια μελέτη για μικρά ουδέτερα και ανιονικά ΝΣ Ag (Matulis 2003) αναφέρεται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τις κάθετες ηλεκτροσυγγένειες δίνονται από τα δυναμικά B3LYP και BLYP όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τη βάση LANL2DZ και οι καλύτερες σχετικές σταθερότητες των ΝΣ με το δυναμικό SVWN5 σε συνδυασμό με την ίδια βάση. Συνολικά, προτείνουν το δυναμικό SVWN5 με την βάση DZVP (all electron) ως τον καλύτερο συνδυασμό που δοκίμασαν.

Κρίνοντας συνολικά τα δυναμικά XC, μπορούμε να συνηγορήσουμε στο γεγονός ότι τα καταλληλότερα για υπολογισμούς σε μεταλλικά ΝΣ είναι τα GGA και τα υβριδικά. Παρόλα αυτά, στην παρούσα δοκιμάσαμε και ένα δυναμικό LDA για λόγους πληρότητας. Από την προσέγγιση LDA λοιπόν, επιλέξαμε το δυναμικό SVWN5 που χρησιμοποιεί ανταλλαγή Slater (Slater 1951) και συσχετισμό Vosko-Wilk-Nusair (Vosko 1980). Επίσης, επιλέξαμε από την GGA το Perdew-Burke-Erzenhof (Perdew 1996, Perdew 1997) (PBE) και τους συνδυασμούς ανταλλαγής Becke (Becke 1988) και συσχετισμού Perdew-Wang

(Perdew 1992) (BPW91) και Lee-Yang-Parr (Lee 1988) (BLYP). Επιπλέον, χρησιμοποιήσαμε και τα υβριδικά δυναμικά B3LYP (Becke 1993b) και PBE0 (Adamo 1999). Το πρώτο αποτελείται από μίξη ανταλλαγής Becke, Slater και Hartree-Fock με συσχετισμό LYP και VWN, ενώ το δεύτερο από μίξη του δυναμικού PBE με ανταλλαγή Hartree-Fock. Από τα παραπάνω δυναμικά κάναμε χρήση και των έξι για τους υπολογισμούς των ΝΣ Ag-Cu. Για τα ΝΣ Ag-Pd χρησιμοποιήσαμε τα δύο υβριδικά (PBE0, B3LYP) και το BPW91, ενώ για αυτά του Ag-Zr μόνο δύο, τα PBE0 και BPW91.

### 3.3. Βάση - Ενεργό δυναμικό πυρήνα

Η βάση που χρησιμοποιήσαμε στους υπολογισμούς μας είναι η LANL2DZ (Hay 1985b) παράλληλα με το αντίστοιχο σχετικιστικό ενεργό δυναμικό πυρήνα<sup>1</sup>. Ο αριθμός συναρτήσεων και οι συστολές τους για κάθε ένα από τα τέσσερα στοιχεία, δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Στοιχείο	Αριθμός συναρτήσεων	Συστολή
Ag	(5s6p4d)	[3s3p2d]
Cu	(5s5p5d)	[3s3p2d]
Pd	(5s6p4d)	[3s3p2d]
Zr	(5s6p4d)	[3s3p2d]

**Πίνακας 3.1:** Αριθμός συναρτήσεων και συστολή της βάσης LANL2DZ για τα τέσσερα στοιχεία που μελετήσαμε.

Η συγκεκριμένη βάση έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στο παρελθόν για υπολογισμούς που αφορούν ΝΣ μεταβατικών μετάλλων με επιτυχία (Wells 2002, Wu 2002, Efremenko 2005, Harb 2007, Wang 2006, Joshi 2006, Gao 2005). Αναλυτικότερα, ο Walker (Walker 2005) κάνει εκτενείς υπολογισμούς DFT για ΝΣ Au, ουδέτερα και θετικά φορτισμένα. Με χρήση πολλών διαφορετικών συνδυασμών δυναμικών ανταλλαγής-συσχετισμού και βάσεων καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το βέλτιστο δυναμικό αυτής της μελέτης είναι το PW91PW91, το οποίο αποδίδει εξίσου καλά με οποιαδήποτε από τις τρεις διαθέσιμες βάσεις (LANL2DZ, Stuttgart 1997 και CRENBL). Επιπλέον, συγκριτικοί υπολογισμοί που έγιναν σε μόρια που περιέχουν Cu, Ag ή Au (Legge 2001), έδειξαν ότι η

<sup>1</sup> Οι συναρτησιακές μορφές καθώς και οι τιμές των παραμέτρων της βάσης και του ενεργού δυναμικού πυρήνα LANL2DZ δίνονται αναλυτικά στο Παράρτημα Β.

βάση LANL2DZ είναι κατά πολύ καλύτερη από τις άλλες double-ζ και συγκεκριμένα για τον Cu είναι ισάξια ή και καλύτερη από τις triple-ζ βάσεις που δοκιμάστηκαν. Ακόμη, δοκιμές με χρήση του συνδυασμού BPW91/LANL2DZ δείχνουν ότι δεν υπάρχει ουσιαστική βελτίωση των αποτελεσμάτων αν η βάση αυτή επαυξηθεί με συναρτήσεις διάχυσης.

Παρόλο λοιπόν που η βάση LANL2DZ είναι double-ζ, δηλαδή σχετικά μικρή σε σχέση με τις σημερινές υπολογιστικές δυνατότητες, φαίνεται πως είναι κατάλληλη για τη μελέτη ΝΣ μεταβατικών μετάλλων. Η βάση αυτή δίνει αποτελέσματα καλύτερα από υψηλού επιπέδου θεωρίας HF (Matulis 2003) και πλέον η ποιότητα των υπολογισμών επαφίεται στη σωστή επιλογή δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού. Ακόμη και για ποσότητες ευαίσθητες στην επιλογή βάσης όπως οι ηλεκτροσυγγένειες, οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές μεγαλύτερων βάσεων και δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή με χρήση συναρτήσεων διάχυσης (Zacarias 1999, Varganov 2003).

Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι εκτός από την ακρίβεια στους υπολογισμούς, σημαντική παράμετρος στην επιλογή της βάσης είναι και ο αριθμός συναρτήσεων που περιέχει για κάθε στοιχείο. Αυτό έχει βαρύτητα μιας και ο υπολογιστικός φόρτος αυξάνει δραματικά με την αύξηση των συναρτήσεων βάσης. Έτσι, παρόλο που η LANL2DZ είναι μικρή σε σχέση με τις σημερινές υπολογιστικές δυνατότητες, είναι κατάλληλη αν λάβουμε υπόψιν τον συνολικό αριθμό υπολογισμών που παρουσιάζουμε στην παρούσα διατριβή.



### 3.4. Υπολογισμός ιδιοτήτων

#### 3.4.1. Ενεργειακές ιδιότητες

Όταν μελετάμε τις ενεργειακές ιδιότητες ΝΣ μας ενδιαφέρει να βρούμε ποιιά από αυτά επιδεικνύουν σταθερότητα. Για ένα μονομεταλλικό ΝΣ με  $m$  άτομα υπάρχει ο δείκτης της δεύτερης διαφοράς ενέργειας,  $\Delta_2$  που ορίζεται ως:

$$\Delta_2 = E_{m-1} + E_{m+1} - 2E_m \quad (3.1)$$

και μας δίνει τη σχετική σταθερότητα του ως προς τα γειτονικά του (κατά μέγεθος) ΝΣ. Στην παραπάνω σχέση  $E_m$  είναι η ολική ενέργεια κατά άτομο του ΝΣ. Ο δείκτης  $\Delta_2$  είναι πολύ σημαντικός στη μελέτη των ΝΣ μιας και μπορεί να συγκριθεί άμεσα με πειραματικά αποτελέσματα με μεθόδους φασματοσκοπίας μάζας.

Στην περίπτωση που έχουμε ένα διμεταλλικό ΝΣ με  $m$  και  $n$  άτομα των δύο τύπων, μπορούμε να επεκτείνουμε τη συλλογιστική του ενέργειας  $\Delta_2$  ως προς τη σύσταση:

$$\Delta_2 = E_{m-1,n+1} + E_{m+1,n-1} - 2E_{m,n} \quad (3.2)$$

Με την παραπάνω σχέση μπορούμε να συγκρίνουμε τη σταθερότητα διμεταλλικού ΝΣ με τα γειτονικά του ως προς τη σύσταση, ενώ πρέπει να σημειώσουμε ότι για  $m = 0$  ή  $n = 0$  ο δείκτης αυτός δεν ορίζεται. Επιπλέον, για τα διμεταλλικά ΝΣ υπάρχει και ο δείκτης της υπολοιπόμενης ενέργειας  $E_{exc}$  (excess energy) που είναι αντίστοιχος της θερμότητας σχηματισμού για τα κράματα. Ορίζεται ως:

$$E_{exc} = E_{m,n} - \frac{mE_{m+n,0} + nE_{0,m+n}}{m+n} \quad (3.3)$$

και μας δίνει τη σχετική σταθερότητα του διμεταλλικού ΝΣ ως προς τα αντίστοιχα μονομεταλλικά, δηλαδή το ενεργειακό κέρδος ή απώλεια όταν ενώνονται τα δύο συστατικά.

Μία ακόμη ποσότητα που σχετίζεται με τις ενέργειες των ΝΣ και θα μας απασχολήσει είναι η ενέργεια διάσπασης  $D_0$ . Για ένα ΝΣ που αποτελείται από  $n$  άτομα και διασπάται σε δύο μέρη με  $k$  και  $n - k$  άτομα, αντίστοιχα, η ενέργεια διάσπασης γράφεται:

$$D_0 = E_k + E_{n-k} - E_n \quad (3.4)$$

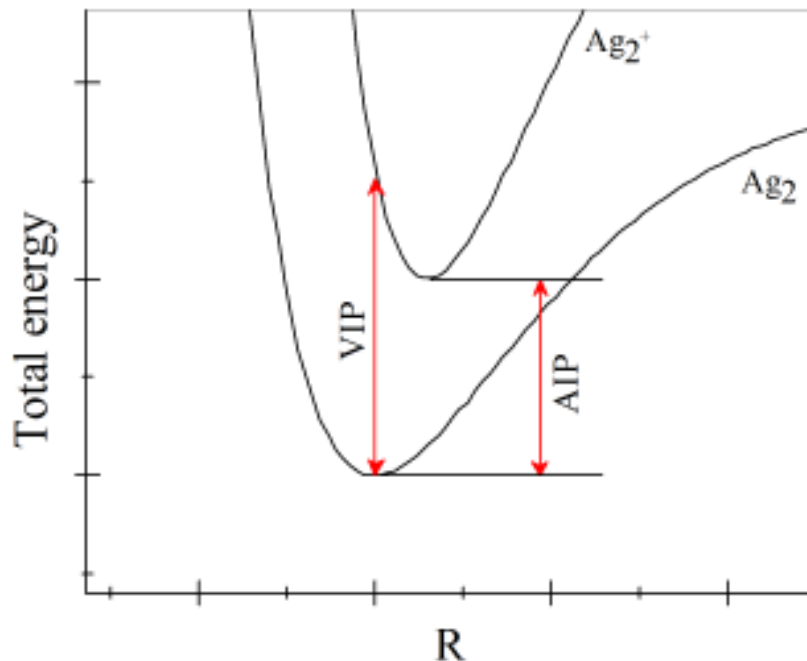
όπου  $E_n$  η ολική ενέργεια του ΝΣ με  $n$  άτομα.

### 3.4.2. Ηλεκτρονιακές ιδιότητες

#### 3.4.2.1. Δυναμικό ιονισμού – Ηλεκτροσυγγένεια

Δυναμικό ιονισμού (Ionization Potential, IP) είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να αφαιρέσουμε ένα ηλεκτρόνιο από ένα ΝΣ. Αντίθετα, ηλεκτροσυγγένεια (Electron Affinity, EA) είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να προσκολληθεί ένα ηλεκτρόνιο στο ΝΣ. Οι δύο αυτές ποσότητες είναι σημαντικές για δύο λόγους. Πρώτον, μας δίνουν μία «γεύση» από τις διεγερμένες καταστάσεις του ΝΣ, ενώ επίσης είναι ισχυρές ενδείξεις για τη σταθερότητα του ΝΣ, μιας και το ηλεκτρόνιο που είτε αποκολλάται είτε προσκολλάται αλληλεπιδρά με το υψηλότερο κατειλημένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO).

Στην πράξη υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι δυναμικών ιονισμού και ηλεκτροσυγγένειας. Αν από το ΝΣ αφαιρέσουμε ένα ηλεκτρόνιο και υπολογίσουμε την ολική του ενέργεια στη γεωμετρία του ουδέτερου ΝΣ, η διαφορά των δύο αυτών ενεργειών ονομάζεται κάθετο δυναμικό ιονισμού. Αν πάλι μετά την αφαίρεση του ηλεκτρονίου επιτρέψουμε τον εφησυχασμό της δομής του ΝΣ, το δυναμικό ιονισμού ονομάζεται αδιαβατικό. Αντίστοιχα με το δυναμικό ιονισμού, υπάρχει κάθετη και αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια.



**Εικόνα 3.2:** Κάθετο (VIP) και αδιαβατικό (AIP) δυναμικό ιονισμού για το διμερές του Ag.

#### 3.4.2.2. Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (DOS)

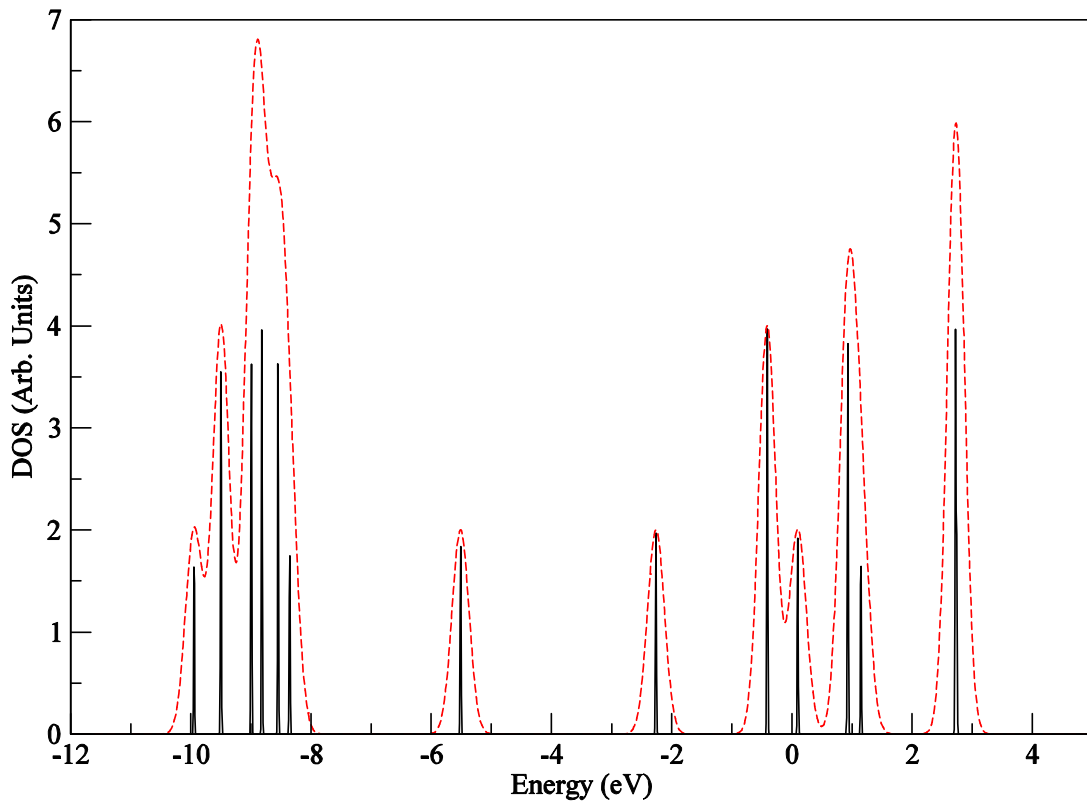
Όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 1.4.2 η ηλεκτρονική δομή μικρών ΝΣ αποτελείται από μεμονωμένα ενεργειακά επίπεδα<sup>1</sup>, ενώ καθώς αυξάνεται το μέγεθος, τα επίπεδα αυτά πολλαπλασιάζονται με αποτέλεσμα στο τέλος να φτάνουμε στη δομή ζωνών που είναι χαρακτηριστική για τα συστήματα όγκου. Επιστρέφοντας στα μικρά ΝΣ, η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (DOS) σχηματικά μπορεί να δοθεί ως ένα σύνολο δ-συναρτήσεων σε ενέργειες που αντιστοιχούν με τις ιδιοτιμές του εκάστοτε υπολογισμού.

Παρουσιάζοντας όμως την ηλεκτρονική δομή κατ' αυτόν τον τρόπο, είναι δύσκολη η ανάλυση και κατανόησή της. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο συχνά διευρύνουμε τα ενεργειακά επίπεδα της DOS κάνοντας χρήση συναρτήσεων Gauss. Έτσι, η DOS για κάθε ενέργεια  $E$  δίνεται από τη σχέση:

<sup>1</sup> Θεωρούμε ότι η θερμοκρασία είναι 0K.

$$DOS = \sum_i^N e^{-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma}} \quad (3.5)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των κατηλειμμένων καταστάσεων και  $\sigma$  παράμετρος που ελέγχει το εύρος της διεύρυνσης. Έτσι, εμφανίζουμε πλέον τη DOS ως ένα σύνολο στενών ζωνών και μπορούμε να την αναλύσουμε ευκολότερα.



**Εικόνα 3.3:** Διεύρυνση πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων με χρήση συναρτήσεων Gauss. Με συνεχείς (μαύρες) γραμμές εμφανίζονται οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις με μορφή δ-συναρτήσεων και με διακεκομμένη (κόκκινη) γραμμή η πυκνότητα μετά τη διεύρυνση.

Επίσης, επειδή πολλές φορές οι υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής δεν περιέχουν τον ορισμό συγκεκριμένης ενέργειας για το επίπεδο Fermi, αυτό τοποθετείται κατά σύμβαση στο μέσο του ενεργειακού χάσματος.

### 3.4.2.3. Ανάλυση πληθυσμών Mulliken

Η ανάλυση πληθυσμών Mulliken (Mulliken 1955, Csizmadia 1976) είναι ένας τρόπος υπολογισμού των μερικών ατομικών φορτίων. Κάνει χρήση των συντελεστών των συναρτήσεων βάσης για τον επιμερισμό των ηλεκτρονίων σε κάθε μία από αυτές. Αν οι συντελεστές γράφονται ως  $c_{\mu i}$  για τη  $\mu$  συνάρτηση βάσης και το  $i$  μοριακό τροχιακό μπορούμε να ορίσουμε τον πίνακα πυκνοτήτων ως:

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (3.6)$$

Μπορούμε τώρα να ορίσουμε τον πίνακα πληθυσμών  $P$ :

$$P_{\mu\nu} = D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (3.7)$$

όπου  $S$  είναι ο πίνακας επικάλυψης των συναρτήσεων βάσης. Το άθροισμα όλων των στοιχείων του πίνακα πληθυσμών ισούται με τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων του συστήματος,  $N$  και το κάθε στοιχείο  $P_{\mu\mu}$  είναι το φορτίο που σχετίζεται με κάθε συνάρτηση βάσης  $\eta_\mu$ . Έτσι, για το άτομο  $A$ , το μερικό ίχνος:

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} \quad (3.8)$$

που αθροίζει πάνω στις συναρτήσεις βάσης με κέντρο τη θέση  $R_A$  ενός ατόμου, καλείται φορτίο (πληθυσμός) Mulliken του ατόμου αυτού.

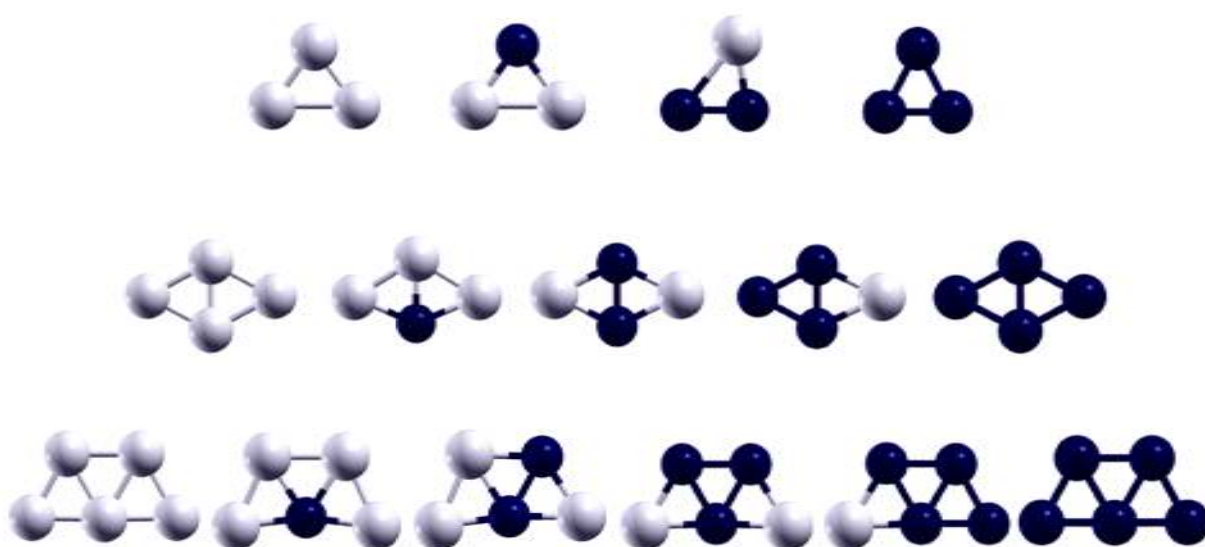
Βλέπουμε λοιπόν ότι με χρήση της ανάλυσης Mulliken μπορούμε να έχουμε μια εκτίμηση της μεταφοράς φορτίου από άτομο σε άτομο ή ακόμη και από τροχιακό σε τροχιακό στο ίδιο άτομο. Θα πρέπει όμως να γίνεται προσεκτική χρήση της γιατί η συγκεκριμένη μεθοδολογία δίνει συχνά αποτελέσματα τα οποία ποσοτικά είναι υπερβολικά, ενώ παράλληλα είναι δόκιμη μόνο όταν χρησιμοποιούμε συναρτήσεις βάσης τοποθετημένες στα κέντρα των ατόμων.

## 4. Αποτελέσματα

### 4.1. Νανοσωματίδια Ag-Cu

#### 4.1.1. Δομικές και ενεργειακές ιδιότητες

Οι δομές ελάχιστης ενέργειας που προέκυψαν μετά την ελαχιστοποίηση δίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 4.1.1:** Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ Ag-Cu. Με λευκό (ανοιχτό) χρώμα σημειώνονται τα άτομα Ag και με μπλε (σκούρο) αυτά του Cu.

Παρατηρούμε ότι για κάθε μέγεθος και στοιχειομετρία τα ΝΣ εμφανίζουν διδιάστατες γεωμετρίες. Στην περίπτωση των τριμερών αυτές είναι τριγωνικές, σε αυτή των τετραμερών ρομβικές και στην περίπτωση των πενταμερών τραπεζοειδείς (W-shaped). Επίσης, όσον αφορά την πολλαπλότητα του σπιν, οι δομές αυτές παρουσιάζουν την ελάχιστη τιμή, δηλαδή για τα διμερή και τετραμερή singlet ενώ για τα τριμερή και πενταμερή doublet. Όπως θα δούμε και παρακάτω, στις περιπτώσεις των καθαρών ΝΣ όπου μπορούμε να συγκρίνουμε, τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε άριστη συμφωνία με

παλαιότερες δημοσιεύσεις. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα συναρτήσεως του αριθμού των ατόμων.

## I. Διμερή

Πρώτα θα μελετήσουμε τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα διμερή. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν μεγάλη σημασία επειδή είναι τα μόνα άμεσα συγκρίσιμα με πειραματικές μετρήσεις. Οι βασικές ιδιότητες των τριών διμερών του παρόντος συστήματος με κάθε ένα από τα έξι δυναμικά XC δίνονται στον Πίνακα 4.1.1.

	Δυναμικό	$r_e$ (Å)	$E_b$ (eV/atom)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )
Ag <sub>2</sub>	BPW91	2.598	0.783	179.1
	PBE	2.598	0.858	179.2
	BLYP	2.626	0.825	172.1
	B3LYP	2.618	0.747	174.6
	PBE0	2.597	0.734	179.8
	SVWN5	2.515	1.110	207.0
	Πειραματικό	2.534 <sup>a</sup>	0.825 <sup>b</sup>	192.4 <sup>b</sup> 192.0 <sup>c</sup>
Cu <sub>2</sub>	BPW91	2.244	1.058	266.3
	PBE	2.246	1.136	266.1
	BLYP	2.254	1.116	261.1
	B3LYP	2.264	0.981	255.4
	PBE0	2.265	0.942	255.5
	SVWN5	2.175	1.400	301.3
	Πειραματικό	2.219 <sup>d</sup>	1.020 <sup>e</sup>	266.5 <sup>d</sup>
AgCu	BPW91	2.413	0.925	224.6
	PBE	2.413	1.001	224.7
	BLYP	2.430	0.972	218.2
	B3LYP	2.433	0.868	216.6
	PBE0	2.423	0.844	220.0
	SVWN5	2.338	1.262	255.4
	Πειραματικό	2.374 <sup>f</sup>	0.87 <sup>f</sup> 0.765 <sup>h</sup> 0.883 <sup>i</sup>	229.2 <sup>g</sup>
<sup>a</sup> Simard 1991	<sup>d</sup> Ram 1992	<sup>g</sup> Huber 1979		
<sup>b</sup> Morse 1986	<sup>e</sup> Morse 1993	<sup>h</sup> James 1994		
<sup>c</sup> Brown 1978	<sup>f</sup> Bishea 1991a	<sup>i</sup> Ackerman 1960		

**Πίνακας 4.1.1:** Μήκος δεσμού ( $r_e$ ), ενέργεια συνοχής ( $E_b$ ) και συχνότητα ταλάντωσης ( $\omega_e$ ) των τριών διμερών του συστήματος Ag-Cu με κάθε δυναμικό XC.



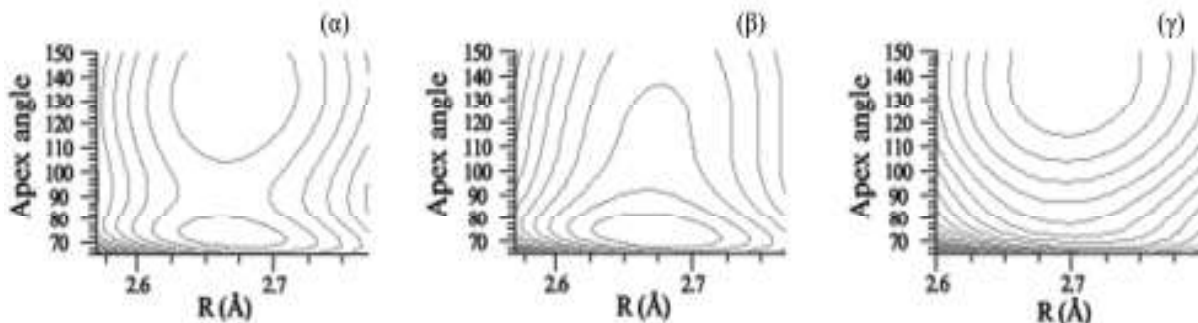
Όσον αφορά τα μονομεταλλικά διμερή, έχει βρεθεί πειραματικά ότι το διμερές του αργύρου έχει μήκος δεσμού ίσο με  $2.534\text{\AA}$  (Simard 1991) και ενέργεια συνοχής ίση με  $0.825\text{eV/at}$  (Morse 1986). Από την άλλη πλευρά το διμερές του χαλκού έχει μήκος δεσμού  $2.219\text{\AA}$  (Ram 1992) και ενέργεια συνοχής ίση με  $1.020\text{eV/at}$  (Morse 1993). Παρατηρούμε λοιπόν ότι σε γενικές γραμμές έχουμε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ειδικότερα, για το διμερές του αργύρου τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το μήκος του δεσμού, την ενέργεια συνοχής και τη συχνότητα ταλάντωσης δίνονται από τα δυναμικά SVWN5, BLYP και PBE0 αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά το διμερές του χαλκού, οι ποσότητες αυτές προβλέπονται με μεγαλύτερη ακρίβεια από το BPW91 και στις τρεις περιπτώσεις. Πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι το δυναμικό SVWN5, ενώ παρουσιάζει πολύ μικρό σφάλμα στα μήκη των δεσμών και μέτριο στις συχνότητες ταλάντωσης, δίνει υπερβολικά υψηλές τιμές για την ενέργεια συνοχής, κάτι που θα παρατηρήσουμε αργότερα και στα μεγαλύτερα ΝΣ. Συγκριτικά μπορούμε να πούμε ότι τα αποτελέσματα μας βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με παλαιότερες υπολογιστικές εργασίες για το διμερές του αργύρου (Bonačić-Koutecký 1993, Tian 2007, Poteau 1997, Lee 2003, Matulis 2003, Fernández 2004, Partridge 1990) αλλά και για αυτό του χαλκού (Calaminici 1996, Jackson 1993, Efremenko 2005, Jacque 2002, Massobrio 1998, Fernández 2004, Partridge 1990, Delley 1983).

Σχετικά με το διμεταλλικό διμερές AgCu έχει βρεθεί πειραματικά από τους Bishea κ.α. (Bishea 1991a) ότι το μήκος δεσμού του είναι ίσο με  $2.219\text{\AA}$  και η ενέργεια συνοχής  $0.87\text{eV/at}$ . Από την άλλη ο Huber (Huber 1979) αναφέρει μια τιμή για τη συχνότητα ταλάντωσης ίση με  $229.2\text{cm}^{-1}$ . Οι υπολογισμοί μας είναι ακριβέστεροι με χρήση των δυναμικών SVWN5, B3LYP και PBE όσον αφορά το μήκος δεσμού, την ενέργεια συνοχής και την συχνότητα ταλάντωσης αντίστοιχα ενώ παρατηρούμε και εδώ την πολύ υψηλή τιμή της ενέργειας που δίνει το SVWN5. Αναφορικά με το συγκεκριμένο διμερές έχουν δημοσιευτεί μόνο δύο άλλες υπολογιστικές μελέτες. Οι Partridge κ.α. (Partridge 1990) κάνοντας χρήση της βάσης LANL2DZ και της προσέγγισης MCPF βρήκαν μήκος δεσμού ίσο με  $2.463\text{\AA}$ , ενέργεια συνοχής  $0.77\text{eV}$  και συχνότητα ταλάντωσης  $193\text{cm}^{-1}$ . Επίσης πρόσφατα (Jiang 2006) με τη χρήση της ίδιας βάσης και του δυναμικού SVWN αναφέρθηκε μήκος δεσμού ίσο με  $2.326\text{\AA}$ .

## II. Τριμερή

Το τριμερές του αργύρου είναι το πιο πολύπλοκο ΝΣ του συστήματος Ag-Cu όσον αφορά την ταυτοποίηση της δομής ελάχιστης ενέργειας λόγω των τελείως διαφορετικών αποτελεσμάτων που παράγονται από τα επιλεγμένα δυναμικά. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα (Boo 1997, Ellis 1993, Cheng 1988, Wedum 1994, Walliman 1997, Delley 1983) αλλά και προηγούμενες θεωρητικές μελέτες (Bonačić-Koutecký 1993, Tian 2007, Fournier 2001, Matulis 2003, Fernández 2004, Partridge 1990) το ΝΣ αυτό έχει δομή ισοσκελούς τριγώνου με γωνία κοντά στις 70°. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας προβλέπουν σε κάθε περίπτωση δομή ισοσκελούς τριγώνου αλλά μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη γωνία και τον αριθμό των ελαχίστων που εμφανίζονται. Το ελάχιστο που προβλέπουν τα PBE0 και SVWN5 είναι σε καλή συμφωνία με το πείραμα δίνοντας γωνίες ίσες με 67° και 72°, αντίστοιχα. Στη δεύτερη περίπτωση κατατάσσονται τα δυναμικά BPW91 και PBE τα οποία προβλέπουν δύο ελάχιστα. Το ολικό ελάχιστο σύμφωνα με το BPW91 έχει γωνία 135° και μόλις 4meV ψηλότερα υπάρχει τοπικό ελάχιστο με γωνία 73°. Παρομοίως, το PBE δίνει γωνίες 132° και 72° με διαφορά ενέργειας μόλις 1meV. Τέλος, τα δυναμικά BLYP και B3LYP δίνουν μόνο ένα τοπικό ελάχιστο με αμβλεία γωνία 143° και 142° αντίστοιχα.

Το φαινόμενο αυτό (η διαφωνία δηλαδή των δυναμικών XC όσον αφορά τη δομή του ΝΣ Ag<sub>3</sub>) δεν εμφανίζεται για πρώτη φορά. Δύο πρόσφατες εργασίες με χρήση DFT και της βάσης LANL2DZ (Matulis 2003, Pakiari 2007) επιβεβαιώνουν ότι τα δυναμικά BLYP και B3LYP δίνουν ολικά ελάχιστα με γωνία κοντά στις 140°. Επίσης, σε άλλη μια δημοσίευση (Zhao 2006b) μελετήθηκε εκτενώς αυτή η διαφωνία με βάση την κατασκευή των δυναμικών XC. Για να απεικονίσουμε σχηματικά αυτήν την συμπεριφορά σχεδιάσαμε για κάθε περίπτωση την αντίστοιχη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES). Τα αποτελέσματα για τις χαρακτηριστικές περιπτώσεις των δυναμικών PBE, PBE0 και B3LYP δίνονται στην Εικόνα 4.1.2. Εφόσον για τα τριμερή αυτά χρησιμοποιήσαμε συμμετρία C<sub>2v</sub>, μπορούμε να παραστήσουμε γραφικά την ενέργεια συνοχής του ΝΣ συναρτήσει μόνο δύο παραμέτρων: της κεντρικής γωνίας και του μήκους των δεσμών που τη σχηματίζουν.



**Εικόνα 4.1.2:** Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (PES) του τριμερούς  $Ag_3$  με τα δυναμικά PBE (α), PBE0 (β) και B3LYP (γ).

Από τις PES για τις τρεις περιπτώσεις μπορούμε να διακρίνουμε ότι μόνο στην περίπτωση του PBE (Εικόνα 4.1.2α) έχουμε ένα καλά ορισμένο ελάχιστο ενώ για τις άλλες δύο (Εικόνες 4.1.2β,γ) η ενέργεια παραμένει σχεδόν σταθερή με τη μεταβολή της κεντρικής γωνίας.

Όσον αφορά το τριμερές του χαλκού, τα αποτελέσματα μας είναι πιο συνεπή καθώς όλα τα δυναμικά προβλέπουν παρόμοια ελάχιστα, τριγωνικά με συμμετρία  $C_{2v}$  και γωνία μεταξύ  $68^\circ$  και  $73^\circ$ . Πειραματικές μετρήσεις (Ho 1990) και θεωρητικοί υπολογισμοί (Calaminici 1996, Jacque 2002, Massobrio 1998, Fernández 2004, Partridge 1990) έχουν στο παρελθόν δώσει παρόμοια αποτελέσματα.

Στα διμεταλλικά τριμερή, η περίπτωση του  $Ag_2Cu$  είναι παρόμοια με του  $Ag_3$ . Τα δυναμικά BPW91, PBE, BLYP και B3LYP προβλέπουν τριγωνικά ελάχιστα με κύρια γωνία μεταξύ  $115^\circ$  και  $130^\circ$ . Τα άλλα δύο δυναμικά, PBE0 και SVWN5 δίνουν γωνίες  $77^\circ$  και  $73^\circ$  αντίστοιχα, σε καλή συμφωνία με παλαιότερες δημοσιεύσεις (Partridge 1990, Bauslicher 1989). Τέλος, αναφορικά με το τριμερές  $AgCu_2$ , και τα έξι δυναμικά μας δίνουν ασύμμετρα τριγωνικά ολικά ελάχιστα όμοια με αυτά που έχουν παρουσιαστεί σε υπολογισμούς DFT (Jiang 2006) και DIM (Richtsmeier 1985). Οι βασικές ιδιότητες των όλων των ολικών ελαχίστων για τα τριμερή συνοψίζονται στους Πίνακες 4.1.2 και 4.1.3.

	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>3</sub>	0.842	0.844	0.798	0.710	0.723	1.169
Ag <sub>2</sub> Cu	0.923	1.009	0.953	0.836	0.848	1.341
AgCu <sub>2</sub>	1.025	1.117	1.042	0.904	0.923	1.459
Cu <sub>3</sub>	1.139	1.233	1.142	0.981	0.996	1.572

**Πίνακας 4.1.2:** Ενέργειες συνοχής (eV/atom) των τριμερών.

	PG	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	2.673	2.670	2.704	2.700	2.777	2.677
Ag <sub>2</sub> Cu	C <sub>2v</sub>	2.482	2.480	2.504	2.507	2.495	2.560
AgCu <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	2.538	2.534	2.410	2.414	2.549	2.420
Cu <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	2.409	2.408	2.441	2.470	2.441	2.312

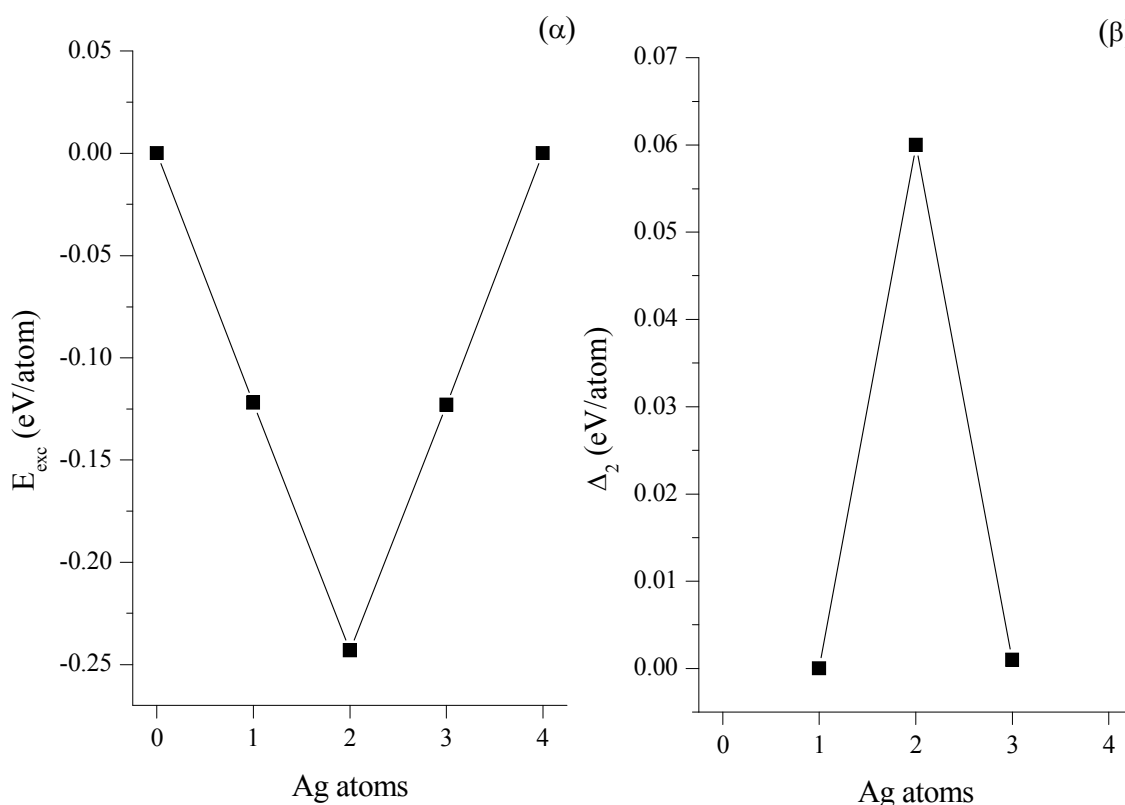
**Πίνακας 4.1.3:** Ομάδες συμμετρίας (PG) και μέσα μήκη δεσμών (Å) των τριμερών.

### III. Τετραμερή

Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι οι ρομβικές γεωμετρίες βρίσκονται πολύ χαμηλότερα ενεργειακά στα τετραμερή ανεξαρτήτως δυναμικού XC. Για τα μονομεταλλικά τετραμερή λοιπόν έχουμε ρόμβους συμμετρίας D<sub>2h</sub>, αποτέλεσμα το οποίο είναι σύμφωνο με τη βιβλιογραφία για το Ag<sub>4</sub> (Hartmann 2001, Bonačić-Koutecký 1993, Tian 2007, Matulis 2003, Fernández 2004) αλλά και για το Cu<sub>4</sub> (Calaminici 1996, Jackson 1993, Efremenko 2005, Jiang 2006, Jacque 2002, Fernández 2004).

Οι δομές ελάχιστης ενέργειας των διμεταλλικών τετραμερών ακολουθούν και αυτές τη ρομβική γεωμετρία. Σχετικά με την διευθέτηση των ατόμων στα τετραμερή αυτά πρέπει να αναφέρουμε ότι τα άτομα του αργύρου δείχνουν μία σαφή τάση να βρίσκονται στις οξείες γωνίες του ρόμβου. Αντίθετα, τα άτομα του χαλκού έχουν την τάση να τοποθετούνται στις αμβλείες γωνίες αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των (ισχυρότερων) δεσμών Cu-Cu. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μόνο μία σχετική μελέτη με χρήση της θεωρίας DFT (Jiang 2006) η οποία δίνει την ίδια ρομβική δομή για το ΝΣ AgCu<sub>3</sub>.

Η υπολειπόμενη ενέργεια καθώς και η ενέργεια  $\Delta_2$  συναρτήσει της στοιχειομετρίας για τα τετραμερή του συστήματος Ag-Cu με το δυναμικό PBE0 δίνονται στην Εικόνα 4.1.3:



**Εικόνα 4.1.3:** α) Υπολειπόμενη ενέργεια και β) ενέργεια  $\Delta_2$  για τα τετραμερή.

Η χαμηλότερη υπολειπόμενη ενέργεια παρατηρείται για το ΝΣ Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>. Το συγκεκριμένο ΝΣ δίνει επίσης θετική κορυφή στην ενέργεια  $\Delta_2$ , κάτι που υποδεικνύει αυξημένη

σταθερότητα σε σχέση με τα άλλα διμεταλλικά τετραμερή. Στους Πίνακες 4.1.4 και 4.1.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα τετραμερή.

	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>4</sub>	0.995	1.104	0.991	0.917	0.967	1.517
Ag <sub>3</sub> Cu	1.144	1.254	1.134	1.034	1.082	1.669
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	1.291	1.400	1.276	1.152	1.197	1.824
AgCu <sub>3</sub>	1.381	1.492	1.370	1.216	1.251	1.912
Cu <sub>4</sub>	1.470	1.584	1.465	1.279	1.305	2.000

**Πίνακας 4.1.4:** Ενέργειες συνοχής (eV/atom) των τετραμερών.

	PG	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>4</sub>	D <sub>2h</sub>	2.787	2.784	2.822	2.819	2.761	2.659
Ag <sub>3</sub> Cu	C <sub>2v</sub>	2.689	2.687	2.719	2.717	2.652	2.550
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	D <sub>2h</sub>	2.589	2.587	2.612	2.615	2.544	2.442
AgCu <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	2.507	2.506	2.524	2.533	2.482	2.378
Cu <sub>4</sub>	D <sub>2h</sub>	2.424	2.425	2.437	2.452	2.421	2.314

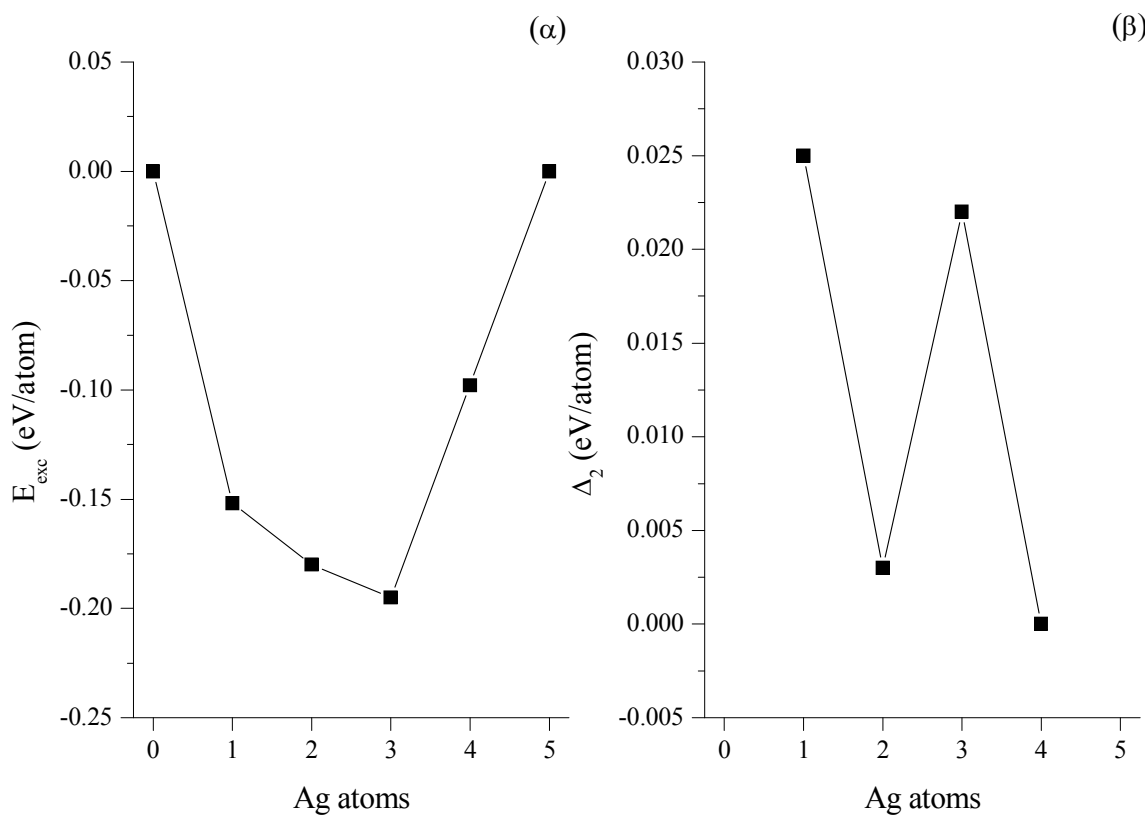
**Πίνακας 4.1.5:** Ομάδες συμμετρίας (PG) και μέσα μήκη δεσμών (Å) των τετραμερών.

#### IV. Πενταμερή

Όπως και στα τετραμερή, έτσι και στην περίπτωση των πενταμερών, τα δυναμικά XC προβλέπουν σε όλες τις περιπτώσεις τα ίδια ολικά ελάχιστα. Στην περίπτωση των μονομεταλλικών οι γεωμετρίες είναι επίπεδες τραπεζοειδείς συμμετρίας  $C_{2v}$ , αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με παλαιότερες δημοσιεύσεις και για το πενταμερές του Ag (Bonačić-Koutecký 1993, Tian 2007, Fournier 2001, Matulis 2003, Fernández 2004) αλλά και για του Cu (Calaminici 1996, Jackson 1993, Efremenko 2005, Jiang 2006, Jacque 2002, Fernández 2004).

Στην περίπτωση των διμεταλλικών πενταμερών, οι δομές βασίζονται σε αυτές των αντίστοιχων μονομεταλλικών και είναι πάλι επίπεδες τραπεζοειδείς. Οι θέσεις των ατόμων αργύρου και χαλκού ακολουθούν τον ίδιο κανόνα όπως και στα τετραμερή μόνο που αυτή τη φορά το φαινόμενο είναι εντονότερο μιας και τα άτομα του χαλκού βρίσκονται ομαδοποιημένα στις κεντρικές θέσεις του ΝΣ. Έτσι αυξάνεται ο αριθμός των ισχυρότερων δεσμών Cu-Cu, ενώ οι μακρύτεροι δεσμοί Ag-Ag διευθετούνται καλύτερα ελαχιστοποιώντας τις δομικές παραμορφώσεις.

Η υπολειπόμενη ενέργεια και η ενέργεια  $\Delta_2$  συναρτήσει της στοιχειομετρίας για τα πενταμερή του συστήματος Ag-Cu με το δυναμικό PBE0 δίνονται στην Εικόνα 4.1.4.



**Εικόνα 4.1.4:** α) Υπολειπόμενη ενέργεια και β) ενέργεια  $\Delta_2$  για τα πενταμερή.

Παρατηρούμε ότι οι χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται για το ΝΣ  $\text{Ag}_2\text{Cu}_3$ , το οποίο επίσης έχει και θετική κορυφή ενέργειας  $\Delta_2$  (Εικόνα 4.1.4β) επιδεικνύοντας αυξημένη σταθερότητα. Οι Πίνακες 4.1.6 και 4.1.7 δίνουν τα αποτελέσματα για τα πενταμερή.



	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>5</sub>	1.094	1.207	1.079	1.005	1.067	1.651
Ag <sub>4</sub> Cu	1.230	1.344	1.207	1.107	1.169	1.790
Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	1.302	1.417	1.278	1.159	1.218	1.864
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	1.440	1.556	1.411	1.266	1.322	2.004
AgCu <sub>4</sub>	1.518	1.635	1.492	1.325	1.374	2.083
Cu <sub>5</sub>	1.596	1.713	1.572	1.384	1.427	2.161

**Πίνακας 4.1.6:** Ενέργειες συνοχής (eV/atom) των πενταμερών.

	PG	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>5</sub>	C <sub>2v</sub>	2.773	2.771	2.812	2.806	2.775	2.721
Ag <sub>4</sub> Cu	C <sub>2v</sub>	2.666	2.664	2.696	2.694	2.671	2.568
Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2.611	2.610	2.639	2.639	2.620	2.516
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	2.508	2.508	2.528	2.532	2.522	2.417
AgCu <sub>4</sub>	C <sub>s</sub>	2.450	2.459	2.476	2.482	2.476	2.369
Cu <sub>5</sub>	C <sub>2v</sub>	2.410	2.410	2.424	2.432	2.430	2.323

**Πίνακας 4.1.7:** Ομάδες συμμετρίας (PG) και μέσα μήκη δεσμών (Å) των πενταμερών.

Για τα ΝΣ Ag-Cu υπολογίσαμε τις ενέργειες διάσπασης και παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα ενός GGA (PBE) και ενός υβριδικού (PBE0) δυναμικού στον Πίνακα 4.1.8:

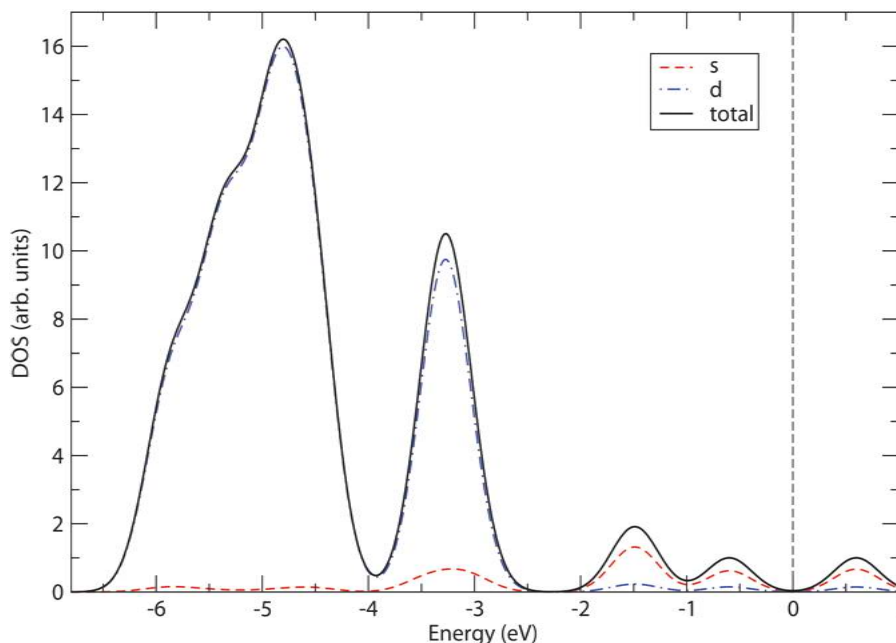
Οδός διάσπασης	D <sub>0</sub> (eV)		Οδός διάσπασης	D <sub>0</sub> (eV)	
	PBE	PBE0		PBE	PBE0
Ag <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +Ag	0.815	0.665	Ag <sub>5</sub> ⇒ Ag <sub>4</sub> +Ag	1.621	1.468
Ag <sub>2</sub> Cu ⇒ Ag <sub>2</sub> +Cu	1.312	1.075	Ag <sub>5</sub> ⇒ Ag <sub>3</sub> +Ag <sub>2</sub>	1.790	1.734
Ag <sub>2</sub> Cu ⇒ Ag+AgCu	1.026	0.856	Ag <sub>4</sub> Cu ⇒ Ag <sub>4</sub> +Cu	2.305	1.979
AgCu <sub>2</sub> ⇒ Ag+Cu <sub>2</sub>	1.079	0.886	Ag <sub>4</sub> Cu ⇒ Ag <sub>3</sub> +AgCu	2.188	2.026
AgCu <sub>2</sub> ⇒ AgCu+Cu	1.349	1.082	Ag <sub>4</sub> Cu ⇒ Ag <sub>2</sub> +Ag <sub>2</sub> Cu	1.978	1.835
Cu <sub>3</sub> ⇒ Cu <sub>2</sub> +Cu	1.427	1.103	Ag <sub>4</sub> Cu ⇒ Ag+Ag <sub>3</sub> Cu	1.708	1.519
			Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>3</sub> +Cu <sub>2</sub>	2.279	2.074
Ag <sub>4</sub> ⇒ Ag <sub>3</sub> +Ag	1.885	1.735	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +AgCu <sub>2</sub>	2.016	1.852
Ag <sub>4</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +Ag <sub>2</sub>	0.984	0.931	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag+Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	1.481	1.304
Ag <sub>3</sub> Cu ⇒ Ag <sub>3</sub> +Cu	2.483	2.195	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>3</sub> Cu+Cu	2.069	1.763
Ag <sub>3</sub> Cu ⇒ Ag <sub>2</sub> +AgCu	1.296	1.172	Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +Cu <sub>3</sub>	2.362	2.154
Ag <sub>3</sub> Cu ⇒ Ag+Ag <sub>2</sub> Cu	1.986	1.784	Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> ⇒ Ag+AgCu <sub>3</sub>	1.810	1.605
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +Cu <sub>2</sub>	1.614	1.434	Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> Cu+Cu <sub>2</sub>	2.478	2.181
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag+AgCu <sub>2</sub>	2.251	2.017	Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> +Cu	2.176	1.822
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> Cu+Cu	2.574	2.243	AgCu <sub>4</sub> ⇒ Ag+Cu <sub>4</sub>	1.839	1.652
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ⇒ AgCu+AgCu	1.598	1.411	AgCu <sub>4</sub> ⇒ AgCu+Cu <sub>3</sub>	2.472	2.197
AgCu <sub>3</sub> ⇒ Ag+Cu <sub>3</sub>	2.268	2.018	AgCu <sub>4</sub> ⇒ AgCu <sub>2</sub> +Cu <sub>2</sub>	2.550	2.217
AgCu <sub>3</sub> ⇒ AgCu+Cu <sub>2</sub>	1.693	1.433	AgCu <sub>4</sub> ⇒ AgCu <sub>3</sub> +Cu	2.206	1.867
AgCu <sub>3</sub> ⇒ AgCu <sub>2</sub> +Cu	2.616	2.234	Cu <sub>5</sub> ⇒ Cu <sub>4</sub> +Cu	2.232	1.913
Cu <sub>4</sub> ⇒ Cu <sub>3</sub> +Cu	2.635	2.233	Cu <sub>5</sub> ⇒ Cu <sub>3</sub> +Cu <sub>2</sub>	2.595	2.262
Cu <sub>4</sub> ⇒ Cu <sub>2</sub> +Cu <sub>2</sub>	1.790	1.452			

**Πίνακας 4.1.8:** Ενέργειες διάσπασης των ΝΣ Ag-Cu με τα δυναμικά PBE και PBE0.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά τα τριμερή και πενταμερή δείχνουν ότι η προτιμότερη οδός διάσπασης είναι μέσω της εξάχνωσης ενός ατόμου Ag εκτός από τις περιπτώσεις των μονομεταλλικών ΝΣ Cu όπου προτιμάται η εξάχνωση ενός ατόμου Cu. Στα τετραμερή παρατηρούμε ότι ενεργειακά συμφέρουσα είναι η διάσπαση του ΝΣ σε δύο διμερή.

#### 4.1.2. Ηλεκτρονιακές ιδιότητες

Στην Εικόνα 4.1.5 παρουσιάζουμε την πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS) του ΝΣ  $Ag_4Cu$  με χρήση του δυναμικού B3LYP μαζί με τις μερικές συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια. Η συγκεκριμένη περίπτωση δίνεται ενδεικτικά μιας και περισσότερο μας ενδιαφέρουν τα ποιοτικά της χαρακτηριστικά, τα οποία είναι όμοια ανεξάρτητα από ΝΣ και δυναμικό ενώ από την άλλη το συγκεκριμένο πενταμερές επιδεικνύει αυξημένη σταθερότητα.



**Εικόνα 4.1.5:** Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS) και μερικές συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια για το ΝΣ  $Ag_4Cu$  με το δυναμικό B3LYP. Έχει γίνει χρήση διεύρυνσης με συναρτήσεις Gauss και τιμή του παράγοντα διεύρυνσης ίση με 0.3eV. Οι συνεισφορές από τα p ηλεκτρόνια είναι ελάχιστες και αφαιρέθηκαν από την εικόνα, ενώ η ενέργεια Fermi δίνεται με κάθετη διακεκομμένη γραμμή.

Από την εικόνα είναι εμφανές ότι οι υψηλότερες κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις αποτελούνται κυρίως από ηλεκτρόνια με *s* χαρακτήρα και μία ελάχιστη συνεισφορά *d* χαρακτήρα. Κάτω από τα  $-2\text{eV}$  βρίσκουμε μια ενδιάμεση περιοχή με αντίστροφη συμπεριφορά, δηλαδή κυρίως *d* χαρακτήρα και μία μικρή συνεισφορά *s* ηλεκτρονίων, ενώ ακόμη χαμηλότερα βρίσκουμε μία ευρεία ζώνη με αποκλειστικά *d* χαρακτήρα. Αξίζει να σημειώσουμε ότι αυτήν την συμπεριφορά, ποιοτικά, την ακολουθούν όλα τα ΝΣ της παρούσας μελέτης ανεξάρτητα από μέγεθος ή σύσταση. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί και παλαιότερα (Jackson 1993, Fernández 2004) για ΝΣ Ag και Cu όπου και οι συγγραφείς αναφέρουν ότι ο υβριδισμός μεταξύ *s* και *d* ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνος για τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων.

Στον Πίνακα 4.1.9 περιέχονται τα αποτελέσματα για τα κάθετα δυναμικά ιονισμού και τις κάθετες ηλεκτροσυγγένειες όλων των ΝΣ με τα δυναμικά PBE και B3LYP.

	IP (eV)			EA (eV)		
	PBE	B3LYP	Πειραματικό	PBE	B3LYP	Πειραματικό
Ag <sub>2</sub>	7.89	7.70	7.60 <sup>a</sup> , 7.61 <sup>b</sup> , 7.26 <sup>c</sup>	0.93	0.87	1.02 <sup>f</sup>
AgCu	7.94	7.80	7.61 <sup>b</sup> , 7.78 <sup>d</sup>	0.81	0.72	
Cu <sub>2</sub>	7.98	7.91	7.76 <sup>b</sup> , 7.46 <sup>c</sup>	0.71	0.59	0.84 <sup>f</sup>
Ag <sub>3</sub>	6.76	6.73	6.20 <sup>a</sup> , 7.27 <sup>b</sup> , 6.19 <sup>c</sup>	2.05	2.03	2.43 <sup>f</sup>
Ag <sub>2</sub> Cu	6.61	6.63	7.46 <sup>b</sup>	1.80	1.86	
AgCu <sub>2</sub>	5.96	5.96	7.27 <sup>b</sup>	1.21	1.14	
Cu <sub>3</sub>	5.91	5.83	7.07 <sup>b</sup> , 6.14 <sup>c</sup> , 5.80 <sup>e</sup>	1.16	1.03	2.37 <sup>f</sup>
Ag <sub>4</sub>	6.52	6.33	6.65 <sup>a</sup> , 6.33 <sup>c</sup>	1.61	1.50	1.65 <sup>f</sup>
Ag <sub>3</sub> Cu	6.59	6.41		1.54	1.41	
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	6.66	6.15		1.44	1.64	
AgCu <sub>3</sub>	6.68	6.51		1.43	1.27	
Cu <sub>4</sub>	6.70	6.52	7.00 <sup>c</sup>	1.42	1.26	1.45 <sup>f</sup>
Ag <sub>5</sub>	6.20	6.06	6.35 <sup>a</sup>	2.03	1.91	2.11 <sup>f</sup>
Ag <sub>4</sub> Cu	6.25	6.10		2.03	1.91	
Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	6.25	6.10		1.95	1.81	
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	6.32	6.16		1.96	1.82	
AgCu <sub>4</sub>	6.32	6.16		1.91	1.76	
Cu <sub>5</sub>	6.33	6.16	6.30 <sup>e</sup>	1.86	1.70	1.94 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Jackschath 1992

<sup>c</sup>Franzreb 1990

<sup>e</sup>Knickelbein 1992

<sup>b</sup>Cheeseman 1992

<sup>d</sup>James 1994

<sup>f</sup>Ho 1990

**Πίνακας 4.1.9:** Κάθετα δυναμικά ιονισμού (eV) και κάθετες ηλεκτροσυγγένειες (eV) για όλα τα ΝΣ με χρήση των δυναμικών PBE και B3LYP.

Τα δυναμικά PBE και B3LYP παρουσιάζονται ως τα καλύτερα αντιπροσωπευτικά των GGA και υβριδικών δυναμικών, αντίστοιχα. Όσον αφορά το PBE, έχει ελαφρώς μικρότερη ακρίβεια (0.2%-0.4%) σε σχέση με τα BPW91 και BLYP στα δυναμικά ιονισμού αλλά προβλέπει πολύ καλύτερα (1.2%-3.5%) τις ηλεκτροσυγγένειες των καθαρών ΝΣ σε σχέση με το πείραμα. Από την άλλη πλευρά, το B3LYP υπερτερεί έναντι του PBE0 και στις δύο ποσότητες. Τέλος, το SVWN5 δεν παρουσιάζεται καθόλου μιας και τα LDA δυναμικά δεν μπορούν να δεσμεύσουν ηλεκτρόνια, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και στους δικούς μας υπολογισμούς.

Παρατηρούμε στον Πίνακα 4.1.9 ότι τα αποτελέσματα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις στην περίπτωση των τετραμερών και πενταμερών. Αναφορικά με τα τριμερή, τα δυναμικά ιονισμού είναι χαμηλά σε σύγκριση με τις τιμές του Cheeseman (Cheeseman 1992), ενώ βρίσκονται πιο κοντά με αυτές που δημοσιεύτηκαν από τους Jackschath και Knickelbein (Jackschath 1992, Knickelbein 1992). Το καθαρό τριμερές του αργύρου βρέθηκε να έχει ηλεκτροσυγγένεια κοντά στην πειραματική τιμή (Ho 1990), ενώ για το τριμερές του χαλκού η τιμή είναι πολύ χαμηλή, όπως συμβαίνει στις δημοσιεύσεις των Fernández και Jacque (Fernández 2004, Jacque 2002). Η σημαντική αυτή απόκλιση εμφανίζεται επειδή το ανιόν του τριμερούς του χαλκού έχει διαφορετική γεωμετρία (γραμμική) σε σχέση με το ουδέτερο. Επειδή λοιπόν στα τριμερή (όπως και στα διμερή) η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου μπορεί να επιφέρει μεταβολή στη γεωμετρία του ΝΣ, υπολογίσαμε για αυτές τις περιπτώσεις και τις αδιαβατικές ηλεκτροσυγγένειες. Για το  $\text{Cu}_3$  οι τιμές που προέκυψαν είναι 2.05/1.95eV για τα δυναμικά PBE/B3LYP αντίστοιχα, σε πολύ καλύτερη συμφωνία με το πείραμα, ενώ για το  $\text{Ag}_3$  οι αδιαβατικές ηλεκτροσυγγένειες είναι 2.23/2.15eV. Στην περίπτωση των διμερών οι αντίστοιχες τιμές είναι 1.00/0.97eV για το διμερές του αργύρου και 0.76/0.66eV για αυτό του χαλκού.

Παραμένοντας στις ηλεκτροσυγγένειες των ΝΣ παρατηρούμε ότι εμφανίζονται αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές. Θα πρέπει λοιπόν να ξεκαθαρίσουμε εάν τα σφάλματα αυτά οφείλονται στην επιλογή της βάσης ή του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού. Για να το κάνουμε αυτό θα πάρουμε ενδεικτικά τις περιπτώσεις των δύο μικρότερων ΝΣ, των διμερών  $\text{Ag}_2$  και  $\text{Cu}_2$ . Για το πρώτο τα σφάλματα κυμαίνονται από

10.2% για το δυναμικό PBE έως 20.5% για το PBE0, ενώ για το δεύτερο από 15.5% για το PBE έως 32.5% για το PBE0. Βλέπουμε λοιπόν το πόσο δραστικά επηρεάζει η επιλογή του δυναμικού XC την τιμή της ηλεκτροσυγγένειας.

Επόμενο βήμα είναι να μελετήσουμε την επίδραση της βάσης στα αποτελέσματα αυτά. Η βάση LANL2DZ που χρησιμοποιήσαμε είναι μεν σχετικά μικρή αλλά έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε παρόμοιες μελέτες, όπως περιγράψαμε στην Παράγραφο 3.2. Παρόλα αυτά κάναμε επιπλέον υπολογισμούς για τις ηλεκτροσυγγένειες των δύο προαναφερθέντων διμερών με χρήση διαφορετικών βάσεων και των δύο δυναμικών PBE και B3LYP. Οι επιπλέον βάσεις που επιλέξαμε είναι η Stuttgart 1997 RSC (Dolg 1987), η LANL2TZ (Hay 1985a) και η DEF2TZVPP (Weigend 2005). Είναι όλες triple-ζ, ενώ η τελευταία έχει επιπλέον συναρτήσεις πόλωσης και κάνει υπολογισμούς χωρίς ψευδοδυναμικό. Τα σφάλματα που προέκυψαν για τις ηλεκτροσυγγένειες δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

		LANL2DZ	STUTTGART	LANL2TZ	DEF2TZVPP
Ag <sub>2</sub>	PBE	-10.21	6.12	-4.56	-4.47
	B3LYP	-15.72	-2.23	-10.97	-11.75
Cu <sub>2</sub>	PBE	-15.54	13.69	-5.95	-
	B3LYP	-29.84	-4.05	-21.79	-15.60

**Πίνακας 4.1.10:** Σφάλματα (%) στις τιμές της ηλεκτροσυγγένειας των δύο καθαρών διμερών με διάφορες βάσεις και τα δυναμικά PBE και B3LYP. Με τη βάση DEF2TZVPP και το δυναμικό PBE δεν υπήρξε σύγκλιση για το διμερές του χαλκού.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι στη συντριπτική τους πλειοψηφία τα σφάλματα με το δυναμικό PBE είναι κατά πολύ χαμηλότερα από αυτά με το B3LYP. Σχετικά με τις βάσεις, παρατηρούμε ότι ναι μεν η χρήση μεγαλύτερης βάσης γενικά μπορεί να βελτιώσει τα αποτελέσματα αλλά αυτό δεν αποτελεί κανόνα. Για παράδειγμα, με χρήση του συνδυασμού B3LYP/LANL2TZ τα σφάλματα παραμένουν υψηλά, όπως επίσης συμβαίνει

και με τα PBE/STUTTGART για το διμερές  $\text{Cu}_2$ . Ακόμη και με τη χρήση βάσης που περιγράφει όλα τα ηλεκτρόνια τα σφάλματα δε μειώνονται κατά πολύ, ενώ επίσης μπορεί να δημιουργηθούν και προβλήματα σύγκλισης. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η χρήση μεγαλύτερης βάσης σε γενικές γραμμές βελτιώνει τις τιμές της ηλεκτροσυγγένειας αλλά δεν παίζει τόσο μεγάλο ρόλο όσο η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού XC.

Η συμπεριφορά που ακολουθούν τα δυναμικά ιονισμού και οι ηλεκτροσυγγένειες μπορεί να συνδεθεί με τον αριθμό των ατόμων του εκάστοτε ΝΣ. Πιο αναλυτικά, τα διμερή και τετραμερή έχουν υψηλότερα δυναμικά ιονισμού και χαμηλότερες ηλεκτροσυγγένειες από τα τριμερή και τα πενταμερή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και ο άργυρος αλλά και ο χαλκός έχουν μονό αριθμό ηλεκτρονίων. Έτσι, τα ΝΣ που έχουν διπλά κατειλημμένο HOMO απαιτούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο απ'ότι στα ΝΣ με μονά κατειλημμένο HOMO, ενώ ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει με τις ηλεκτροσυγγένειες. Η μοναδική εξαίρεση σε αυτή τη συμπεριφορά μονού-ζυγού εμφανίζεται για το τριμερές του αργύρου όπου και τα δύο δυναμικά προβλέπουν διαφορετική δομή ελάχιστης ενέργειας από την πειραματική.

Οι διαφορές HOMO-LUMO για τα ΝΣ του συστήματος Ag-Cu συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:



	BPW91	PBE	BLYP	B3LYP	PBE0	SVWN5
Ag <sub>2</sub>	2.063	2.016	1.918	2.903	3.252	2.171
AgCu	1.918	1.834	1.755	3.083	3.429	1.959
Cu <sub>2</sub>	1.788	1.693	1.625	3.241	3.581	1.777
Ag <sub>3</sub>	0.465	0.381	0.269	1.282	1.222	0.142
Ag <sub>2</sub> Cu	0.460	0.376	0.267	1.306	1.728	0.397
AgCu <sub>2</sub>	0.441	0.354	0.297	1.380	1.570	0.199
Cu <sub>3</sub>	0.343	0.267	0.297	1.331	1.532	0.152
Ag <sub>4</sub>	0.841	0.792	0.697	1.605	1.946	0.871
Ag <sub>3</sub> Cu	0.952	0.895	0.805	1.752	2.093	0.988
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	1.105	1.037	0.963	1.951	2.283	1.137
AgCu <sub>3</sub>	1.067	1.007	0.947	1.927	2.245	1.075
Cu <sub>4</sub>	1.031	0.985	0.939	1.908	2.215	1.020
Ag <sub>5</sub>	0.446	0.354	0.240	1.184	1.578	0.297
Ag <sub>4</sub> Cu	0.446	0.357	0.242	1.197	1.595	0.297
Ag <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	0.512	0.414	0.288	1.276	1.698	0.340
Ag <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	0.509	0.414	0.291	1.290	1.714	0.337
AgCu <sub>4</sub>	0.525	0.427	0.302	1.322	1.750	0.348
Cu <sub>5</sub>	0.539	0.438	0.313	1.347	1.780	0.357

**Πίνακας 4.1.11:** Διαφορές HOMO-LUMO (eV) για όλα τα ΝΣ του συστήματος Ag-Cu.

Οι διαφορές για τα καθαρά ΝΣ ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά μονού-ζυγού όπως τα δυναμικά ιονισμού και οι ηλεκτροσυγγένειες. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διαθέσιμα αποτελέσματα δύο πειραματικών εργασιών που κάνουν χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων σχετικά με τις διαφορές HOMO-LUMO των καθαρών ΝΣ με άρτιο αριθμό ατόμων (Ho 1990, Ganteför 1995). Παρόλο που οι δύο αυτές δημοσιεύσεις

προβλέπουν την ίδια συμπεριφορά διαφωνούν σχετικά με τις απόλυτες τιμές των διαφορών. Τα GGA και LDA αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.11 βρίσκονται σε γενική συμφωνία με τα πειραματικά, ενώ από την άλλη πλευρά τα αποτελέσματα με χρήση υβριδικών δυναμικών XC είναι πολύ υψηλά. Όπως έχει σημειωθεί και παλαιότερα (Zhang 2007, Qiu 2004), το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ποσοστό ανταλλαγής HF (20% για το B3LYP και 25% για το PBE0) που περιέχουν τα υβριδικά δυναμικά το οποίο βελτιώνει μεν την ακρίβεια των ιδιοτιμών του HOMO αλλά παράλληλα μειώνει σημαντικά την ακρίβεια των ιδιοτιμών του LUMO.

### 4.1.3. Σύγκριση δυναμικών XC

Η χρήση έξι δυναμικών XC που προέρχονται από τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις μπορεί να μας βοηθήσει στην εξαγωγή πολύτιμων συμπερασμάτων σχετικά με την εξάρτηση των υπολογισμένων ποσοτήτων από αυτά. Δυστυχώς, οι διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις στο σύστημα ΝΣ Ag-Cu περιορίζονται μόνο στις ιδιότητες των διμερών, καθώς και τα δυναμικά ιονισμού και τις ηλεκτροσυγγένειες των μονομεταλλικών ΝΣ. Αυτό έχει ως συνέπεια να μην μπορούμε σε πολλές περιπτώσεις να συγκρίνουμε απ'ευθείας κάποια αποτελέσματά μας με το πείραμα αλλά να πρέπει να εξαγάγουμε συμπεράσματα από την σχετική απόδοση των δυναμικών.

Στον Πίνακα 4.1.12 δίνονται αναλυτικά τα σφάλματα σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις για τις βασικές ιδιότητες των διμερών, ενώ στον Πίνακα 4.1.13 δίνεται ο μέσος όρος σφάλματος ανά δυναμικό XC στα διμερή, καθώς και ο συνολικός μέσος όρος σφάλματος.

		$r_e$ (%)	$E_b$ (%)	$\omega_e$ (%)
Ag <sub>2</sub>	BPW91	2.53	-5.09	-6.91
	PBE	2.53	4.00	-6.86
	BLYP	3.63	0.00	-10.55
	B3LYP	3.31	-9.45	-9.25
	PBE0	2.49	-11.03	-6.55
	SVWN5	-0.75	34.55	7.59
Cu <sub>2</sub>	BPW91	1.13	3.73	-0.08
	PBE	1.22	11.37	-0.15
	BLYP	1.58	9.41	-2.03
	B3LYP	2.03	-3.82	-4.17
	PBE0	2.07	-7.65	-4.13
	SVWN5	-1.98	37.25	13.06
AgCu	BPW91	1.64	6.32	-2.01
	PBE	1.64	15.06	-1.96
	BLYP	2.36	11.72	-4.80
	B3LYP	2.49	-0.23	-5.50
	PBE0	2.06	-2.99	-4.01
	SVWN5	-1.52	45.06	11.43

**Πίνακας 4.1.12:** Αναλυτικά σφάλματα (%) για τις βασικές ιδιότητες των διμερών.

Δυναμικό XC	$r_e$ (%)	$E_b$ (%)	$\omega_e$ (%)	M.O.
BPW91	1.77	5.05	3.00	3.27
PBE	1.80	10.14	2.99	4.98
BLYP	2.52	7.05	5.79	5.12
B3LYP	2.61	4.50	6.30	4.47
PBE0	2.21	7.22	4.90	4.78
SVWN5	1.42	38.95	10.69	17.02

**Πίνακας 4.1.13:** Μέσος όρος σφάλματος (%) ανά δυναμικό XC για τις βασικές ιδιότητες των διμερών και συνολικός μέσος όρος σφάλματος.

Παρατηρούμε λοιπόν για τα διμερή ότι τα ακριβέστερα μήκη δεσμών, ενέργειες συνοχής και συχνότητες ταλάντωσης προκύπτουν με τα δυναμικά SVWN5, B3LYP και PBE, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας όμως υπόψιν τον συνολικό μέσο όρο, την καλύτερη απόδοση έχει το BPW91 (συνολικό σφάλμα 3.27%) και ακολουθεί το B3LYP (4.47%). Παρόλο που το δυναμικό SVWN5 έχει ένα πολύ μικρό σφάλμα στην πρόβλεψη του μήκους δεσμού (1.42%), η πολύ κακή απόδοσή του στις άλλες δύο ποσότητες (και ειδικότερα στις ενέργειες συνοχής) το κάνουν να έρχεται τελευταίο στην συνολική αξιολόγηση όσον αφορά τα διμερή.

Όσον αφορά τις δομές ελάχιστης ενέργειας, έχουμε δει ότι και τα έξι δυναμικά XC παράγουν τα ίδια αποτελέσματα με εξαίρεση τα ΝΣ Ag<sub>3</sub> και Ag<sub>2</sub>Cu όπου τα PBE0 και SVWN5 προβλέπουν κύριες γωνίες κοντά στις 70° (σε συμφωνία με το πείραμα), ενώ τα υπόλοιπα προβλέπουν κύριες γωνίες πάνω από τις 115°. Τα μήκη των δεσμών στην πλειονότητα των περιπτώσεων είναι μακρύτερα όταν χρησιμοποιούμε τα δυναμικά BLYP και B3LYP, ενώ είναι πάντα σημαντικά κοντύτερα με χρήση του SVWN5. Αναφορικά με τις ενέργειες συνοχής, βλέπουμε ότι τα αποτελέσματα μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την μέθοδο κατασκευής των δυναμικών XC. Τα δύο υβριδικά δυναμικά δίνουν κατά κανόνα τις χαμηλότερες ενέργειες συνοχής, τα δυναμικά GGA βρίσκονται ενδιάμεσα, ενώ το SVWN5 παράγει πολύ υψηλές τιμές.

Σχετικά με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες βλέπουμε ότι τα δυναμικά PBE και B3LYP προβλέπουν με πολύ καλή ακρίβεια (3.37% και 3.85%, αντίστοιχα) τα δυναμικά ιονισμού των μονομεταλλικών ΝΣ. Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά τις ηλεκτροσυγγένειες, τα σφάλματα αυξάνονται και το PBE αποδίδει σαφώς καλύτερα από το B3LYP. Τα αντίστοιχα σφάλματα είναι 12.64% και 19.75% αλλά μειώνονται σημαντικά (5.28% και 11.92%) αν λάβουμε υπόψιν τις αδιαβατικές ηλεκτροσυγγένειες για τα διμερή και τριμερή. Για τη διαφορά HOMO-LUMO τα δύο υβριδικά δυναμικά παράγουν σημαντικά υψηλότερες διαφορές από τα υπόλοιπα, ενώ όλα μαζί προβλέπουν την ίδια ποιοτική συμπεριφορά.

Συνολικά, τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι για τα συγκεκριμένα ΝΣ Ag-Cu, τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν με χρήση των GGA δυναμικών και ειδικότερα των

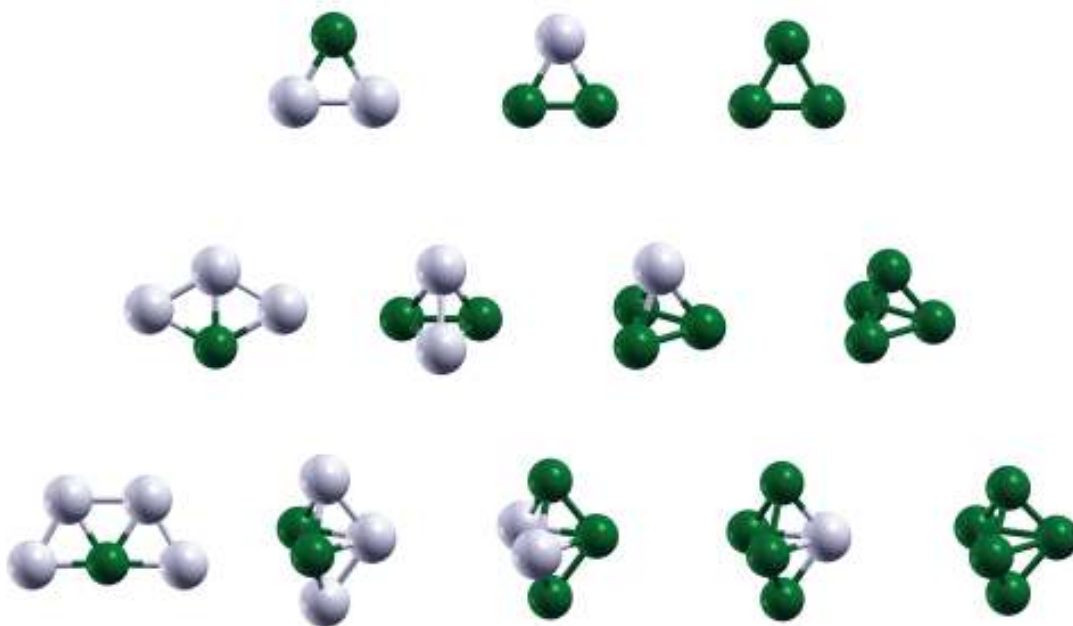
BPW91 και PBE. Αποδίδουν καλά όσον αφορά τα μήκη των δεσμών και τις ενέργειες συνοχής παράγοντας ενδιάμεσες τιμές, ενώ τα ταυτόχρονα προβλέπουν καλύτερα τα δυναμικά ιονισμού και τις ηλεκτροσυγγένειες. Το μόνο μειονέκτημα που προέκυψε από την παρούσα μελέτη είναι η λάθος πρόβλεψη της δομής ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ  $\text{Ag}_3$  και  $\text{Ag}_2\text{Cu}$ . Τα δύο υβριδικά δυναμικά παρουσιάστηκαν επίσης πολύ ακριβή, με εξαίρεση τις διαφορές HOMO-LUMO και τις ηλεκτροσυγγένειες όπου υποσκελίστηκαν από τα GGA. Στην απέναντι πλευρά, το δυναμικό SVWN5, παρόλο που ήταν το ακριβέστερο στα μήκη δεσμού των διμερών, απέτυχε στην πρόβλεψη αποδεκτών τιμών για τις ενέργειες συνοχής και τις συχνότητες ταλάντωσης δείχνοντας ότι είναι ακατάλληλο για την περιγραφή του παρόντος συστήματος.

## 4.2. Νανοσωματίδια Ag-Pd

Σε αυτήν την ενότητα δεν θα παρουσιάσουμε ξανά τα αποτελέσματα για τα ΝΣ Ag μιας και τα έχουμε καλύψει στην προηγούμενη. Θα επικεντρωθούμε στις ιδιότητες των ΝΣ Pd και των διμεταλλικών Ag-Pd.

### 4.2.1. Δομικές και ενεργειακές ιδιότητες

Οι δομές ελάχιστης ενέργειας για όλα τα μεγέθη και όλες τις συστάσεις δίνονται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 4.2.1:** Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ Ag-Pd. Με λευκό (ανοιχτό) χρώμα σημειώνονται τα άτομα Ag και με πράσινο (σκούρο) αυτά του Pd.

Συνολικά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα τριμερή έχουν τριγωνική δομή με κύρια γωνία πολύ κοντά στις 60°, ενώ τα τετραμερή και πενταμερή έχουν επίπεδες δομές όταν περιέχουν ένα μόνο άτομο Pd. Για υψηλότερο περιεχόμενο σε Pd όμως γίνονται τρισδιάστατα και εμφανίζουν δομές που βασίζονται στο τετράεδρο και την τριγωνική διπυραμίδα, αντίστοιχα. Επίσης βρέθηκε ότι τα διμεταλλικά ΝΣ εμφανίζουν πάντα τη

χαμηλότερη δυνατή πολλαπλότητα του σπιν, ενώ για τα μονομεταλλικά Pd η πολλαπλότητα είναι πάντα ίση με 3. Όπως και στην προηγούμενη ενότητα, θα αναλύσουμε τις δομικές και ενεργειακές ιδιότητες συναρτήσει του μεγέθους του ΝΣ.

## I. Διμερή

Οι βασικές ιδιότητες των διμερών Pd<sub>2</sub> και AgPd δίνονται στον Πίνακα 4.2.1:

	Δυναμικό	Mult.	$r_e$ (Å)	$E_b$ (eV/atom)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )
Pd <sub>2</sub>	PBE0	1	2.752	0.301	134.3
	B3LYP	3	2.540	0.339	197.2
	BPW91	3	2.515	0.682	208.7
	Πειραματικό	3	2.48 <sup>a</sup>	0.366 <sup>b</sup> , 0.515 <sup>c</sup>	210±10 <sup>c</sup>
AgPd	PBE0	2	2.598	0.553	178.6
	B3LYP	2	2.618	0.573	174.3
	BPW91	2	2.596	0.682	185.5
	Πειραματικό	-	-	-	-

<sup>a</sup>Huber 1979

<sup>b</sup>Lin 1969

<sup>c</sup>Ho 1991

**Πίνακας 4.2.1:** Πολλαπλότητα σπιν (Mult.), μήκος δεσμού ( $r_e$ ), ενέργεια συνοχής ( $E_b$ ) και συχνότητα ταλάντωσης ( $\omega_e$ ) των διμερών Pd<sub>2</sub> και AgPd με κάθε δυναμικό XC.

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι το διμερές του Pd έχει πολλαπλότητα σπιν 3, μήκος δεσμού 2.48Å (Huber 1979) και συχνότητα ταλάντωσης ίση με 210±10cm<sup>-1</sup> (Ho 1991). Όσον αφορά την ενέργεια συνοχής υπάρχουν δύο δημοσιευμένες πειραματικές τιμές. Ο Lin (Lin 1969) δίνει μία τιμή ίση με 0.366eV/atom, ενώ από την άλλη ο Ho (Ho 1991) δίνει ενέργεια 0.515eV/atom. Τα καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά με το μήκος δεσμού και τη συχνότητα ταλάντωσης προέρχονται από το δυναμικό BPW91 με 2.515Å και 208.7cm<sup>-1</sup>,

αντίστοιχα. Παρόλα αυτά το συγκεκριμένο δυναμικό προβλέπει πολύ υψηλή ενέργεια συνοχής ίση με  $0.682\text{eV/atom}$  όπως και άλλα δυναμικά GGA στη βιβλιογραφία (Kumar 2002, Futschek 2005, Zhang 2003). Το δυναμικό B3LYP επίσης αποδίδει καλά δίνοντας πολλαπλότητα 3, μήκος δεσμού  $2.540\text{\AA}$  και συχνότητα  $197.2\text{cm}^{-1}$ . Σε αντίθεση με τα παραπάνω, το PBE0 προβλέπει λανθασμένο ελάχιστο με πολλαπλότητα 1, δεσμό  $2.752\text{\AA}$ , συχνότητα  $134.3\text{cm}^{-1}$  και ενέργεια συνοχής  $0.301\text{eV/atom}$ . Πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι το συγκεκριμένο δυναμικό προβλέπει το σωστό ελάχιστο μόλις  $3.3\text{meV/atom}$  υψηλότερα με μήκος δεσμού  $2.514\text{\AA}$  και συχνότητα  $205.1\text{cm}^{-1}$ . Παλαιότεροι θεωρητικοί υπολογισμοί για το διμερές του Pd (Luo 2007, Kumar 2002, Efremenko 1998, Futschek 2005, Zhang 2003, Nava 2003, Seminario 1997, Valerio 1996, Kalita 2007) προβλέπουν μήκη δεσμών πολύ κοντά στα αποτελέσματά μας για πολλαπλότητα 3, ενώ οι ενέργειες συνοχής καταλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος τιμών.

Αναφορικά με το διμερές AgPd, δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ και οι θεωρητικές μελέτες περιορίζονται σε δύο δημοσιεύσεις. Στην πρώτη ο Wang (Wang 2007) κάνοντας χρήση του δυναμικού B3LYP αναφέρει μήκος δεσμού  $2.595\text{\AA}$ , ενέργεια συνοχής  $0.55\text{eV/atom}$  και συχνότητα  $179.7\text{cm}^{-1}$ . Από την άλλη ο Romanowski (Romanowski 1999) δίνει μήκος δεσμού  $2.58\text{\AA}$  και ενέργεια συνοχής  $0.68\text{eV/atom}$  με το δυναμικό BP86. Οι δικοί μας υπολογισμοί προβλέπουν ότι το ελάχιστο έχει πολλαπλότητα ίση με 2 και βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα.

## II. Τριμερή

Το τριμερές του Pd έχει μελετηθεί στο παρελθόν με χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (Ervin 1988). Οι συντάκτες του άρθρου αναφέρουν ότι το ελάχιστο που προτιμάται είναι το τριγωνικό, συμπέρασμα που στηρίζεται και από πολλές θεωρητικές δημοσιεύσεις (Luo 2007, Kumar 2002, Efremenko 1998, Futschek 2005, Zhang 2003, Nava 2003, Seminario 1997, Valerio 1996, Kalita 2007). Οι υπολογισμοί μας βρίσκονται σε



πλήρη συμφωνία αφού όλα τα δυναμικά προβλέπουν γεωμετρίες πολύ κοντά στο ισόπλευρο τρίγωνο με πολλαπλότητα σπιν 3.

Τα διμεταλλικά τριμερή μοιάζουν πολύ με τα μονομεταλλικά μιάς και οι δομές ελάχιστης ενέργειας είναι τριγωνικές, ελαφρώς παραμορφωμένες από την ισόπλευρη γεωμετρία. Στην περίπτωση του  $\text{Ag}_2\text{Pd}$  τα τρία δυναμικά XC προβλέπουν γωνία Ag-Pd-Ag μεταξύ  $61^\circ$  και  $62^\circ$ , ενώ για το  $\text{AgPd}_2$  η γωνία Pd-Ag-Pd βρίσκεται μεταξύ  $56^\circ$  και  $57^\circ$ . Τα αποτελέσματά μας για τα τριμερή συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.2:

	PG	Mult.	$d_{\text{avg}}$ (Å)			$E_b$ (eV/atom)		
			PBE0	B3LYP	BPW91	PBE0	B3LYP	BPW91
$\text{Pd}_3$	$C_{2v}$	3	2.557	2.571	2.553	0.790	0.819	1.243
$\text{AgPd}_2$	$C_{2v}$	2	2.623	2.650	2.622	0.984	0.975	1.190
$\text{Ag}_2\text{Pd}$	$C_{2v}$	1	2.673	2.701	2.675	1.017	0.988	1.136

**Πίνακας 4.2.2:** Ομάδες συμμετρίας (PG), πολλαπλότητες σπιν (Mult.), μέσα μήκη δεσμών ( $d_{\text{avg}}$ ) και ενέργειες συνοχής ( $E_b$ ) των τριμερών.

### III. Τετραμερή

Τα αποτελέσματά μας για το ΝΣ  $\text{Pd}_4$  προβλέπουν ότι το ολικό ελάχιστο είναι τετραεδρικό, σε συμφωνία με παλαιότερους υπολογισμούς (Luo 2007, Kumar 2002, Efremenko 1998, Estiú 1994, Futschek 2005, Zhang 2003, Nava 2003, Kalita 2007). Το  $\text{Ag}_3\text{Pd}$  μοιάζει με την περίπτωση του  $\text{Ag}_4$  αφού έχει ρομβική γεωμετρία με το ένα άτομο Pd να βρίσκεται στην αμβλεία γωνία. Τα ελάχιστα που προέκυψαν με χρήση των δύο υβριδικών δυναμικών είναι τελείως επίπεδα με συμμετρία  $C_{2v}$ , ενώ αυτό που προέκυψε με το BPW91 είναι ελαφρά λυγισμένο με συμμετρία  $C_s$ . Η προσθήκη άλλου ενός ατόμου Pd δείχνει πως επαρκεί για την μετάβαση των τετραμερών σε μη επίπεδες δομές. Το  $\text{Ag}_2\text{Pd}_2$  έχει γεωμετρία παραμορφωμένη τετραεδρική, η οποία όμως είναι ουσιαστικά δύο καθαρά

διμερή τοποθετημένα κάθετα μεταξύ τους. Τέλος, το τετραμερές AgPd<sub>3</sub> είναι επίσης παραμορφωμένο τετράεδρο συμμετρίας C<sub>3v</sub>. Τα αποτελέσματα για τα τετραμερή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.3.

	PG	Mult.	d <sub>avg</sub> (Å)			E <sub>b</sub> (eV/atom)		
			PBE0	B3LYP	BPW91	PBE0	B3LYP	BPW91
Pd <sub>4</sub>	T <sub>d</sub>	3	2.630	2.662	2.637	1.294	1.254	1.653
AgPd <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>	2	2.673	2.705	2.680	1.300	1.247	1.550
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	1	2.723	2.756	2.727	1.235	1.171	1.390
Ag <sub>3</sub> Pd	C <sub>2v</sub> *	2	2.724	2.754	2.724	1.054	1.009	1.152

\*Για το δυναμικό BPW91 η συμμετρία είναι C<sub>s</sub>.

**Πίνακας 4.2.3:** Ομάδες συμμετρίας (PG), πολλαπλότητες σπιν (Mult.), μέσα μήκη δεσμών (d<sub>avg</sub>) και ενέργειες συνοχής (E<sub>b</sub>) των τετραμερών.

#### IV. Πενταμερή

Το πενταμερές Pd<sub>5</sub> έχει δομή τριγωνικής διπυραμίδας συμμετρίας D<sub>3h</sub> με πολλαπλότητα σπιν 3, όπως έχει βρεθεί και σε παλαιότερες εργασίες (Luo 2007, Kumar 2002, Futschek 2005, Zhang 2003, Nava 2003, Kalita 2007). Όσον αφορά τα διμεταλλικά πενταμερή, αναμένουμε να παρατηρήσουμε και πάλι μια μετάβαση από διδιάστατες σε τρισδιάστατες γεωμετρίες όσο αυξάνουμε το περιεχόμενο Pd. Το ΝΣ Ag<sub>4</sub>Pd είναι τραπεζοειδές με το άτομο του Pd στην κεντρική θέση. Όπως και στην περίπτωση των τετραμερών, τα δύο υβριδικά δυναμικά προβλέπουν τελείως επίπεδες δομές (συμμετρίας C<sub>2v</sub>), ενώ του BPW91 είναι ελαφρώς παραμορφωμένη από την επίπεδη γεωμετρία (συμμετρία C<sub>s</sub>). Σε αναλογία με τα τετραμερή, η προσθήκη δεύτερου ατόμου Pd προκαλεί την αλλαγή των δομών σε τρισδιάστατες και έτσι το ΝΣ Ag<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> είναι διπυραμίδα συμμετρίας C<sub>2v</sub>, όπου τα δύο άτομα Pd βρίσκονται σε κεντρικές θέσεις. Στην περίπτωση του Ag<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> οι θέσεις αντιστρέφονται και τώρα τα δύο άτομα Ag βρίσκονται σε κεντρικές

θέσεις. Τέλος, ακολουθεί το ΝΣ AgPd<sub>4</sub> που έχει και αυτό γεωμετρία διπυραμίδας C<sub>2v</sub> με το μοναδικό άτομο Ag σε ακραία θέση. Οι βασικές ιδιότητες των πενταμερών που μελετήσαμε δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

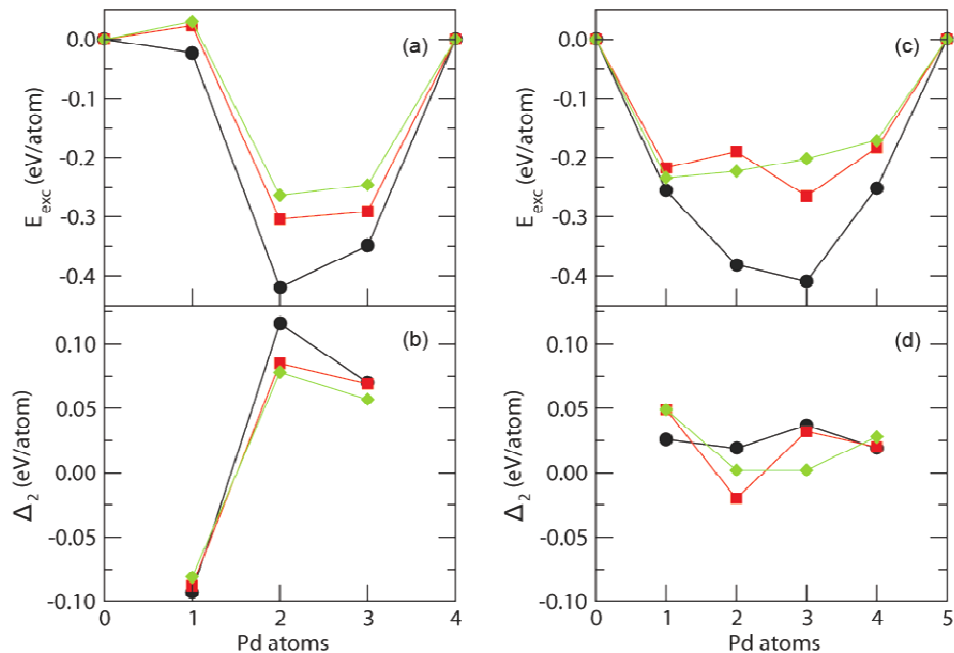
	PG	Mult.	d <sub>avg</sub> (Å)			E <sub>b</sub> (eV/atom)		
			PBE0	B3LYP	BPW91	PBE0	B3LYP	BPW91
Pd <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	3	2.714	2.759	2.674	1.396	1.340	1.770
AgPd <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	2	2.707	2.741	2.711	1.380	1.314	1.669
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	1	2.744	2.779	2.749	1.346	1.267	1.540
Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2	2.773	2.800	2.768	1.275	1.189	1.409
Ag <sub>4</sub> Pd	C <sub>2v</sub> *	1	2.738	2.769	2.739	1.184	1.131	1.276

\*Για το δυναμικό BPW91 η συμμετρία είναι C<sub>s</sub>.

**Πίνακας 4.2.4:** Ομάδες συμμετρίας (PG), πολλαπλότητες σπιν (Mult.), μέσα μήκη δεσμών (d<sub>avg</sub>) και ενέργειες συνοχής (E<sub>b</sub>) των τετραμερών.

Συνολικά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το δυναμικό BPW91 δίνει υψηλότερες ενέργειες συνοχής από τα υβριδικά, διαφορά η οποία διευρύνεται με την αύξηση του περιεχομένου σε Pd. Για τα τετραμερή και πενταμερή και τα τρία δυναμικά προβλέπουν την ίδια συμπεριφορά της ενέργειας συνοχής, πράγμα που δε συμβαίνει όμως και για τα τριμερή. Παρατηρούμε στον Πίνακα 4.2.2 ότι η συμπεριφορά που δίνεται από τα υβριδικά δυναμικά διαφέρει από αυτή του BPW91. Τα υβριδικά δίνουν μείωση της ενέργειας συνοχής μετά το Ag<sub>2</sub>Pd, ενώ οι τιμές του BPW91 αυξάνουν μέχρι και το τριμερές του Pd, συμπεριφορά η οποία είναι ανάλογη με αυτή των διμερών.

Για να εκτιμήσουμε τη σταθερότητα των ΝΣ υπολογίσαμε την υπολοιπόμενη ενέργεια και την ενέργεια Δ<sub>2</sub> των τετραμερών και πενταμερών συναρτήσει της στοιχειομετρίας.



**Εικόνα 4.2.2:** Υπολειπόμενη ενέργεια ( $E_{exc}$ ) και ενέργεια  $\Delta_2$  για τα τετραμερή (a, b) και τα πενταμερή (c, d) ΝΣ του συστήματος Ag-Pd. Τα αποτελέσματα με το δυναμικό PBE0 δίνονται με τετράγωνα (κόκκινο), με το B3LYP με κύκλους (μαύρο) και με το BPW91 με ρόμβους (πράσινο).

Παρατηρούμε ότι για τα διμεταλικά τετραμερή όλα τα δυναμικά προβλέπουν παρόμοια συμπεριφορά με τα ΝΣ  $Ag_2Pd_2$  και  $AgPd_3$  να είναι τα σταθερότερα. Αντιθέτως, το ΝΣ  $Ag_3Pd$  έχει πολύ χαμηλή υπολοιπόμενη ενέργεια και αρνητική κορυφή στο διάγραμμα ενέργειας  $\Delta_2$  υποδεικνύοντας σημαντική αστάθεια. Σχετικά με τα πενταμερή, παρατηρούμε ότι όλα εμφανίζουν χαμηλές τιμές υπολοιπόμενης ενέργειας αλλά οι κορυφές της ενέργειας  $\Delta_2$  είναι όλες μικρές σε απόλυτη τιμή. Γι'αυτό το λόγο δεν μπορούμε να βγάλουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα όσον αφορά τη σταθερότητα των πενταμερών.

Επιπλέον, υπολογίσαμε και τις ενέργειες διάσπασης των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd, οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Οδός διάσπασης	D <sub>0</sub> (eV)			Οδός διάσπασης	D <sub>0</sub> (eV)		
	PBE0	B3LYP	BPW91		PBE0	B3LYP	BPW91
Pd <sub>3</sub> ⇒ Pd <sub>2</sub> +Pd	1.769	1.779	2.365	Pd <sub>5</sub> ⇒ Pd <sub>4</sub> +Pd	1.734	1.615	2.238
AgPd <sub>2</sub> ⇒ Ag+Pd <sub>2</sub>	2.350	2.245	2.208	Pd <sub>5</sub> ⇒ Pd <sub>3</sub> +Pd <sub>2</sub>	3.938	3.496	3.759
AgPd <sub>2</sub> ⇒ AgPd+Pd	1.846	1.777	2.207	AgPd <sub>4</sub> ⇒ Ag+Pd <sub>4</sub>	1.726	1.551	1.733
Ag <sub>2</sub> Pd ⇒ Ag <sub>2</sub> +Pd	1.581	1.470	1.805	AgPd <sub>4</sub> ⇒ AgPd+Pd <sub>3</sub>	3.425	2.963	3.252
Ag <sub>2</sub> Pd ⇒ Ag+AgPd	1.943	1.816	2.017	AgPd <sub>4</sub> ⇒ AgPd <sub>2</sub> +Pd <sub>2</sub>	3.349	2.965	3.411
				AgPd <sub>4</sub> ⇒ AgPd <sub>3</sub> +Pd	1.703	1.579	2.146
Pd <sub>4</sub> ⇒ Pd <sub>3</sub> +Pd	2.806	2.559	2.884	Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +Pd <sub>3</sub>	2.893	2.384	2.396
Pd <sub>4</sub> ⇒ Pd <sub>2</sub> +Pd <sub>2</sub>	3.973	3.659	3.886	Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> ⇒ Ag+AgPd <sub>3</sub>	1.533	1.347	1.502
AgPd <sub>3</sub> ⇒ Ag+Pd <sub>3</sub>	2.828	2.531	2.471	Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> Pd+Pd <sub>2</sub>	3.080	2.694	2.956
AgPd <sub>3</sub> ⇒ AgPd+Pd <sub>2</sub>	3.491	3.163	3.471	Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> +Pd	1.791	1.653	2.139
AgPd <sub>3</sub> ⇒ AgPd <sub>2</sub> +Pd	2.247	2.064	2.628	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>3</sub> +Pd <sub>2</sub>	3.605	3.129	3.382
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +Pd <sub>2</sub>	2.871	2.510	2.622	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> +AgPd <sub>2</sub>	1.954	1.528	1.895
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag+AgPd <sub>2</sub>	1.989	1.759	1.991	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag+Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	1.433	1.263	1.481
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>2</sub> Pd+Pd	1.891	1.720	2.181	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ Ag <sub>3</sub> Pd+Pd	2.156	1.910	2.436
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ⇒ AgPd+AgPd	2.728	2.389	2.833	Ag <sub>4</sub> Pd ⇒ Ag <sub>4</sub> +Pd	2.053	1.990	2.365
Ag <sub>3</sub> Pd ⇒ Ag <sub>3</sub> +Pd	2.050	1.898	2.310	Ag <sub>4</sub> Pd ⇒ Ag <sub>3</sub> +AgPd	2.646	2.373	2.720
Ag <sub>3</sub> Pd ⇒ Ag <sub>2</sub> +AgPd	1.643	1.395	1.666	Ag <sub>4</sub> Pd ⇒ Ag <sub>2</sub> +Ag <sub>2</sub> Pd	1.402	1.200	1.424
Ag <sub>3</sub> Pd ⇒ Ag+Ag <sub>2</sub> Pd	1.168	1.073	1.226	Ag <sub>4</sub> Pd ⇒ Ag+Ag <sub>3</sub> Pd	1.703	1.621	1.775

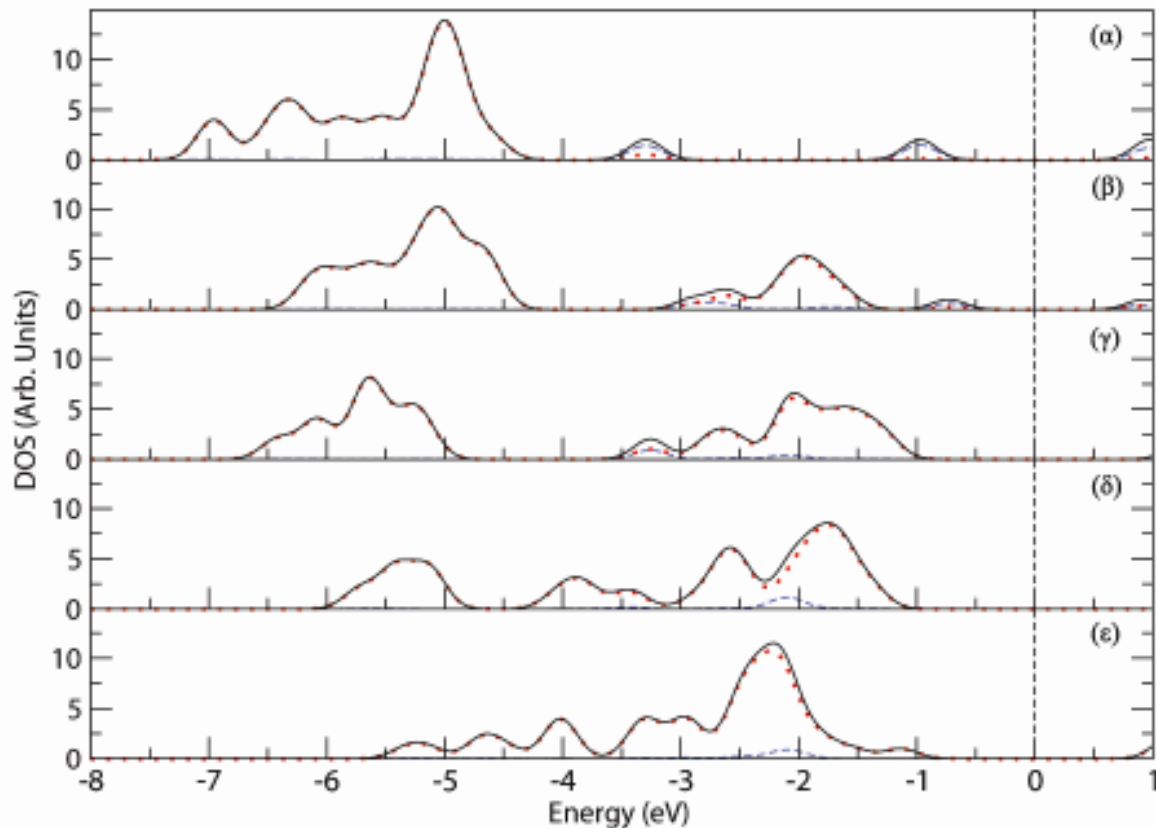
**Πίνακας 4.2.5:** Ενέργειες διάσπασης ( $D_0$ ) των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd.

Παρατηρούμε ότι η προτιμότερη διαδρομή διάσπασης των διμεταλλικών ΝΣ του συστήματος Ag-Pd είναι η εξάχνωση ενός ατόμου με τη μόνη εξαίρεση το ΝΣ Ag<sub>4</sub>Pd, όπου προτιμάται η αφαίρεση ενός διμερούς αργύρου. Τα μονομεταλλικά ΝΣ Pd επίσης έχουν την τάση να χάνουν ένα άτομο, συμπεριφορά η οποία έχει σημειωθεί στο παρελθόν από τον Kalita (Kalita 2007).

#### 4.2.2. Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Η ηλεκτρονική δομή των ΝΣ είναι σημαντική πληροφορία έτσι ώστε να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τη φύση των δεσμών που δημιουργούνται. Ο άργυρος έχει ηλεκτρονική δομή σθένους 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup> και τα ΝΣ του είναι επίπεδα για μικρά μεγέθη, ενώ το παλλάδιο έχει δομή 4d<sup>10</sup> και τα ΝΣ του προτιμούν τρισδιάστατες γεωμετρίες. Παλαιότερες μελέτες (Fernández 2004, Häkkinen 2002) αλλά και αποτελέσματα που παρουσιάσαμε για το σύστημα Ag-Cu έχουν δείξει ότι οι δεσμοί των ΝΣ αργύρου οφείλονται σε συνεισφορά s ηλεκτρονίων τα οποία υβριδίζουν με d ηλεκτρόνια κοντά στην ενέργεια Fermi. Από την άλλη πλευρά τα άτομα του παλλαδίου έχουν συμπληρωμένο τον d φλοιό αλλά έχει αποδειχτεί (Kumar 2002, Efremenko 1998, Estiú 1994, Dai 1999, Fahmi 1996) ότι μέρος των ηλεκτρονίων αυτών προωθείται στον 5s φλοιό έτσι ώστε ισχυροποιηθούν οι δεσμοί.

Στην Εικόνα 4.2.3 παρουσιάζουμε ενδεικτικά την πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (DOS) παράλληλα με τις μερικές συνεισφορές για όλα τα τετραμερή με το δυναμικό PBE0 ώστε να μελετήσουμε τις αλλαγές που εμφανίζονται στην ηλεκτρονική δομή καθώς κινούμαστε από καθαρό Ag σε καθαρό Pd.

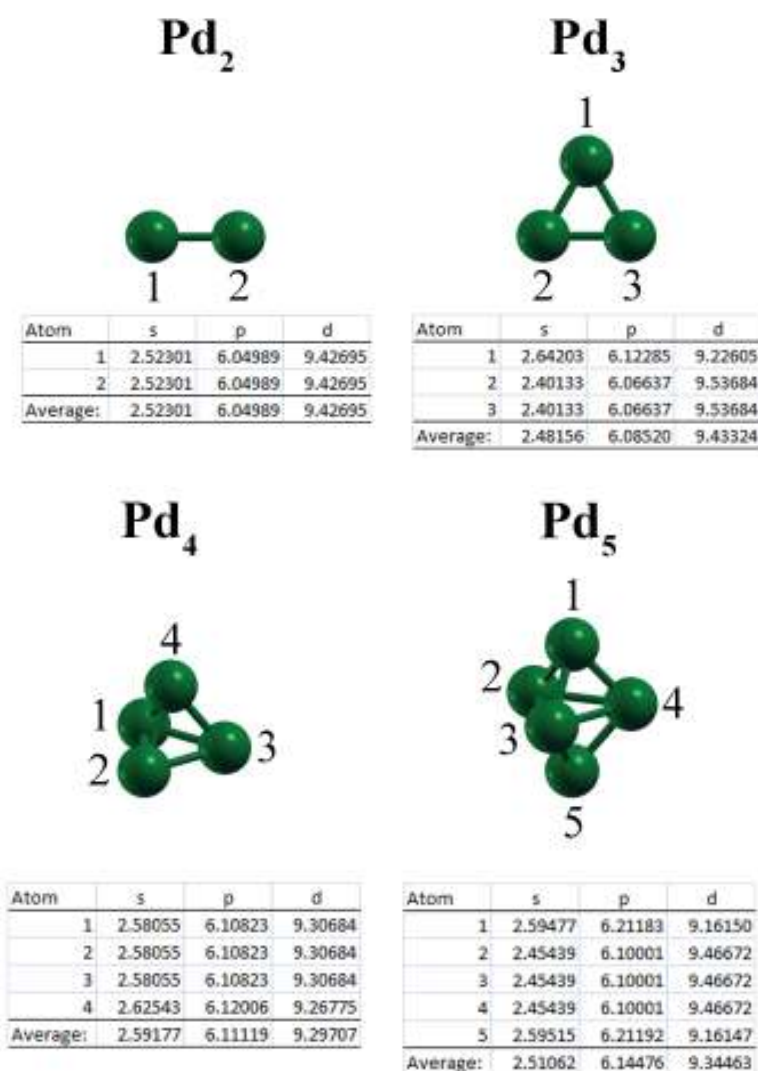


**Εικόνα 4.2.3:** Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS) και μερικές συνεισφορές από τα *s* (μπλε διακεκομμένες γραμμές) και *d* (κόκκινες τελείες) ηλεκτρόνια για τα τετραμερή α)  $Ag_4$ , β)  $Ag_3Pd$ , γ)  $Ag_2Pd_2$ , δ)  $AgPd_3$  και ε)  $Pd_4$  με το δυναμικό PBE0. Έχει γίνει διεύρυνση με χρήση συναρτήσεων Gauss και τιμή του παράγοντα διεύρυνσης ίση με 0.3eV. Οι συνεισφορές από τα *p* ηλεκτρόνια είναι ελάχιστες και αφαιρέθηκαν από την εικόνα, ενώ η ενέργεια Fermi δίνεται με κάθετη διακεκομμένη γραμμή.

Για το τετραμερές  $Ag_4$  4.2.3α παρατηρούμε μία καλά ορισμένη κορυφή κοντά στο επίπεδο Fermi αποτελούμενη κυρίως από *s* φορτίο με ελάχιστη *d* συνεισφορά. Χαμηλότερα, στα -3.25eV, υπάρχει μια παρόμοια κορυφή, ενώ κάτω από τα -4eV βρίσκουμε μια μεγάλη περιοχή αποκλειστικά *d* χαρακτήρα. Στην περίπτωση του  $Ag_3Pd$  4.2.3β, η κορυφή κοντά στο επίπεδο Fermi είναι ακόμη παρούσα, αν και μικρότερη, και μέρος των *d* καταστάσεων έχει μετακινηθεί προς υψηλότερες ενέργειες, μεταξύ -1eV και -3eV. Κοντά στα -2.75eV μπορούμε ακόμη να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει μη-αμελητέα *s* συνεισφορά. Αντικαθιστώντας ένα ακόμη άτομο Ag με άτομο Pd μπαίνουμε στην περιοχή των τρισδιάστατων ΝΣ 4.2.3γ. Είναι αμέσως εμφανές από τη DOS ότι η απομονωμένη *s* χαρακτήρα κορυφή έχει εξαφανιστεί ενώ ταυτόχρονα η *d* περιοχή έχει γίνει φαρδύτερη. Η

συμπεριφορά αυτή συνεχίζει και για υψηλότερο περιεχόμενο σε Pd 4.2.3δ μέχρι και το τετραμερές Pd 4.2.3ε όπου συναντάμε μια φαρδιά περιοχή d χαρακτήρα με ελάχιστη s συμπεριφορά κοντά στα -2.15eV, γεγονός που επιβεβαιώνει και τις αναφορές για μετακίνηση φορτίου από τον d στον s φλοιό.

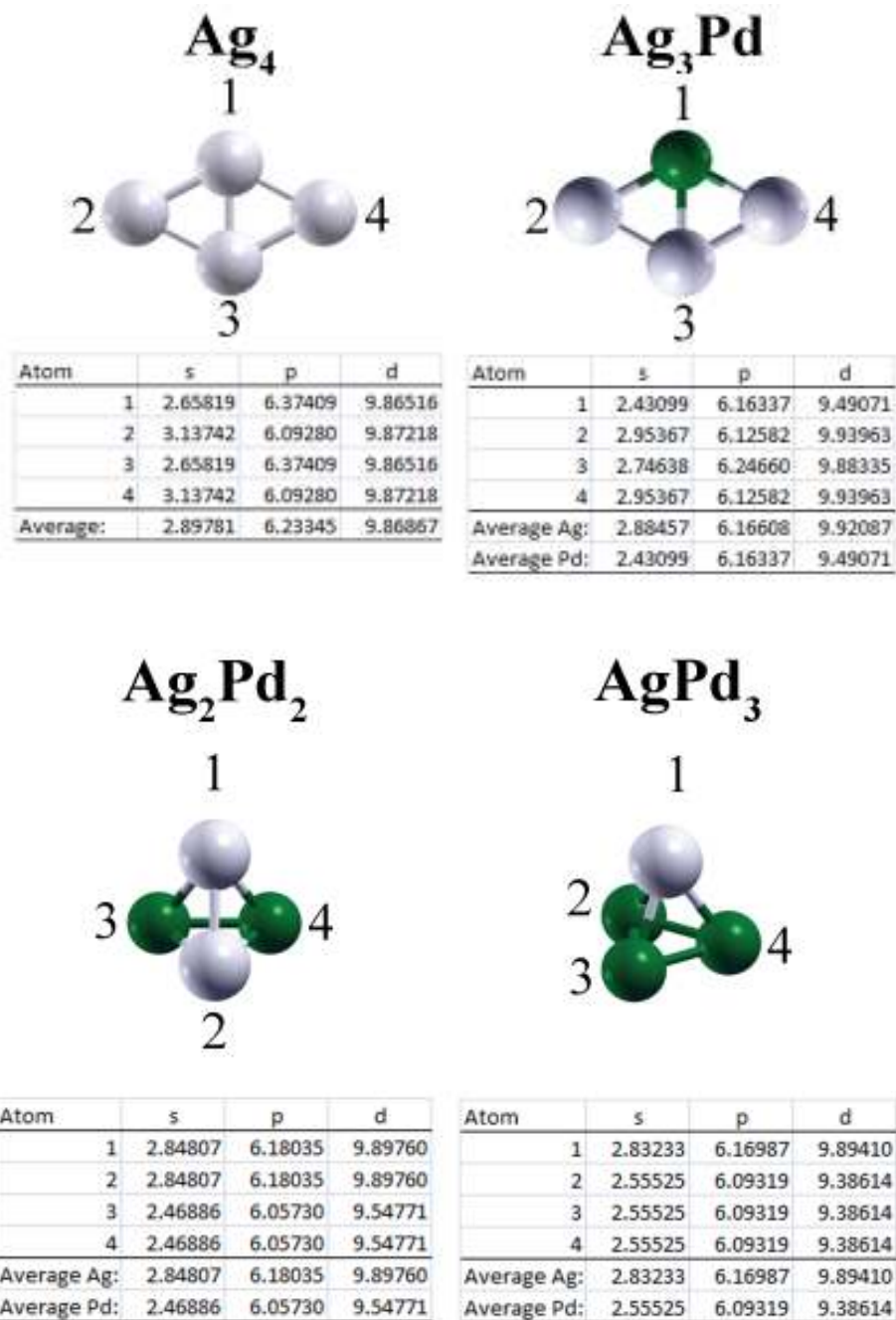
Για να ποσοτικοποιήσουμε τη μεταφορά φορτίου που παρατηρήσαμε, προχωρήσαμε σε ανάλυση πληθυσμών Mulliken για τα τετραμερή αλλά και τα μονομεταλλικά ΝΣ Pd με χρήση του δυναμικού PBE0. Όσον αφορά τα μονομεταλλικά ΝΣ, τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται στην Εικόνα 4.2.4:



**Εικόνα 4.2.4:** Ανάλυση πληθυσμών Mulliken για τα μονομεταλλικά ΝΣ Pd με χρήση του δυναμικού PBE0.



Αμέσως παρατηρούμε ότι σημαντικό μέρος του 4d φορτίου ανακατανέμεται στα 5s και 5p τροχιακά. Το επιπλέον φορτίο του 5s φλοιού είναι σχεδόν σταθερό σε όλες τις περιπτώσεις και βρίσκεται μεταξύ 0.5e-06e. Από την άλλη, αυτό του 5p φλοιού είναι αρκετά χαμηλό και μπορεί να θεωρηθεί οριακά αμελητέο.



**Εικόνα 4.2.5:** Ανάλυση πληθυσμών Mulliken για τετραμερή του συστήματος Ag-Pd με χρήση του δυναμικού PBE0. Οι μέσοι όροι των πληθυσμών δίνονται για τα άτομα Ag και Pd ξεχωριστά.

Σχετικά με την ανάλυση πληθυσμών Mulliken στα τετραμερή βλέπουμε για τα άτομα του Ag ότι υπάρχει μια μετακίνηση φορτίου από τα 5s και 4d τροχιακά στο 5p τροχιακό αλλά με την εξαίρεση του ΝΣ Ag<sub>4</sub> μπορεί και πάλι να θεωρηθεί πολύ χαμηλή. Αυτό που κάνει περισσότερη εντύπωση όμως είναι πως σε όλες τις περιπτώσεις διμεταλλικών ΝΣ, το/τα άτομα του Pd θα χάσουν περίπου 0.5e από τον d φλοιό τους και το φορτίο αυτό θα μετακινηθεί κυρίως προς τον s φλοιό. Βλέπουμε λοιπόν με τη βοήθεια της ανάλυσης Mulliken ότι στα ΝΣ καθαρού Pd, αλλά και τα διμεταλλικά Ag-Pd, τα άτομα του Pd «χάνουν» φορτίο περίπου 0.5e από την 4d στοιβάδα τους και αυτό πηγαίνει κυρίως στην 5s, έτσι ώστε να ισχυροποιηθούν οι δεσμοί. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι η συμπεριφορά αυτή δείχνει να είναι ανεξάρτητη του μεγέθους του ΝΣ αλλά και του αριθμού των ατόμων ή των θέσεων αυτών.

Όσον αφορά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες, υπολογίσαμε επίσης τα δυναμικά ιονισμού (IP) και τις ηλεκτροσυγγένειες (EA) των ΝΣ με όλα τα δυναμικά και τα παρουσιάζουμε στον παρακάτω πίνακα:

	IP (eV)			EA (eV)		
	PBE0	B3LYP	BPW91	PBE0	B3LYP	BPW91
Pd <sub>2</sub>	7.312	7.410	7.660	1.145	1.141	1.571
AgPd	7.385	7.491	7.607	1.242	1.324	1.380
Pd <sub>3</sub>	7.506	7.429	7.737	1.875	2.042	1.850
AgPd <sub>2</sub>	7.697	7.677	7.550	1.187	1.259	1.383
Ag <sub>2</sub> Pd	6.925	7.032	7.254	0.890	0.953	0.997
Pd <sub>4</sub>	6.840	6.856	6.800	1.112	1.227	1.398
AgPd <sub>3</sub>	7.420	7.261	7.060	0.991	1.080	1.161
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	6.652	6.534	6.641	0.971	1.048	1.111
Ag <sub>3</sub> Pd	6.246	6.330	6.418	1.701	1.800	1.778
Pd <sub>5</sub>	6.708	6.873	6.678	1.383	1.455	1.613
AgPd <sub>4</sub>	7.129	6.500	6.602	1.301	1.375	1.476
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub>	6.528	6.546	6.575	1.081	1.168	1.453
Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	5.957	6.031	6.121	1.647	1.744	1.768
Ag <sub>4</sub> Pd	6.931	6.679	6.780	1.654	1.727	1.793

**Πίνακας 4.2.6:** Δυναμικά ιονισμού (IP) και ηλεκτροσυγγένειες (EA) των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd.

Οι τιμές στον παραπάνω πίνακα είναι κάθετες, κάτι που σημαίνει ότι τα ανιόντα και τα κατιόντα βρίσκονται στη γεωμετρία ισορροπίας του ουδέτερου ΝΣ. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μόνο μία δημοσίευση που αφορά IP για ΝΣ Pd δίνοντας την τιμή  $7.7 \pm 0.3 \text{ eV}$  για το Pd<sub>2</sub>. Η πλησιέστερη τιμή από τους δικούς μας υπολογισμούς βρέθηκε με το BPW91 και είναι ίση με 7.660eV, ενώ τα υβριδικά δυναμικά δίνουν χαμηλότερες τιμές. Γενικά, τα αποτελέσματά μας προβλέπουν τη μείωση των IP κατά την αύξηση του μεγέθους έως το πενταμερές, η οποία έχει αναφερθεί παλαιότερα (Luo 2007, Moseler 2001, Kalita 2007). Σχετικά με τα EA των μονομεταλλικών ΝΣ Pd, τα αποτελέσματα ακολουθούν τη συμπεριφορά που παρουσιάζεται στα (Luo 2007, Kalita 2007). Κατ'απόλυτη τιμή επίσης

βρίσκονται κοντά στις πειραματικές τιμές (Ervin 1998, Ho 1993, Ganteför 1990, Ganteför 1996), ειδικά όταν χρησιμοποιούμε το δυναμικό BPW91. Όσον αφορά τα διμεταλλικά ΝΣ, βρήκαμε ότι το IP του AgPd βρίσκεται μεταξύ 7.385eV και 7.607eV και το EA μεταξύ 1.242eV και 1.380eV. Για τα μεγαλύτερα ΝΣ δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια σχέση των IP και EA με τη στοιχειομετρία. Παρόλα αυτά βρήκαμε ότι το υψηλότερο IP εμφανίζει το AgPd<sub>2</sub> από τα διμεταλλικά τριμερή, το AgPd<sub>3</sub> από τα τετραμερή και τα Ag<sub>4</sub>Pd, AgPd<sub>4</sub> για τα πενταμερή. Αναφορικά με την απόδοση των τριών δυναμικών θα πρέπει να σημειώσουμε ότι δίνουν όλα την ίδια ποιοτική συμπεριφορά στον υπολογισμό των IP, EA με μόνη εξαίρεση το ΝΣ AgPd<sub>4</sub> όπου το PBE0 παράγει σημαντικά ψηλότερη τιμή IP από τα άλλα δύο.

Σχετικά με τις διαφορές HOMO-LUMO, των καθαρών ΝΣ Pd, παρατηρούμε μια αύξηση καθώς κινούμαστε από το διμερές προς το πενταμερές χρησιμοποιώντας τα δύο υβριδικά δυναμικά. Από την άλλη, το BPW91 δίνει σημαντικά χαμηλότερη τιμή για το διμερές, ενώ για τα μεγαλύτερα ΝΣ τα χάσματα είναι πρακτικά αμελητέα. Με παρόμοιο τρόπο, τέτοια πολύ μικρά χάσματα έχουν αναφερθεί και στο παρελθόν όταν γίνεται χρήση δυναμικών GGA από τον Futschek (Futschek 2005) και τον Nava (Nava 2003). Στα διμεταλλικά ΝΣ οι διαφορές HOMO-LUMO δεν μπορούν άμεσα να συσχετισθούν με τη στοιχειομετρία. Από την άλλη, είναι εμφανές ότι τα τρία δυναμικά προβλέπουν την ίδια συμπεριφορά αλλά με διαφορετικά κάθε φορά ποσοτικά αποτελέσματα. Όλα τα αποτελέσματα για τις διαφορές HOMO-LUMO συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.7.

	HOMO-LUMO gap (eV)		
	PBE0	B3LYP	BPW91
Pd <sub>2</sub>	1.793	1.641	0.378
AgPd	2.299	1.864	0.346
Pd <sub>3</sub>	1.851	1.476	0.010
AgPd <sub>2</sub>	2.566	2.142	0.333
Ag <sub>2</sub> Pd	2.860	2.400	1.046
Pd <sub>4</sub>	2.269	1.755	0.002
AgPd <sub>3</sub>	2.765	2.269	0.552
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	2.528	2.092	0.877
Ag <sub>3</sub> Pd	1.654	1.293	0.416
Pd <sub>5</sub>	2.307	1.873	0.058
AgPd <sub>4</sub>	2.125	1.709	0.259
Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub>	2.618	2.188	0.780
Ag <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	1.537	1.184	0.357
Ag <sub>4</sub> Pd	2.299	2.005	0.896

**Πίνακας 4.2.7:** Διαφορές HOMO-LUMO των ΝΣ του συστήματος Ag-Pd.

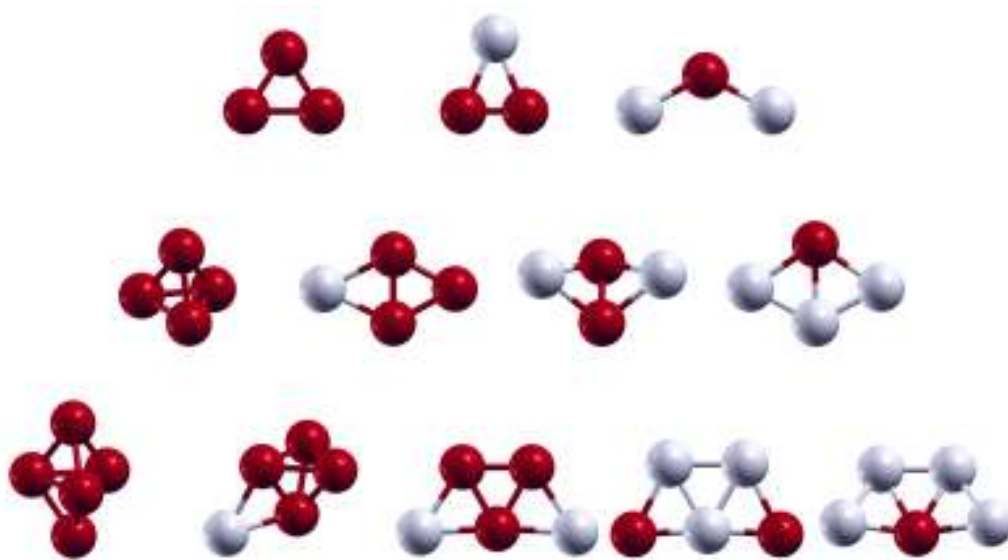
### 4.3. Νανοσωματίδια Ag-Zr

Στην παράγραφο αυτή θα ασχοληθούμε αποκλειστικά με τις ιδιότητες των μονομεταλλικών ΝΣ Zr καθώς και των διμεταλλικών Ag-Zr.

#### 4.3.1. Δομικές και ενεργειακές ιδιότητες

Η περίπτωση των ΝΣ του συστήματος Ag-Zr είναι μακράν η δυσκολότερη από τις τρεις που παρουσιάζονται εδώ. Η πολύπλοκη ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του Zr έχει ως αποτέλεσμα την έλλειψη πολλών συστηματικών μελετών πάνω στα ΝΣ του, όπως αναλύσαμε στην εισαγωγή. Παρακάτω θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματά μας για τα καθαρά ΝΣ Zr καθώς και τα διμεταλλικά Ag-Zr με τα δυναμικά PBE0 και BPW91. Λόγω της φύσης του ατόμου του Zr αλλά και των δύο διαφορετικών δυναμικών, τα αποτελέσματα που παίρνουμε συχνά παρουσιάζουν διαφορές.

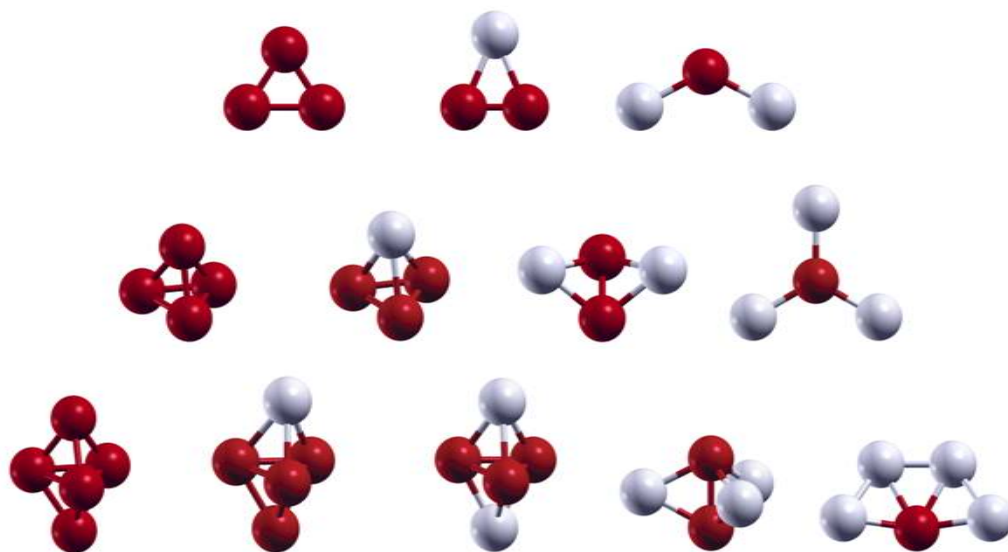
Με το δυναμικό PBE0 οι δομές ελάχιστης ενέργειας είναι αυτές της Εικόνας 4.3.1.



**Εικόνα 4.3.1:** Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ Ag-Zr με χρήση του δυναμικού PBE0. Με λευκό (ανοιχτό) χρώμα σημειώνονται τα άτομα Ag και με κόκκινο (σκούρο) αυτά του Zr.

Το PBE0 προβλέπει για τα ΝΣ Zr ότι το τριμερές είναι τριγωνικό, το τετραμερές παραμορφωμένο τετράεδρο και το πενταμερές παραμορφωμένη διπυραμίδα. Όσον αφορά τα διμεταλλικά ΝΣ βλέπουμε ότι διατηρούν τις δομές των αντίστοιχων μονομεταλλικών και ότι για τα τετραμερή και πενταμερή μεταπηδούν από τρισδιάστατες σε διδιάστατες δομές για χαμηλό περιεχόμενο Ag.

Αναφερόμενοι τώρα στο δυναμικό BPW91, μπορούμε να δούμε τις δομές που προβλέπει στην Εικόνα 4.3.2.



**Εικόνα 4.3.2:** Δομές ελάχιστης ενέργειας για τα ΝΣ Ag-Zr με χρήση του δυναμικού BPW91. Με λευκό (ανοιχτό) χρώμα σημειώνονται τα άτομα Ag και με κόκκινο (σκούρο) αυτά του Zr.

Για τα μονομεταλλικά ΝΣ Zr, η μόνη διαφορά με το δυναμικό PBE0 είναι ότι το τετραμερές διατηρεί την τέλεια τετραεδρική συμμετρία. Πέραν αυτού, το τριμερές είναι πάλι τριγωνικό και το πενταμερές παραμορφωμένη διπυραμίδα. Τα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Zr δεν ακολουθούν πάντα τα δομικά μοτίβα των αντίστοιχων μονομεταλλικών ΝΣ, ενώ εμφανίζονται και κάποιες ασυνήθιστες δομές.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα ΝΣ Zr και Ag-Zr συναρτήσει του μεγέθους τους.

## I. Διμερή

Οι βασικές ιδιότητες των διμερών  $Zr_2$  και  $AgZr$  δίνονται στον Πίνακα 4.3.1.

	Δυναμικό	Mult.	$r_e$ (Å)	$E_b$ (eV/atom)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )
$Zr_2$	PBE0	3	2.283	1.293	337.3
	BPW91	3	2.319	1.610	307.1
	Expt.	3	2.240 <sup>a</sup>	1.526 <sup>b</sup>	305.7 <sup>c</sup>
$AgZr$	PBE0	4	2.793	0.588	148.6
	BPW91	4	2.745	0.728	170.2
	Expt.	-	-	-	-

<sup>a</sup>Doverstål 1998

<sup>b</sup>Arrington 1994

<sup>c</sup>Hu 1992

**Πίνακας 4.3.1:** Πολλαπλότητα σπιν, μήκος δεσμού ( $r_e$ ), ενέργεια συνοχής ( $E_b$ ) και συχνότητα ταλάντωσης ( $\omega_e$ ) των διμερών  $Zr_2$  και  $AgZr$  με τα δυναμικά PBE0 και BPW91.

Για το μονομεταλλικό διμερές  $Zr_2$  τα δύο δυναμικά συμφωνούν ότι η πολλαπλότητα του σπιν στη βασική κατάσταση είναι ίση με 3. Τα μήκη δεσμών που δίνουν είναι ίσα με 2.283Å και 2.319Å για το PBE0 και το BPW91, αντίστοιχα. Το PBE0 βρίσκεται εξαιρετικά κοντά στην πειραματική τιμή του 2.240Å (Doverstål 1998), ενώ το BPW91 εμφανίζει το δεσμό 0.079Å μακρύτερο. Από την άλλη, στην ενέργεια συνοχής και τη συχνότητα ταλάντωσης υπερτερεί το BPW91 με 1.610eV/atom και 307.1cm<sup>-1</sup>. Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι 1.526eV/atom (Arrington 1994) και 305.7cm<sup>-1</sup> (Hu 1992), ενώ αυτές που προβλέπει το PBE0 είναι 1.293eV/atom και 337.3cm<sup>-1</sup>. Επιβεβαιώνεται λοιπόν και εδώ η παρατήρηση που κάναμε για τα διμερή των συστημάτων Ag-Cu και Ag-Pd, ότι τα υβριδικά δυναμικά δίνουν χαμηλές ενέργειες συνοχής και ότι τα GGA δυναμικά είναι ακριβέστερα από αυτήν την άποψη. Σε σύγκριση με παλαιότερες θεωρητικές μελέτες (Wu 2004a, Wang 2006, Sheng 2008, Zhao 2009), τα αποτελέσματά μας για το διμερές  $Zr_2$  βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία.

Στην περίπτωση του διμερούς  $AgZr$  δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας. Τα δύο δυναμικά προβλέπουν ότι η πολλαπλότητα του



σπιν είναι ίση με 4 και ότι τα μήκη των δεσμών είναι ίσα με 2.793Å και 2.745Å για τα PBE0 και BPW91, αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο δεσμός του διμεταλλικού διμερούς είναι κατά πολύ μακρύτερος από αυτούς των μονομεταλλικών διμερών Ag<sub>2</sub> και Zr<sub>2</sub>. Η ενέργεια συνοχής του PBE0 είναι χαμηλότερη από αυτήν του BPW91 με 0.588eV/atom έναντι 0.728eV/atom και οι αντίστοιχες συχνότητες ταλάντωσης του δεσμού είναι 148.6cm<sup>-1</sup> και 170.2cm<sup>-1</sup>.

## II. Τριμερή

Αναφορικά με το μονομεταλλικό τριμερές Zr<sub>3</sub> υπάρχει μία πειραματική μελέτη (Haouari 1995) όπου οι συγγραφείς βασίζονται στη δημοσίευση των Dai και Balasubramanian (Dai 1994) για να ερμηνεύσουν τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman που έκαναν. Καταλήγουν ότι η ηλεκτρονιακή δομή που παρατήρησαν πειραματικά μπορεί να αντιστοιχεί στην ισόπλευρη γεωμετρία με πολλαπλότητα σπιν 1, δομή με την οποία συμφωνούν και οι Wu κ.α. (Wu 2004b) μέσω υπολογισμών DFT. Στον αντίποδα βρίσκονται τρεις μελέτες με χρήση DFT (Wang 2006, Sheng 2008, Bérces 1997) που δίνουν ισοσκελείς δομές με γωνία ελαφρώς μεγαλύτερη των 60° και υψηλές πολλαπλότητες σπιν.

Τα αποτελέσματά μας βρίσκουν τρία ελάχιστα που συναγωνίζονται. Το δυναμικό PBE0 δίνει ως ολικό ελάχιστο ισοσκελές C<sub>2v</sub> τρίγωνο με γωνία 66.3° και πολλαπλότητα σπιν 7 το οποίο ακολουθείται από επίσης ισοσκελές τρίγωνο γωνίας 61.7° και πολλαπλότητα σπιν ίση με 5. Από την άλλη, το δυναμικό BPW91 δίνει τα δύο αυτά ελάχιστα με αντίθετη σειρά και γωνίες 61.5° και 65.5°, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις το τρίτο ελάχιστο είναι το ισόπλευρο D<sub>3h</sub> με πολλαπλότητα σπιν 3. Αξίζει να σημειώσουμε ότι τα τρία αυτά ελάχιστα βρίσκονται πολύ κοντά ενεργειακά, καθώς η διαφορά ενέργειας από το πρώτο στο τρίτο ελάχιστο είναι ίση με μόλις 0.034eV/atom για το PBE0 και 0.047eV/atom για το BPW91.

Για τα διμεταλλικά τριμερή, η κυριότερη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι, όπως και στο διμερές AgZr, οι δεσμοί μεταξύ ατόμων Ag και Zr είναι πολύ μεγάλοι, σχεδόν στα 2.85Å. Το τριμερές AgZr<sub>2</sub> είναι τριγωνικό, ισοσκελές C<sub>2v</sub> με γωνία Zr-Ag-Zr 45.8° και 47.9° για τα δυναμικά PBE0 και BPW91, αντίστοιχα. Οι πολλαπλότητες του

σπιν που βρέθηκαν είναι 4 και 2. Στην περίπτωση του τριμερούς  $\text{Ag}_2\text{Zr}$ , η πολλαπλότητα του σπιν είναι 3 και με τα δύο δυναμικά. Η δομή είναι και πάλι τριγωνική, ισοσκελής αλλά αυτή τη φορά η γωνία είναι αμβλεία, κοντά στις  $124^\circ$ .

Οι βασικές ιδιότητες του μονομεταλλικού τριμερούς  $\text{Zr}_3$  αλλά και των διμεταλλικών δίνονται στον Πίνακα 4.3.2.

	Mult		PG		$d_{\text{avg}}$ (Å)		$E_b$ (eV/atom)	
	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91
$\text{Zr}_3$	7	5	$C_{2v}$	$C_{2v}$	2.629	2.660	1.862	2.271
$\text{AgZr}_2$	4	2	$C_{2v}$	$C_{2v}$	2.731	2.760	1.381	1.656
$\text{Ag}_2\text{Zr}$	3	3	$C_{2v}$	$C_{2v}$	2.784	2.744	0.981	1.138

**Πίνακας 4.3.2:** Πολλαπλότητες σπιν, ομάδες σημείου, μέσα μήκη δεσμών ( $d_{\text{avg}}$ ) και ενέργειες συνοχής (eV/atom) των τριμερών.

### III. Τετραμερή

Η γεωμετρία που προβλέπεται ως ενεργειακό ελάχιστο για το τετραμερές  $\text{Zr}_4$  είναι η τετραεδρική με πολλαπλότητα σπιν 5. Η μόνη διαφορά που προκύπτει μεταξύ των δύο δυναμικών για αυτό το ΝΣ είναι ότι το BPW91 προβλέπει συμμετρία  $T_d$  και το PBE0  $C_s$ , μιας και το τετράεδρο είναι ελαφρώς παραμορφωμένο. Χαμηλότερα σε ενέργεια και τα δύο δυναμικά δείχνουν ότι βρίσκονται ρομβικές δομές συμμετρίας  $D_{2h}$ . Τα αποτελέσματά μας είναι σε καλή συμφωνία με πρόσφατους υπολογισμούς DFT (Wang 2006, Sheng 2008).

Στα διμεταλλικά τετραμερή βρίσκουμε τις πρώτες ασυμφωνίες μεταξύ των δύο δυναμικών όσον αφορά τις δομές ελάχιστης ενέργειας. Το PBE0 προβλέπει ότι όλα βασίζονται στη ρομβική γεωμετρία του μονομεταλλικού ΝΣ  $\text{Ag}_4$  και έχουν υψηλές πολλαπλότητες σπιν. Αναλυτικότερα, το ΝΣ  $\text{AgZr}_3$  είναι ρόμβος συμμετρίας  $C_{2v}$  με το άτομο

Ag να βρίσκεται στη μία οξεία γωνία. Το ΝΣ  $\text{Ag}_2\text{Zr}_2$  είναι και αυτό  $\text{C}_{2v}$  ρομβικό με τα άτομα Ag στις δύο οξείες γωνίες. Η δομή του όμως δεν είναι τελείως επίπεδη μιας και είναι ελαφρώς λυγισμένο πάνω από τον κοντό δεσμό που σχηματίζουν τα δύο άτομα Zr. Παρακάτω βρίσκεται το ΝΣ  $\text{Ag}_3\text{Zr}$  όπου το άτομο Zr βρίσκεται στην αμβλεία γωνία του  $\text{C}_{2v}$  ρόμβου και λόγω του μεγάλου μήκους των τριών δεσμών Ag-Zr η δομή παραμορφώνεται σε μεγάλο βαθμό.

Με το δυναμικό BPW91 η μετάβαση σε επίπεδες δομές γίνεται για ίσες ποσότητες ατόμων Ag και Zr, ενώ οι πολλαπλότητες του σπιν παραμένουν και εδώ υψηλές. Η γεωμετρία του ΝΣ  $\text{AgZr}_3$  παραμένει τετραεδρική, όπως του μονομεταλλικού  $\text{Zr}_4$  αλλά με ελαφρά παραμόρφωση που δίνει μειωμένη συμμετρία  $\text{C}_s$ . Το ΝΣ  $\text{Ag}_2\text{Zr}_2$  έχει μορφή ρομβική, παρόμοια με αυτή που δίνει το PBE0, αλλά και πάλι ελαφρώς παραμορφωμένη. Τέλος, παρατηρούμε ότι η προβλεπόμενη γεωμετρία του ΝΣ  $\text{Ag}_3\text{Zr}$  είναι αστεροειδής  $\text{C}_{3v}$  με το άτομο Zr στο κέντρο και τα άτομα Ag συμμετρικά τοποθετημένα γύρω του.

Τα αποτελέσματα για όλα τα τετραμερή με τα δύο δυναμικά συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3.3.

	Mult		PG		$d_{\text{avg}}$ (Å)		$E_b$ (eV/atom)	
	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91
$\text{Zr}_4$	5	5	$\text{C}_s$	$\text{T}_d$	2.790	2.802	2.486	2.875
$\text{AgZr}_3$	6	4	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_s$	2.771	2.848	1.912	2.233
$\text{Ag}_2\text{Zr}_2$	5	3	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_{2v}$	2.834	2.824	1.499	1.752
$\text{Ag}_3\text{Zr}$	4	2	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_{3v}$	2.837	2.735	1.158	1.284

**Πίνακας 4.3.3:** Πολλαπλότητες σπιν, ομάδες σημείου, μέσα μήκη δεσμών ( $d_{\text{avg}}$ ) και ενέργειες συνοχής (eV/atom) των τετραμερών.

#### IV. Πενταμερή

Στην περίπτωση του μονομεταλλικού πενταμερούς  $Zr_5$ , οι παλαιότερες δημοσιεύσεις αναφέρουν ως σταθερότερη είτε την γεωμετρία παραμορφωμένης διπυραμίδας (Wang 2006, Sheng 2008), είτε αυτήν της τετραγωνικής πυραμίδας (Dai 1992). Οι υπολογισμοί μας με χρήση του δυναμικού PBE0 προβλέπουν ως ενεργειακό ελάχιστο την παραμορφωμένη διπυραμίδα, συμμετρίας  $C_s$  και πολλαπλότητας σπιν 1. Μόλις 0.032eV/atom υψηλότερα από τη διπυραμίδα βρίσκεται η τετραγωνική πυραμίδα και ακολουθεί η επίπεδη δομή σχήματος W. Το δυναμικό BPW91 δίνει ως ελάχιστα δύο παραμορφωμένες διπυραμίδες με ενεργειακή διαφορά μόλις 0.015eV/atom. Το ολικό ελάχιστο βρέθηκε ότι έχει πολλαπλότητα σπιν ίση με 3.

Σχετικά με τα διμεταλλικά πενταμερή, θα παρουσιάσουμε και πάλι ξεχωριστά τα αποτελέσματα του κάθε δυναμικού, μιας και πάλι οι δομές διαφέρουν μεταξύ τους. Το δυναμικό PBE0 προβλέπει ότι η μετάβαση από τρισδιάστατες σε διδιάστατες δομές γίνεται για περιεκτικότητα δύο ατόμων Ag. Πιο συγκεκριμένα, για το ΝΣ  $AgZr_4$  προκύπτει μια ασυνήθιστη δομή, συμμετρίας  $C_1$ . Η δομή αυτή μπορεί να οπτικοποιηθεί αν φανταστούμε ένα τετράεδρο από άτομα Zr και το άτομο Ag πάνω από έναν δεσμό Zr-Zr. Από το σημείο αυτό και μετά, οι γεωμετρίες είναι διδιάστατες και βασίζονται στην επίπεδη τραπεζοειδή γεωμετρία του ΝΣ  $Ag_5$ . Στο ΝΣ  $Ag_2Zr_3$ , τα δύο άτομα Ag είναι τοποθετημένα στις ακραίες θέσεις της βάσης και η συμμετρία είναι  $C_{2v}$ . Η συμμετρία παραμένει η ίδια στο ΝΣ  $Ag_3Zr_2$  με τις θέσεις των ατόμων να αντιστρέφονται, ενώ στο  $Ag_4Zr$  το άτομο Zr είναι τοποθετημένο στην κεντρική θέση. Μάλιστα, αυτό το ΝΣ δεν είναι τελείως επίπεδο μιας και οι μεγάλοι δεσμοί Ag-Zr που σχηματίζονται προκαλούν την παραμορφωσή του και την μετακίνηση του ατόμου Zr ελαφρώς εκτός επιπέδου. Η συμμετρία είναι μειωμένη,  $C_s$ .

Όπως και στα τετραμερή, έτσι και εδώ το δυναμικό BPW91 προβλέπει μετάβαση σε διδιάστατες δομές για υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ag. Το ΝΣ  $AgZr_4$  είναι παραμορφωμένη διπυραμίδα συμμετρίας  $C_1$  με το άτομο Ag στην μία κορυφή, ενώ η διπυραμίδα που σχηματίζει το  $Ag_2Zr_3$  έχει συμμετρία  $C_{2v}$  και τα άτομα Ag καταλαμβάνουν

και τις δύο κορυφές. Η γεωμετρία ελάχιστης ενέργειας του ΝΣ  $\text{Ag}_3\text{Zr}_2$  είναι επίσης διπυραμίδα. Η συμμετρία είναι υψηλή,  $D_{3h}$ , τα δύο άτομα Zr καταλαμβάνουν τις δύο κορυφές και η δομή είναι ιδιαίτερα συμπιεσμένη κατά μήκος του άξονα Zr-Zr που σχηματίζουν. Το τελευταίο διμεταλλικό πενταμερές που μελετήσαμε,  $\text{Ag}_4\text{Zr}$ , είναι και το μόνο που προτιμά επίπεδη τραπεζοειδή δομή. Η συμμετρία του είναι  $C_s$  και το άτομο Zr βρίσκεται στην κεντρική θέση.

Συνολικά, οι βασικές ιδιότητες των πενταμερών που μελετήσαμε δίνονται στον Πίνακα 4.3.4.

	Mult		PG		$d_{\text{avg}}$ (Å)		$E_b$ (eV/atom)	
	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91	PBE0	BPW91
Zr <sub>5</sub>	1	3	$C_s$	$C_1$	2.817	2.834	2.772	3.248
AgZr <sub>4</sub>	6	6	$C_1$	$C_1$	2.838	2.887	2.423	2.727
Ag <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	7	3	$C_{2v}$	$C_{2v}$	2.828	2.900	1.970	2.216
Ag <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub>	6	4	$C_{2v}$	$D_{3h}$	2.850	2.844	1.637	1.840
Ag <sub>4</sub> Zr	3	3	$C_s$	$C_s$	2.845	2.832	1.320	1.373

**Πίνακας 4.3.4:** Πολλαπλότητες σπιν, ομάδες σημείου, μέσα μήκη δεσμών ( $d_{\text{avg}}$ ) και ενέργειες συνοχής (eV/atom) των πενταμερών.

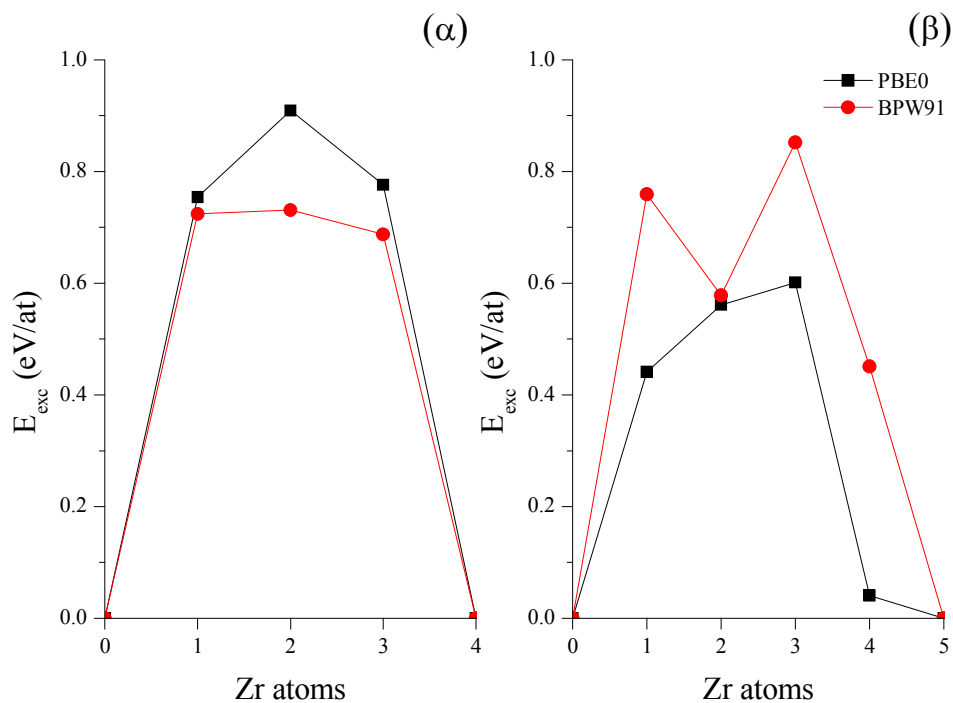
Κρίνοντας συνολικά τα αποτελέσματα για τις δομές ελάχιστης ενέργειας, βλέπουμε ότι τα δύο δυναμικά προβλέπουν τις ίδιες γεωμετρίες με διαφορετικές όμως πολλαπλότητες του σπιν για τα μονομεταλλικά ΝΣ Zr. Η κυριότερη ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο δυναμικών είναι το σημείο όπου προβλέπουν τη μετάβαση από τρισδιάστατες σε διδιάστατες δομές για τα διμεταλλικά τετραμερή και πενταμερή. Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι εμφανίζεται ένας

πρώιμος μηχανισμός ανάπτυξης των διμεταλλικών ΝΣ όπου όταν προσθέσουμε άτομο Ag, αυτό καταλαμβάνει θέση που γειτνιάζει με άτομα Zr.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των διμεταλλικών ΝΣ είναι οι πολύ μεγάλοι δεσμοί Ag-Zr που εμφανίζονται. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται ακόμη και στο διμερές όπου ο δεσμός Ag-Zr είναι κατά μέσο όρο 6% και 17% μακρύτερος από αυτούς μεταξύ ατόμων Ag και Zr, αντίστοιχα. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις των τετραμερών  $AgZr_3$  και  $Ag_3Zr$ . Στο πρώτο, οι δύο δεσμοί Ag-Zr έχουν μήκος 2.968Å, ενώ οι τρεις Zr-Zr κατά μέσο όρο 2.640Å. Παρομοίως, στο ΝΣ  $Ag_3Zr$  οι τρεις δεσμοί Zr-Zr έχουν κατά μέσο όρο μήκος 2.899Å και οι δύο δεσμοί Ag-Ag 2.745Å. Βλέπουμε λοιπόν ότι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τις δομές των διμεταλλικών αυτών ΝΣ είναι ο τρόπος με τον οποίο θα διευθετηθούν οι μεγάλοι δεσμοί Ag-Zr.

Στην περίπτωση των διμεταλλικών ΝΣ βλέπουμε ότι οι γεωμετρίες τους στις περισσότερες περιπτώσεις προέρχονται από αυτές των καθαρών ΝΣ Ag και Zr με τα άτομα του Ag να προτιμούν περιφερειακές θέσεις. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι το πολύ μεγάλο μήκος των δεσμών Ag-Zr που μόλις περιγράψαμε, οπότε με την τοποθέτηση των ατόμων Ag σε ακραίες θέσεις ελαχιστοποιούνται οι πιθανές δομικές παραμορφώσεις. Παράλληλα, τα άτομα του Zr βρίσκονται συγκεντρωμένα στο κέντρο του ΝΣ μεγιστοποιώντας τον αριθμό των πολύ ισχυρών δεσμών Zr-Zr.

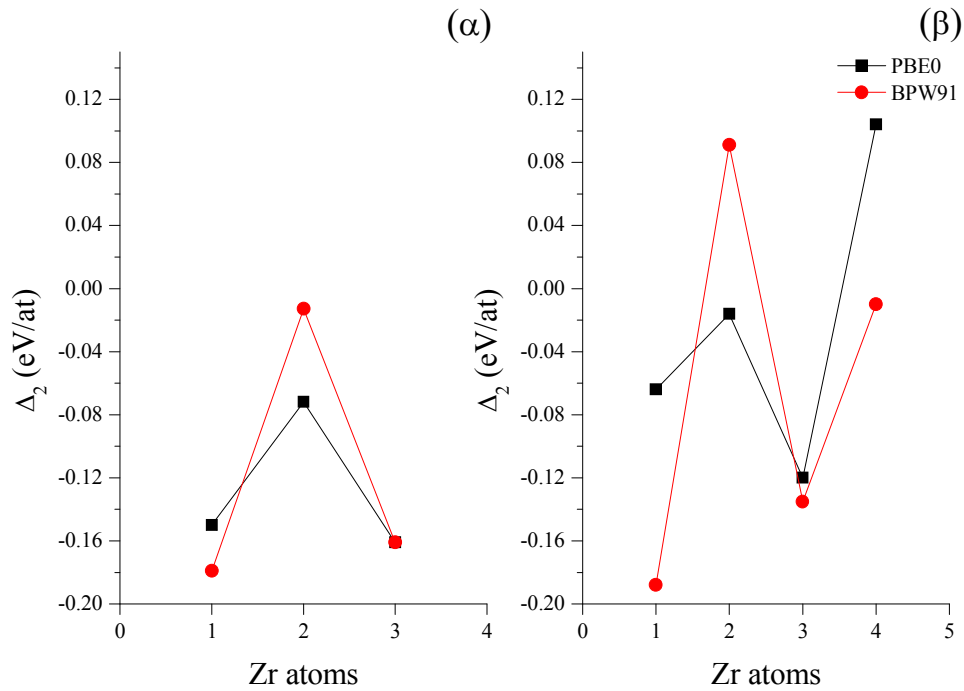
Για να μελετήσουμε καλύτερα τη σταθερότητα των διμεταλλικών ΝΣ του συστήματος Ag-Zr υπολογίσαμε την υπολειπόμενη ενέργεια τετραμερών και πενταμερών και την παρουσιάζουμε στην Εικόνα 4.3.3.



**Εικόνα 4.3.3:** Υπολειπόμενη ενέργεια για τα α) τετραμερή και β) πενταμερή του συστήματος Ag-Zr.

Το σύστημα Ag-Zr στον όγκο παρουσιάζει αρνητική ενθαλπία σχηματισμού για όλες τις στοιχειομετρίες (Kang 2009), άρα και τα δύο συστατικά είναι αναμείξιμα. Σε αντίθεση, βλέπουμε ότι η υπολοιπόμενη ενέργεια των τετραμερών και πενταμερών που μελετήσαμε είναι πάντα θετική, πρέπει δηλαδή να δαπανήσουμε ενέργεια ώστε να τα σχηματίσουμε.

Στη συνέχεια, υπολογίσαμε την ενέργεια  $\Delta_2$  συναρτήσει της σύστασης και την παρουσιάζουμε στην Εικόνα 4.3.4.



**Εικόνα 4.3.4:** Ενέργεια  $\Delta_2$  για τα α) τετραμερή και β) πενταμερή του συστήματος Ag-Zr.

Για τα διμεταλλικά τετραμερή (Εικόνα 4.3.4α) το διάγραμμα της ενέργειας  $\Delta_2$  δείχνει ότι σταθερότερα είναι τα επίπεδα ΝΣ  $\text{Ag}_3\text{Zr}$  και  $\text{AgZr}_3$  και όχι το ελαφρώς λυγισμένο  $\text{Ag}_2\text{Zr}_2$ . Όσον αφορά τα πενταμερή (Εικόνα 4.3.4β), το δυναμικό BPW91 δίνει ως σταθερότερο το  $\text{Ag}_4\text{Zr}$  με την παραμορφωμένη επίπεδη δομή. Με το PBE0, το ΝΣ αυτό εμφανίζει και πάλι αρνητική ενέργεια  $\Delta_2$  αλλά αρκετά υψηλότερη. Επιπρόσθετα, και τα δύο δυναμικά δίνουν σχεδόν την ίδια αρνητική τιμή για το ΝΣ  $\text{Ag}_2\text{Zr}_3$ , αν και αντιστοιχεί σε διαφορετικές γεωμετρίες, ενώ παρουσιάζουν τα  $\text{Ag}_3\text{Zr}_2$  και  $\text{AgZr}_4$  ως αρκετά ασταθή.

Τέλος, υπολογίσαμε και τις ενέργειες διάσπασης των διμεταλλικών ΝΣ και τις παρουσιάζουμε στον Πίνακα 4.3.5.



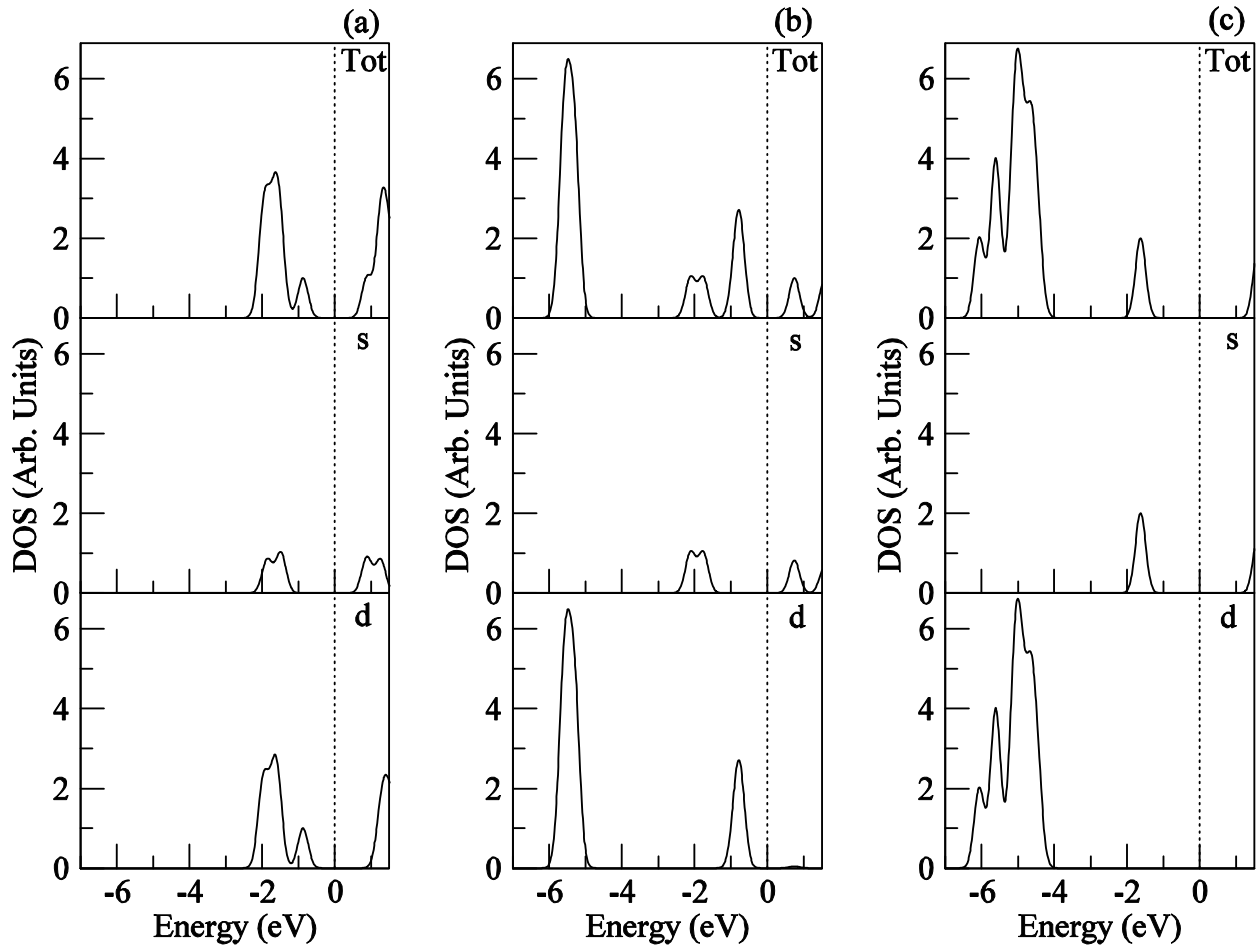
Οδός διάσπασης	$D_0$ (eV)	Οδός διάσπασης	$D_0$ (eV)
Τριμερή		Πενταμερή	
$Ag_2Zr \Rightarrow Ag_2+Zr$	1.475	$Ag_4Zr \Rightarrow Ag_4+Zr$	2.734
	$Ag+AgZr$ 1.767		$Ag_3+AgZr$ 3.258
$AgZr_2 \Rightarrow Ag+Zr_2$	1.556		$Ag_2+Ag_2Zr$ 2.189
	$AgZr+Zr$ 2.966		$Ag+Ag_3Zr$ 1.970
Τετραμερή			$Ag_3Zr_2 \Rightarrow Ag_3+Zr_2$ 3.433
			$Ag_2+AgZr_2$ 2.576
$Ag_3Zr \Rightarrow Ag_3+Zr$	2.463		$Ag+Ag_2Zr_2$ 2.191
	$Ag_2+AgZr$ 1.987		$Ag_3Zr+Zr$ 3.556
	$Ag+Ag_2Zr$ 1.688	$Ag_2Zr_3 \Rightarrow Ag_2+Zr_3$	2.795
$Ag_2Zr_2 \Rightarrow Ag_2+Zr_2$	1.942		$Ag+AgZr_3$ 2.199
	$Ag+AgZr_2$ 1.854		$Ag_2Zr+Zr_2$ 4.319
	$Ag_2Zr+Zr$ 3.053		$Ag_2Zr_2+Zr$ 3.853
	$AgZr+AgZr$ 3.644	$AgZr_4 \Rightarrow Ag+Zr_4$	2.172
$AgZr_3 \Rightarrow Ag+Zr_3$	2.065		$AgZr+Zr_3$ 5.354
	$AgZr+Zr_2$ 3.888		$AgZr_2+Zr_2$ 5.386
	$AgZr_2+Zr$ 3.508		$AgZr_3+Zr$ 4.465

**Πίνακας 4.3.5:** Ενέργειες διάσπασης ( $D_0$ ) των διμεταλλικών ΝΣ του συστήματος Ag-Zr με χρήση του δυναμικού PBE0.

Σε όλες τις περιπτώσεις προτιμάται η διάσπαση μέσω της αφαίρεσης ενός ατόμου Ag εκτός από την περίπτωση του ΝΣ  $Ag_2Zr$  όπου η βέλτιστη οδός για τη διάσπαση προϋποθέτει εξάχνωση του ατόμου Zr. Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε κάθε περίπτωση είναι προτιμότερο το σπάσιμο δεσμού Ag-Zr ή Ag-Ag, κάτι που συνάδει με τις ενέργειες συνοχής των διμερών.

### 4.3.2. Ηλεκτρονικές ιδιότητες

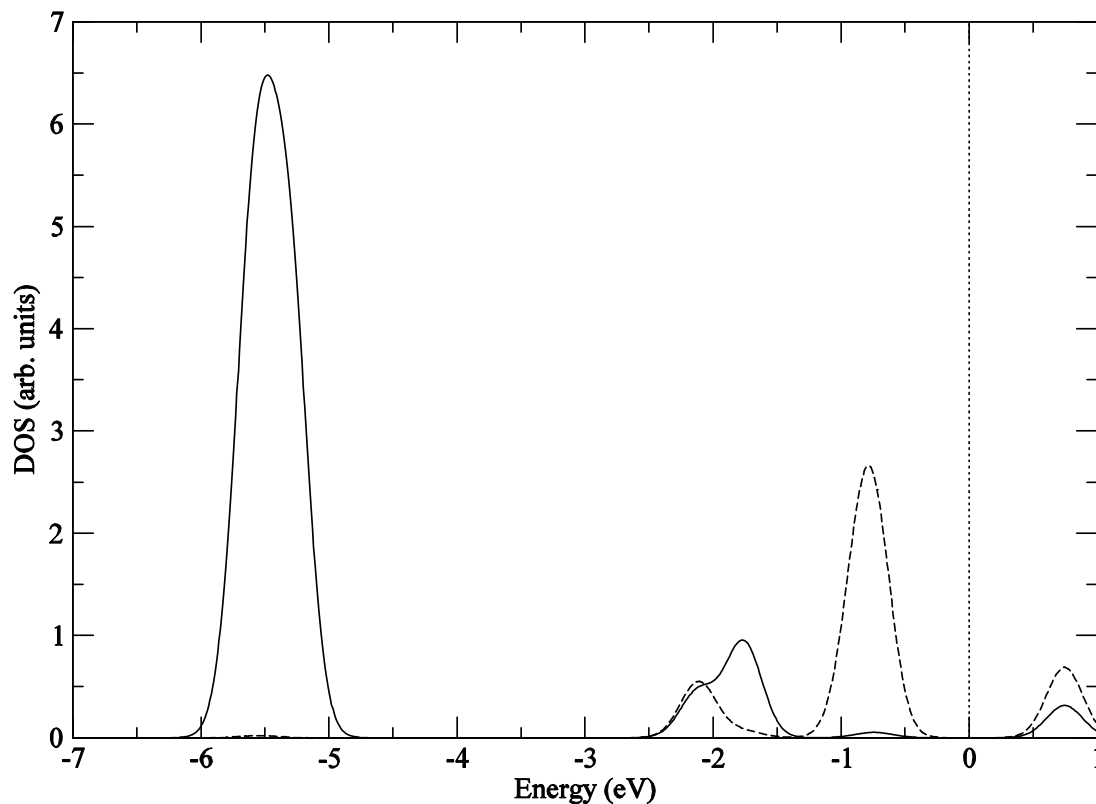
Η ηλεκτρονική δομή των ΝΣ Ag-Zr αναλύθηκε με υπολογισμό της πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων (DOS) και παρουσιάζεται παρακάτω. Ο άργυρος έχει ηλεκτρονική δομή σθένους  $4d^{10}5s^1$  και, όπως είδαμε στην Παράγραφο 4.1.2, τα μικρά ΝΣ του έχουν DOS που αποτελείται από απομονωμένες s κορυφές κοντά στο επίπεδο Fermi και μια φαρδιά d ζώνη σε χαμηλότερες ενέργειες. Στην Εικόνα 4.3.5 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα DOS για τα τρία διμερή του συστήματος Ag-Zr και τις επιμέρους συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια.



**Εικόνα 4.3.5:** Διαγράμματα DOS για τα διμερή a)  $Zr_2$ , b)  $AgZr$  και c)  $Ag_2$  και οι συνεισφορές από τα s και d ηλεκτρόνια. Οι συνεισφορές από τα p ηλεκτρόνια βρέθηκαν μηδαμινές και παραλείπονται. Η διεύρυνση έχει γίνει με παράγοντα διεύρυνσης 0.2eV και η ενέργεια Fermi σημειώνεται με κάθετη διακεκομμένη γραμμή.

Βλέπουμε λοιπόν ότι το διμερές  $\text{Ag}_2$  (Εικόνα 4.3.5c) εμφανίζει τη συμπεριφορά που περιγράψαμε παραπάνω. Από την άλλη το ζirkόνιο έχει δομή  $4s^25s^2$  και το διμερές του (Εικόνα 4.3.5a) έχει DOS που αποτελείται από μια κορυφή d χαρακτήρα στα  $-0.85\text{eV}$  και μια μικρή ζώνη μεταξύ  $-1.25\text{eV}$  και  $-2.5\text{eV}$  που αναμειγνύει s και d χαρακτήρα.

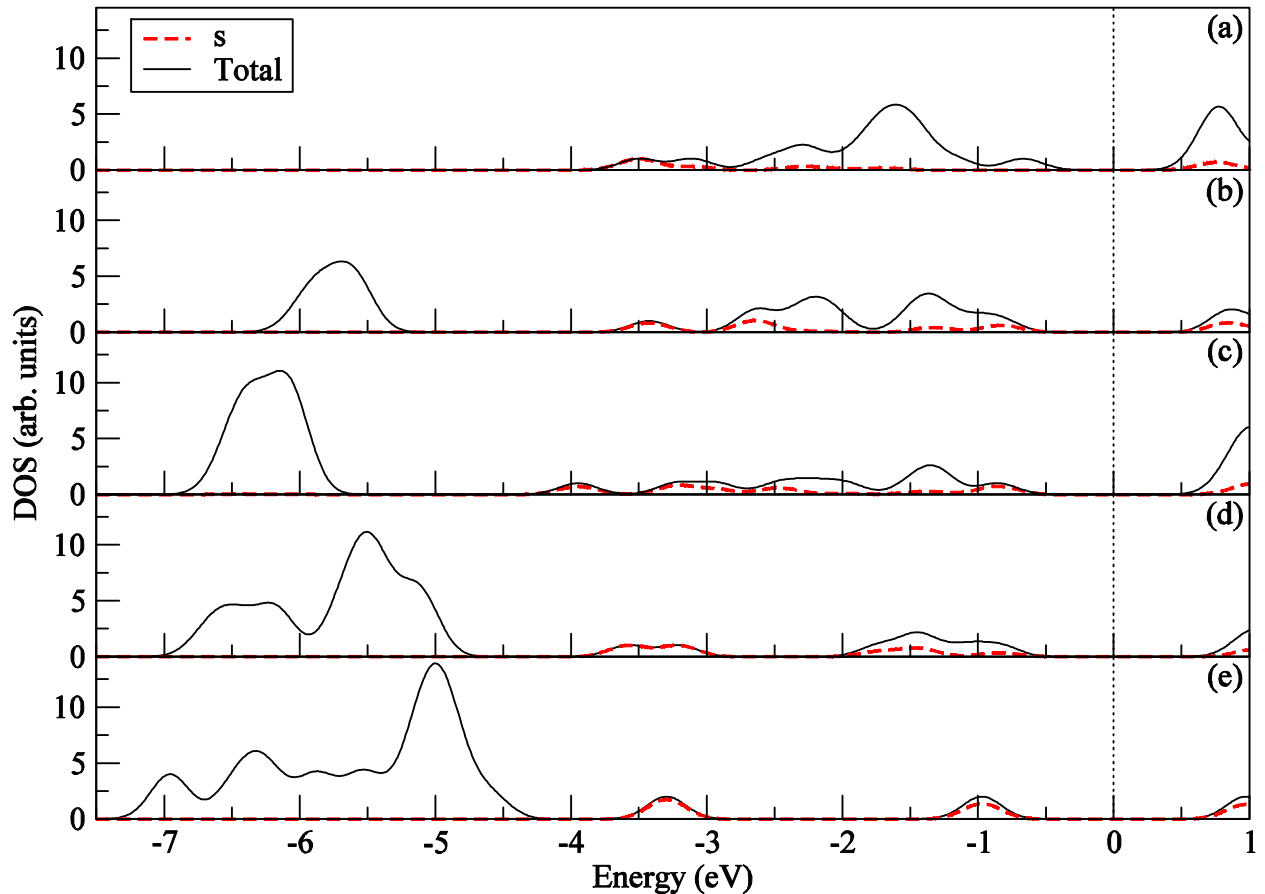
Η DOS του διμεταλλικού διμερούς (Εικόνα 4.3.5b) αποτελείται από μία d κορυφή κοντά σε μία s ζώνη μεταξύ  $-0.5\text{eV}$  και  $-2.5\text{eV}$ , ενώ βρίσκουμε και πολλές d καταστάσεις κοντά στα  $-5.5\text{eV}$ . Για να έχουμε καλύτερη κατανόηση της ηλεκτρονιακής δομής του διμερούς  $\text{AgZr}$ , υπολογίσαμε τις συνεισφορές του κάθε ατόμου στη DOS (Εικόνα 4.3.6).



**Εικόνα 4.3.6:** Συνεισφορές κάθε ατόμου στη DOS για το διμερές  $\text{AgZr}$ . Η συνεισφορά του ατόμου  $\text{Ag}$  δίνεται με συνεχή γραμμή και αυτή του ατόμου  $\text{Zr}$  με διακεκομμένη. Η διεύρυνση έχει γίνει με παράγοντα διεύρυνσης  $0.2\text{eV}$  και η ενέργεια Fermi σημειώνεται με κάθετη διακεκομμένη γραμμή.

Από την ανάλυση της DOS κατά άτομο είναι εμφανές ότι οι d καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi οφείλονται στο άτομο Zr, ενώ αυτές σε χαμηλές ενέργειες στο άτομο Ag. Σε αυτές τις ενέργειες δεν παρατηρείται έντονη επικάλυψη των τροχιακών. Η μόνη περιοχή ενεργειών που σχετίζεται με τη δημιουργία δεσμού είναι αυτή στην οποία βρίσκονται τα s ηλεκτρόνια όπου παρατηρείται μία μικρή επικάλυψη.

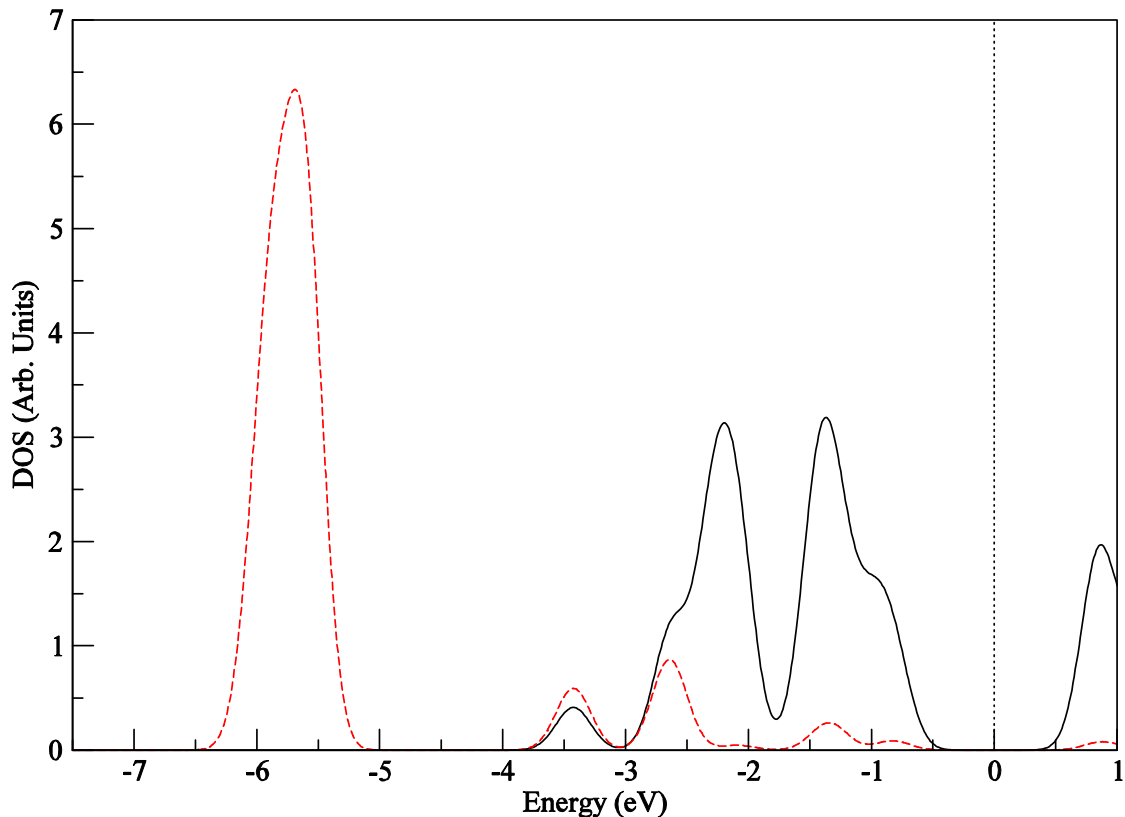
Για να μελετήσουμε την αλλαγή της ηλεκτρονιακής δομής με τη μεταβολή της στοιχειομετρίας παρουσιάζουμε τα διαγράμματα DOS των τετραμερών μαζί με τις επί μέρους s και d συνεισφορές στην Εικόνα 4.3.7.



**Εικόνα 4.3.7:** Διαγράμματα DOS για τα τετραμερή α)Zr<sub>4</sub>, β)AgZr<sub>3</sub>, γ)Ag<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>, δ)Ag<sub>3</sub>Zr και ε)Ag<sub>4</sub>. Με συνεχόμενη (μαύρη) γραμμή δίνεται η ολική DOS και με διακεκομμένη (κόκκινη) η συνεισφορά των s ηλεκτρονίων. Οι συνεισφορές από τα p ηλεκτρόνια βρέθηκαν μηδαμνές και παραλείπονται. Η διεύρυνση έχει γίνει με παράγοντα διεύρυνσης 0.2eV και η ενέργεια Fermi σημειώνεται με κάθετη διακεκομμένη γραμμή.

Ξεκινώντας από το τετραμερές  $Zr_4$  βλέπουμε ότι διατηρεί τα γενικά χαρακτηριστικά του αντίστοιχου διμερούς,  $Zr_2$ . Εμφανίζει μία ζώνη κοντά στην ενέργεια Fermi η οποία έχει κυρίως d χαρακτήρα με s καταστάσεις στη χαμηλότερή του πλευρά. Καθώς αυξάνουμε το περιεχόμενο σε Ag, παρατηρούμε συμπεριφορά αντίστοιχη με αυτή που παρουσιάστηκε στα ΝΣ Ag-Pd, με δύο βασικά χαρακτηριστικά. Οι d καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi σταδιακά εξαφανίζονται και σχηματίζουν μια πλατιά ζώνη σε χαμηλές ενέργειες. Παράλληλα, οι s καταστάσεις παραμένουν σε υψηλές ενέργειες και, για υψηλό περιεχόμενο Ag, σχηματίζουν απομονωμένες κορυφές με πολύ χαμηλή d συνεισφορά.

Για την καλύτερη κατανόηση της φύσης των δεσμών στα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Zr, αναλύσαμε τις DOS τους κατά άτομο. Ως αντιπροσωπευτική περίπτωση παρουσιάζουμε το ΝΣ  $AgZr_3$  λόγω του μεγάλου μήκους δεσμού Ag-Zr ( $2.968\text{\AA}$ ) στην Εικόνα 4.3.8.



**Εικόνα 4.3.8:** Συνεισφορές κάθε ατόμου στη DOS για το τετραμερές  $AgZr_3$ . Η συνεισφορά των ατόμων Zr δίνεται με συνεχή (μαύρη) γραμμή και αυτή του ατόμου Ag με διακεκομμένη (κόκκινη). Η διεύρυνση έχει γίνει με παράγοντα διεύρυνσης  $0.2\text{eV}$  και η ενέργεια Fermi σημειώνεται με κάθετη διακεκομμένη γραμμή.

Η συνεισφορά του ατόμου Ag έχει τη χαρακτηριστική d ζώνη σε χαμηλές ενέργειες και τρεις ακόμη κορυφές στα -3.42, -2.64 και -1.34eV. Από τις τρεις αυτές κορυφές, μόνο οι δύο τελευταίες παρουσιάζουν επικάλυψη (αν και χαμηλή) με αυτές των ατόμων του Zr. Η ανάλυση της DOS κατά τροχιακό (Εικόνα 4.3.7b) αποκαλύπτει ότι τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στους δεσμούς είναι τα s του Ag και τα d των τριών ατόμων Zr.

Στον Πίνακα 4.3.6 δίνονται τα αποτελέσματα για τα δυναμικά ιονισμού και τις ηλεκτροσυγγένειες όλων των ΝΣ Ag-Zr που μελετήσαμε με χρήση του δυναμικού PBE0.

	IP (eV)	EA (eV)		IP (eV)	EA (eV)
Zr <sub>2</sub>	5.861	0.758	Zr <sub>4</sub>	4.603	0.601
AgZr	6.570	1.082	AgZr <sub>3</sub>	5.141	1.215
			Ag <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub>	5.162	0.982
Zr <sub>3</sub>	5.820	1.009	Ag <sub>3</sub> Zr	6.199	1.430
AgZr <sub>2</sub>	5.266	0.789			
Ag <sub>2</sub> Zr	6.369	1.322	Zr <sub>5</sub>	4.859	0.791
			AgZr <sub>4</sub>	5.059	0.962
			Ag <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	5.376	1.067
			Ag <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub>	5.193	1.785
			Ag <sub>4</sub> Zr	6.096	1.508

**Πίνακας 4.3.6:** Δυναμικά ιονισμού (IP) και ηλεκτροσυγγένειες (EA) των ΝΣ του συστήματος Ag-Zr με χρήση του δυναμικού PBE0.

Το δυναμικό ιονισμού του διμερούς Zr<sub>2</sub> βρίσκεται κοντά στην πειραματική εκτίμηση (μεταξύ 5.0 και 5.7eV) των Doverstål κ.α. (Doverstål 1998). Για μεγαλύτερα ΝΣ Zr, τα δυναμικά ιονισμού είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τους υπολογισμούς των Sheng κ.α.

(Sheng 2008), ενώ τα διμεταλλικά δείχνουν μια γενική αύξηση με την περιεκτικότητα σε Ag. Σχετικά με τις ηλεκτροσυγγένειες, οι τιμές για το καθαρό διμερές και τριμερές Zr είναι υψηλότερες από αυτές των Sheng κ.α. (Sheng 2008) αλλά βρίσκονται σε συμφωνία για το τετραμερές και το πενταμερές.

## 5. Συμπεράσματα

---

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με τις δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες μικρών ΝΣ τεσσάρων μεταβατικών μετάλλων, των Ag, Cu, Pd και Zr, καθώς και των διμεταλλικών ΝΣ που τα τρία τελευταία σχηματίζουν με τον Ag. Ο σκοπός της μελέτης ήταν πολλαπλός. Οι υπολογισμοί σε μονομεταλλικά ΝΣ όπως τα Ag, Cu και Pd όπου υπάρχει ήδη διαθέσιμη βιβλιογραφία βοηθούν στον προσδιορισμό της καταλληλότερης μεθοδολογίας DFT, μέσω της επιλογής δυναμικών XC που δίνουν τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Επίσης, εμφανίσαμε αποτελέσματα που συνεισφέρουν στη μικρή σχετικά βιβλιογραφία σχετικά με τα μικρά ΝΣ Zr, ενώ επιπλέον παρουσιάσαμε την πρώτη συστηματική μελέτη πάνω στα διμεταλλικά συστήματα ΝΣ Ag-Cu, Ag-Pd και Ag-Zr. Παρακάτω θα συνοψίσουμε τα κυριότερα συμπεράσματα.

Όσον αφορά τα ΝΣ Ag και Cu είδαμε ότι σχηματίζουν επίπεδες δομές, τριγωνικές για το τριμερές, ρομβικές για το τετραμερές και τραπεζοειδείς για το πενταμερές. Τα διμεταλλικά ΝΣ Ag-Cu εμφανίζουν τα ίδια δομικά μοτίβα με τα μονομεταλλικά με τα άτομα Cu να καταλαμβάνουν τις κεντρικές θέσεις και αυτά του Ag τις περιφερειακές. Το φαινόμενο αυτό πηγάζει από δύο χαρακτηριστικά των δεσμών που δημιουργούνται. Από τη μία μεγιστοποιούνται οι ισχυρότεροι δεσμοί Cu-Cu όταν τα άτομα Cu βρίσκονται συγκεντρωμένα στο κέντρο του ΝΣ, ενώ ταυτόχρονα διευθετούνται καλύτερα οι μακρύτεροι δεσμοί Ag-Ag και Ag-Cu περιορίζοντας τις δομικές παραμορφώσεις. Η υπολειπόμενη ενέργεια έδειξε ότι τα διμεταλλικά ΝΣ είναι σταθερά σε σχέση με τα μονομεταλλικά ενώ, σε συνδυασμό με την ενέργεια  $\Delta_2$ , φάνηκε ότι τα σταθερότερα ΝΣ είναι τα  $Ag_2Cu_2$  και  $Ag_2Cu_3$  για τα τετραμερή και πενταμερή, αντίστοιχα. Ο υπολογισμός των ενεργειών διάσπασης έδειξε ότι στα τριμερή και τα πενταμερή προτιμάται η αφαίρεση ενός μόνου ατόμου Ag ή Cu, ενώ στα τετραμερή η διαίρεση του ΝΣ σε δύο διμερή.

Η ανάλυση της ηλεκτρονιακής δομής μέσω διαγραμμάτων DOS έδειξε ότι τα ΝΣ Ag-Cu έχουν κάποια σταθερά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Αναλυτικότερα, είδαμε ότι κάτω από την ενέργεια Fermi εμφανίζονται μία ή περισσότερες εντοπισμένες κορυφές που



προέρχονται κυρίως από συνεισφορά  $s$  ηλεκτρονίων και μικρό υβριδισμό  $d$  ηλεκτρονίων. Μειώνοντας την ενέργεια, η συνεισφορά των  $s$  ηλεκτρονίων χαμηλώνει ώσπου συναντάμε μία ζώνη που αποτελείται αποκλειστικά από  $d$  ηλεκτρόνια. Τα δυναμικά ιονισμού, οι ηλεκτροσυγγένειες και οι διαφορές HOMO-LUMO παρουσιάζουν συμπεριφορά μονού-ζυγού, ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων στο ΝΣ.

Σχετικά με τα μικρά ΝΣ Pd, είδαμε ότι το τριμερές έχει τριγωνική (σχεδόν ισόπλευρη) γεωμετρία. Το τετραμερές και το πενταμερές έχουν δομή τετραέδρου και τριγωνικής διπυραμίδας, αντίστοιχα, ενώ όλα μαζί εμφανίζουν πολλαπλότητα σπιν ίση με 3. Όπως και στο σύστημα Ag-Cu, οι γεωμετρίες των διμεταλλικών ΝΣ είναι συγγενείς με αυτές των μονομεταλλικών. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι τα ΝΣ Pd είναι τρισδιάστατα, οπότε είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε σε ποιο σημείο βρίσκεται η μετάβαση από διδιάστατες σε τρισδιάστατες δομές. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι η αλλαγή αυτή συμβαίνει με την προσθήκη ενός δεύτερου ατόμου Pd στο ΝΣ. Όσον αφορά τώρα τις θέσεις των ατόμων στα διμεταλλικά ΝΣ, δεν εμφανίστηκε κάποια ιδιαίτερη τάση διαχωρισμού των συστατικών. Τα αποτελέσματα της υπολειπόμενης ενέργειας και της ενέργειας  $\Delta_2$  υποδεικνύουν ότι τα σταθερότερα τετραμερή είναι τα  $Ag_2Pd_2$  και  $AgPd_3$ , ενώ για τα πενταμερή δεν μπορέσαμε να εξαγάγουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα. Επιπλέον, οι ενέργειες διάσπασης δείχνουν ότι συνολικά προτιμάται η οδός της εξάχνωσης ενός μόνο ατόμου.

Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζονται οι δεσμοί στα ΝΣ Pd και Ag-Pd παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και το Pd στην ατομική του μορφή έχει συμπληρωμένο εξωτερικό  $d$  φλοιό. Η ανάλυση πληθυσμών Mulliken που πραγματοποιήσαμε έδειξε ότι σε όλες τις περιπτώσεις φορτίο περίπου ίσο με μισό ηλεκτρόνιο ανακατανέμεται και προωθείται από την  $4d$  στην  $5s$  στοιβάδα ώστε να ισχυροποιηθούν οι δεσμοί. Περαιτέρω ανάλυση της ηλεκτρονιακής δομής με χρήση διαγραμμάτων DOS έδειξε ότι για τα ΝΣ Pd εμφανίζεται μια συνεχής ζώνη  $d$  ηλεκτρονίων και με το μικρό ποσό του  $5s$  φορτίου να βρίσκεται στις υψηλότερες ενέργειες της ζώνης αυτής. Μελετώντας την εξέλιξη της ηλεκτρονιακής δομής με την μεταβολή της στοιχειομετρίας, παρατηρήσαμε δύο βασικά χαρακτηριστικά. Αυξάνοντας το ποσοστό ατόμων Pd, η  $d$  ζώνη μετακινείται πιο κοντά στην ενέργεια Fermi, ενώ παράλληλα οι χαρακτηριστικές εντοπισμένες κορυφές που

αποτελούνται κυρίως από  $s$  φορτίο μειώνονται. Αναφορικά με τα δυναμικά ιονισμού, τις ηλεκτροσυγγένειες και τις διαφορές HOMO-LUMO, δεν εμφανίζεται συγκεκριμένη συμπεριφορά όπως στα ΝΣ Ag-Cu.

Το σύστημα των ΝΣ Ag-Zr ήταν το πολυπλοκότερο από τα τρία που μας απασχόλησαν μιας και, όπως είδαμε στις παραγράφους 1.6.4 και 1.6.7, η διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι εξαιρετικά φτωχή. Τα αποτελέσματά μας για τα μονομεταλλικά ΝΣ Zr έδειξαν ότι οι γεωμετρίες ελάχιστης ενέργειας είναι τρισδιάστατες (παρόμοιες με αυτές του Pd) και οι πολλαπλότητες σπιν υψηλές. Όσον αφορά τα διμεταλλικά, οι υπολογισμοί με το δυναμικό PBE0 προβλέπουν τη μετάβαση από τρισδιάστατες σε διδιάστατες δομές για χαμηλή περιεκτικότητα σε Ag, αντίθετα με το BPW91. Παρατηρήσαμε ότι τα άτομα Ag βρίσκονται συνήθως σε ακραίες θέσεις, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται ένας συγκεκριμένος μηχανισμός ανάπτυξης των διμεταλλικών ΝΣ. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν προσθέτουμε ένα άτομο Ag στο ΝΣ, αυτό προτιμά να τοποθετείται σε εξωτερικές θέσεις έχοντας μόνο άτομα Zr ως πρώτους γείτονες. Επιπλέον, οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των δύο τύπων ατόμων έχουν πολύ μεγάλο μήκος και αντίστοιχα η ενέργειά τους είναι χαμηλή. Αυτό το φαινόμενο δρα καταλυτικά στις τελικές γεωμετρίες των διμεταλλικών ΝΣ, οι οποίες είναι τέτοιες ώστε να διευθετούνται καλύτερα οι μεγάλοι δεσμοί Ag-Zr. Οι ασθενείς δεσμοί που δημιουργούνται έχουν ως αντίκτυπο θετικές τιμές της υπολοιπόμενης ενέργειας για όλα τα τετραμερή και πενταμερή και τις χαμηλές απόλυτες τιμές της ενέργειας  $\Delta_2$ . Επίσης, ο υπολογισμός των ενεργειών διάσπασης μας δείχνει ότι σχεδόν σε κάθε περίπτωση προτιμάται η αφαίρεση ενός ατόμου Ag, γεγονός που υποδεικνύει ότι είναι ενεργειακά συμφέρον να διασπαστεί δεσμός είτε Ag-Zr, είτε Ag-Ag.

Σχετικά με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες, η ανάλυση της ηλεκτρονιακής δομής του διμεταλλικού διμερούς έδειξε πως ο δεσμός δημιουργείται λόγω ασθενούς αλληλεπίδρασης των  $s$  ηλεκτρονίων των δύο ατόμων. Παρόλα αυτά στα μεγαλύτερα ΝΣ οι διμεταλλικοί δεσμοί φάνηκε ότι οφείλονται στην επικάλυψη των  $d$  ηλεκτρονίων του ατόμου του Zr με τα  $s$  του Ag. Όσον αφορά τα δυναμικά ιονισμού και τις ηλεκτροσυγγένειες των ΝΣ αυτών δεν φάνηκε να υπάρχει κάποια συγκεκριμένη εξάρτηση των τιμών από τη στοιχειομετρία.

Συνολικά, τα αποτελέσματά μας έδειξαν ότι τα μονομεταλλικά ΝΣ Ag και Cu καθώς και τα διμεταλλικά Ag-Cu εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση δημιουργίας διδιάστατων δομών από αυτά του Pd και του Zr. Σχετικά με τα άλλα δύο διμεταλλικά συστήματα που μελετήσαμε, παρατηρήσαμε ότι τα ΝΣ Ag-Pd έχουν ισχυρότερη τάση να εμφανίζουν τρισδιάστατες γεωμετρίες από αυτά του Ag-Zr σε μικρά μεγέθη. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τις DOS των ΝΣ μας δείχνει ότι η εμφάνιση επίπεδων δομών συνδέεται με την εμφάνιση εντοπισμένων συνήθως κορυφών όπου αναμειγνύεται s και d χαρακτήρας ηλεκτρονίων.

Οι συγκεκριμένες θέσεις των ατόμων στα διμεταλλικά ΝΣ που μελετήσαμε παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον μιας και μπορούν να υποδείξουν πιθανό ατομικό διαχωρισμό σε μεγαλύτερου μεγέθους ΝΣ. Στα ΝΣ Ag-Cu επιβεβαιώσαμε την τάση που εμφανίζουν τα άτομα Ag να καταλαμβάνουν ακραίες θέσεις, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης ατομικής ακτίνας που έχουν από αυτά του Cu και της ταυτόχρονης μεγιστοποίησης του αριθμού των ισχυρότερων δεσμών Cu-Cu. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στα ΝΣ Ag-Zr με τα άτομα του Ag να προτιμούν και πάλι περιφερειακές θέσεις. Αυτή τη φορά όμως το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί Ag-Zr έχουν εξαιρετικά μεγάλο μήκος και είναι πολύ ασθενείς, ιδιαίτερα σε σχέση με αυτούς του Zr-Zr. Με αυτόν τον τρόπο, στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, τα ΝΣ επιτυγχάνουν καλύτερη διευθέτιση των μακρύτερων δεσμών, μειώνοντας έτσι τις πιθανές δομικές παραμορφώσεις.

Επιπλέον, ο υπολογισμός της υπολειπόμενης ενέργειας κάθε ΝΣ μας δείχνει ποιοί συνδυασμοί ατόμων είναι αναμειξιμοί σε αυτά τα μικρά μεγέθη. Τα αποτελέσματα έδωσαν αρνητικές τιμές υπολειπόμενης ενέργειας (αναμείξιμα συστατικά) για όλα σχεδόν τα τετραμερή και πενταμερή των συστημάτων Ag-Cu και Ag-Pd. Σε αντίθεση, τα ΝΣ Ag-Zr παρουσιάζουν θετικές τιμές (μη-αναμείξιμα συστατικά), φαινόμενο το οποίο οφείλεται στους πολύ ασθενείς δεσμούς Ag-Zr. Οι συμπεριφορές αυτές των ΝΣ έρχονται κάποιες φορές σε αντίθεση με αυτά που γνωρίζουμε για τα αντίστοιχα συστήματα όγκου και οφείλονται σε φαινόμενα ατομικής κλίμακας που κυριαρχούν στα μικρά μεγέθη.

Όπως προαναφέραμε, το δεύτερο μέρος αυτής της εργασίας αφορούσε τις διάφορες μεθοδολογίες που χρησιμοποιήσαμε και την καταλληλότητά τους για τη μελέτη μικρών ΝΣ μεταβατικών μετάλλων. Η βάση LANL2DZ που επιλέξαμε κρίνεται εκ του

αποτελέσματος επαρκής. Από τη μία πλευρά είναι αρκετά μικρή ώστε να μειώνεται το υπολογιστικό κόστος, ενώ παράλληλα οι υπολογισμοί που έγιναν βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Η χρήση μιας μεγαλύτερης βάσης ή η προσθήκη συναρτήσεων διάχυσης θα είχε οριακά ακριβέστερα αποτελέσματα αλλά με ασύμφορη αύξηση του υπολογιστικού φόρτου.

Σημαντικότερος παράγοντας για την ακρίβεια των υπολογισμών είναι το συγκεκριμένο δυναμικό XC που χρησιμοποιήσαμε. Στους υπολογισμούς για το σύστημα Ag-Cu είχαμε την ευκαιρία να δοκιμάσουμε έξι δυναμικά από τρία είδη προσεγγίσεων και να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με την εκτενή βιβλιογραφία. Εκεί αρχικά φάνηκε ότι το LSDA δυναμικό είναι τελείως ακατάλληλο για εφαρμογή σε τέτοια συστήματα λόγω των κακών ενεργειών συνοχής και της αδυναμίας του να δεσμεύσει ηλεκτρόνια. Από την άλλη πλευρά, τα GGA και τα υβριδικά δυναμικά εμφανίζουν προτερήματα σε διαφορετικούς τομείς. Από τη μία πλευρά τα GGA αποδείχτηκαν καλύτερα στον υπολογισμό των ενεργειών συνοχής και οριακά στην ηλεκτρονιακή δομή. Αντίθετα, τα υβριδικά δυναμικά ήταν πολύ καλύτερα στην πρόβλεψη των δομών ελάχιστης ενέργειας.

## 6. Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

---

Παρόλο που στην εργασία αυτή παρουσιάστηκε μια διεξοδική ανάλυση των βασικών ιδιοτήτων μικρών καθαρών ΝΣ τεσσάρων μετάλλων και τριών διμεταλλικών συστημάτων που αυτά σχηματίζουν, υπάρχουν ακόμη κάποια αναπάντητα ερωτήματα που χρήζουν περαιτέρω μελέτης. Παράλληλα, εμφανίστηκαν και παράπλευρα ζητήματα στον τομέα των μικρών μεταλλικών ΝΣ τα οποία όμως ήταν πέραν του σκοπού της εργασίας και για το λόγο αυτό δεν αναλύθηκαν.

Ειδικότερα, όσον αφορά τα καθαρά ΝΣ, είδαμε ότι οι βασικές ιδιότητές τους στα μικρά μεγέθη είναι πλέον ικανοποιητικά καθορισμένες με εξαίρεση τα ΝΣ Zr. Θα ήταν σημαντικό λοιπόν μελλοντικά να μελετηθούν ξανά τα συγκεκριμένα ΝΣ με διαφορετικές μεθόδους ώστε να διασταυρωθούν καλύτερα τα αποτελέσματα που αφορούν τις ιδιότητές τους. Μόλις αυτό γίνει θα είναι πλέον ανοικτός ο δρόμος για υπολογισμούς σε μεγαλύτερου μεγέθους ΝΣ Zr και για την κατανόηση της εξέλιξης των ιδιοτήτων τους.

Σχετικά με τα διμεταλλικά ΝΣ, είδαμε ότι για τα συστήματα Ag-Cu και Ag-Pd, υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν είτε πολύ μικρά ΝΣ, είτε ΝΣ με μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες άτομα. Θα ήταν λοιπόν χρήσιμο, χάριν πληρότητας, να υπάρξει μια διεξοδική περιγραφή των διμεταλλικών ΝΣ Ag-Cu και Ag-Pd με ενδιάμεσο μέγεθος (10-30 άτομα).

Όσον αφορά τα μικρά διμεταλλικά ΝΣ Ag-Zr, τα αποτελέσματά μας έδειξαν ότι μεταξύ των δύο τύπων ατόμων σχηματίζονται δεσμοί με ασυνήθιστα μεγάλο μήκος. Άμεσα γεννάται το ερώτημα του πώς και αν θα μεταβληθούν οι δεσμοί αυτοί καθώς αυξάνουμε το μέγεθος του ΝΣ. Αν οι δεσμοί συνεχίσουν να μεγαλώνουν, σημαίνει ότι το φαινόμενο έχει τις ρίζες του στην ίδια την φύση των δύο τύπων ατόμων. Εάν από την άλλη οι δεσμοί Ag-Zr παρουσιάζουν τα ίδια περίπου μήκη καθώς αυξάνουμε το μέγεθος των ΝΣ, τότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στα μικρά ΝΣ ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα άτομα, καθώς και ο μικρός αριθμός πρώτων γειτόνων, παίζουν τον καθοριστικό ρόλο.

Για την καλύτερη κατανόηση της φύσης των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων Ag και Zr, θα μπορούσε να γίνει και μια συγκριτική μελέτη πάνω σε ΝΣ Cu-Zr με παρόμοια μεγέθη, αφού στην παρούσα εργασία διαπιστώσαμε ότι τα άτομα του Cu εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτά του Ag. Επίσης, θα μπορούσαν να μελετηθούν και μικρά ΝΣ Ag-Ti για να φανεί αν οι μεγάλοι δεσμοί Ag-Zr απορρέουν από τη φύση του ατόμου του Zr ή είναι ένα φαινόμενο που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή του δομή.

Τέλος, θα ήταν επιθυμητό να γίνουν εκτεταμένοι υπολογισμοί με μεθόδους πρώτων αρχών υψηλής ακριβείας πάνω σε συγκεκριμένα ΝΣ που παρουσιάστηκαν στην παρούσα εργασία, μιας και αυτό θα βοηθούσε στην καλύτερη κατανόηση των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων των ΝΣ.

# Βιβλιογραφία

---

## A

- Ackerman, M., Stafford, F. E. and Drowart, J., J. Chem. Phys. 33 (1960) 1784.
- Adamo, C. and Barone, V., J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
- Agrawal, B. K., Agrawal, S., Srivastava, P. and Singh, S., J. Nanop. Res. 6 (2004) 363.
- Aiken III, J.D and Finke, R. G., J. Molec. Catal. A: Chemical 145 (1999) 1.
- Amos, A. T., Brook, P. A. and Moir, S. A., J. Phys. Chem. 92 (1988) 733.
- Apfel, S. E., Emmert, J. W., Deng, J. and Bloomfield, L. A., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1441.
- Arletti, R., Dalconi, M. C., Quartieri, S., Triscari, M. and Vezzalini, G., Appl. Phys. A 83 (2006) 239.
- Arrington, C. A., Blume, T., Morse, M. D., Doverstål, M. and Sassenberg, U., J. Phys. Chem. 98 (1994) 1398.

## B

- Baerends, E. J., Gritsenko, O. V. and van Leeuwen, R. in *Chemical Application of Density-Functional Theory* (American Chemical Society, 1996).
- Baerends, E. J. and Gritsenko, O. V., J. Phys. Chem. 101 (1997) 5383.
- Baker, S. H., Roy, M., Louch, S. and Binns, C., J. Phys.: Cond. Matter. 18 (2006) 2385.
- Balasubramanian, K. and Liao, M. Z., Chem. Phys. 127 (1988) 313.
- Balasubramanian, K., J. Chem. Phys. 91 (1989) 307.
- Balasubramanian, K. and Feng, P. Y., J. Phys. Chem. 94 (1990) 1536.
- Balasubramanian, K. and Ramivohan, Ch., J. Chem. Phys. (1990) 3659.
- Bansmann, J., Baker, S. H., Binns, C., Blackman, J. A., Bucher, J. P., Dorantes-Dávila, J., Dupuis, V., Favre, L., Kechrakos, D., Kleibert, A., Meiwes-Broer, K. H., Pastor, G. M., Perez, A., Toulemonde, O., Trohidou, K. N., Tuailon, J. and Xie, Y., Surf. Sci. Rep. 56 (2005) 189.
- Bauslicher Jr., C. W., Walch, S. P. and Siegbahn, P. E. M., J. Chem. Phys. 76 (1982) 6015.
- Bauslicher Jr., C. W., Langhoff, S.R. and Partridge, H., J. Chem. Phys. 91 (1989) 2412.
- Bauslicher Jr., C. W., Langhoff, S.R. and Partridge, H., J. Chem. Phys. 93 (1990) 8133.

Bauslicher Jr., C. W., Partridge, H., Langhoff, S.R. and Rosi, M., J. Chem. Phys. 95 (1991) 1057.

Bai, J. M. and Wang, J. P., App. Phys. Lett. 87 (2005) 152502.

Bai, L., Fan, J., Cao, Y., Yuan, F., Zuo, A. and Tang, Q., J. Crystal Growth 311 (2009) 2474.

Baletto, F., Mottet, C. and Ferrando, R., Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 135504.

Barcaro, G., Fortunelli, A., Rossi, G., Nita, F. and Ferrando, R., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23197.

Barden, C. J., Rienstra-Kiracofe, J. C and Schaefer III, H. F., J. Chem. Phys. 113 (2000) 690.

Basch, H., J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4657.

Becke, A. D., J. Chem. Phys 84 (1986) 4524.

Becke, A. D., Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

Becke, A. D., J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.

Becke, A. D., J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.

Bérces, A., Spectrochim. Acta A 53 (1997) 1257.

Bhattacharyya, S. R., Datta, D., Chini, T. K., Ghose, D., Shyjumon, I. and Hippler, R., Nucl. Instrum. Meth. B 267 (2009) 1432.

Bishea, G. A., Marak, N. and Morse, M. D., J. Chem. Phys. 95 (1991) 5618.

Bishea, G. A., Arrington, C. A., Behm, J. M. and Morse, M. D., J. Chem. Phys. 95 (1991) 8765.

Bonačić-Koutecký, V., Češpiva, L., Fantucci, P. and Koutecký, J., J. Chem. Phys. 98 (1993) 7981.

Bonačić-Koutecký, V., Veyret, V. and Mitrić, R., J. Chem. Phys. 115 (2001) 10450.

Bonačić-Koutecký, V., Burda, J., Mitrić, R., Ge, M., Zampella, G. and Fantucci, P., J. Chem. Phys. 117 (2002) 3120.

Boo, D. W., Ozaki, Y., Andersen, L. H. and Lineberger, W. C., 101 (1997) 6688.

Botana, J., Pereiro, M., Baldomir, D. and Arias J. E., Theor. Chemm. Account. 122 (2009) 297.

Bozzolo, G., Ferrante, J. and Smith, J. R., Phys. Rev. B 45 (1992) 493.

Bréchnignac, C. in *Clusters of Atoms and Molecules I: Theory, Experiment and Clusters of Atoms*. (Springer Series in Chemical Physics, no. 52, 1994).

Brown, C. M. and Ginter, M. L. J. Molec. Spectrosc. 69 (1978) 25.

Brus, L. E., J. Chem. Phys. 79 (1983) 5566.



## C

- Calaminici, P., Köster, A. M., Russo, N. and Salahub, D. R., *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9546.
- Castleman Jr., A. W. and Jena, P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103 (2006) 10554.
- Ceperley, D. M. and Alder, B. J., *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- Chandrasekharan, N. and Kamat, P. V., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10851.
- Chang, C. M. and Chou, M. Y., *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 133401.
- Cheeseman, M. A. and Eyler, J. R., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1082.
- Cheng, P. Y. and Duncan, M. A., *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 341.
- Cherepy, N. J., Smestad, G. P., Grätzel, M. and Zhang, J. Z., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9342.
- Colvin, V. L., Schlamp, M. C. and Alivisatos, A. P., *Nature* 370 (1994) 354.
- Coq, B. and Figueras, F., *J. Mol. Catal. A* 173 (2001) 117.
- Cox, A. J., Louderback, J. G. and Bloomfield, L. A., *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 923.
- Csizmadia, I. G., *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules* (Elsevier, Amsterdam, 1976).
- Cui, Q., Musaev, D. G. and Morokuma, K., *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 8418.

## D

- Dai, D. and Balasubramanian, K., *Chem. Phys. Lett.* 193 (1992) 565.
- Dai, D. and Balasubramanian, K., *Chem. Phys. Lett.* 231 (1994) 352.
- Dai, D. and Balasubramanian, K., *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 648.
- Dai, D. and Balasubramanian, K., *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 303.
- Delley, B., Ellis, D. E., Freeman, A. J., Baerends, E. J. and Post, D., *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2132.
- Dolg, M., Wedig, U., Stoll, H. and Preuss, H., *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866.
- Dong, C. D. and Gong, X. G., *Phys. Rev. B* 78 (2008) 020409.
- Doverstål, M., Karlsson, L., Lindgren, B. and Sassenberg, U., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31 (1998) 795.

## E

Eberhardt, W., Surf. Sci. 500 (2002) 242.

Echt, O., in *Large Clusters of Atoms and Molecules*, ed. T. P. Martin (NATO Science Series E: Applied Sciences, Vol. 313, Kluwer Academic, 1996).

Efremenko, I. and Sheintuch, M., Surf. Sci. 414 (1998) 148.

Efremenko, I. and Sheintuch, M., Chem. Phys. Lett. 401 (2005) 232.

Ellis, A. M., Robles, E. S. J. and Miller, T. A., Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 132.

Ervin, K. M., Ho, J. and Lineberger, W. C., J. Chem. Phys. 89 (1988) 4514.

Estiú, G. L. and Zerner, M. C., J. Phys. Chem. 98 (1994) 4793.

## F

Fahmi, A. and van Santen, R. A., J. Phys. Chem. 100 (1996) 5676.

Farrell, D., Majetich, S. A. and Wilcoxon, J. P., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 11022.

Fernández, E. M., Soler, J. M., Garzón, I. L. and Balbás, L. C., Phys. Rev. B 70 (2004) 165403.

Ferrando, R., Fortunelli, A. and Rossi, G., Phys. Rev. B 72 (2005) 085449.

Feynman, R. P., Phys. Rev. B 56 (1939) 340.

Figueiredo, M. O., Veiga, J. P. and Mirão, J. P., Appl. Phys. A 83 (2006) 499.

Filatov, M. and Thiel, W., Mol. Phys. 91 (1997) 847.

Filatov, M. and Thiel, W., Int. J. Quant. Chem. 62 (1997) 603.

Florez, E., Mondragón, F. and Fuentealba, P., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13793.

Fournier, R., J. Chem. Phys. 115 (2001) 2165.

Franzreb, K., Wucher, A. and Oechsner, H., Z. Phys. D: At., Mol. Clusters 17 (1990) 51.

Fuentealba, P. and Simón-Manso, Y., Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 108.

Futschek, T., Marshman, M. and Hafner, J., J. Phys: Condens. Matter 17 (2005) 5927.

## G

Ganteför, G., Gausa, M., Meiwes-Broer, K-H. and Lutz, H. O., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 2483.

Ganteför, G., Cha, C. Y., Handschuh, H., Schulze Icking-Konert, G., Kessler, B., Gunnarson, O. and Eberhardt, W., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 76 (1995) 37.

Ganteför, G. and Eberhardt, W., *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4975.

Gao, Y., Bulusu, S. and Zeng, X. C., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15680.

Gill, P. W., *Mol. Phys.* 89 (1996) 433.

Grönbeck, H. and Broqvist, P., *Phys. Rev. B* 71 (2005) 073408.

Gutsev, G. L. and Bauschlicher Jr., C. W., *Chem. Phys.* 291 (2003) 27.

Gutsev, G. L. and Bauschlicher Jr., C. W., *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 7013.

Gutsev, G. L., Mochena, M. D., Jena, P., Bauslicher Jr, C. W., and Partridge III, H., *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 6785.

## H

Häkkinen, H. and Landman, U. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9704–9705.

Häkkinen, H., Moseler, M. and Landman, U., *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 033401.

Handschuh, H., Cha, C. Y., Bechtold, P. S., Ganteför, G. and Eberhardt, W., *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6406.

Haouari, H., Wang, H., Craig, R., Lombardi, J. R. and Lindsay, D. M., *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 9527.

Harada, M. and Dexpert, H., 100 (1996) 565.

Harb, M., Rabilloud, F. and Simon, D., *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 7726.

Harrison, M. R. and Edwards, P. P., in *The metallic and non-metallic states of matter*, ed. P. P. Edwards and C. N. R. Rao. (Taylor and Francis, London, 1985).

Hartmann, M., Mitrić, R., Stanca, B. and Bonačić-Koutecký, V., *Eur. Phys. J. D* 16 (2001) 151.

Haruta, M., *J. Nanop. Res.* 5 (2003) 3.

Hay, J. and Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 99.

Hay, J. and Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.

He, X. C., Wang, H., Liu, H. S. and Jin, Z. P., *Calphad* 30 (2006) 367.

de Heer, W., *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993) 611.

Hellmann, H., *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1937).

Herzing, A. A., Kiely, C. J., Carley, A. F., Kandon, P. and Hutchings, G. J., *Science* 321 (2008) 1331.

Hirsch, L. R., Stafford, R. J., Bankson, J. A., Sershen, S. R., Rivera, B., Price, R. E., Hazle, J. D., Halas, N. J. and West, J. L., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 100 (2003) 13549.

Ho, J., Ervin, K. M. and Lineberger, W. C., J. Chem. Phys. 93 (1990) 6987.

Ho, J., Ervin, K. M., Polak, M. L., Gilles, M. K. and Lineberger, W. C., J. Chem. Phys. 95 (1991) 4845.

Ho, J., Polak, M. L., Ervin, K. M. and Lineberger, W. C., J. Chem. Phys. 99 (1993) 8542.

Hu, Z., Zhou, Q., Lombardi, J. R. and Lindsay, D. M. in: Jena, P., Khanna, S. N. and Rao B. K. (Eds.), *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Kluwer, The Netherlands, 1992).

Huber K. P. and Herzberg, G., *Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).

Huda, M. N. and Ray, A. K., Phys. Rev. A 67 (2003) 013201.

Huda, M. N. and Ray, A. K., Eur. Phys. J. D 22 (2003) 217.

## I

Idrobo, J. C., Ögüt, S. and Jellinek, J., Phys. Rev. B 72 (2005) 085445.

## J

Jackschath, C., Rabin, I. and Schulze, W., Z. Phys. D: At., Mol. Clusters 22 (1992) 517.

Jackson, K. A., Phys. Rev. B 47 (1993) 9715.

Jacque P. and Toro-Labbé, A., J. Chem. Phys. 117 (2002) 3208.

Jain, P. and Pradeep, T., Biotechnol. Bioeng. 90 (2005) 59.

Jellinek, J. and Krissinel, E. B., Chem. Phys. Lett. 258 (1996) 283.

James, A. M., Lemire, G. W. and Langridge-Smith, P. R. R., Chem. Phys. Lett. 227 (1994) 503.

Jena, P. and Castleman Jr., A. W., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 103 (2006) 10560.

Jennison, D. R., Schultz, P. A. and Sears, M. P., J. Chem. Phys. 106 (1997) 1856.

Jiang, Z. Y., Lee, K. H., Li, S. T. and Chu, S. Y., Phys. Rev. B 73 (2006) 235423.

Johnston, R. L., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 356 (1998) 211.

Jortner, J., Z. Phys. D 24 (1992) 247.

Joshi, A. M., Delgass, W. N. and Thomson, K. T., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23373.

Jug, K., Zimmermann, B., Calaminici, P. and Köster, A. M., J. Chem. Phys. 116 (2002) 4497.

## K

Kabir, M., Mookerjee, A., Datta, R. P., Banerjea, A. and Bhattacharya, A. K., Int. J. Mod. Phys. B 17 (2003) 1.

Kalita, B. and Deka, R. C., J. Chem. Phys. 127 (2007) 244306.

Kang, K. H., Sa, I., Lee, J. C., Fleury, E. and Lee, B. J., Scripta Mater. 61 (2009) 801.

Kellö, V. and Sadlej, A. J., J. Chem. Phys. 103 (1995) 2991.

Knickelbein, M. B., Chem. Phys. Lett. 192 (1992) 129.

Knight, W., Clemenger, K., de Heer, W. A., Saunders, W. A., Chou, M. Y. and Cohen, M. L., Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 2141.

Koch W. and Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory: An Introduction* (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).

Kohn, W. and Sham, L. J., Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

Kohn, W., Becke, A. D. and Parr, R. G., J. Phys. Chem. 100 (1996) 12974.

Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl R. F. and Smalley, R. E., Nature 318 (1985) 162.

Krüger, S., Vent, S., Nörtemann, F., Staufer, M. and Rösch, N., J. Chem. Phys. 115 (2001) 2082.

Kruis, F. E., Fissan, H. and Peled, A., J. Aerosol. Sci. 29 (1998) 511.

Kvítek, L., Panáček, A., Soukupová, J., Kolář, M., Veceřová, R., Pucek, R., Holecová, M. and Zbořil, R., J. Phys. Chem. C 112 (2008) 5825.

Kumar, V. and Kawazoe, Y., Phys. Rev. B 66 (2002) 144413.

Kumar, T. J. D., Tarakeshwar, P. and Balakrishnan, N., Phys. Rev. B 79 (2009) 205415.

## L

Leach, A. R., *Molecular Modelling: Principles and Applications* (Prentice Hall, 2001).

Lechtken, A., Neiss, C., Stairs, J. and Schooss, D., J. Chem. Phys. 129 (2008) 154304.

Lee, C., Wang, W. and Parr, R. G., Phys. Rev. B 37 (1988) 785.

Lee, S., Bylander, D. M. and Kleinman, L., Phys. Rev. B 39 (1989) 4916.

Lee, H. M., Ge, M., Sahu, B. R., Tarakeshwar, P. and Kim, K. S., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9994.

- Legge, F. S., Nyberg, G. L. and Peel, J. B., *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 7905.
- Li, Z. Y., Young, N. P., Di Vecce, M., Palomba, S., Palmer, R. E., Bleloch, A. L., Curley, B. C., Johnston, R. L., Jiang, J. and Yuan, J., *Nature* 451 (2008) 46.
- Liao, D. W. and Balasubramanian, K., *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2548.
- Lin, S., Strauss, B. and Kant, A., *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2282.
- Lin, C. Y., Gilbert, A. T. B. and Gill, P. M. W., *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 23.
- Liu, Z. F., Yim, W. L., Tse, J. S. and Hafner, J., *Eur. Phys. J. D* 10 (2000) 105.
- Longo, R. C. and Gallego, L. J., *Phys. Rev. B* 74 (2006) 193409.
- Luo, C., Zhou, C., Wu, J., Kumar, T. J. D., Balakrishnan, N., Forrey, R. C. and Cheng, H., *Int. J. Quant. Chem.* 107 (2007) 1632.

## M

- Majumdar, D. and Balasubramanian, K., *Chem. Phys. Lett.* 279 (1997) 403.
- Mallik, K., Mandal, M., Pradhan, N. and Pal, T., *Nano Lett.* 1 (2001) 319.
- Martin, T. P., Bergmann, T., Göhlich, H. and Lange, T., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6421.
- Martin, T. P., *Phys. Rep.* 273 (1996) 199.
- Massobrio, C., Pasquarello, A. and Car, R., *Chem. Phys. Lett.* 238 (1995) 215.
- Massobrio, C., Pasquarello, A. and Car, R., *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2104.
- Massobrio, C., Pasquarello, A. and Dal Corso, A., *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6626.
- Masson, A., Bellamy, B., Hadj Romdhane, Y., Che, M., Roulet, H. and Dufour, G., *Surf. Sci.* 173 (1986) 479.
- Matulis, V. E., Ivashkevich, O. A. and Gurin, V. S., *J. Mol. Struct: Theochem* 664-665 (2003) 291.
- Mitrić, R., Brügel, C., Burda, J., Bonačić-Koutecký, V. and Fantucci, P., *Eur. Phys. J. D* 24 (2003) 41.
- Miyoshi, E., Sakai, Y. and Mori, S., *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 457.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J., Ramírez, J. T. and Yacaman, M. J., *Nanotechnology* 16 (2005) 2346.
- Morse, M. D., *Chem. Rev.* 86 (1986) 1049.
- Morse, M. D., *Advances In Metal and Semiconductor Clusters* (JAI Press, Greenwich, CT, 1993).
- Moseler, M., Häkkinen, H., Barnett, R. N. and Landman, U., *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 2545.
- Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.

## N

- Näher, U., Zimmermann, U. and Martin, T. P., J. Chem. Phys. 99 (1993) 2256.
- Nakao, T., Dixon, D. A. and Chen, H., J. Phys. Chem. 97 (1993) 12665.
- Nava, P., Sierka, M., and Ahlrichs, R., Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 3372.

## O

- Ögüt, S., Idrobo, J. C., Jellinek, J. and Wang, J., J. Clus. Sci. 17 (2006) 609.
- Okamoto, H., J. Phase Equilib. 18 (1997) 312.
- Okumura M., Nakamura, S., Tsubota, S., Nakamura, T., Azuma M. and Haruta, M., Catal. Lett. 51 (1998) 53.
- Ortizoga, M. A. and Rahman, T. S., Phys. Rev. B 77 (2008) 195404.
- Oviedo, J. and Palmer, R. E., J. Chem. Phys. 117 (2002) 9548.

## P

- Padeletti, G. and Fermo, P., Appl. Phys. A 76 (2003) 515.
- Padovani, I., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Giulivi, A., D'Acapito, F., Mazzoldi, P., Sada, C. and Battaglin, G., Appl. Phys. A 79 (2004) 229.
- Pakiari A. H. and Jamshidi, Z., J. Phys. Chem. A 111 (2007) 4391.
- Parr, R. G. and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Publications, New York, 1989).
- Partridge, H., Bauslicher Jr., C. W. and Langhoff, S. R., Chem. Phys. Lett. 175 (1990) 531.
- Pankhurst, Q. A., Connolly, J. and Dobson, J., J. Phys. D Appl. Phys. 36 (2003) R167.
- Payne, F. W., Jiang, W., Emmert, J. W., Deng, J. and Bloomfield, L. A., Phys. Rev. B 75 (2007) 094431.
- Perdew, J. P., Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- Perdew, J. P., in *Electronic Structure of Solids '91*, ed. Ziesche, P. (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R. and Fiolhais, C., Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.

- Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- Perez, A., Dupuis, V., Tuaille-Combes, J., Bardotti, L., Prével, B., Bernstein, E., Mélinon, P., Favre, L., Hannour, A. and Jamet, M., *Adv. Eng. Mat.* 7 (2005) 475.
- Pontius, N., Bechtold, P. S., Neeb, M. and Eberhardt, W., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 106 (2000) 107.
- Poteau, R., Heully, J. L. and Spiegelmann, F., *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* 40 (1997) 479.
- de la Presa, P., Multigner, M., Morales, M. P., Rueda, T., Fernandez-Pinel, E. and Hernando, A., *J. Magn. Mater.* 316 (2007) E753.
- Pulay, P., *Mol. Phys.* 17 (1969) 197.

## Q

- Qiu, Y. X., Wang, S. G. and Schwarz, W. H. E., *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 374.

## R

- Ram, R. S., Jarman, C. N. and Bernath, P. F., *J. Mol. Spectrosc.* 156 (1992) 468.
- Rashkeev, S. N., Lupini, A. R., Overbury, S. H., Pennycook, S. J. and Pantelides, S. T., *Phys. Rev. B* 76 (2007) 035438.
- Rasolt, M. and Geldart, D. J. W., *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1325.
- Reddy, B. V., Khanna, S. N. and Dunlap, B. I., *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3323.
- Reiss, G. and Hutten, A., *Nat. Mater.* 4 (2005) 725.
- Richtsmeier, S. C., Jagger, T., Gole, J. L. and Dixon, D. A., *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 274.
- Roe, D., Karandikar, B., Bonn-Savage, N., Gibbins, B. and Roullet, J. B., *J. Antimicrob. Chemother.* 61 (2008) 869.
- Rogan, J., García, G., Valdivia, J. A., Orellana, W. and Romero, A. H., *Phys. Rev. B* 72 (2005) 115421.
- Romanowski, S., Bartczak, W. M. and Wesołkowski, R., *Langmuir* 15 (1999) 5773.
- Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- Rossi, G., Rapallo, A., Mottet, C., Fortunelli, A., Baletto, F. and Ferrando, R., *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 105503.
- Rossi, G., Rapallo, A., Fortunelli, A., Curley, B. C., Lloyd, L. D. and Johnston, R. L., *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194309.



## S

- Sakurai, M., Watanabe, K., Sumiyama, K. and Suzuki, K., *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 235.
- Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W.-D., Häkkinen, H., Barnett, R. N. and Landman, U., *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573–9578.
- Sao-Joao, S., Giorgio, S., Penisson, J. M., Chapon, C., Bourgeois, S. and Henry, C., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 342.
- Schmid, G., *Adv. Eng. Mater.* 3 (2001) 737.
- Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Kosecki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M. and Montgomery, J.A., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- Seminario, J. M., Zacarías, A. G. and Castro, M., *Int. J. Quant. Chem.* 61 (1997) 515.
- Seo, W. S., Lee, J. H., Sun, X., Suzuki, Y., Mann, D., Liu, Z., Terashima, M., Yang, P. C., McConnell, M. V., Nishimura, D. G. and Dai, H., *Nat. Mater.* 5 (2006) 971.
- Service, R. F., *Science* 271 (1996) 920.
- Sharma, V. K., *Adv. Colloid. Interfac.* 145 (2009) 83.
- Shen, Y. and BelBruno, J. J., *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 9241.
- Sheng, X. F., Zhao, G. F. and Zhi, L. L., *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17828.
- Shim, I. and Gingerich, K. A., *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2903.
- Shim, I. and Gingerich, K. A., *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5107.
- Sholl, D. S. and Steckel, J. A., *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley, New York, 2009).
- Simard, B., Hackett, P. A., James, M. and Langridge-Smith, P. R. R., *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 415.
- Slater, J. C., *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- Smalley, R. E., *Laser Chem.* 2 (1983) 167.
- Socaciu-Siebert, L. D., *Reaction Kinetics and Femtosecond Dynamics of Small Gold Clusters* (Διδακτορική διατριβή, FU-Berlin, 2004).
- Springborg, M., *Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids* (Wiley, New York, 2000).
- Sun, C., Lee, J. S. H. and Zhang, M., *Adv. Drug. Deliver. Rev.* 60 (2008) 1252.
- Sun, Q., Wang, Q., Rao, B. K. and Jena, P., *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 186803.

Sun, S. H., *Adv. Mater.* 18 (2006) 393.

## T

Tian, Z. M., Tian, Y., Wei, W. M., He, T. J., Chen, D. M. and Liu, F. C., *Chem. Phys. Lett.* 420 (2006) 550.

Tian, D., Zhang, H. and Zhao, J., *Solid State Commun.* 144 (2007) 174.

Toshima, N., Kuishihashi, K., Yonezawa, T. and Hirai, H., *Chem. Lett.* 18 (1989) 1769.

Toshima, N. and Yonezawa, T., *New. J. Chem.* 22 (1998) 1179.

Tripathy, S. K., *Colloid. Surface. A* 331 (2008) 202.

## U

## V

Valerio, G. and Toulhoat, H., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10827.

Valiev, M., Bylaska, E.J., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T.P., Van Dam, H.J.J., Wang, D., Nieplocha, J. et al. *Comp. Phys. Comm.* 181 (2010) 1477.

Varganov, S. A., Olson, R. M., Gordon, M. S. and Metiu, H., *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 2531.

Verlet, J. R. R., *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 505.

Vosko, S. H., Wilk, L. and Nusair, M., *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.

## W

Walch, S. P., Bauslicher Jr., C. W. and Langhoff, S. R., *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5900.

Walker, A. V., *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 094310.

Walliman, F., Frey, H. M., Leutwyler, S. and Riley, M., *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* 40 (1997) 30.

Wang, S. W., *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 4633.

Wang, Y. and Toshima, N., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5301.

Wang, J., Wang, G. and Zhao, J., *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 716.

Wang, Y. and Gong, X. G., *Eur. Phys. J. D* 34 (2005) 19.

- Wang, C. C., Zhao, R. N. and Han, J. G., J. Chem. Phys. 124 (2006) 194301.
- Wang, M. Y., Liu, X. J., Meng, J. and Wu, Z. J., J. Mol. Struct: Theochem 804 (2007) 47.
- Wedum, E. E., Grant, E. R., Cheng, P. Y., Willey, K. F. and Duncan, M. A., J. Chem. Phys. 100 (1994) 6312.
- Weigend, F. and Ahlrichs, R., Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297.
- Weisbuch, C. and Vinter, B., *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications* (Academic Press, San Diego, U.S.A, 1991).
- Weller, D. and Doerner, M. F., Annu. Rev. Mater. Res. 30 (2000) 611.
- Wells Jr., D. H., Delgass, W. N. and Thomson, K. T., J. Chem. Phys. 117 (2002) 10597.
- Wertheim, G. K., DiCenzo, S. B. and Buchanan, D. N. E., Phys. Rev. B 33 (1986) 5384.
- Wilcoxon, J. P., Sylwester, A., Nigrey, P., Martino, A., Quintana, C. and Baughman, R., Eighth Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceedings, 1991.
- Wilcoxon, J. P. and Abrams, B. L., Chem. Soc. Rev. 35 (2006) 1162.
- Wu, X., Senapati, L., Nayak, S. K., Selloni, A. and Hajaligol, M., J. Chem. Phys. 117 (2002) 4010.
- Wu, Z. J., Chem. Phys. Lett. 383 (2004) 251.
- Wu, Z. J., Zhang, H. J., Meng, J., Dai, Z. W., Han, B. and Jin, P. C., J. Chem. Phys. 121 (2004) 4699.
- Wucher, A., Wahl, M. and Oechsner, H., Nucl. Instrum. Meth. B 82 (1993) 337.

## X

- Xiao, C., Krüger, S., Belling, T., Mayer, M. and Rösch, N., Int. J. Quant. Chem. 74 (1999) 405.
- Xiao, Q., Krotkov, R. V. and Tuominen, M. T., J. App. Phys. 99 (2006) 08G305.
- Xirouchaki, C. and Palmer, R. E., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362 (2004) 117.

## Y

- Yamada, Y. and Castleman Jr., A. W., J. Chem. Phys. 97 (1992) 4543.
- Yanai, T., Tew, D. P. and Handy, N. C., Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51.
- Yang, M. and Jackson, K. A., J. Chem. Phys. 122 (2005) 184317.
- Yang, M., Jackson, K. A. and Jellinek, J., J. Chem. Phys. 125 (2006) 144308.
- Yoffe, A. D., Adv. Phys. 42 (1993) 173.

Yoon, J., Kim, K. S. and Baeck, K. K., J. Chem. Phys. 112 (2000) 9335.

Yoon, K. I., Byeon, J. H., Park, C. W. and Hwang, J., Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 1251.

Yoon, K. I., Byeon, J. H., Park, J. H., Ji, J. H., Bae, G. N. and Hwang, J., Environ. Eng. Sci. 25 (2008) 289.

## **Z**

Zacarias, A. G., Castro, M., Tour, J. M. and Seminario, J. M., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 7692.

Zhang, W., Ge, Q. and Wang, L., J. Chem. Phys. 118 (2003) 5793.

Zhang, J., Lima, F. H. B., Shao, M. H., Sasaki, K., Wang, J. X., Hanson, J. and Adzic, R. R., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 22701.

Zhang G. and Musgrave, C. B., J. Phys. Chem. A 111 (2007) 1554.

Zhao, Q. and Parr, R. G., J. Chem. Phys. 98 (1993) 543.

Zhao, S., Li, Z. H., Wang, W. N. and Fan, K. N., J. Chem. Phys. 122 (2005) 144701.

Zhao, G. F. and Zeng, Z., J. Chem. Phys. 125 (2006) 014303.

Zhao, S., Li, Z. H., Wang, W. N., Liu, Z. P., Fan, K. N., Xie, Y. and Schaeffer III, H. F., J. Chem. Phys. 124 (2006) 184102.

Zhao, G. F., Sheng, X. F., Zhi, L. L., Sun, J. M. and Gu, Y. Z., J. Mol. Struct.: Theochem 908 (2009) 40.

Zhou, Y. H., Zeng, Z. and Ju, X., Microelectr. J. 40 (2009) 832.

# Παράρτημα Α. Δυναμικά ανταλλαγής- συσχετισμού.

---

Στην Παράγραφο 2.3.5 παρουσιάσαμε τις σημαντικότερες κατηγορίες δυναμικών ανταλλαγής-συσχετισμού και μερικές αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις από αυτά. Επειδή όμως κάποια δυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς μας έχουν πολύ πολύπλοκη μορφή, θα τα περιγράψουμε στο παράρτημα αυτό. Πιο συγκεκριμένα, θα αναλύσουμε τη μορφή της ανταλλαγής και συσχετισμού PBE (Perdew 1996), καθώς και των συσχετισμών PW91 (Perdew 1992), LYP (Lee 1988) και VWN5 (Vosko 1980).

- Ανταλλαγή PBE

Η ανταλλαγή μπορεί να γραφεί γενικά:

$$E_X = \int d^3r \rho \epsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s) \quad (A.1)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων,  $\epsilon_X^{unif}$  η ανταλλαγή του ομοιογενούς νέφους ηλεκτρονίων και  $s$  η αδιάστατη παράγωγος της πυκνότητας ηλεκτρονίων<sup>1</sup>. Η ανταλλαγή PBE χρησιμοποιεί μια συνάρτηση  $F_X(s)$  που ικανοποιεί τους παρακάτω όρους:

1.  $F_X(0) = 1$  (A.2)

2.  $E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{E_X[2\rho_\alpha] + E_X[2\rho_\beta]}{2}$  (A.3)

3. Για μικρές μεταβολές της πυκνότητας γύρω από την ομοιογενή πυκνότητα (όταν δηλαδή  $s \rightarrow 0$ ), θα πρέπει να επανακτάται η συμπεριφορά της προσέγγισης LSD.
4. Θα πρέπει να ικανοποιείται το όριο Lieb-Oxford (Perdew 1991):

---

<sup>1</sup> Γράφεται  $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}$  όπου  $k_F$  το κυματοδιάνυσμα Fermi.

$$E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] \geq E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \geq -1.679e^2 \int d^3r \rho^{4/3} \quad (A.4)$$

Μία συνάρτηση που βρέθηκε να ικανοποιεί τους παραπάνω περιορισμούς είναι η:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (\mu s^2)/\kappa} \quad (A.5)$$

όπου  $\mu \cong 0.21951$  και  $\kappa = 0.804$ .

- **Συσχετισμός PBE**

Όπως η αντίστοιχη ανταλλαγή, έτσι και ο συσχετισμός PBE βασίζεται σε μία συνάρτηση που ικανοποιεί συγκεκριμένους όρους. Κατ'αρχάς γράφουμε τη γενική μορφή:

$$E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3r \rho [\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (A.6)$$

όπου  $r_s$  είναι η ακτίνα Seitz, το  $\zeta$  η σχετική πόλωση του σπιν και  $t$  μία άλλη αδιάστατη μορφή της παραγώγου της πυκνότητας ηλεκτρονίων<sup>1</sup>. Η συνάρτηση  $H$  που θα επιλεγεί πρέπει να υπακούει στα παρακάτω:

1. Στο όριο της αργής μεταβολής της πυκνότητας (δηλαδή όταν  $t \rightarrow 0$ ):

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \beta \varphi^3 t^2 \quad (A.7)$$

όπου  $a_0$  ο κυματάρριθμος Thomas-Fermi και  $\beta \cong 0.066725$ .

2. Στο όριο της απότομης μεταβολής της πυκνότητας (όταν  $t \rightarrow \infty$ ):

$$H \rightarrow -\epsilon_C^{unif} \quad (A.8)$$

δηλαδή παύει να υπάρχει ο συσχετισμός.

3. Με ομοιόμορφη μεταβολή προς το όριο υψηλής πυκνότητας, η ενέργεια του συσχετισμού πρέπει να είναι ανάλογη μιας σταθεράς:

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \gamma \varphi^3 \ln t^2 \quad (A.9)$$

Η συνάρτηση που προτάθηκε και ικανοποιεί όλα τα παραπάνω είναι η:

---

<sup>1</sup> Εδώ έχουμε  $t = \frac{|\nabla\rho|}{2\varphi k_F \rho}$ , όπου το  $\varphi$  είναι παράγοντας κανονικοποίησης του σπιν.

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \varphi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (A.10)$$

όπου:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ \frac{-\epsilon_c^{unif}}{(\gamma \varphi^3 e^2)/a_0} \right\} - 1 \right]^{-1} \quad (A.11)$$

και  $\gamma \cong 0.031091$ .

- Συσχετισμός PW91

Στην περίπτωση του δυναμικού PW91, η ενέργεια συσχετισμού γράφεται γενικά:

$$E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3 r \rho [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (A.12)$$

Οι παράμετροι  $r_s, \zeta$  και  $t$  έχουν και εδώ την ίδια σημασία με αυτήν στο συσχετισμό PBE. Η συνάρτηση  $H$  μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη:

$$H = H_0 + H_1 \quad (A.13)$$

όπου:

$$H_0 = \frac{g^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (A.14)$$

και

$$H_1 = \nu \left[ C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3C_x}{7} \right] g^3 t^2 \exp \left[ -\frac{100g^4 k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (A.15)$$

Στις παραπάνω εκφράσεις το  $A$  ισούται με:

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{\exp[-2\alpha \epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)/g^3 \beta^2] - 1} \quad (A.16)$$

Περαιτέρω,  $\alpha = 0.09$  και  $\beta = \nu C_c(0)$  με  $\nu$  σταθερά και την τιμή της συνάρτησης  $C_c(r_s)$  (Rasolt 1986) για  $r_s = 0$  ίση με 0.004235. Επίσης, η σταθερά  $C_x$  ισούται με -0.001667,  $k_F$  είναι και πάλι το κυματοδιάνυσμα Fermi και  $k_s = (4k_F/\pi)^{\frac{1}{2}}$ .

- Συσχετισμός LYP

Ο συσχετισμός LYP διαφέρει από αυτούς που αναλύσαμε παραπάνω από την άποψη ότι περιέχει τέσσερις μεταβλητές  $a, b, c$  και  $d$  των οποίων οι τιμές βρέθηκαν με προσαρμογή δεδομένων. Η γενική του μορφή είναι:

$$E_C(\rho_\alpha, \rho_\beta) = -\alpha \int \frac{\gamma(r)}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[ 2^{2/3} C_F \rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\beta^{8/3} - \rho t_w + \frac{1}{9} (\rho_\alpha t_w^a + \rho_\beta t_w^b) \right] + \frac{1}{18} (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \right\} \exp(-c\rho^{-1/3}) dr \quad (A.17)$$

όπου:

$$\gamma(r) = 2 \left[ 1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) + \rho_\beta^2(r)}{\rho^2(r)} \right] \quad (A.18)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (A.19)$$

και

$$t_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho(r) \quad (A.20)$$

Οι τιμές των τεσσάρων μεταβλητών  $a, b, c$  και  $d$  προέρχονται από προσαρμογή σε υπολογισμούς για το άτομο του Ηλίου και έχουν τιμές 0.04918, 0.132, 0.2533 και 0.349, αντίστοιχα.



- Συσχετισμός VWN5

Ο συσχετισμός VWN5 ανήκει στις μεθόδους LDA οπότε, σε αντίθεση με τις παραπάνω περιπτώσεις, δεν κάνει χρήση της παραγώγου της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Στη γενική του μορφή γράφεται:

$$E_C(r_s, \zeta) = E_C(r_s) + \Delta E_C(r_s, \zeta) \quad (A.21)$$

Στην παραπάνω  $E_C(r_s)$  είναι η περίπτωση που το  $\zeta$  (η σχετική πόλωση των σπιν) είναι ίση με το μηδέν και η ενέργεια του συσχετισμού μπορεί να υπολογιστεί αριθμητικά. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι υπολογισμοί των Ceperley και Alder (Ceperley 1980), στα αποτελέσματα των οποίων προσαρμόστηκε συνάρτηση της μορφής:

$$E_C(r_s) = A_a \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (A.22)$$

όπου:

$$X(x) = x^2 + bx + c \quad (A.23)$$

$$Q = (4c - b^2)^{1/2} \quad (A.24)$$

$$A_a = -\frac{1}{3}\pi^2 \quad (A.25)$$

και

$$x = r_s^{1/2} \quad (A.26)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις  $x_0, b$  και  $c$  είναι οι παράμετροι της προσαρμογής στα αποτελέσματα των Ceperley και Alder. Η δημοσίευση των Vosko, Wilk και Nusair (Vosko 1980) που παρουσιάζει το συγκεκριμένο μοντέλο περιέχει πέντε διαφορετικές παραλλαγές για τη μορφή του όρου  $\Delta E_C(r_s, \zeta)$  της εξίσωσης A.21, καθώς και διαφορετικές τιμές για τις παραμέτρους  $x_0, b$  και  $c$ . Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε το πέμπτο μοντέλο που παρουσιάζεται, το VWN5, και οι παράμετροι παίρνουν τις τιμές -0.0047584, 1.13107 και 13.0045, αντίστοιχα.

Επιστρέφοντας στην εξίσωση A.21, το δεύτερο μέρος της γράφεται:

$$\Delta E_C(r_s, \zeta) = a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} [1 + \beta(r_s)\zeta^4] \quad (A.27)$$

όπου:

$$a_c(r_s) = A_a \ln r_s + C_a \quad (A.28)$$

$$C_a = \frac{\ln(16\pi/\alpha) - 3 + d}{3\pi^2} \quad (A.29)$$

$$\beta(r_s) = \frac{f''(0)\Delta E_C(r_s, 1)}{a_c(r_s)} - 1 \quad (A.30)$$

και

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (A.31)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, οι παράμετροι  $\alpha$  και  $d$  είναι ίσες με 0.534 και  $(4/9\pi)^{1/3}$ , ενώ η τιμή του  $\Delta E_C(r_s, 1)$  είναι γνωστή από τους υπολογισμούς των Ceperley και Alder.

# Παράρτημα Β. Βάση και Ενεργό Δυναμικό

## Πυρήνα LANL2DZ

- Βάση LANL2DZ

Η βάση που χρησιμοποιήσαμε είναι τύπου GTO και έχει τη γενική μορφή (Hay 1985b):

$$\eta = \sum_i C_i r^l \exp[-a_i r^2] \quad (B.1)$$

όπου  $C_i$  και  $a_i$  παράμετροι που διαφέρουν για κάθε στοιχείο και  $l$  ο τροχιακός κβαντικός αριθμός. Οι τιμές των παραμέτρων για τα μέταλλα Ag, Zr, Cu και Pd δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

$a_i$	$C_i$	$a_i$	$C_i$
Ag		Zr	
4s orbital			
2.9500	-1.784583	1.9760	-.914787
2.1490	2.017140	1.1540	1.085915
.6684	.605089	.3910	.675217
.0997	.008114	.1001	.010652
.0347	-.001506	.0334	-.002117
5s orbital			
2.9500	.574282	1.9760	.331084
2.1490	-.702991	1.1540	-.432744
.6684	-.277563	.3910	-.451019
.0997	.630189	.1001	-.479024
.0347	.512782	.0334	.744664
4p orbital			
6.5530	.107627	4.1920	-.092509
1.5650	.738411	.8764	.672996
.5748	.371119	.3263	.421299
.0833	.012393	.0724	.022838
.0252	-.003468	.0243	-.003670
4d orbital			
3.3910	.122831	2.2690	-.049755
1.5990	.417171	.7855	.392753
.6282	.453388	.2615	.507490
.2108	.232117	.0802	-.311661

Πίνακας Β.1: Παράμετροι βάσης LANL2DZ για τα άτομα Ag και Zr.

$\alpha_i$	$C_i$	$\alpha_i$	$C_i$
Cu		Pd	
3s orbital			
8.1760	-.419145	2.7870	-1.601728
2.5680	.735292	1.9650	1.839211
.9587	.550100	.6243	.600558
.1153	.012726	.1496	.008203
.0396	-.004027	.0436	.000234
4s orbital			
8.1760	-.089201	2.7870	.527184
2.5680	-.179247	1.9650	-.653330
.9587	-.234761	.6243	-.333243
.1153	.539268	.1496	.397129
.0396	.575271	.0436	.783642
3p orbital			
25.6300	-.048802	5.9990	-.103179
3.1660	.625804	1.4430	.743447
1.0230	.470505	.5264	.364547
.0860	.018172	.0899	.011932
.0240	-.006569	.0262	-.002519
3d orbital			
41.3400	.040754	6.0910	.032760
11.4200	.195077	1.7190	.452930
3.8390	.397458	.6056	.496964
1.2300	.465382	.1883	.250281
.3102	.288097		

Πίνακας B.2: Παράμετροι βάσης LANL2DZ για τα άτομα Cu και Pd.

- Ενεργό Δυναμικό Πυρήνα LANL2DZ

Το σχετικιστικό ενεργό δυναμικό πυρήνα που χρησιμοποιήσαμε αποτελείται από ένα άθροισμα συναρτήσεων Gauss της μορφής (Hay 1985b):

$$U(r) = \sum_k d_k r^{n_k} \exp[-\zeta_k r^2] \quad (B.2)$$

Οι παράμετροι  $d_k$ ,  $n_k$  και  $\zeta_k$  για κάθε στοιχείο που μας αφορά δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

$n_k$	$\zeta_k$	$d_k$	$n_k$	$\zeta_k$	$d_k$
Ag			Pd		
f potential			f potential		
0	568.7006237	-.0587930	0	598.3336444	-.0563177
1	162.3579066	-20.1145146	1	162.4298290	-20.1288036
2	51.1025755	-104.2733114	2	51.5714771	-105.8197923
2	16.9205822	-40.4539787	2	16.4888260	-42.5733345
2	6.1669596	-3.4420009	2	5.8287656	-3.6165086
s-f potential			s-f potential		
0	76.0974658	2.9861527	0	73.3806304	3.0003651
1	15.3327359	35.1576460	1	14.7550438	32.4350093
2	18.7715345	-450.1809906	2	17.8350204	459.0830383
2	13.3663294	-866.0248308	2	12.7111477	-868.0629029
2	9.8236948	523.1110176	2	9.3292063	514.4726098
p-f potential			p-f potential		
0	56.3318043	4.9640671	0	55.6689877	4.9593099
1	69.0609098	21.5028219	1	64.2337771	21.1711029
2	19.2717998	546.0275453	2	17.6254952	605.0560092
2	12.5770654	-600.3822556	2	11.9058155	-726.9641846
2	8.7956670	348.2949289	2	8.5100832	396.3274883
d-f potential			d-f potential		
0	53.4641078	3.0467486	0	49.9994728	3.0508745
1	40.1975457	23.3656705	1	39.7477547	22.2506580
2	11.9086073	777.2540117	2	11.4321366	674.8357698
2	9.7528183	-1238.8602423	2	9.1790080	-1040.8554048
2	8.1788997	608.0677121	2	7.5624429	505.9375147

Πίνακας Β.3: Παράμετροι σχετικιστικού ενεργού δυναμικού πυρήνα LANL2DZ για τα άτομα Ag και Pd.

$n_k$	$\zeta_k$	$d_k$
Cu		
d potential		
1	511.9951763	-10.0000000
2	93.2801074	-72.5548282
2	23.2206669	-12.7450231
s-d potential		
0	173.1180854	3.0000000
1	185.2419886	23.8351825
2	73.1517847	473.8930488
2	14.6884157	157.6345823
p-d potential		
0	100.7191369	5.0000000
1	130.8345665	6.4990936
2	53.8683720	351.4605395
2	14.0989469	85.5016036

$n_k$	$\zeta_k$	$d_k$
Zr		
f potential		
0	645.9321873	-.0425843
1	134.7547401	-20.2222409
2	42.3074619	-101.8695172
2	12.0003227	-41.6195784
2	4.1260454	-4.6986160
s-f potential		
0	117.6251862	2.7910559
1	22.9646089	41.9489459
2	4.5225298	67.7271866
p-f potential		
0	47.1953145	4.9911144
1	48.0356033	20.7193172
2	19.4541456	195.5867758
2	4.0512875	48.2877176
d-f potential		
0	79.9073983	3.0049226
1	45.8263798	25.9377989
2	26.9903522	125.1244934
2	9.6835718	70.7634022
2	2.7995666	15.0492822

Πίνακας Β.4: Παράμετροι σχετικιστικού ενεργού δυναμικού πυρήνα LANL2DZ για τα άτομα Cu και Zr.

# Παράρτημα Γ. Συμμετρία και ομάδες σημείου

---

Ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στους υπολογισμούς πρώτων αρχών γενικά είναι η συμμετρία. Καθορίζοντας ότι το προς μελέτη σύστημα έχει συγκεκριμένες ιδιότητες όσον αφορά την τοπολογία του, θέτουμε περιορισμούς οι οποίοι απλοποιούν και επιταχύνουν τους υπολογισμούς μας. Οι περιορισμοί αυτοί υπεισέρχονται σε δύο σημεία των υπολογισμών: το σχήμα των μοριακών τροχιακών αλλά και στις θέσεις των ατόμων όταν κάνουμε ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Παρακάτω θα αναλύσουμε τους τύπους συμμετρίας και τις συνέπειες που έχει η χρήση της.

Η συμμετρία ενός μορίου μπορεί να περιγραφεί από 5 τύπους «στοιχείων»:

- **Άξονας συμμετρίας:** ένας άξονας που όταν περιστραφεί γύρω του κατά  $\frac{360^\circ}{n}$  το μόριο προκύπτει ένα μόριο πανομοιότυπο με το αυθεντικό. Η συντομογραφία του είναι  $C_n$ . Κλασικά παραδείγματα είναι ο  $C_2$  άξονας στο μόριο του νερού και ο  $C_3$  στο μόριο της αμμωνίας. Ένα μόριο μπορεί να έχει πάνω από έναν άξονα περιστροφής. Αυτός με το μεγαλύτερο  $n$  καλείται κύριος άξονας και κατά σύμβαση τοποθετείται στον z-άξονα στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων.
- **Επίπεδο συμμετρίας:** ένα επίπεδο ανάκλασης διαμέσου του οποίου δημιουργείται ένα πανομοιότυπο είδωλο και συντομογραφείται με το γράμμα  $\sigma$ . Ένα επίπεδο συμμετρίας παράλληλο με τον κύριο άξονα αποκαλείται κάθετο ( $\sigma_v$ ) και ένα κάθετο αποκαλείται παράλληλο ( $\sigma_h$ ). Αν πάλι ένα κάθετο επίπεδο συμμετρίας διχοτομεί τη γωνία που σχηματίζουν δύο  $C_2$  άξονες κάθετοι στον κύριο, τότε αυτό ονομάζεται διεδρικό ( $\sigma_d$ ). Ένα επίπεδο συμμετρίας μπορεί επίσης να γραφεί χρησιμοποιώντας τον Καρτεσιανό του προσανατολισμό π.χ. (xz).
- **Κέντρο συμμετρίας:** ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας όταν για κάθε άτομο υπάρχει ένα ίδιο διαμετρικά απέναντι από το κέντρο αυτό. Η συντομογραφία του κέντρου συμμετρίας είναι  $i$ . Παραδείγματα αποτελούν το τετραφθορίδιο του ξένου

(XeF<sub>4</sub>), όπου το κέντρο συμμετρίας βρίσκεται στο άτομο του ξένου και το μόριο του βενζολίου (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), όπου το κέντρο βρίσκεται στο μέσο του δακτυλίου.

- **Άξονας ανάκλασης-περιστροφής:** ένας άξονας που όταν περιστραφεί γύρω του κατά  $\frac{360^\circ}{n}$  και έπειτα ανακλαστεί σε επίπεδο κάθετο προς αυτόν το μόριο παραμένει ίδιο. Η συντομογραφία του είναι S<sub>n</sub> με το n πάντα ζυγό.
- **Ταυτότητα:** αυτό το στοιχείο συμμετρίας δεν επιφέρει καμμία απολύτως μεταβολή και η συντομογραφία του είναι E.

Ομάδα σημείου ονομάζεται ένα σύνολο πράξεων συμμετρίας που σχηματίζουν ένα μαθηματικό σύνολο για το οποίο τουλάχιστον ένα σημείο παραμένει αμετάβλητο μετά από όλες τις πράξεις του συνόλου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι γραφής των ομάδων σημείου. Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο Schönflies.

Σύμφωνα με τη θεωρία σημείου ένα σετ πράξεων συμμετρίας σχηματίζουν σύνολο όταν πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Το αποτέλεσμα της συνεχούς εφαρμογής οποιωνδήποτε δύο πράξεων είναι επίσης μέρος του συνόλου.
- Η εφαρμογή των πράξεων είναι προσεταιριστική, δηλαδή: A(BC)=AB(C).
- Το σύνολο περιέχει την πράξη της ταυτότητας E, ώστε AE=EA=A για οποιαδήποτε πράξη A του συνόλου.
- Για κάθε πράξη A του συνόλου υπάρχει το αντίστροφο στοιχείο A<sup>-1</sup>, έτσι ώστε A<sup>-1</sup>A=AA<sup>-1</sup>=E.

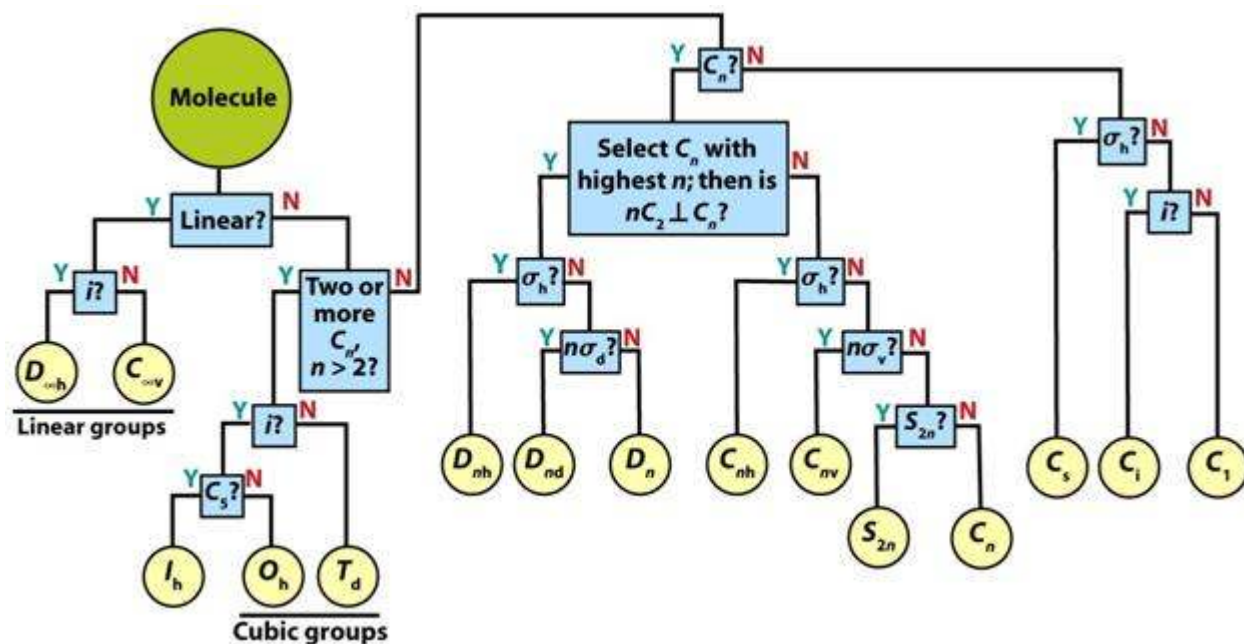
Τάξη του συνόλου ονομάζεται ο αριθμός των πράξεων συμμετρίας αυτού. Για παράδειγμα, το στοιχείο ομάδας του μορίου του νερού είναι C<sub>2v</sub>, με πράξεις συμμετρίας E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub> και σ<sub>v</sub>', οπότε η τάξη του είναι 4. Παρακάτω ακολουθεί ένας πίνακας με συνήθεις ομάδες σημείου καθώς, τα στοιχεία που τις αποτελούν καθώς και απλές περιγραφές όπου αυτό είναι δυνατόν.



Ομάδα σημείου	Στοιχεία συμμετρίας	Περιγραφή
$C_1$	E	Χωρίς συμμετρία
$C_s$	E $\sigma_h$	Επίπεδο χωρίς άλλη συμμετρία
$C_i$	E $i$	Κέντρο συμμετρίας
$C_{\infty v}$	E $2C_{\infty}$ $\sigma_v$	Γραμμικό
$D_{\infty h}$	E $2C_{\infty}$ $\infty\sigma_v$ $i$ $2S_{\infty}$ $\infty C_2$	Γραμμικό με κέντρο συμμετρίας
$C_2$	E $C_2$	Γεωμετρία «ανοιχτού βιβλίου»
$C_3$	E $C_3$	Γεωμετρία έλικα
$C_{2h}$	E $C_2$ $i$ $\sigma_h$	Επίπεδο με κέντρο συμμετρίας
$C_{3h}$	E $C_3$ $C_3^2$ $\sigma_h$ $S_3$ $S_3^5$	
$C_{2v}$	E $C_2$ $\sigma_v(xz)$ $\sigma_v'(yz)$	Τύπου $H_2O$ ή $SF_4$
$C_{3v}$	E $2C_3$ $3\sigma_v$	Τριγωνική διπυραμίδα
$C_{4v}$	E $2C_4$ $C_2$ $2\sigma_v$ $2\sigma_d$	Τετραγωνική πυραμίδα
$D_3$	E $C_3(z)$ $3C_2$	Τριπλή έλικα
$D_{2h}$	E $C_2(z)$ $C_2(y)$ $C_2(x)$ $i$ $\sigma(xy)$ $\sigma(xz)$ $\sigma(yz)$	Επίπεδα με κέντρο συμμετρίας
$D_{3h}$	E $2C_3$ $3C_2$ $\sigma_h$ $2S_3$ $3\sigma_v$	Τριγωνικό επίπεδο ή τριγωνική διπυραμίδα
$D_{4h}$	E $2C_4$ $C_2$ $2C_2'$ $2C_2''$ $i$ $2S_4$ $\sigma_h$ $2\sigma_v$ $2\sigma_d$	Τετραγωνικό επίπεδο
$D_{5h}$	E $2C_5$ $2C_5^2$ $5C_2$ $\sigma_h$ $2S_5$ $2S_5^3$ $5\sigma_v$	Πενταγωνικό
$D_{6h}$	E $2C_6$ $2C_3$ $C_2$ $3C_2'$ $3C_2''$ $i$ $3S_3$ $2S_6^3$ $\sigma_h$ $3\sigma_d$ $3\sigma_v$	Εξαγωνικό
$D_{2d}$	E $2S_4$ $C_2$ $2C_2$ $2C_2'$ $2\sigma_d$	Συστροφή $90^\circ$
$D_{3d}$	E $2C_3$ $3C_2$ $i$ $2S_6$ $3\sigma_d$	Συστροφή $60^\circ$
$D_{4d}$	E $2S_8$ $2C_4$ $2S_8^3$ $C_2$ $4C_2'$ $4\sigma_d$	Συστροφή $45^\circ$
$D_{5d}$	E $2C_5$ $2C_5^2$ $5C_2$ $i$ $3S_{10}^3$ $2S_{10}$ $5\sigma_d$	Συστροφή $36^\circ$
$T_d$	E $8C_3$ $3C_2$ $6S_4$ $6\sigma_d$	Τετραεδρική
$O_h$	E $8C_3$ $6C_2$ $6C_4$ $3C_2'$ $i$ $6S_4$ $8S_6$ $3\sigma_h$ $6\sigma_d$	Οκταεδρική ή κυβική
$I_h$	E $12C_5$ $12C_5^2$ $20C_3$ $15C_2$ $i$ $12S_{10}$ $12S_{10}^3$ $20S_6$ $15\sigma$	Εικοσαεδρική

**Πίνακας Γ.1:** Ομάδες σημείου μαζί με τα στοιχεία συμμετρίας τους και σύντομες περιγραφές.

Σε περίπτωση που για ένα δεδομένο μόριο θέλουμε να προσδιορίσουμε την ομάδα σημείου του, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα διάγραμμα ροής όπως το παρακάτω:



**Εικόνα Γ.1:** Διάγραμμα ροής για τον προσδιορισμό ομάδας σημείου.

Όπως προείπαμε στην αρχή του παραρτήματος, ο ορισμός της ομάδας σημείου για ένα υπό μελέτη μόριο μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη και να επιταχύνει σημαντικά έναν υπολογισμό. Όταν κάνουμε γεωμετρική βελτιστοποίηση ορίζοντας τη συμμετρία μειώνουμε κατά πολύ τις παραμέτρους της διαδικασίας. Για παράδειγμα, όταν μελετάμε το μόριο του νερού χωρίς χρήση συμμετρίας (ομάδα  $C_1$ ) λαμβάνουμε υπόψιν  $3N=9$  παραμέτρους. Από την άλλη, θεωρώντας ότι το τριμερές αυτό ανήκει στην ομάδα  $C_{2v}$  οι παράμετροι μειώνονται σε μόλις 3, μειώνοντας κατά πολύ το υπολογιστικό κόστος.

Η έννοια της συμμετρίας στους υπολογισμούς όμως θα πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή. Για διάφορους λόγους (π.χ. φαινόμενο Jahn-Teller) οι τελικές δομές μπορεί να παρεκκλίνουν από την υψηλή συμμετρία και τελικά παρουσιάζονται ελαφρώς παραμορφωμένες. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο όταν κάνουμε γεωμετρική

βελτιστοποίηση θα πρέπει είτε να χρησιμοποιούμε μια χαμηλής τάξης ομάδα σημείου, είτε αρχικά μια υψηλή και μόλις βρεθεί ελάχιστο να αφαιρούμε τη συμμετρία τελείως. Δεν πρέπει δηλαδή να ξεχνάμε ότι όταν χρησιμοποιούμε συμμετρία θέτουμε ουσιαστικά αυστηρούς κανόνες όσον αφορά τη δομή που θα προκύψει.