



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΖΕΓΚΟΣ ΜΑΝΟΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΟΡΙΩΝ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΧΑΛΚΟΥ
(111) ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΠΡΩΤΩΝ ΑΡΧΩΝ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΕΤΟΣ 2016

Εσώφυλλο:

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης:

Χημεία και Τεχνολογία Υλικών

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 12/2/16 από την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΑ

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| 1. Λέκκα Χριστίνα | Αναπλ. Καθηγήτρια |
| 2. Λοιδωρίκης Ελευθέριος | Αναπλ. Καθηγητής |
| 3. Παπαγεωργίου Δημήτριος | Αναπλ. Καθηγητής |

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

Ζέγκος Μάνος

(Υπογραφή υποψηφίου)

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Χημεία και Τεχνολογία υλικών" του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Προτού προχωρήσουμε στην ανάλυση της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Χριστίνα Λέκκα για την υπομονή της, την καθοδήγησή της καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά της στην έρευνα και συγγραφή αυτής της εργασίας. Χωρίς την υποστήριξή της η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας δεν θα ήταν εφικτή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και την κα. Ο. Παπαχρήστου για την στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια του κύκλου σπουδών και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της επιτροπής Αναπλ. Καθ. Ελ. Λοιδωρίκη και Αναπλ. Καθ. Δ. Παπαγεωργίου όπως και στον Καθ. Γ. Ευαγγελάκη για την κριτική ανάλυση και αξιολόγηση.

Περίληψη

Η υδροφιλία, η υδροφοβία και η σχετική αντιρρυπαντική ικανότητα των μεταλλικών επιφανειών έχουν σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές στη διάβρωση, ετερογενή κατάλυση, στους βιολογικούς αισθητήρες κ.ά. Έρευνες έχουν δείξει πως ο χαρακτηρισμός μιας μεταλλικής επιφάνειας ως υδρόφιλη ή υδρόφοβη σχετίζεται με τον αριθμό των μεταλλικών d ηλεκτρονίων που θεωρούνται υπεύθυνα για τη δέσμευση των μορίων νερού στην επιφάνεια, ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό την υδροφιλία της. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε θεωρητικά η συμπεριφορά δομών μορίων νερού στην επιφάνεια Χαλκού (111) με τη θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (Density Functional Theory) χρησιμοποιώντας το κώδικα SIESTA.

Για το μονομερές, η on top θέση βρέθηκε ενεργειακά προτιμητέα, με το άτομο του Οξυγόνου να βρίσκεται πάνω από ένα επιφανειακό άτομο Χαλκού, παρουσιάζοντας τη χαμηλότερη ενέργεια δέσμευσης και το μικρότερο μήκος στο δεσμό Οξυγόνου-Χαλκού. Ακολουθούν οι Bridge, Hcp και Fcc θέσεις με διαφορά στην ενέργεια έως 0.2eV. Τα διμερές, τριμερές και εξαμερές ακολουθούν ίδια συμπεριφορά με το μονομερές. Συγκεκριμένα, το εξαμερές με την επίπεδη δομή (Cyclic) δύο διαστάσεων προτιμάται αντί των δύο τρισδιάστατων δομών (Cage, Prism) που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως προτιμάται η δι-διάστατη κάλυψη των ΣΜ νερού σε σχέση με αυτή των τριών διαστάσεων υποδηλώνοντας ότι σε αυτές τις διαστάσεις νάνο η επιφάνεια του Χαλκού είναι υδρόφιλη. Επιπλέον, οι υπολογισμοί πρώτων αρχών απέδειξαν ότι οι δομές νερού μπορούν να σχηματίσουν δεσμικές καταστάσεις με τα άτομα του Χαλκού μέσω του ετεροατόμου τους (Οξυγόνου) στο ενεργειακό φάσμα στις χαμηλές ενέργειες κυρίως από -4 eV έως -5.5 eV. Επίσης, κοντά στο επίπεδο Fermi παρατηρήθηκαν κυρίως αντι-δεσμικά τροχιακά ανάμεσα στα μόρια του νερού και το υπόστρωμα. Τέλος, προσομοιώσεις πρώτων αρχών Μοριακής Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν στις τρεις δομές για το εξαμερές. Τα αποτελέσματα έδειξαν την κατάρρευση των τρισδιάστατων δομών με την αύξηση της θερμοκρασίας εν αντιθέσει με την επίπεδη δομή που παρέμεινε σχεδόν αναλλοίωτη. Τα αποτελέσματα της Μοριακής Δυναμικής σε θερμοκρασία δωματίου επιβεβαίωσαν αυτά των στατικών υπολογισμών DFT.

Abstract

The hydrophilicity, the hydrophobicity as well as the related antifouling capability of the metallic surfaces have various technological applications like corrosion, heterogeneous catalysis, biological sensors, etc. Studies have shown that the characterization of a metallic surface as hydrophilic or hydrophobic is correlated with the number of metal's d-electrons which are responsible for the binding of water molecules to the surface, strengthening in that way the surface's hydrophilicity. In this thesis a theoretical study, with Density Functional Theory, has been performed for the behavior of several water molecules structures adsorbed on Cu (111) using SIESTA code.

The energetically favored H₂O site was found to be the “On top” where the O lays over a Cu surface atom, due to the lowest binding energy and the shorter O-Cu bond length. The second favored relax site was the bridge one, followed by the hcp and the fcc positions with total energy differences up to 0.2eV. The cases of H₂O dimer, trimer and hexamer follow the same behavior. In particular the hexamer with the 2d structure (Cyclic) prefers the On top site compared to the 3d prism and cage ones. These results indicate that the H₂O clusters may prefer the 2d coating compared to the 3d and can be used for the design of a hydrophilic Cu-based surface coating. In addition, calculations proved that water structures form bonded states with the Cu atoms through their heteroatom Oxygen at the energy range mainly from -4 eV to -5.5 eV. Furthermore, close to the Fermi level we mainly noticed antibonding hybridizations between the water molecules and the substrate. Finally ab initio Molecular Dynamics simulations were performed on hexamer structures. The results reveal the collapse of 3d structures into 2d while the Cyclic structure remained upon temperature raise. DFT-Molecular Dynamics at room temperature are in line with the DFT static calculations.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Η σημασία της υδροφιλίας, της υδροφοβίας και οι εφαρμογές τους.....	1
1.2. Εναπόθεση σταγόνων νερού σε μεταλλικές επιφάνειες.....	4
1.3. Δομές μορίων και cluster νερού.....	7
1.3.1. Μόριο νερού - Μονομερές (Monomer).....	7
1.3.2. Δύο μόρια νερού - Διμερές (Dimer).....	9
1.3.3. Έξι μόρια νερού - Εξαμερές (Hexamer).....	10
1.4. Η επιφάνεια Χαλκού και οι ιδιότητές της.....	12
1.5. Ο δεσμός Υδρογόνου.....	12
1.6. Σκοπός της παρούσης εργασίας.....	14
2. Υπολογιστικές λεπτομέρειες και μεθοδολογία.....	15
2.1. Θεωρία DFT.....	15
2.1.1. Τι είναι η Υπολογιστική Επιστήμη Υλικών.....	15
2.1.2. Υπολογιστικές μέθοδοι ab initio.....	17
2.1.3. Το πολύ-σωματιδιακό πρόβλημα.....	18
2.1.4. Η θεωρία Hartree-Fock.....	20
2.1.5. Density Functional Theory (DFT).....	22
2.1.6. Εξισώσεις Kohn-Sham.....	24
2.1.7. Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA).....	26
2.1.8. Λύσεις εξισώσεων Kohn-Sham.....	27
2.1.9. Ψευδοδυναμικά.....	28
2.2. Λογισμικό.....	28
2.2.1. Πρόγραμμα SIESTA-2.0.....	28
2.2.2. Διαδικασία πειραμάτων.....	35
2.2.3. Πρόγραμμα XCrySDen.....	37
3. Υπολογισμοί-Αποτελέσματα.....	38
3.1. Ενεργειακές και Δομικές ιδιότητες.....	38

3.1.1. Μονομερές νερού.....	38
3.1.2. Διμερές νερού.....	43
3.1.3. Τριμερές νερού.....	47
3.1.4. Εξαμερές νερού.....	49
3.1.5. Πλήρη επίστρωση της επιφάνειας με μόρια νερού.....	53
3.2. Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	55
3.2.1. Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (EDOS).....	55
3.2.2. Κυματοσυναρτήσεις μορίων στην επιφάνεια.....	63
4. Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.....	70
4.1 Εισαγωγή στη προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.....	70
4.2. Θεωρία Μοριακής Δυναμικής.....	70
4.3. Αλγόριθμος Verlet.....	71
4.4. Αρχείο εισαγωγής δεδομένων (Input file).....	72
4.5. Αποτελέσματα.....	73
5. Συμπεράσματα.....	77
6. Θέματα για μελλοντική χρήση.....	79
7. Βιβλιογραφία-Αναφορές.....	80

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1.1: Σταγόνες νερού στα υπερ υδρόφοβα φύλλα λωτού με το χαρακτηριστικό τους σφαιρικό σχήμα.

Σχήμα 1.1.2: Πριν (Α) και μετά (Β) την τοποθέτηση υδρόφοβου φιλμ στο τζάμι αυτοκινήτου.

Σχήμα 1.1.3: Αλλοιωμένη μεταλλική επιφάνεια λόγω σκουριάς.

Σχήμα 1.1.4: Φακοί επαφής για τα μάτια.

Σχήμα 1.2.1: Γωνίες επαφής δύο υγρών.

Σχήμα 1.2.2: Πανοραμική (αριστερό μέρος) και πλάγια (δεξί μέρος) όψη ενός μορίου νερού πάνω από την μεταλλική επιφάνεια.

Σχήμα 1.3.1.1: Το ένα μόριο νερού (μονομερές).

Σχήμα 1.3.1.2: Μήκος ομοιοπολικού δεσμού O-H και γωνία H-O-H για το μονομερές.

Σχήμα 1.3.1.3: Κατανομή του φορτίου στο μονομερές.

Σχήμα 1.3.1.4: Δημιουργία δεσμών Υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού.

Σχήμα 1.3.2.1: Δομικά δεδομένα για το διμερές.

Σχήμα 1.3.3.1: Οι τρεις διαφορετικές δομές για το εξαμερές.

Σχήμα 1.3.3.2 Κρυσταλλική δομή του πάγου I_h .

Σχήμα 1.4.1: Το επίπεδο 111 στην κυβική εδροκεντρωμένη δομή.

Σχήμα 1.5.1 Το διμερές νερού που αντιστοιχεί σε δύο μόρια νερού δεσμευμένα με ένα δεσμό Υδρογόνου.

Σχήμα 2.2.1.1 Σχήμα του τροχιακού 3s του Mg στο MgO.

Σχήμα 3.1.1.1 Οι τέσσερις θέσεις για το μονομερές.

Σχήμα 3.1.1.2 Ορισμός μεγεθών για τον υπολογισμό της εφησυχασμένης θέσης των ατόμων χαλκού.

Σχήμα 3.1.2.1 Διαφορετικές θέσεις σε σχέση με την επιφάνεια για το διμερές.

Σχήμα 3.1.2.2 Διμερές στην On top θέση.

Σχήμα 3.1.3.1 Σχηματική απεικόνιση των δύο διαφορετικών θέσεων σε σχέση με την επιφάνεια για το τριμερές.

Σχήμα 3.1.4.1 Οι τρεις δομές για το εξαμερές, Cage, Cyclic και Prism.

Σχήμα 3.1.4.2 Οι τρεις δομές για το εξαμερές στην επιφάνεια Cu(111).

Σχήμα 3.1.4.3 Κάτοψη της Hexamer Cyclic δομής.

Σχήμα 3.1.4.4 Εξαμερές μόριο νερού στην επιφάνεια Χαλκού (111).

Σχήμα 3.1.5.1 Σχηματική απεικόνιση και κάτοψη της Πλήρης επικάλυψης.

Σχήμα 3.2.1.1 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου για το μονομερές.

Σχήμα 3.2.1.2 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου για το διμερές.

Σχήμα 3.2.1.3 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου για το τριμερές.

Σχήμα 3.2.1.4 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου για το εξαμερές.

Σχήμα 3.2.1.5 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου για την πλήρη επικάλυψη.

Σχήμα 3.2.2.1 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο μονομερές.

Σχήμα 3.2.2.2 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το μονομερές.

Σχήμα 3.2.2.3 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο διμερές.

Σχήμα 3.2.2.4 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το διμερές.

Σχήμα 3.2.2.5 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο τριμερές.

Σχήμα 3.2.2.6 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το τριμερές.

Σχήμα 3.2.2.7 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο εξαμερές.

Σχήμα 3.2.2.8 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το εξαμερές.

Σχήμα 3.2.2.9 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές ενέργειες (πάνω μέρος) και κοντά στο επίπεδο Fermi (κάτω μέρος) για την πλήρη επικάλυψη.

Σχήμα 4.5.1 Οι τρεις δομές για τα εξαμερές στην αρχική τους θέση.

Σχήμα 4.5.2 Αρχική και τελική θέση του Cyclic εξαμερούς πάνω στην επιφάνεια Cu.

Σχήμα 4.5.3 Τρία στιγμιότυπα για το εξαμερές Prism.

Σχήμα 4.5.4 Τρία στιγμιότυπα για το εξαμερές Cage.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1.1.1 Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για το μήκος του δεσμού O-H και την γωνία H-O-H για το μονομερές.

Πίνακας 3.1.1.2 Δομικά χαρακτηριστικά για το μονομερές στις τέσσερις θέσεις.

Πίνακας 3.1.1.3 Οι τιμές για την ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και την μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για τις διάφορες θέσεις του ενός μορίου νερού.

Πίνακας 3.1.1.4 Γεωμετρικές παράμετροι και ενέργεια δέσμευσης (E_{ads}) για το μονομερές.

Πίνακας 3.1.2.1 Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για το μήκος του δεσμού O-H, την απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα O και την γωνία H-O-H για κάθε μόριο νερού.

Πίνακας 3.1.2.2 Θεωρητικές τιμές για το μήκος του δεσμού O-H, την γωνία H-O-H, την απόσταση O-O, το μήκος του δεσμού του υδρογόνου και την απόσταση των ατόμων O με την επιφάνεια του χαλκού για το διμερές.

Πίνακας 3.1.2.3 Δομικά χαρακτηριστικά για το διμερές στην θέση Fcc.

Πίνακας 3.1.2.4 Ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για το διμερές.

Πίνακας 3.1.3.1 Δομικά χαρακτηριστικά για το τριμερές στην θέση On top.

Πίνακας 3.1.3.2 Δομικά χαρακτηριστικά για το τριμερές στην θέση On top vertical.

Πίνακας 3.1.3.3 Ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για το τριμερές.

Πίνακας 3.1.4.1 Δομικά χαρακτηριστικά για τις τρεις δομές στο ελεύθερο εξαμερές.

Πίνακας 3.1.4.2 Δομικά χαρακτηριστικά για τη Hexamer Cyclic δομή.

Πίνακας 3.1.4.3 Ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και μέγιστη δύναμη (Max force tolerance)για το εξαμερές.

Πίνακας 3.1.5.1 Ενέργεια δέσμευσης και μέγιστη δύναμη για το πλήρη επικάλυψη.

1. Εισαγωγή

1.1. Η σημασία της υδροφιλίας, της υδροφοβίας και εφαρμογές τους

Το κάθε υλικό χαρακτηρίζεται από την επαφή του με το νερό. Κάποια εξ αυτών έχουν την ιδιότητα να απορροφούν το νερό και ονομάζονται υδρόφιλα, ενώ εκείνα όπου οι σταγόνες του νερού έχουν την τάση να ολισθαίνουν στην επιφάνειά τους χαρακτηρίζονται ως υδρόφοβα υλικά.

Στην φύση η αλληλεπίδραση του νερού με το περιβάλλον και οι διαδικασίες που επιτελούνται έχουν μέγιστο ενδιαφέρον ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες όπου η ανάπτυξη των επιστημών και κυρίως αυτής της νανοτεχνολογίας, παρέχει τη δυνατότητα για την δημιουργία προηγμένων υλικών με ακρίβεια μερικών νανομέτρων. Με αυτή τη δυνατότητα, η επιστημονική κοινότητα μπορεί να αντιγράψει κάποιους από τους μικροσκοπικούς μηχανισμούς της φύσης με σκοπό το όφελος του ανθρώπου.

Ένα παράδειγμα είναι τα υδρόφοβα φύλλα του λωτού. Το νερό αποκτά σχήμα μικρών σφαιρών και έτσι μπορεί να κυλάει πάνω στην επιφάνεια του φύλλου παίρνοντας μαζί υπολείμματα σκόνης ή μικροοργανισμούς που ίσως θα προκαλούσαν δυσλειτουργία στο φυτό (Σχήμα 1.1.1).



Σχήμα 1.1.1 Σταγόνες νερού στα υπερυδρόφοβα φύλλα λωτού με το χαρακτηριστικό τους σφαιρικό σχήμα.

Παρατηρώντας τα φύλλα του λωτού με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρατηρούνται κάποιες ιδιομορφίες στην επιφάνεια. Σε σταθερή διάταξη παρατηρούνται κάποια μικροσκοπικά εξογκώματα τα οποία είναι επικαλυμμένα με κερώδης υδρόφοβους νανοκρυστάλλους. Αυτή η τρομερή ιδιότητα του λωτού, ενέπνευσε την επιστημονική κοινότητα για τη δημιουργία υλικών και επιφανειών μίμησης της υδροφοβίας του λωτού. Με αυτό τον τρόπο ανοίγει ένα μεγάλο πεδίο εφαρμογών όπως αυτό των αδιάβροχων ενδυμάτων, φίλτρων που καθαρίζουν το νερό από λάδια, αυτό-καθαριζόμενα και αντιβακτηριδιακά υλικά και υφάσματα. Επίσης, η χρήση υδρόφοβων υλικών στις στολές των δυτών και στις βαφές των πλοίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τριβής τους με το νερό και την ανάπτυξη μεγαλύτερων ταχυτήτων πλεύσης. Στα τζάμια των αυτοκινήτων με χρήση υδρόφοβης μεμβράνης, το νερό κυλάει δίχως την χρήση υαλοκαθαριστήρων προστατεύοντας με αυτό τον τρόπο τα τζάμια από φθορές λόγω της τριβής καθώς και αποτρέπεται η πρόσφυση λάσπης, εντόμων, σκόνης, χιονιού και πάγου (Σχήμα 1.1.2).



Σχήμα 1.1.2 Πριν (A) και μετά (B) την τοποθέτηση υδρόφοβου φιλμ στο τζάμι αυτοκινήτου.

Με την χρήση υδρόφοβων μεταλλικών υλικών, παρατείνεται ή και αποτρέπεται η δημιουργία διάβρωσης (σκουριάς) στην επιφάνεια του μετάλλου, πολύ σημαντικό κυρίως για τα πλοία (Σχήμα 1.1.3) αλλά και για την εισαγωγή μεταλλικών εμφυτευμάτων στο ανθρώπινο σώμα.



Σχήμα 1.1.3 Αλλοιωμένη μεταλλική επιφάνεια λόγω σκουριάς.

Η υδροφιλία των υλικών έχει αντίστοιχα πολύ μεγάλη σημασία και σε αρκετές περιπτώσεις είναι επιθυμητή και αναγκαία. Για παράδειγμα οι φακοί επαφής για τα μάτια πρέπει να είναι υδρόφιλοι ενώ στα χαρακτηριστικά τους αναφέρεται η υδρο-απορροφητικότητα του υλικού κατασκευής τους (Σχήμα 1.1.4).



Σχήμα 1.1.4 Φακοί επαφής για τα μάτια.

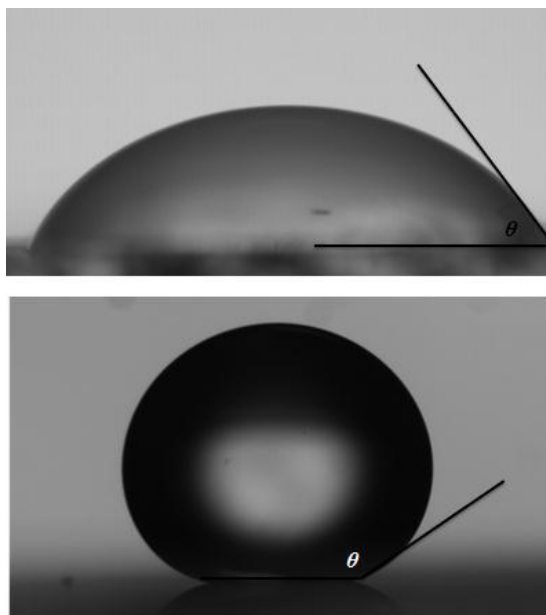
Άλλη μία σημαντική εφαρμογή της υδροφιλίας είναι αυτή της φωτοκατάλυσης σε επιφάνειες γυαλιού. Η ακτινοβολία UV του ήλιου ενεργοποιεί τα νανοσωματίδια διοξειδίου του

τιτανίου (TiO_2) που βρίσκονται σε ορισμένες υαλώδης επιφάνειες, διασπώντας τα εναποθετημένα οργανικά μόρια (ακαθαρσίες) τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται εύκολα με τη βοήθεια νερού.

1.2. Εναπόθεση σταγόνων νερού σε μεταλλικές επιφάνειες

Σε μακροσκοπικό επίπεδο οι έννοιες υδροφιλία και υδροφοβία των μεταλλικών επιφανειών ορίζονται από τη σχετική γωνία επαφής (wetting angle)^[5] μιας εναποθετημένης σταγόνας νερού. Αυτή η θεώρηση εφαρμόζεται κυρίως για το νερό στην υγρή του φάση. Για την πειραματική μελέτη της εναπόθεσης μορίων νερού σε μεταλλικές επιφάνειες γίνεται χρήση του μοντέλου σταγόνας-σφαίρας. Θεωρούμε δηλαδή τα μόρια νερού σαν μικρές σταγόνες-σφαίρες και γίνεται μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνας υγρού.

Η γωνία επαφής, θ , καθορίζεται από τις συνιστώσες της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας του υγρού και του στερεού. Γενικά, μια υδρόφιλη επιφάνεια έχει μικρή γωνία επαφής ($< 90^\circ$) και μια υδρόφοβη επιφάνεια έχει μεγάλη γωνία επαφής ($> 90^\circ$) (Σχήμα 1.2.1).

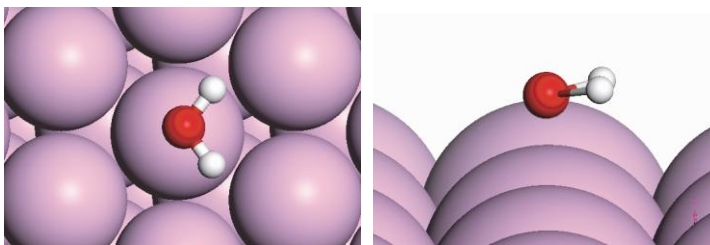


Σχήμα 1.2.1 Γωνίες επαφής δύο υγρών.

Ωστόσο, πειραματικές ενδείξεις^{[6], [7]} δείχνουν πως αυτή η θεώρηση είναι εφαρμόσιμη σε μικροσκοπικό επίπεδο και σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς όμως να υπάρχει ακόμα μια σαφή εικόνα για το τρόπο με τον οποίο μικροσκοπικά μπορεί να χαρακτηριστεί μια επιφάνεια ως υδρόφιλη ή ως υδρόφοβη, ειδικότερα σε μοριακό και ηλεκτρονιακό επίπεδο.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων νερού και μεταλλικών επιφανειών, μπορεί να χαρακτηρίσει μια επιφάνεια ως υδρόφιλη ή ως υδρόφοβη. Σύμφωνα με μια θεωρητική μελέτη πρώτων αρχών, δύο ποσότητες μπορούν να χαρακτηρίσουν την υδροφιλία και την υδροφοβία μιας επιφάνειας: πρώτον, η ενέργεια δέσμευσης (ενέργεια προσρόφησης, E_{ads}) ανάμεσα στο νερό και την επιφάνεια και ,δεύτερον, η ενέργεια του δεσμού Υδρογόνου (E_{HB}) που αναπτύσσεται στις διεπιφάνειες^[4]. Οι ενέργειες αυτές, E_{ads} και E_{HB} , καθορίζουν τη προτίμηση διαμόρφωσης και τη σταθερότητα μιας δομής του νερού στις διεπιφάνειες. Μια δομή με περισσότερους δεσμούς Υδρογόνου προτιμάται και είναι ενεργειακά πιο σταθερή.

Αυτό που έχει παρατηρηθεί για τη προσρόφηση ενός μορίου νερού (μονομερές monomer) είναι ότι εφησυχάζει σε θέση ακριβώς πάνω (on top) από ένα άτομο Χαλκού του πρώτου στρώματος της επιφάνειας με σχεδόν οριζόντια τη διαμόρφωσή του (δηλαδή παράλληλα με την επιφάνεια)^[1,2,16] (Σχήμα 1.2.2).



Σχήμα 1.2.2 Πανοραμική (αριστερό μέρος) και πλάγια (δεξί μέρος) όψη ενός μορίου νερού πάνω από την μεταλλική επιφάνεια. Οι σφαίρες με κόκκινο και άσπρο χρώμα αντιστοιχούν στο Οξυγόνο και το Υδρογόνο αντίστοιχα.^[1]

Ένα γενικό συμπέρασμα είναι πως η υδροφιλία και η υδροφοβία σαν ιδιότητες επιφανειών, σχετίζονται άμεσα με την ενέργεια προσρόφησης E_{ads} του μονομερούς σε διαφορετικές επιφάνειες.

Μια πρώτη παρατήρηση σχετικά με την ενέργεια δέσμευσης είναι πως όσο μεγαλύτερη είναι η E_{ads} τόσο πιο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση μορίου-επιφανείας. Για παράδειγμα η ενέργεια E_{ads} του μονομερούς επάνω στις επιφάνειες (111) της Πλατίνας (Pt, $5d^96s^1$) και του Χρυσού (Au, $5d^{10}6s^1$) είναι 304 meV και 105 meV αντίστοιχα^[4] υποδηλώνοντας ισχυρότερο δεσμό του μορίου στη Pt επιφάνεια. Επίσης, έχει μελετηθεί ότι η E_{ads} του μονομερούς μειώνεται σημαντικά στην επιφάνεια μικρών ΣΜ σε σχέση με επιφάνειες λεπτών υμενίων λόγω της διαφορετικής δομής και του αριθμού των πλησιέστερων γειτόνων^[4]. Κύριο αίτιο για τις διαφορετικές τιμές της E_{ads} έχει θεωρηθεί ότι μπορεί να είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων των μεταλλικών επιφανειών και πιο συγκεκριμένα η πλήρωση ή όχι της d εξωτερικής στοιβάδας των επιφανειακών ατόμων. Για το ποσοτικό χαρακτηρισμό της ικανότητας προσρόφησης νερού μιας επιφάνειας έχει επίσης εισαχθεί ο όρος $W = \frac{E_{HB}}{E_{ads}}$ ^[4]. Ο όρος E_{ads} της παραπάνω ισότητας αναφέρεται στο μονομερές. Ποιοτικά για τιμές $W < 1$ βρίσκεται η υδρόφοβη περιοχή ενώ για τιμές $W > 1$ η υδρόφιλη περιοχή.

Η αλληλεπίδραση μορίων νερού με στερεές επιφάνειες είναι πολύ σημαντική και έχει θεμελιώδη σημασία για την ετερογενή κατάλυση, την ηλεκτροχημεία^[1], τη διάβρωση κ.ά.^[2]. Επίσης, μια πληθώρα από σημαντικές εφαρμογές οφείλουν την ύπαρξή τους στην αλληλεπίδραση αυτή όπως είναι αυτή της ετερογενούς κατάλυσης μεταλλικών επιφανειών για τη μετατροπή του φυσικού αερίου (μεθανίου), υδρογονανθράκων, αιθυλικής και μεθυλικής αλκοόλης σε υδρογόνο (αντιδράσεις ατμοαναμόρφωσης)^[3], οι βιολογικοί αισθητήρες καθώς και οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells)^[2]. Επιπλέον, η πολύ γνωστή και σημαντική αντίδραση $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$ (Water-Gas-Shift-Reaction), κατά την οποία συνήθως χρησιμοποιούνται καταλύτες χαλκού, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για την παραγωγή υδρογόνου, για τη σύνθεση αμμωνίας αλλά και για τη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο.

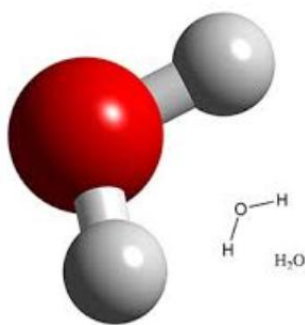
Με την εναπόθεση μορίων νερού σε μεταλλικές επιφάνειες γεννιούνται βασικά ερωτήματα σε ατομικό επίπεδο σχετικά με τη σταθερότητα και το τρόπο δέσμευσης των μορίων νερού μεταξύ τους αλλά και με την επιφάνεια, καθώς και τον προσανατολισμό του νερού σχετικά με την επιφάνεια τα οποία δεν έχουν απαντηθεί.

1.3. Δομές μορίων και συσσωματώματα νερού

1.3.1. Μόριο νερού - Μονομερές (Monomer)

Το νερό είναι η περισσότερο διαδεδομένη χημική ένωση στην επιφάνεια της Γης, καλύπτοντας το 70,9% του πλανήτη. Το νερό συναντάται και στις τρεις καταστάσεις της ύλης στη Γη: στερεή (πάγος, χιόνι), υγρή (νερό πηγών, ποταμών, θαλασσών) και αέρια (υδρατμοί στην ατμόσφαιρα), ενώ συνήθως με μορφή πάγου υπάρχει και σε άλλους πλανήτες (και δορυφόρους) του ηλιακού συστήματος, αλλά και έξω από αυτό. Είναι απαραίτητο σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής στον πλανήτη μας. Οι άνθρωποι και τα ζώα έχουν στο σώμα τους κατά βάρος 55-78 % νερό, ενώ φθάνει μέχρι και το 90 % το βάρος των κυττάρων.

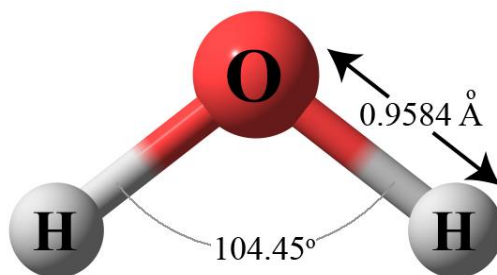
Το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου (H) και ένα άτομο οξυγόνου (O). Έχει χημικό τύπο H_2O αλλά σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και οι χημικοί τύποι HOH και σπανιότερα OH_2 (Σχήμα 1.3.1.1).



Σχήμα 1.3.1.1 Το ένα μόριο νερού (μονομερές). Οι σφαίρες με κόκκινο και άσπρο χρώμα αντιστοιχούν στο Οξυγόνο και το Υδρογόνο αντίστοιχα.

Το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό, δηλαδή οι δεσμοί O-H δεν βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία, αλλά σχηματίζουν γωνία $104,5^\circ$. Το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού O-H είναι $0,96 \text{ \AA}$ (Σχήμα 1.3.1.2). Λόγω της γωνιακής διάταξης του δεσμού O-H, το μόριο του νερού είναι ασύμμετρο και έχει υψηλή διπολική ροπή. Το κέντρο του θετικού φορτίου βρίσκεται προς την πλευρά του υδρογόνου και του αρνητικού προς την πλευρά του οξυγόνου (Σχήμα 1.3.1.3). Ο υψηλός πολικός χαρακτήρας του μορίου εξηγεί τη μεγάλη του διηλεκτρική σταθερά (78 στους

25°C) και άλλες ιδιότητες αυτού, όπως είναι η διάλυση ιοντικών ενώσεων, ιδιότητα που το καθιστά το καλύτερο διαλυτικό μέσο.



Σχήμα 1.3.1.2 Μήκος ομοιοπολικού δεσμού O-H και γωνία H-O-H για το μονομερές.

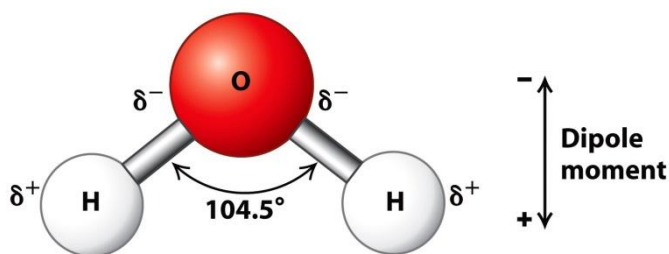
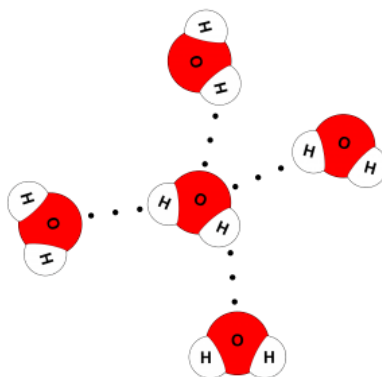


Figure 2-5
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Σχήμα 1.3.1.3 Κατανομή του φορτίου στο μονομερές^[21].

Το νερό παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της σύζευξης, με τη δημιουργία μεταξύ των μορίων του δεσμών υδρογόνου. Τα μόρια δηλαδή του νερού σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ του ηλεκτροθετικού υδρογόνου ενός μορίου και του ηλεκτραρνητικού οξυγόνου άλλου μορίου (Σχήμα 1.3.1.4).

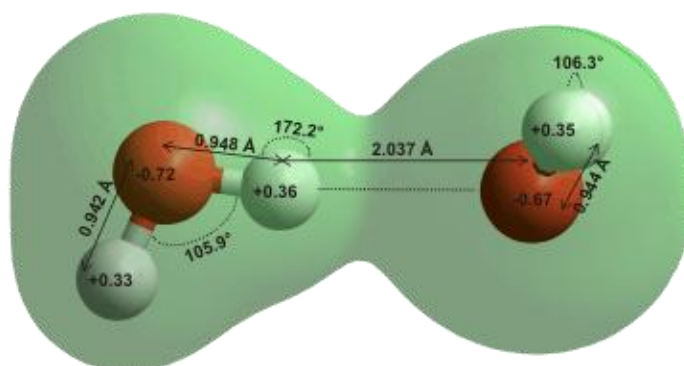


Σχήμα 1.3.1.4 Δημιουργία δεσμών Υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού.

Το μόριο του νερού μπορεί επίσης να περιγραφεί από τέσσερα υβριδισμένα (sp^3) ζεύγη ηλεκτρονίων. Τα δύο εξ αυτών δεσμεύονται με τα δύο άτομα του υδρογόνου και τα άλλα δύο μένουν ως μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων.

1.3.2. Δύο μόρια νερού - Διμερές (Dimer)

Το διμερές είναι το πιο μικρό συσσωμάτωμα και αποτελείται από δύο μόρια νερού δεσμευμένα με έναν δεσμό υδρογόνου. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.3.2.1) φαίνονται τα σχετικά μεγέθη που προέκυψαν έπειτα από υπολογισμούς πρώτων αρχών ^[14].



Σχήμα 1.3.2.1 Δομικά δεδομένα για το διμερές.

Λόγω της απλότητάς του ως σύστημα για την μελέτη του δεσμού υδρογόνου στο νερό, έγινε το επίκεντρο πάρα πολλών θεωρητικών (και αργότερα πειραματικών) μελετών. Η πρώτη θεωρητική μελέτη πρώτων αρχών για το διμερές δημοσιεύτηκε το 1968 από τους Morokuma και Pedersen ^[15].

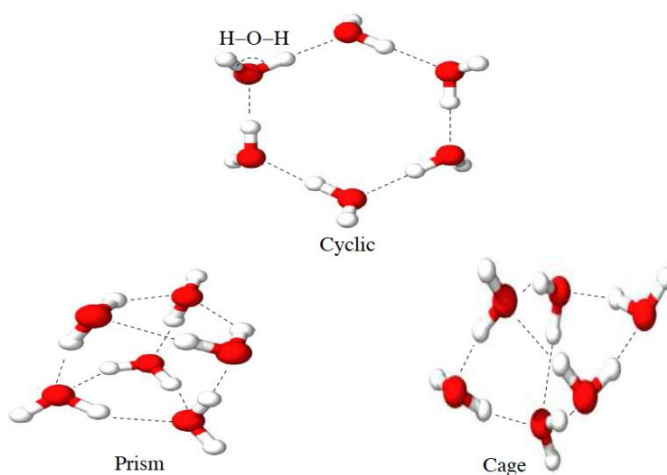
Η ενέργεια δέσμευσης των δύο μορίων έχει βρεθεί να είναι της τάξης των 0.22-0.26 eV^[2], ανάλογα με τη μεθοδολογία και βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις. Η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων οξυγόνου έχει μετρηθεί πειραματικά στα 2.98 Å^[13] ενώ ο δεσμός υδρογόνου βρέθηκε σχεδόν γραμμικός.

1.3.3. Έξι μόρια νερού - Εξαμερές (Hexamer)

Το εξαμερές θεωρείται η μικρότερη σταγόνα νερού διότι είναι το μικρότερο συσσωμάτωμα νερού τριών διαστάσεων. Όλα τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα. Αυτό είναι το πρωτότυπο σύστημα για την καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων της δυναμικής του δεσμού υδρογόνου λόγω της άμεσης σύνδεσής του με τον πάγο.

Επίσης, το σύστημα επιτρέπει στους επιστήμονες να κατανοήσουν σε καλύτερο βαθμό την δομή και την δυναμική του νερού στην υγρή του κατάσταση, όπου έχει κεντρική σημασία σε πολλά φαινόμενα που σχετίζονται διαφορετικά πεδία επιστημών όπως, της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας, της γεωλογίας και της κλιματολογίας. Για παράδειγμα, το νερό στις ενεργές θέσεις των ενζύμων επηρεάζει την καταλυτική τους δύναμη, η δομή του νερού γύρω από πρωτεΐνες επηρεάζει την σταθερότητα και τη λειτουργία τους και η συμπεριφορά του νερού όταν προσροφάτε σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα οδηγεί στον σχηματισμό σύννεφων^[17].

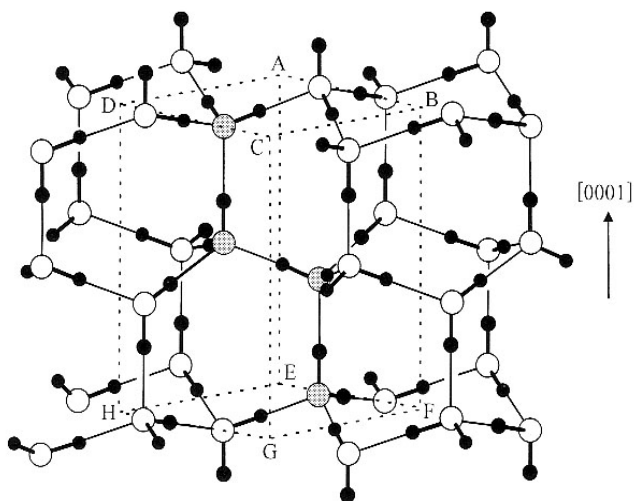
Σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία^[18], βρέθηκαν και μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές δομές για το εξαμερές μόριο νερού, η cage, η prism και η cyclic (Σχήμα 1.3.3.1). Η cyclic είναι επίπεδη δομή (2 διαστάσεων 2d) ενώ η cage και η prism είναι συσσωματώματα 3 διαστάσεων (3d).



Σχήμα 1.3.3.1 Οι τρεις διαφορετικές δομές για το εξαμερές. Με διακεκομμένες γραμμές φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια νερού.

Από αυτές τις δομές, εκτενής μελέτη έχει γίνει για την επίπεδη cyclic ή αλλιώς ring δομή. Ένας από του λόγους είναι πως έχει βρεθεί θεωρητικά η συγκεκριμένη δομή να είναι ενεργειακά προτιμητέα σε σχέση με τις άλλες δύο^[28], απουσίας της επιφάνειας του χαλκού. Ένας δεύτερος σημαντικός λόγος είναι πως η συγκεκριμένη δομή είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό του γνωστού πάγου.

Ο πάγος είναι ένα πολύ ενδιαφέρον στερεό. Εκτός από την περιβαλλοντική του σημασία, περιλαμβάνει εντός της δομής του ενδιαφέροντα φαινόμενα. Ο πάγος συνολικά έχει 14 φάσεις αλλά η πιο γνωστή του είναι η I_h . Η βασική δομή αυτής της φάσης του πάγου φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 1.3.4.2. Αυτό είναι το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Pauling το 1935 και αργότερα επιβεβαιώθηκε (1957) μέσα από την μελέτη των Peterson και Levy με χρήση περίθλασης νετρονίων^[29].



Σχήμα 1.3.3.2 Κρυσταλλική δομή του πάγου I_h . Οι σκούροι κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα H ενώ οι ανοιχτόχρωμοι αυτά του O^[29].

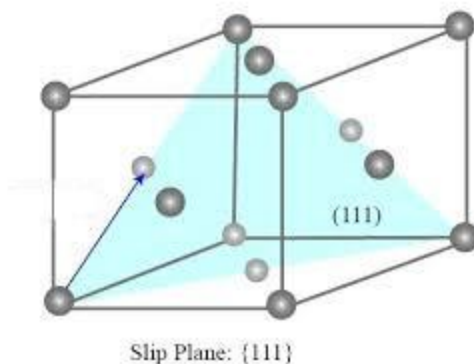
Όπως προκύπτει από το σχήμα 1.3.3.2, κάθε άτομο O έχει τέσσερις πλησιέστερους γείτονες σε κορυφές ενός κανονικού τετράεδρου. Τα άτομα του H σχηματίζουν αρχικά ομοιοπολικό δεσμό με το άτομο του O και έτσι σχηματίζονται τα μόρια νερού που και αυτά με τη σειρά τους δεσμεύονται μεταξύ τους μέσω δεσμών H.

1.4. Η επιφάνεια Χαλκού και οι ιδιότητές της

Ο χαλκός, σαν ιχνοστοιχείο, είναι ζωτικής σημασίας για την επιβίωση των φυτών και των ζώων. Επιπλέον ο χαλκός είναι ένα βιομηχανικό μέταλλο με υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, εύκολο στην επεξεργασία του ενώ με την μίξη του με άλλα μέταλλα μπορεί να δώσει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών δυνατοτήτων. Αυτό τον καθιστά ένα πολύ σημαντικό υλικό για πάρα πολλές διαφορετικές εφαρμογές ευρείας και βιομηχανικής χρήσης^[19].

Ο χαλκός σαν χημικό στοιχείο έχει ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63.546 gr/mol ενώ ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084.6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Ο χαλκός έχει κοκκινωπό χρώμα, είναι μέταλλο, είναι όλκιμος και ελατός ενώ δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Τέλος, ο χαλκός έχει κρυσταλλική δομή κυβική εδροκεντρωμένη (fcc).

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την επιφάνεια Cu(111) διότι είναι η ενεργειακά προτιμητέα επιφάνεια (Σχήμα 1.4.1).



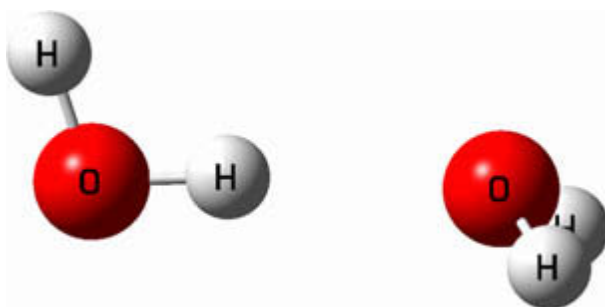
Σχήμα 1.4.1 Το επίπεδο 111 στην κυβική εδροκεντρωμένη δομή.

1.5. Ο δεσμός Υδρογόνου

Ο δεσμός Υδρογόνου, αποτελεί ένα είδος ελκτικής διαμοριακής δύναμης, που αναπτύσσεται ανάμεσα σε ένα δότη πρωτονίων (proton donor) X-H και σε ένα δέκτη πρωτονίων (proton acceptor) Y. Σε ένα κανονικό δεσμό H, όπως αυτόν στο διμερές, υπάρχει μια ισχυρή

κατευθυντική έλξη του δεσμού X-H σε μια ηλεκτραρνητική περιοχή του δέκτη πρωτονίων Y. Είναι ισχυρότερος από τις άλλες διαμοριακές δυνάμεις και ασθενέστερος του ιοντικού και του ομοιοπολικού δεσμού. Επίσης, οι τιμές για την ενέργειά του έχουν μεγάλο εύρος το οποίο σημαίνει πως οι διαφορετικού τύπου ενέργειες αλληλεπίδρασης (π.χ. ηλεκτροστατική, επαγωγής) δημιουργούν διαφορετικές σχετικές συνεισφορές στη συνολική ενέργεια του δεσμού H^[30]. Ο δεσμός H έχει τεράστια σημασία για την επιστήμη της Βιολογίας καθώς έχει να κάνει με οργανικά μόρια, μόρια φαρμάκων^[31], μόριο DNA, μόρια νερού κ.ά..

Ένας κανονικός δεσμός Υδρογόνου $X - H \cdots Y$ έχει τρία σημαντικά χαρακτηριστικά: την ενδομοριακή X-Y απόσταση, τη κατά προσέγγιση γραμμικότητα του δεσμού H και τον προσανατολισμό του δέκτη πρωτονίων που περιέχει το Y μόριο. Για το διμερές έχει βρεθεί η ενδομοριακή απόσταση O-O να είναι $2.98 \pm 0.04 \text{ \AA}$ και ένας σχεδόν γραμμικός δεσμός H $O - H \cdots O$. Τα παραπάνω δομικά χαρακτηριστικά για το διμερές έγιναν με υπολογισμούς πρώτων αρχών^[32]. Το άτομο του H του δότη πρωτονίων ψάχνει να δεσμευτεί σε μια περιοχή υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων του δέκτη πρωτονίων και συχνά με ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων. Έτσι και στο διμερές, ένας δεσμός O-H στο δότη πρωτονίων είναι προσανατολισμένος σε ένα μονήρες ζεύγος του ατόμου του O του δέκτη πρωτονίων μορίου. Το μόριο του νερού μπορεί να σχηματίσει δύο δεσμούς H ως δότης πρωτονίων και άλλους δύο ως δέκτης. Αυτή η ικανότητά του είναι υπεύθυνη για το ανώμαλο σημείο βρασμού του και για τον τετράεδρο προσανατολισμό κάθε μορίου νερού στον κανονικό πάγο. Έτσι, με αυτή την προτίμηση του μορίου του νερού να σχηματίζει τέσσερις δεσμούς H, γίνονται προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας για την κατανόηση των ανώμαλων ιδιοτήτων του.



Σχήμα 1.5.1 Το διμερές νερού που αντιστοιχεί σε δύο μόρια νερού δεσμευμένα με ένα δεσμό Υδρογόνου^[30].

1.6. Σκοπός της παρούσης εργασίας

Μελέτες σχετικά με την αλληλεπίδραση νερού-επιφάνειας έχουν γίνει για τις διάφορες δομές του νερού όπως αυτή του μονομερούς, συσσωματωμάτων (ΣΜ) όπως το διμερές, τριμερές και εξαμερές, μίας αλυσίδας (μονοδιάστατη επικάλυψη) καθώς και διδιάστατες επιστρώσεις στην επιφάνεια Pt(111). Επίσης μελέτες έχουν γίνει και για λεπτά υμένα πάχους ενός ή δύο στρωμάτων μορίου νερού στις εξής επιφάνειες: Ρουθένιο {Ru(0001)}, Ρόδιο {Rh(111)}, Παλλάδιο {Pd(111)} και Χρυσό {Au(111)}^[2]. Για το μονομερές έχει πραγματοποιηθεί μελέτη των ιδιοτήτων του πάνω στις επιφάνειες του Ru, Pd, Rh, Λευκόχρυσο (Pt), Χαλκό (Cu), Άργυρο (Ag) και Au^[2]. Μεγάλο ενδιαφέρον για την παρούσα εργασία παρουσιάζει η μελέτη που έγινε για το μονομερές και το διμερές στην επιφάνεια Χαλκού (Cu)^[9]. Για όλα τα στοιχεία οι μελέτες έγιναν για τις αντίστοιχες (111) επιφάνειες (εκτός από τη περίπτωση του Ru όπου μελετήθηκε η (0001) επιφάνεια) και χρησιμοποιήθηκε η θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας φορτίου. Τα αποτελέσματά τους ως προς τις δομικές και ενεργειακές τους ιδιότητες θα αναφερθούν στη συνέχεια.

Ο σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη των δομικών και ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών μορίων νερού στην επιφάνεια Cu(111) με σκοπό τη διερεύνηση της διδιάστατης ή τρισδιάστατης προτιμητέας εναπόθεσης τους στοχεύοντας την εύρεση νέων τρόπων χαρακτηρισμού μιας επιφάνειας ως υδρόφιλη ή υδρόφοβη.

2. Υπολογιστικές λεπτομέρειες και μεθοδολογία

2.1. Θεωρία DFT

2.1.1. Υπολογιστική Επιστήμη Υλικών

Η Υπολογιστική Επιστήμη Υλικών, είναι ένας κλάδος της Επιστήμης των Υλικών που χρησιμοποιεί τις αρχές της επιστήμης των υπολογιστών για να βοηθήσει στην επίλυση των διαφόρων προβλημάτων (φυσικών, χημικών κ.ά.). Χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα των αντίστοιχων θεωριών, ενσωματωμένα αποτελεσματικά σε προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών, για τον υπολογισμό των δομών και των ιδιοτήτων των μορίων και των στερεών^[33,37]. Τα αποτελέσματά της, συμπληρώνουν κανονικά τις πληροφορίες που λαμβάνονται από πειράματα, μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να προβλέψει μέχρι στιγμής अपαρατήρητα φυσικά και χημικά φαινόμενα. Η υπολογιστική επιστήμη υλικών χρησιμοποιείται ευρέως στο σχεδιασμό νέων υλικών καθώς και νέων φαρμάκων. Οι ποσότητες που συνήθως διερευνούνται αναφέρονται στα δομικά, ηλεκτρονικά, μαγνητικά και οπτικά χαρακτηριστικά ενός υλικού καθώς και στις μηχανικές τους ιδιότητες^[34].

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται καλύπτουν τόσο τις στατικές όσο και τις δυναμικές καταστάσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο χρόνος χρήσης του υπολογιστή και άλλων παραγόντων (όπως η μνήμη και ο χώρος στον δίσκο) αυξάνονται γρήγορα σε σχέση με το μέγεθος του συστήματος που μελετάται. Το σύστημα αυτό μπορεί να είναι ένα μόνο μόριο, μια ομάδα μορίων, ή ένα στερεό. Οι μέθοδοι της υπολογιστικής επιστήμης των υλικών κυμαίνονται από εξαιρετικά ακριβείς έως πολύ προσεγγιστικές. Οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 4 κατηγορίες: **α)** Μέθοδοι από πρώτες αρχές (ab-initio ή first-principles methods), **β)** Μέθοδοι κλασσικής μοριακής δυναμικής (molecular dynamics methods), **γ)** Στατιστικές μέθοδοι και **δ)** Συνεχείς εξισώσεις^[35].

Οι μέθοδοι πρώτων αρχών βασίζονται κατά κύριο λόγο στην θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας και μελετούν την ηλεκτρονική δομή ενός υλικού. Ως αποτέλεσμα δίνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου, τις ιδιοτιμές της ενέργειας και τις αντίστοιχες

κυματοσυναρτήσεις. Το μέγεθος του συστήματος μελέτης με υπολογισμούς πρώτων αρχών είναι περίπου 2-300 ατόμων, διαστάσεις Å και χρονικές διάρκειες σε psec.

Στις μεθόδους κλασσικής μοριακής δυναμικής επιλύεται η κλασσική εξίσωση κίνησης του Newton για τους πυρήνες των ατόμων και τα ηλεκτρόνια λαμβάνονται υπόψη με τη μορφή ενός δυναμικού που ακολουθεί μία προεπιλεγμένη συνάρτηση. Αποτέλεσμα είναι η τροχιά στο χώρο των φάσεων δηλαδή οι θέσεις και οι ταχύτητες των ατόμων για διαφορετικές χρονικές στιγμές ενώ χρησιμοποιώντας στατιστική θερμοδυναμική στη κατάσταση ισορροπίας υπολογίζονται π.χ. επιθυμητές θερμοδυναμικές ποσότητες, ο συντελεστής διάχυσης, τα φωνόνια κτλ. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται σε συστήματα τάξης μερικών δεκάδων nm και σε χρόνο της τάξης του μs ^[36].

Οι στατιστικές μέθοδοι βασίζονται σε αλγόριθμους Monte-Carlo. Συνήθως αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται σε μεγέθη τάξης του nm και σε χρόνο τάξης του ms, ενώ οι συνεχείς εξισώσεις χρησιμοποιούνται σε μεγέθη τάξης nm και χρόνου τάξης sec.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου και είναι τύπου πρώτων αρχών με τη χρήση ψευδοδυναμικών για τη περιγραφή των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη μέθοδο η κίνηση των εξωτερικών ηλεκτρονίων περιγράφονται από τις εξισώσεις του Schrödinger και συνεπώς οι ιδιότητες των υλικών περιγράφονται από την κβαντική μηχανική. Όμως η επίλυση αυτών των εξισώσεων είναι αδύνατη για ένα πρόβλημα N-σωμάτων κι έτσι προσπαθούμε να επικεντρωθούμε σε μια πιο απλή περιγραφή του προβλήματος η οποία όμως να εμπεριέχει όλα τα κυρία φυσικά φαινόμενα. Οι πυρήνες θεωρούνται ακίνητοι και αντιμετωπίζονται ως σημειακά φορτία χρησιμοποιώντας την αδιαβατική προσέγγιση Born-Oppenheimer για να ξεχωρίσουμε τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων από αυτές των πυρήνων.

Για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για ένα πρόβλημα πολλών σωμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας (density functional theory (DFT)), η οποία σχετίζει την ολική ενέργεια του υλικού με την πυκνότητα των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό σώμα.

2.1.2. Υπολογιστικές μέθοδοι πρώτων αρχών

Τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική επιστήμη των υλικών βασίζονται σε πολλές διαφορετικές κβαντικές-χημικές μεθόδους που λύνουν την μοριακή εξίσωση του Schrödinger που συνδέεται με τη μοριακή Χαμιλτονιανή. Μέθοδοι που δεν περιλαμβάνουν εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές παραμέτρους στις εξισώσεις τους, χωρίς τη συμπερίληψη των πειραματικών δεδομένων, καλούνται υπολογιστικές μέθοδοι πρώτων αρχών. Αυτό δεν σημαίνει ότι η λύση είναι απόλυτα ακριβής. Όλα αυτά, είναι προσεγγιστικοί υπολογισμοί βασισμένοι στη κβαντική μηχανική. Αυτό σημαίνει ότι μία συγκεκριμένη προσέγγιση είναι αυστηρά ορισμένη στις πρώτες αρχές (κβαντική θεωρία), και στη συνέχεια λύνεται μέσα σε ένα περιθώριο λάθους που ποιοτικά είναι γνωστό εκ των προτέρων. Αν πρέπει να χρησιμοποιηθούν αριθμητικές επαναληπτικές μέθοδοι, ο στόχος είναι να επαναληφθεί μέχρι την επίτευξη πλήρους μηχανικής ακρίβειας (εντός των μαθηματικών και / ή φυσικών προσεγγίσεων που έγιναν).

Ο πιο απλός τύπος υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής είναι με τη θεωρία Hartree-Fock (HF), μια επέκταση της θεωρίας μοριακών τροχιακών, όπου η μέση επίπτωση της σχετικής άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου περιλαμβάνεται στον υπολογισμό καθώς και η αλληλεπίδραση ανταλλαγής των ηλεκτρονίων. Καθώς το μέγεθος του συνόλου βάσης αυξάνεται, η ενέργεια και η κυματοσυνάρτηση τείνουν προς ένα όριο που ονομάζεται όριο Hartree-Fock. Πολλοί τύποι υπολογισμών (γνωστοί και ως μετα-Hartree-Fock μέθοδοι) ξεκινούν με ένα Hartree-Fock υπολογισμό και στη συνέχεια προσθέτουν και τις απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων, που αναφέρονται επίσης ως ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Καθώς οι μέθοδοι αυτοί ωθούνται στο όριο, προσεγγίζουν την ακριβή λύση της μη σχετικιστικής εξίσωσης του Schrödinger. Για να επιτευχθεί ακριβής συμφωνία με το πείραμα, είναι αναγκαίο να συμπεριληφθούν και όροι σχετικιστικοί καθώς και για την τροχιά περιστροφής, που είναι πραγματικά σημαντικοί μόνο για τα βαρέα άτομα. Σε όλες αυτές τις προσεγγίσεις, εκτός από την επιλογή της μεθόδου, είναι απαραίτητο να επιλεγεί ένα σύνολο-βάση (basis set). Αυτό είναι ένα σύνολο λειτουργιών, συνήθως με επίκεντρο τα διαφορετικά άτομα στο μόριο, που χρησιμοποιούνται για την επέκταση των μοριακών τροχιακών με λύση της μορφής LCAO (linear combination of atomic

orbitals, γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών). Οι ab initio υπολογιστικές μέθοδοι απαιτούν να οριστεί το είδος της θεωρητικής προσέγγισης και ένα σύνολο-βάση.

2.1.3. Το πολύ-σωματιδιακό πρόβλημα

Ένα από τα βασικά προβλήματα στην περιγραφή των ιδιοτήτων των υλικών αφορούν τον μαθηματικό συσχετισμό αλληλεπιδράσεων ενός μεγάλου αριθμού σωματιδίων. Συγκεκριμένα, σε ένα άτομο ή σ' ένα μικρό μόριο, τα σωματίδια είναι ακόμη αρκετά λίγα για μια κβαντική περιγραφή ενώ σε ένα στερεό σώμα, η συνολική περιγραφή των σωματιδίων, τα οποία πρέπει να υπολογίζονται σε mol, είναι αδύνατη. Στην πραγματικότητα μια τέτοια περιγραφή θα ήταν αδύνατη (τουλάχιστον για πρακτικές εφαρμογές), λόγω της μη δυνατότητας επίλυσης των κβαντικών εξισώσεων.

Για την κατανόηση της συμπεριφοράς στο πρόβλημα των N-σωματιδίων μπορεί να ακολουθηθεί ο θεωρητικός και ο εμπειρικός τρόπος. Στον πρώτο γίνεται μικροσκοπική περιγραφή του προβλήματος που στην πραγματικότητα γίνεται προσπάθεια πλήρους περιγραφής (με την χρήση της στατιστικής κατανομής Fermi-Dirac και της κβαντομηχανικής) και εφαρμόζεται για σύστημα με $N \leq 3$ σωματίδια. Στον δεύτερο τρόπο γίνεται μακροσκοπική περιγραφή του προβλήματος δηλαδή μια φαινομενολογική μελέτη (μελέτη πίεσης, θερμοκρασίας κ.ά.) και αυτός ο τρόπος δεν μπορεί να εφαρμοστεί για σύστημα με $N \ll 10^{23}$ σωματίδια. Ο στόχος για την επίλυση του προβλήματος είναι ξεκινώντας από την μικροσκοπική μελέτη να επιτευχθεί η μακροσκοπική μελέτη και να γίνει η σχετική σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα.

Ξεκινώντας από τη στατική εξίσωση του Schrödinger για ένα σύστημα πολλών σωματιδίων έχουμε,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

όπου H η Χαμιλτονιανή του συστήματος (τελεστής ολικής ενέργειας), $\Psi(r_i, R_I)$ η κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων και E η ολική ενέργεια του συστήματος. Σκοπός του προβλήματος είναι η εύρεση των ιδιοτιμών της ενέργειας καθώς και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις.

Η Χαμιλτονιανή του συστήματος πολλών σωματιδίων, για παράδειγμα ενός μορίου ή στερεού αποτελούμενο από ηλεκτρόνια και πυρήνες που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb (δηλαδή υπάρχει παρουσία μόνο ηλεκτροστατικών δυνάμεων) δίδεται από τη σχέση:

$$H = -\hbar^2 \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \frac{1}{2} \sum_{k,i} \frac{Z_i e^2}{|r_k - R_i|} \quad (1.2)$$

όπου το M δηλώνει τις μάζες των πυρήνων και το m τις μάζες των ηλεκτρονίων, το R και το r είναι οι συντεταγμένες πυρήνων και ηλεκτρονίων αντίστοιχα, το Z είναι ο ατομικός αριθμός. Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αναφέρεται στην κινητική ενέργεια των πυρήνων, ο δεύτερος στην αλληλεπίδραση Coulomb πυρήνα-πυρήνα, ο τρίτος στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο τέταρτος στην αλληλεπίδραση Coulomb ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ο πέμπτος στην αλληλεπίδραση Coulomb ηλεκτρονίου-πυρήνα.

Η εύρεση των λύσεων της Χαμιλτονιανής δεν είναι προφανής. Το μεγάλο βάρος των πυρήνων επιφέρει σε αυτούς πολύ μικρότερες ταχύτητες σε σχέση με τα ηλεκτρόνια. Συνεπώς σε κανονικές θερμοκρασίες οι πυρήνες με μια καλή προσέγγιση μπορούν να θεωρηθούν ακίνητοι κατά τη διάρκεια κίνησης των ηλεκτρονίων. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται προσέγγιση Born-Oppenheimer. Παρόλο που αυτή η προσέγγιση είναι πολύ ακριβής στις περισσότερες περιπτώσεις, δε λείπουν και οι εξαιρέσεις. Παίρνοντας υπόψη την προσέγγιση Born-Oppenheimer, πραγματευόμαστε πλέον μόνο τις κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων (3ος ορός), τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις (4ος ορός) και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων (5ος ορός). Αυτός ο τελευταίος ορός θεωρείται σαν ένα εξωτερικό πεδίο που επιδρά πάνω στα ηλεκτρόνια και η ενεργή Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφτεί ως:

$$H = -\hbar^2 \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \frac{1}{2} \sum_{k,i} \frac{Z_i e^2}{|r_k - R_i|} \quad (1.3)$$

2.1.4. Η θεωρία Hartree-Fock

Οι μέθοδοι Hartree-Fock (HF) χρησιμοποιούνται συχνά σε υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής. Είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς στους χημικούς και στους βιολόγους επειδή έχουν τη δυνατότητα υπολογισμού των ιδιοτήτων μικρών μορίων με μεγάλη ακρίβεια. Για την χρήση της είναι απαραίτητες οι εξής προσεγγίσεις:

A) προσέγγιση Born-Oppenheimer

B) αντικατάσταση της Χαμιλτονιανής πολλών σωματιδίων με μια ενός-ηλεκτρονίου Χαμιλτονιανή η οποία δρα στις ενός-ηλεκτρονίου κυματοσυναρτήσεις (τροχιακά).

Σκοπός της θεωρίας Hartree-Fock είναι η κβαντομηχανική περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών. Το σύστημα περιγράφεται από την εξίσωση του Schrödinger, η οποία έχει την μορφή,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{P}_l, \mathbf{r}_l) = E\Psi(\mathbf{P}_l, \mathbf{r}_l) \quad (1.4)$$

όπου R_l οι συντεταγμένες των πυρήνων και r_l αυτές των ηλεκτρονίων.

Η κυματοσυνάρτηση του συστήματος Ψ εξαρτάται άμεσα από τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων και έμμεσα από τις θέσεις των πυρήνων που εκείνα ανήκουν. Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, η ολική κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να είναι αντισυμμετρική σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Έτσι η ολική κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων μπορεί να γραφτεί στην μορφή μίας ορίζουσας Slater ως,

$$\Psi^{HF}(\{r_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων και ϕ_i οι κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις για τις καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου.

Η ολική ενέργεια δίνεται από την μέση τιμή της Χαμιλτονιανής και στην προσέγγιση αυτή θα είναι,

$$E^H = \langle \Psi^H | H | \Psi^H \rangle = \sum_i \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + U_{ion}(r) \right) \phi_i(r) + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \int dr dr' \frac{|\phi_i(r)|^2 |\phi_j(r')|^2}{|r - r'|} \quad (1.6)$$

όπου $U_{ion}(r) = -\sum_a \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - d_a|}$ η ελκτική αλληλεπίδραση Coulomb πυρήνα-ηλεκτρονίου με Z_a το ιοντικό φορτίο, d_a τη θέση του ιόντος και r τη θέση των ηλεκτρονίων.

Οι ενός ηλεκτρονίου εξισώσεις Hartee-Fock έχουν τη μορφή:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + U_{ion}(r) + U_i^{HF}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (1.7)$$

όπου το δυναμικό Hartee-Fock είναι

$$U_i^{HF}(r) = e^2 \int dr' \frac{\rho(r') - \rho_i^{HF}(r, r')}{|r - r'|} \quad (1.8)$$

και ορίζεται από την πυκνότητα

$$\rho(r') = \sum_i \langle \phi_i(r') | \phi_i(r') \rangle \quad (1.9)$$

και

$$\rho_i^{HF}(r, r') = \sum_j \frac{\phi_i(r') \phi_i^*(r') \phi_j(r) \phi_j^*(r)}{\phi_i(r) \phi_i^*(r)} \quad (1.10)$$

Ο πρώτος όρος στο δυναμικό Hartee-Fock είναι η συνολική άπωση Coulomb των ηλεκτρονίων του συστήματος, ενώ ο δεύτερος όρος της ανταλλαγής είναι το αποτέλεσμα της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η εξάρτηση της ενέργειας από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου η οποία θα αναδειχθεί περεταίρω στη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory) της επόμενης ενότητας.

2.1.5. Θεωρία Συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου

Η θεωρία DFT βασίζεται σε μεθόδους που προκύπτουν από κβαντομηχανικές μελέτες του 1920, κυρίως από το μοντέλο των Thomas-Fermi-Dirac, και από την θεμελιώδη δουλειά του Slater στην κβαντική χημεία το 1950^[39]. Η προσέγγιση DFT βασίζεται στην στρατηγική της προσομοίωσης της ηλεκτρονιακής συσχέτισης μέσω γενικών συναρτήσεων της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Η DFT έχει τη βάση της στο θεώρημα των Hohenberg-Kohn, που εκδόθηκε το 1964, και παρουσίασε την ύπαρξη μίας μοναδικής συνάρτησης που καθορίζει επακριβώς την ενέργεια και την πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης^[20].

Θεωρώντας ένα σύστημα από φορτισμένα φερμιόνια χωρίς σπιν (παραμαγνητικό σύστημα ηλεκτρονίων) σε μια μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση, η μη-σχετικιστική χρονο-ανεξάρτητη Χαμιλτονιανή γράφεται,

$$H=T+W+U_{\text{ext}} \quad (1.11)$$

όπου T είναι η συνολική κινητική ενέργεια, W είναι η σχετική ενέργεια από την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και U_{ext} η εξωτερική αλληλεπίδραση που συνήθως θεωρείται το πεδίο Coulomb από τους πυρήνες.

Για την ανάπτυξη αυτής της θεωρίας λαμβάνονται υπόψη τρεις ισχυρισμοί :

- 1) Η προβλεπόμενη τιμή οποιασδήποτε παρατηρούμενης ποσότητας στη θεμελιώδη κατάσταση θεωρείται μια μοναδική συνάρτηση της πυκνότητας φορτίου $\rho(r)$. Για παράδειγμα η ολική ενέργεια E μπορεί πάντοτε να γράφεται σαν συνάρτηση $E[\rho(\vec{r})]$ και το ίδιο ισχύει για εξωτερικά πεδία με εξαίρεση μια προσθετική σταθερά. Επειδή το E είναι μια συνάρτηση του $\vec{r}$ χρησιμοποιείται ο όρος συναρτησιακό.
- 2) Το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας $E[\rho(\vec{r})]$ στη θεμελιώδη κατάσταση ελαχιστοποιείται μέσω της πυκνότητας ηλεκτρονικού φορτίου. Το μέρος της ενέργειας το οποίο συνδέεται με τα εξωτερικά πεδία μπορεί να χωριστεί και να εκφραστεί σαν ένα ολοκλήρωμα του εξωτερικού πεδίου με την πυκνότητα φορτίου. Το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας εκφράζεται ως

$$E(\rho) = F(\rho) + \int d^3r U_{\text{ext}}(r) \rho(r) \quad (1.12)$$

όπου το νέο συναρτησιακό $F(\rho)$ περιέχει την κινητική ενέργεια και την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων.

- 3) Το συναρτησιακό $F(\rho)$ δεν εξαρτάται από την U_{ext} . Κατά συνέπεια το ακριβές $F(\rho)$ θα είναι το ίδιο συναρτησιακό πυκνότητας και για τα στερεά αλλά και για τα άτομα και τα μόρια.

Έπειτα ακολουθεί η μεθοδολογία των Kohn και Sham με το γενικό συναρτησιακό $F(\rho)=T(\rho)+W(\rho)$, όπου T η κινητική ενέργεια και W η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, γράφεται σαν

$$F(\rho) = T_s(\rho) + \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (1.13)$$

Ο πρώτος όρος είναι η κινητική ενέργεια ενός υποθετικού αδρανούς ηλεκτρονικού αερίου με την ίδια πυκνότητα με το αέριο των αλληλεπιδρούντων ηλεκτρονίων και το δεύτερο μέρος είναι η κλασική αλληλεπίδραση Coulomb. Το συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχέτισης $E_{xc}(\rho)$ εμπεριέχει όλες τις πολυσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις καθώς επίσης και τη πολυσωματιδιακή συνεισφορά στην κινητική ενέργεια και τις επιδράσεις από την απαγορευτική αρχή Pauli. Η πυκνότητα του ηλεκτρονικού φορτίου υπολογίζεται ελαχιστοποιώντας την ολική ενέργεια. Για να γίνει αυτό θα πρέπει να είναι γνωστά τα συναρτησιακά $E_{xc}(\rho)$ και $T_s(\rho)$, οι δυο άγνωστοι όροι στο συναρτησιακό της ολικής ενέργειας.

Σχετικά με το $E_{xc}(\rho)$, πολλά προσεγγιστικά συναρτησιακά αναπτύχθηκαν παρόλο που είναι δύσκολο να βρεθεί μια ακριβής μορφή του αφού αυτή εμπεριέχει όλες τις δυσκολίες που αφορούν το πολύ-σωματιδιακό πρόβλημα. Για την επίλυση του προβλήματος ελαχιστοποίησης της ολικής ενέργειας γίνεται χρήση των εξισώσεων Kohn-Sham. Γενικά η DFT είναι κατάλληλη σαν θεωρία για δομές που η γεωμετρία του συστήματος δεν αλλάζει.

2.1.6. Εξισώσεις Kohn-Sham

Η βασική ιδέα των Kohn και Sham ήταν να χαρτογραφήσουν το πολύ-σωματιδιακό πρόβλημα πάνω σε ένα σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με την ίδια πυκνότητα $(\rho(\vec{r}))$ στην θεμελιώδη κατάσταση όπως στο αρχικό πολύ-σωματιδιακό πρόβλημα. Για να λυθεί η εξίσωση Kohn-Sham για την θεμελιώδη κατάσταση πρέπει να γίνει ελαχιστοποίηση της ενέργειας $(E(\rho) = F(\rho) + \int d^3r U_{ext}(r)\rho(r))$. Υποβάλλοντας τον περιορισμό της συνθήκης κανονικοποίησης της πυκνότητας $\int \rho(r)dr = N$, όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων, μέσω του πολλαπλασιαστή Lagrange μ . Έτσι θεωρώντας τη συνθήκη του ελαχίστου υπό τον περιορισμό που θέσαμε, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr \right] = 0 \Rightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (1.14)$$

Η παραπάνω εξίσωση γράφεται και ως,

$$\frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + U_{eff}(r) = \mu \quad (1.15)$$

όπου,

$$U_{eff}(r) = U_{EXT}(r) + U_H(r) + U_{XC}(r) \quad (1.16)$$

ή αλλιώς,

$$U_{eff} = U_{ext} + e^2 \int dr' [\rho(r') - \rho_i(r')] \frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.17)$$

όπου,

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (1.18)$$

Η Χαμιλτονιανή που περιγράφει τις καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου στο μόνο-ηλεκτρονικό πρόβλημα, το οποίο κινείται μέσα στο μέσο ενεργό δυναμικό $U_{eff}(\vec{r})$ των υπολοίπων ηλεκτρονίων, γράφεται ως:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right) \Psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.19)$$

Λύνοντας την παραπάνω εξίσωση είναι δυνατό να βρεθούν η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης (ground state) E_0 και η ηλεκτρονική πυκνότητα. Λύνεται με αυτοσυνεπή τρόπο (self-consistently) και σύμφωνα με την σχέση:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (1.20)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχική εξίσωση **(1.19)** καθώς και την τελευταία **(1.20)** μπορούμε να καταλήξουμε στην παρακάτω σχέση από όπου μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια ο κινητικός όρος της ενέργειας,

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (1.21)$$

Επομένως οι συζευγμένες εξισώσεις **(1.19)** αποτελούν τις εξισώσεις Kohn-Sham και παρέχουν μια ακριβή λύση του προβλήματος για ένα δεδομένο δυναμικό $U_{XC}(r)$.

2.1.7. Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA)

Στις εξισώσεις **(1.13)** και **(1.19)** δεν είναι γνωστή η αναλυτική έκφραση για την ενέργεια αλληλεπίδρασης και ανταλλαγής. Με την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA) υποθέτουμε ότι το συναρτησιακό της ανταλλαγής-συσχετισμού $U_{XC}[\rho(r)]$, είναι γνωστό. Αναπτύσσουμε την ενέργεια ανταλλαγής $E_{XC}(\rho)$ σε ολοκλήρωμα της μορφής

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] \approx \int \varepsilon_{XC}(n(r)) n(r) dr \quad (1.22)$$

όπου το $\varepsilon_{XC}(n(r))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής για ένα ομογενές ηλεκτρονικό νέφος με πυκνότητα φορτίου $n(r)$, η οποία είναι γνωστή από την βιβλιογραφία^[40]. Με την σχέση **(1.22)** του συναρτησιακού της ανταλλαγής-συσχετισμού είναι δυνατό να λυθούν οι εξισώσεις Kohn-Sham με αυτοσυνεπή τρόπο. Αρχικά γίνεται επιλογή μιας αρχικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho(r)$ και με βάση αυτήν υπολογίζεται το ενεργό δυναμικό $U_{eff}(r)$. Επόμενο βήμα είναι η λύση της εξίσωσης **(1.19)** όπου βρίσκεται η νέα πυκνότητα $\rho(r)$. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου η αρχική πυκνότητα γίνει ίδια με την τελική.

Η προσέγγιση LDA έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μια σειρά προβλημάτων και η επιτυχία της ξεπέρασε κατά πολύ τις αρχικές εκτιμήσεις^[41]. Όπως αποδείχθηκε μετά, υπήρχε η τάση εντός αυτής της προσέγγισης τα διάφορα λάθη να αλληλοαναιρούνται. Από τη στιγμή που η μέθοδος αυτή απορρέει από ένα ομογενές ηλεκτρονικό νέφος θα περιμέναμε να δουλεύει καλά μόνο σε συστήματα που η πυκνότητα φορτίου μεταβάλλεται αργά αλλά η LDA απέδειξε ότι δουλεύει παρά πολύ καλά και σε συστήματα που όσον αφορά την πυκνότητα του φορτίου τους θεωρούνται τελείως ανομοιογενή. Η LDA είναι χαρακτηριστικό ότι δίνει αποτελέσματα σε μέταλλα σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Μια μεταγενέστερη βελτίωση της LDA είναι η GGA (generalized gradient approximation) όπου εδώ λαμβάνεται υπόψη και η βαθμωτή μεταβολή της πυκνότητας του φορτίου. Στην GGA για την έκφραση του συναρτησιακού λαμβάνεται υπόψη και η κλίση της πυκνότητας και το συναρτησιακό έχει τη μορφή:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] \approx \int \varepsilon_{xc}(n(r))n(r)dr + \int F_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|)dr \quad (1.23)$$

2.1.8. Λύσεις των εξισώσεων Kohn-Sham

Η επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham οδηγεί στο προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου. Η Χαμιλτονιανή του συστήματος εξαρτάται από την πυκνότητα φορτίου, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από τις κυματοσυναρτήσεις που αποτελούν λύσεις των εξισώσεων αυτών. Άρα η αναλυτική λύση αυτών των εξισώσεων είναι αδύνατη ακόμα και για πολύ απλά συστήματα. Ο μόνος τρόπος για την λύση αυτών είναι η αυτοσυνέπεια.

Αρχικά, γίνεται η επιλογή μιας αρχικής κυματοσυνάρτησης $\phi_i^{in}(r)$ και υπολογίζεται η αντίστοιχη πυκνότητα $\rho^{in}(r) = \sum_i |\phi_i^{in}(r)|^2$. Ακολουθεί η επίλυση των ενός-ηλεκτρονίου εξισώσεων του Schrödinger $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r, \rho^{in}(r))\right)\phi_i^{out}(r) = \varepsilon_i^{out}\phi_i^{out}(r)$. Στη συνέχεια, μέσω της εξίσωσης (1.20) υπολογίζεται μια νέα πυκνότητα φορτίου $\rho^{out}(r) = \sum_i |\phi_i^{out}(r)|^2$.

Χρησιμοποιείται αυτή η καινούρια πυκνότητα φορτίου για να επιλυθούν εκ νέου οι εξισώσεις Kohn-Sham και αυτό το σχήμα συνεχίζεται μέχρι η μεταβολή στην πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου να είναι μικρότερη από μία προεπιλεγμένη τιμή.

2.1.9. Ψευδοδυναμικά

Στην επιστήμη των υλικών, η μέθοδος των ψευδοδυναμικών χρησιμοποιείται ως μια προσέγγιση για την απλούστευση της περιγραφής πολύπλοκων συστημάτων. Την προσέγγιση των ψευδοδυναμικών πρώτος την εισήγαγε ο Hans Hellmann το 1934^[42].

Το ψευδοδυναμικό είναι μια προσπάθεια αντικατάστασης των πολύπλοκων συνεπειών της κίνησης των εσωτερικών ηλεκτρονίων ενός ατόμου με ένα αποτελεσματικό δυναμικό, ή ψευδοδυναμικό, έτσι ώστε η εξίσωση Schrödinger να περιέχει έναν τροποποιημένο όρο δυναμικού αντί για τον όρο του δυναμικού Coulomb για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια.

2.2. Λογισμικό

2.2.1. Πρόγραμμα SIESTA-2.0

Το πρόγραμμα SIESTA-2.0 δημιουργήθηκε από μία Ισπανική ερευνητική ομάδα το 2006 και διατίθεται δωρεάν για ακαδημαϊκούς σκοπούς. Ο κώδικας SIESTA είναι μία μέθοδος αλλά και ένα υπολογιστικό πρόγραμμα που μπορεί και διεξάγει αποτελεσματικούς υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής καθώς και πρώτων αρχών προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για μόρια και στερεά.

Η αρχή λειτουργίας του προγράμματος βασίζεται στην χρήση της αυτό-συνεπής (self-consistent) μεθόδου DFT των Kohn-Sham στις προσεγγίσεις τοπικής πυκνότητας (LDA) και

γενικευμένης κλίσης (GGA). ο κώδικας είναι γραμμένος σε Fortran 90 και μπορεί να εκτελεστεί σειριακά και παράλληλα.

Η χαμιλτονιανή που χρησιμοποιεί ο κώδικας SIESTA είναι της μορφής,

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

όπου $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας, $V_I^{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$ με το V_I^{local} να είναι το τοπικό μέρος του ψευδοδυναμικού του ατόμου I και το V_I^{atom} να δημιουργείται από την ατομική ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_I^{atom} στο άτομο, κατασκευασμένη μέσω των συναρτήσεων βάσης με το κατάλληλο ατομικό σθένος. Στη συνέχεια, ο όρος $\hat{V}^{KB}$ (Kleinman-Bylander) είναι το μη-τοπικό μέρος του ψευδοδυναμικού και το $V^{xc}(r)$ είναι το ολικό δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Τέλος, ο όρος $\delta V^H(r)$ αντιπροσωπεύει το ηλεκτροστατικό δυναμικό που δημιουργείται από την διαφορά της αυτοσυνεπής πυκνότητας ηλεκτρονίων $\rho(r)$ και το άθροισμα των ατομικών πυκνοτήτων $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$.

Οι τρεις τελευταίοι όροι της εξίσωσης (1.24) εμπεριέχουν δυναμικά τα οποία υπολογίζονται στις τρεις διαστάσεις του ορθού χώρου του πλέγματος. Το συγκεκριμένο πλέγμα χωρίζει το χώρο σε σημεία, για κάθε σημείο υπολογίζει ο κώδικας τα δυναμικά. Το πρόγραμμα προβάλλει τις κυματοσυναρτήσεις και την πυκνότητα των ηλεκτρονίων πάνω στο πλέγμα προκειμένου να υπολογιστούν τα δυναμικά Hartree και ανταλλαγής μέσω μετασχηματισμών Fourier.

Ο κώδικας αρχικά διαβάζει τα δεδομένα εισαγωγής από το αρχείο δεδομένων, στη συνέχεια λύνει την εξίσωση Schrödinger για το απομονωμένο άτομο και σε αυτό το βήμα δημιουργείται το σύνολο βάσης. Έπειτα, μέσα από αυτοσυνεπείς κύκλους, υπολογίζει τον Χαμιλτονιανό πίνακα $H_{\mu\nu}$ και τον πίνακα επικάλυψης (overlap) $S_{\mu\nu}$ και λύνει την εξίσωση,

$$\sum_{\mu} (H_{\nu\mu} - E_i S_{\nu\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (1.25)$$

για να υπολογίσει τις δυνάμεις, τις τάσεις κ.ά.

Για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας ο κώδικας κάνει χρήση της μεθόδου conjugate gradient. Ξεκινώντας από την μέθοδο των Kim, Mauri και Galli (KMG)^[56] η ενέργεια γράφεται,

$$E_{\text{KMG}} = \text{Tr}[(2I - S)(H - \eta S)] \quad (1.26)$$

Μέσω της μεθόδου conjugate gradient προκύπτει,

$$\frac{\partial E_{\text{KMG}}}{\partial c_{i\mu}} = 4 \sum_{\nu} \delta H_{\mu\nu} c_{\nu i} - 2 \sum_j \sum_{\alpha\beta\nu} (S_{\mu\nu} c_{\nu j} c_{j\alpha} \delta H_{\alpha\beta} c_{\beta i} + \delta H_{\mu\nu} c_{\nu j} c_{j\alpha} S_{\alpha\beta} c_{\beta i}) \quad (1.27)$$

όπου για την ελαχιστοποίηση δεν χρειάζεται περεταίρω κανονικοποίηση των ψ_i . Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι η τιμή της κλίσης (gradient) να ισούται με το μηδέν όπου σε αυτό το σημείο η ενέργεια λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως για κάθε βήμα της διαδικασίας, ελέγχεται το προηγούμενο με σκοπό να αποφευχθεί η επανάληψη τόσο του ποσού μείωσης της ενέργειας καθώς και της κατεύθυνσης που ακολουθήθηκε και με αυτό τον τρόπο να επιταχύνεται η ελαχιστοποίηση γρηγορότερα συγκριτικά με άλλες μεθόδους.

Για την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA) ο κώδικας χρησιμοποιεί την παραμετροποίηση για το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχετισμού των Perdew και Zunger^[57].

Η χρήση ψευδοδυναμικών, παρότι δεν είναι αυστηρώς απαραίτητη με τα ατομικά σύνολα βάσης, γίνεται διότι με αυτά γίνεται απεμπλοκή με τα ηλεκτρόνια του πυρήνα και επιτρέπεται η επέκταση μιας ομαλής κατανομής της πυκνότητας φορτίου σε ένα ενιαίο χωρικό πλέγμα. Ο κώδικας τα διαβάζει σε μια ημι-τοπική μορφή (διαφορετικό ακτινικό δυναμικό $V_l(r)$ για κάθε στροφορμή l) από ένα αρχείο δεδομένων που μπορεί να συμπληρώσει ο χρήστης. Γενικώς χρησιμοποιείται η Troullier-Martins παραμετροποίηση^[60].

Τα σύνολα βάσης στην χημεία, χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των μοριακών τροχιακών (MT), συνήθως ως γραμμικός τους συνδυασμός με βάρη ή συντελεστές που χρειάζεται να καθοριστούν. Συνήθως αποτελούνται από ατομικά τροχιακά (AT), με την έννοια ότι επικεντρώνονται στα ηλεκτρόνια των ατόμων. Υπάρχει περίπτωση να επικεντρώνονται και να περιγράφουν συγκεκριμένους δεσμούς ή μονήρη ζεύγη. Στα σύνολα βάσης συχνά έχουν

συμπεριληφθεί και επίπεδα κύματα (plane waves) με ένα μήκος κύματος αποκοπής, ειδικά σε υπολογισμούς που αφορούν συστήματα με περιοδικές οριακές συνθήκες^[40,44]. Το SIESTA χρησιμοποιεί για τα σύνολα βάσης του AT^[45].

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης AT είναι ο μικρότερος αριθμός τροχιακών για το σύνολο βάσης, μείωση της υπολογιστικής μνήμης, υψηλή ακρίβεια και απλή φυσική ερμηνεία. Στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται η επιβάρυνση, χρήστη και υπολογιστή, για την αναζήτηση καλών συνόλων βάσης πριν από την αντιμετώπιση του ρεαλιστικού προβλήματος και η εξάρτηση τους από τις θέσεις των ατόμων.

Στην σύγχρονη υπολογιστική χημεία, οι κβαντικοί χημικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται γενικά με ένα πεπερασμένο σύνολο λειτουργιών βάσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι κυματοσυναρτήσεις που λαμβάνονται υπόψη, παρουσιάζονται όλες ως ανύσματα, των οποίων οι συνιστώσες ανταποκρίνονται με τις αντίστοιχες σε ένα γραμμικό συνδυασμό λειτουργιών βάσης, στο σύνολο βάσης που χρησιμοποιείται. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι αυτές οι συναρτήσεις βάσης συνήθως δεν είναι τα ακριβή ατομικά τροχιακά, ακόμη και για τα άτομα που ανταποκρίνονται με τρόπο αντίστοιχο με το υδρογόνο, λόγω προσεγγίσεων και απλοποιήσεων στον αναλυτικό τους τύπο. Εάν η πεπερασμένη βάση επεκταθεί μέσω ενός άπειρου συνόλου συναρτήσεων, οι υπολογισμοί που χρησιμοποιούν τέτοια σύνολα βάσης, λέγονται πως πλησιάζουν το όριο συνόλου βάσης^[46].

Όταν πραγματοποιούνται μοριακοί υπολογισμοί, είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται μία βάση που αποτελείται από έναν πεπερασμένο αριθμό ατομικών τροχιακών, επικεντρωμένη σε κάθε άτομο μέσα στο μόριο (γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών). Σήμερα, υπάρχουν εκατοντάδες σύνολα βάσης που αποτελούνται από τροχιακά τύπου Gaussian (GTOs). Τα μικρότερα από αυτά, ονομάζονται ελάχιστα σύνολα βάσης, και γενικά αποτελούνται από τον ελάχιστο αριθμό συναρτήσεων βάσης που απαιτούνται για την εκπροσώπηση όλων των ηλεκτρονίων σε κάθε άτομο. Το μεγαλύτερο από αυτά, μπορεί στην κυριολεξία να περιέχει από δεκάδες μέχρι εκατοντάδες συναρτήσεις βάσης σε κάθε άτομο^[47].

Σε ένα ελάχιστο σύνολο βάσης για κάθε άτομο στο μόριο χρησιμοποιείται μία απλή συνάρτηση βάσης για κάθε τροχιακό σε έναν Hartree-Fock υπολογισμό στο ελεύθερο άτομο.

Τα ΑΤ βάσης πρέπει να είναι αυστηρά καθορισμένα δηλαδή, πέρα από μία ορισμένη ακτίνα να μηδενίζονται. Αυτός ο περιορισμός-προσέγγιση διατηρεί αυστηρά μεταβαλλόμενη την ενέργεια και έτσι διευκολύνεται ο έλεγχος της σύγκλισης με σεβασμό στον περιορισμό της ακτίνας. Εντός της ακτίνας αυτής, τα ΑΤ βάσης είναι προϊόντα μίας αριθμητικής ακτινικής συνάρτησης και σφαιρικών αρμονικών. Για ένα άτομο I, εντοπισμένο στο R_I έχουμε,

$$\Phi_{lmn}(\mathbf{r}) = \Phi_{lm}(r_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad (1.28)$$

Όπου $r_I = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|$ η στροφορμή (l,m) μπορεί να εκτείνεται έως την ακτίνα αποκοπής ενώ γενικά μπορεί να υπάρχουν αρκετά τροχιακά (n) με την ίδια γωνιακή αλλά διαφορετική ακτινική εξάρτηση, η οποία ονομάζεται και multiple-ζ βάση. Κάθε ακτινική συνάρτηση μπορεί να έχει διαφορετική ακτίνα αποκοπής και μέχρι εκείνη την ακτίνα, το σχήμα της μπορεί να εισαχθεί από τον χρήστη σε ένα αρχείο δεδομένων.

Το πιο μικρό σχήμα για ένα σύνολο βάσης είναι το single-ζ όπου χρησιμοποιούνται τα κατειλημμένα επίπεδα (ολικώς ή μερικώς) στο ελεύθερο άτομο. Η ακτινική ευελιξία δίνεται από τα πολλαπλά ζ (π.χ double-ζ, triple-ζ κ.ά.) ενώ, η γωνιακή από την εισαγωγή πολωμένων τροχιακών. Για παράδειγμα, στον C, η ελάχιστη βάση (για το σθένος) δίνεται από τα τροχιακά $2s, 2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$. Για το double-ζ θα πρέπει να έχουμε δύο τροχιακά με διαφορετικό ακτινικό σχήμα για καθένα από τα παραπάνω. Για να δοθεί κατευθυντικότητα στα τροχιακά του C, προστίθεται ένα 3d τροχιακό για να «πολώσει» το 2p τροχιακό.

Στην περίπτωση ενός ελάχιστου συνόλου βάσης (single-ζ ή SZ) γίνεται χρήση της αποτελεσματικής μεθόδου των Sankey και Niklewski^[22,23]. Τα τροχιακά βάσης που χρησιμοποιούνται είναι οι αριθμητικές ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_i(\mathbf{r})$ (εξαρτώμενες από τη στροφορμή) του ατομικού ψευδοδυναμικού $V_i(\mathbf{r})$, για μία επιλεγόμενη ενέργεια $\epsilon_i + \delta\epsilon_i$ τέτοια ώστε ο πρώτος όρος να εμφανίζεται στην επιθυμητή ακτίνα αποκοπής r_i^c ,

$$\left(\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \Phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) \Phi_l(r) \quad (1.29)$$

Για να ληφθεί μια καλά ισορροπημένη βάση, συνήθως είναι καλύτερα να οριστεί μια κοινή μεταβολή ενέργειας (energy shift-δε) παρά μια κοινή ακτίνα r^c , για όλα τα άτομα και τις στροφορμές.

Για την δημιουργία πολλαπλών-ζ τροχιακών (multiple-ζ) βάσεις γίνεται χρήση των ατομικών ιδιοκαταστάσεων για διαφορετικές καταστάσεις ιονισμού^[24]. Στον κώδικα SIESTA γίνεται χρήση της μεθόδου split-valence, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στην κβαντική χημεία. Στη μέθοδο αυτή τα first-ζ τροχιακά βάσης είναι γραμμικοί συνδυασμοί τροχιακών Gaussian τύπου, καθορίζονται είτε variationally είτε με τη τοποθέτηση αριθμητικών ατομικών ιδιοσυναρτήσεων.

Η επέκταση της μεθόδου split-valence, λόγω του ότι συγκλίνει αργά, είναι η χρήση αυστηρώς εντοπισμένων αριθμητικών ατομικών τροχιακών (Numerical atomic orbitals) στα σύνολα βάσης. Η βασική ιδέα είναι πως το πρώτο-ζ συμπληρώνεται με αριθμητικό τροχιακό, αντί για τροχιακό τύπου Gaussian, το οποίο αναπαράγει την ουρά του πρωτότυπου ψευδο-ατομικού τροχιακού, έξω από μια ακτίνα r_m και συνεχίζει ομαλά προς την αρχή ως $r^l(a - br^2)$ με τα a και b να εξασφαλίζουν την συνέχεια και την διαφορετικότητα στην r_m . Το δεύτερο τροχιακό επιλέγεται ως η διαφορά ανάμεσα στο ομαλό και στο πρωτότυπο. Αυτό δίνει ένα τροχιακό βάσης αυστηρά περιορισμένο εντός της r_m (μικρότερο από το πρωτότυπο ψευδο-ατομικό τροχιακό).

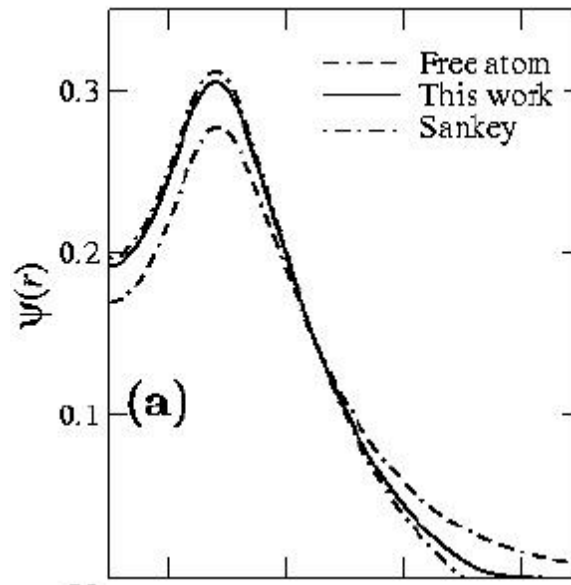
Στο σύνολο βάσης είναι δυνατό να εισαχθεί και η πολικότητα για τα τροχιακά έτσι ώστε να δοθεί σε αυτά κατευθυντικότητα. Τα τροχιακά αυτά ορίζονται έτσι ώστε να έχουν την ελάχιστη στροφορμή l ώστε να μην υπάρχει κατειλημμένο τροχιακό με το ίδιο l στο σθένος της θεμελιώδης κατάστασης. Αυτά πολώνουν το αντίστοιχο $l-1$ τροχιακό.

Τα τροχιακά τύπου Gaussian μπορούν να γραφούν σε όρους πολικών και καρτεσιανών συντεταγμένων,

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (1.30)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (1.31)$$

Το SIESTA χρησιμοποιεί πεπερασμένα ατομικά τροχιακά (αυστηρά εντοπισμένα) ως βάση, δηλαδή είναι μηδέν πέρα από μία ορισμένη ακτίνα αποκοπής.



Σχήμα 2.2.1.1 Σχήμα του τροχιακού 3s του Mg στο MgO.H συνεχόμενη γραμμή αναφέρεται στο SIESTA^[25].

Επίσης, ο κώδικας SIESTA διαθέτει κάποιες υπορουτίνες όπου μπορεί και δημιουργεί σύνολα βάσης χωρίς να τα εισάγει ο χρήστης. Το μόνο που απαιτείται είναι ο ορισμός της ενέργειας μετατόπισης (energy shift) και του μεγέθους του συνόλου βάσης. Για περισσότερη ακρίβεια, απαιτείται η εισαγωγή από το χρήστη του συνόλου βάσης.

Για την παρούσα εργασία το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκε είναι μεγέθους double-ζ και πολωμένο. Έγινε χρήση της μεθόδου split-valence με αριθμητικά ατομικά τροχιακά. Για το άτομο του χαλκού χρησιμοποιήθηκε το σύνολο βάσης που ήταν διαθέσιμο στο διαδίκτυο ενώ για

το οξυγόνο και το υδρογόνο, ο κώδικας παρέχει σύνολα βάσης που τα δημιουργεί με χρήση αριθμητικών ατομικών τροχιακών.

Τα δεδομένα που μπορεί το πρόγραμμα να παρέχει είναι: ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου, ολική ενέργεια, ιδιοτιμές και ιδιοκαταστάσεις της ενέργειας, ατομικές δυνάμεις, τανυστή τάσεων, ηλεκτρική διπολική ροπή κτλ. Επίσης είναι δυνατή η εξαγωγή θερμοδυναμικών ποσοτήτων όπως της θερμοκρασίας (στην περίπτωση μοριακής δυναμικής) και της ηλεκτρονιακής δομής ζωνών (band structure).

Η διαδικασία εκτέλεσης του προγράμματος SIESTA απαιτεί έναν φάκελο εντός αυτού να περιέχεται ένα αρχείο δεδομένων (με την κατάληξη .fdf) όπου μέσα σε αυτό εισάγονται τα δεδομένα και οι παράμετροι του πειράματος. Επίσης, για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα που γίνεται χρήση στο πείραμα, χρειάζεται το αντίστοιχο ψευδοδυναμικό του που είναι ένα αρχείο με την κατάληξη .psf. Όταν ολοκληρωθεί η ρουτίνα, το πρόγραμμα εξάγει στο φάκελο κάποια output αρχεία. Το out.fdf περιέχει όλα τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν, τα .ion περιέχουν για κάθε στοιχείο όλες τις πληροφορίες σχετικά με την βάση, το .XV περιέχει τις τελικές θέσεις και ταχύτητες, το .STRUCT_OUT περιέχει τους τελικούς δείκτες του κελιού και τις θέσεις σε κρυσταλλογραφική δομή, το .DM περιέχει τον πίνακα πυκνοτήτων για να επιτρέπεται η επανεκκίνηση, το .ANI περιέχει τις συντεταγμένες κάθε βήματος, το .FA περιέχει τις δυνάμεις στα άτομα, το .EIG περιέχει τις ιδιοτιμές της Kohn-Sham Χαμιλτονιανής, το .xml, το .out είναι το κλασικό αρχείο output.

2.2.2. Διαδικασία υπολογιστικών πειραμάτων

Στην παρούσα ενότητα θα γίνει αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας των πειραμάτων ξεκινώντας από την πιο απλή περίπτωση, ενός μορίου νερού πάνω στην επιφάνεια χαλκού (111).

Αρχικά χρειάζονται τα ψευδοδυναμικά για το κάθε στοιχείο (.psf) και το αρχείο που εισάγουμε τις παραμέτρους του πειράματος (input file- .fdf). Τα ψευδοδυναμικά για τα πειράματα πάρθηκαν από την ιστοσελίδα του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε^[43].

Πρώτη διαδικασία είναι αυτή της ελαχιστοποίησης της ενέργειας, με την χρήση του κώδικα SIESTA, για όλες τις περιπτώσεις των ελεύθερων μορίων νερού (απουσία της επιφάνειας του χαλκού) με σκοπό την χρήση των εφησυχασμένων συντεταγμένων τους στην εναπόθεση στην επιφάνεια του χαλκού. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος μόριο νερού-επιφάνεια χαλκού. Σε όλα τα πειράματα, επιλέχθηκαν να γίνουν αρχικά έως 200 βήματα ελαχιστοποίησης της ενέργειας (η σύγκλιση πραγματοποιούνταν νωρίτερα μέχρι το εξαμερές), θεωρώντας ως κριτήριο οι ενδοατομικές δυνάμεις να είναι μικρότερες από 0.04 eV/Ang και στην περίπτωση του hexamer cage, 0.05 eV/Ang. Η διαδικασία ελαχιστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η conjugate gradient.

Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για την καθαρή επιφάνεια. Οι τελικές συντεταγμένες τις επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας στα συστήματα μόρια νερού-επιφάνεια που δοκιμάστηκαν.

Για τον υπολογισμό της ενέργειας δέσμωσης απαιτείται η ενέργεια του μορίου δίχως την επιφάνεια. Για όλες τις περιπτώσεις μορίων νερού επιλέχθηκαν να γίνουν τουλάχιστον 200 βήματα ελαχιστοποίησης με κριτήριο δυνάμεων 0.1 eV/Ang

Στη συνέχεια γίνεται η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος μέσω του κώδικα SIESTA εφαρμόζοντας την τεχνική conjugate gradient. Σε όλα τα πειράματα, επιλέχθηκαν να γίνουν 200 βήματα και οι δυνάμεις που επιλέχθηκαν ισούνται με 0.5 eV/Ang εκτός από την περίπτωση του ενός μορίου νερού με την επιφάνεια του χαλκού. Εκεί το κριτήριο τροποποιήθηκε σε 0.05 eV/Ang ή 0.1 eV/Ang για να επιτευχθεί σύγκλιση. Στη θεμελιώδη κατάσταση γίνεται ο υπολογισμός της ολικής ενέργειας, των ιδιοτιμών και ιδιοκαταστάσεων της ενέργειας και όλων των δομικών, ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων. Η απεικόνιση των κυματοσυναρτήσεων και της πυκνότητας φορτίου γίνεται με τη χρήση του υπο-προγράμματος denchar.

2.2.3. Πρόγραμμα XCrySDen

Το 1999, ο Anton Kokalj, δημιούργησε το XCrySDen, ένα προϊόν της ανάγκης για μια απλή σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών^[48,49].

Το XCrySDen είναι ένα πρόγραμμα οπτικοποίησης κρυσταλλικών και μοριακών δομών με σκοπό την σχηματική απεικόνιση των ιδιοεπιφανειών και τα περιγράμματα των πυκνοτήτων. Τα τελευταία μπορεί και να επικαλύπτουν την κρυσταλλική δομή οπότε μέσω του προγράμματος δίδεται η δυνατότητα στον χρήστη να περιστρέψει το σύστημα και να παρατηρήσει την διαδραστική απεικόνισή του. Το XCrySDen λειτουργεί σε περιβάλλον Linux και διατίθεται δωρεάν στο διαδίκτυο^[55].

Πιο συγκεκριμένα μέσω του προγράμματος μπορούν να μετρηθούν οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων, η γωνία μεταξύ ατόμων αλλά και η διέδρη γωνία μεταξύ επιπέδων. Επίσης μπορεί να γίνει απεικόνιση της πυκνότητας φορτίου, των δεσμών υδρογόνου καθώς και της πυκνότητας καταστάσεων.

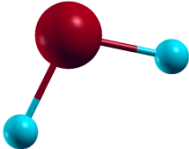
3. Υπολογισμοί-Αποτελέσματα

3.1. Ενεργειακές-Δομικές ιδιότητες

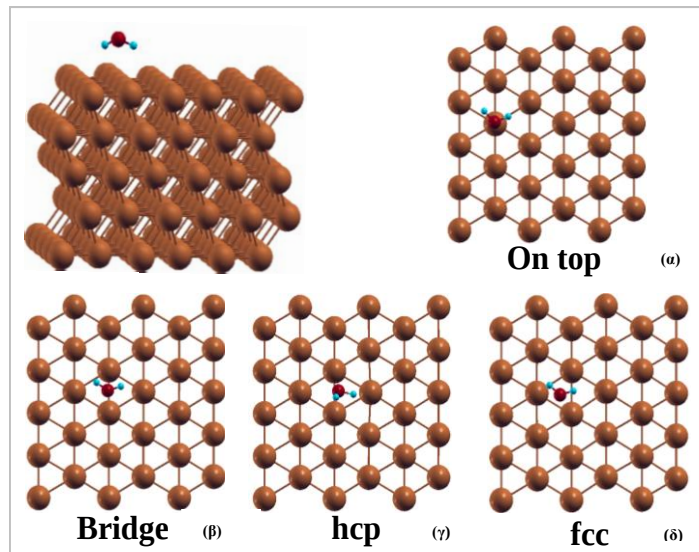
3.1.1. Μονομερές νερού

Τα αποτελέσματα της ελαχιστοποίησης της ενέργειας στο ελεύθερο μονομερές (απουσία της επιφάνειας Cu στους υπολογισμούς) παρουσιάζονται στο πίνακα 3.1.1.1 μαζί με αντίστοιχους υπολογισμούς από τη βιβλιογραφία. Παρατηρείται πως η απόσταση O-H καθώς και η γωνία θ_{H-O-H} βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές^[13] και θεωρητικές^[2] τιμές.

Πίνακας 3.1.1.1 Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για το μήκος του δεσμού O-H και την γωνία H-O-H για το μονομερές.

	Δομικά δεδομένα	Θεωρητική τιμή	Θεωρητική τιμή ^[2]	Πειραματική τιμή ^[13]
	d_{O-H} (Å)	0.979	0.973	0.957
	θ_{H-O-H} (deg)	105.02	104.85	104.52

Προκειμένου να βρεθεί η ενεργειακά προτιμητέα εναπόθεση ενός μορίου νερού πάνω στην επιφάνεια του χαλκού (111) δοκιμάστηκαν αρχικά τέσσερις διαφορετικές θέσεις στις οποίες πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση ενέργειας του συστήματος (Σχήμα 3.1.1.1)



Σχήμα 3.1.1.1 Οι τέσσερις θέσεις για το μονομερές. Οι σφαίρες με κόκκινο, γαλάζιο και καφέ χρώμα αντιπροσωπεύουν το Οξυγόνο, το Υδρογόνο και τον Χαλκό αντίστοιχα.

Στην On top θέση του σχήματος 3.1.1.1(α) το οξυγόνο του μορίου βρίσκεται κατακόρυφα επάνω από ένα άτομο Cu σε απόσταση 2.41 Å ενώ η τιμή της γωνίας που σχηματίζουν τα άτομα του H με το O να είναι 102.6°. Το μήκος των δεσμών O-H είναι 1.00 Å και 0.99 Å. Στην Bridge θέση όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1.1.1 (β) το μόριο βρίσκεται σε απόσταση 2.47 Å από την επιφάνεια και στο ενδιάμεσο δύο γειτονικών ατόμων Cu. Η τιμή της γωνίας που σχηματίζουν τα άτομα του νερού είναι 102.4° και το μήκος των δεσμών O-H είναι 1.00 Å. Στην Hcp θέση όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1.1.1 (γ) το μόριο απέχει από την επιφάνεια 2.14 Å, η γωνία $\theta_{\text{H-O-H}}$ ισούται με 103.3° και το μήκος των δεσμών O-H είναι 1.00 Å. Τέλος, για την Fcc θέση (δ) η απόσταση του μορίου με την επιφάνεια ισούται με 2.45 Å, η γωνία ανάμεσα στο O και τα δύο H είναι ίση με 101.5° και οι αντίστοιχες τιμές για το μήκος των δεσμών O-H είναι 1.00 Å.

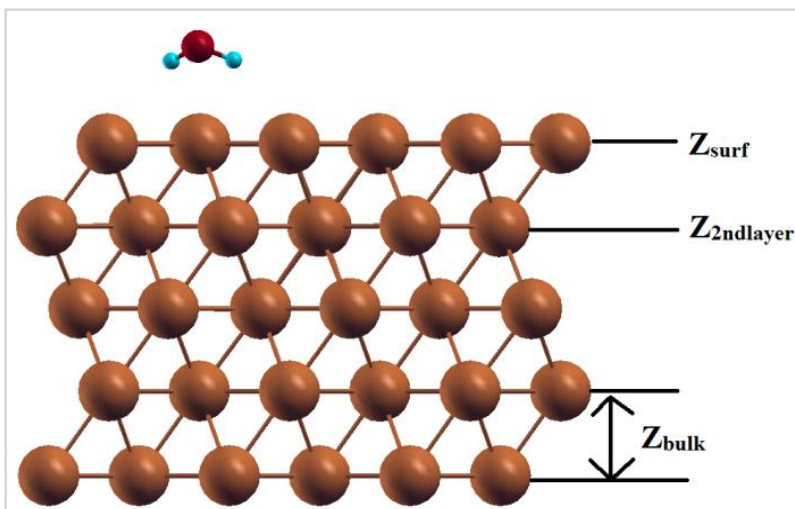
Συγκεντρώνοντας τις παραπάνω τιμές προκύπτει, παρακάτω, ο πίνακας 3.1.1.2 με τα δομικά χαρακτηριστικά για το μονομερές.

Πίνακας 3.1.1.2 Δομικά χαρακτηριστικά για το μονομερές στις τέσσερις θέσεις.

Θέσεις	$d_{\text{Cu-O}}(\text{\AA})$	$L_{\text{Cu-O}}(\text{\AA})$	$d_{\text{O-H}}(\text{\AA})$	$\theta_{\text{H-O-H}}(\text{deg})$	Relative Relax Position	Relative Relax Position ₂	$d_{\text{Cu}}(\text{\AA})$	$d_{\text{Cu-Ontop}}(\text{\AA})$
On top	2.41	2.41	0.99/1.00	102.6	0.97	0.97	0.04	0.01
Bridge	2.73	2.47	1.00	102.4	0.98	-	0.01	0.03
Fcc	2.77	2.45	1.00	101.5	0.98	-	0.00	0.02
Hcp	2.67	2.14	1.00	103.3	0.98	-	0.00	0.03

Στην πρώτη στήλη ($d_{\text{Cu-O}}$) φαίνονται οι τιμές για την απόσταση ανάμεσα στο O και στο πλησιέστερο άτομο Cu της επιφάνειας. Στη δεύτερη ($L_{\text{Cu-O}}$), η απόσταση μεταξύ του O και της επιφάνειας. Στην τρίτη ($d_{\text{O-H}}$) και τέταρτη ($\theta_{\text{H-O-H}}$) το μήκος του O-H δεσμού και η γωνία H-O-H, αντίστοιχα. Παρατηρείται για την On top θέση μια αύξηση στο μήκος του δεσμού O-H σε σχέση με το ελεύθερο μονομερές (0.979 Å). Αυτό σε συνδυασμό και με τις μικρές τιμές των αποστάσεων $d_{\text{Cu-O}}$ και $L_{\text{Cu-O}}$ δείχνει πως η On top θέση είναι πιο σταθερή σε σύγκριση με τις υπόλοιπες.

Στην πέμπτη και έκτη στήλη, παραθέτονται οι τιμές για την εφησυχασμένη θέση (Relative Relax Position*100%) για τα απομακρυσμένα από το μόριο άτομα Cu (Relative Relax Position) καθώς και ως προς το άτομο Cu ακριβώς κάτω από το μόριο νερού στην On top θέση (Relative Relax Position₂). Ο υπολογισμός της έγινε ως εξής: $RRP = \frac{Z_{\text{surf}} - Z_{\text{2ndlayer}}}{Z_{\text{bulk}}} * 100\%$, όπου Z_{surf} είναι η μέση θέση σε όλα τα επιφανειακά άτομα Cu, Z_{2ndlayer} η μέση θέση όλων των ατόμων του δεύτερου επιπέδου Cu και τέλος ο όρος Z_{bulk} είναι η απόσταση των δύο τελευταίων επιπέδων όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.1.1.2). Τέλος, οι δύο τελευταίες στήλες του πίνακα 3.1.1.2 δείχνουν την σχετική μετατόπιση επιφανειακών ατόμων Cu, ενός απομακρυσμένου (d_{Cu}) και ενός στην πλησιέστερη απόσταση από το μόριο νερού ($d_{\text{Cu-Ontop}}$). Δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση των εφησυχασμένων θέσεων ανάμεσα στις διαφορετικές θέσεις εναπόθεσης εκτός από εκείνη της On top.



Σχήμα 3.1.1.2 Ορισμός μεγεθών για τον υπολογισμό της εφυσχασμένης θέσης των ατόμων χαλκού.

Να αναφερθεί εδώ πως οι υπολογισμοί της παρούσης εργασίας για το μονομερές στην On top θέση βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αντίστοιχη εργασία των Tang και Chen^[9]. Το μήκος του δεσμού O-H υπολόγισαν να είναι 0.98 Å, την απόσταση L_{Cu-O} ίση με 2.36 Å και την αντίστοιχη γωνία H-O-H ίση με 104.5° σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για την παρούσα εργασία είναι 0.99 Å, 2.41 Å και 102.6 αντίστοιχα.

Η ενέργεια δέσμευσης για το μόριο υπολογίστηκε ξεχωριστά για τις τέσσερις διαφορετικές θέσεις σύμφωνα με τη σχέση

$$E_b = (E_{surf} + nE_{free} - E_{tot})/n \quad (3.1)$$

όπου E_{surf} η ενέργεια της καθαρής επιφάνειας, E_{free} η ενέργεια του μορίου απουσία της επιφάνειας, E_{tot} η συνολική ενέργεια του συστήματος και n ο αριθμός των μορίων ο οποίος στην παρούσα περίπτωση ισούται με μονάδα. Ακολουθεί ο πίνακας 3.1.1.3 με τις σχετικές ενέργειες και δυνάμεις.

Πίνακας 3.1.1.3 Οι τιμές για την ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και την μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για τις διάφορες θέσεις του ενός μορίου νερού. Στην τελευταία γραμμή, η τιμή της ενέργειας και της μέγιστης δύναμης για την επιφάνεια.

	On top	Bridge	Fcc	Hcp
Binding Energy(eV)	1.32	1.25	0.40	0.16
Max force tolerance (eV)	0.03	0.02	0.04	0.31
$E_{surf}(eV)/Max\ force_{surf}(eV)$	-182737.40/0.04			

Όπως προκύπτει από τον πίνακα, η ενεργειακά προτιμητέα θέση του μορίου νερού είναι η On top θέση που έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με σχετικές μελέτες^[9]. Ακολουθούν η Bridge θέση, η fcc και τελευταία η hcp θέση. Στη συνέχεια οι υπολογισμοί επικεντρώθηκαν στην On top θέση για τον λόγο ότι είναι η ενεργειακά προτιμητέα.

Στον πίνακα 3.1.1.4 παραθέτονται συγκεντρωμένα γεωμετρικά στοιχεία και τιμές της E_{ads} που προέκυψαν στην παρούσα εργασία καθώς και τα ίδια στοιχεία από παλαιότερες εργασίες για το μονομερές στη επιφάνεια Cu(111). Μια πρώτη εικόνα δείχνει μια μεγάλη απόκλιση στην E_{ads} σε αντίθεση με τα δομικά στοιχεία που βρίσκονται σε καλή συμφωνία.

Πίνακας 3.1.1.4 Γεωμετρικές παράμετροι και ενέργεια δέσμευσης (E_{ads}) για το μονομερές.

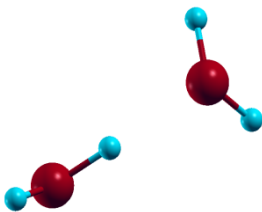
Cu(111) On top	d_{Cu-O} (Å)	d_{O-H} (Å)	θ_{H-O-H} (deg)	E_{ads} (eV)
Παρούσα εργασία	2.41	0.99/1.00	102.6	1.32
Αναφορά [1]	2.25	0.98	106	0.24
Αναφορά [9]	2.36	0.98	104.5	0.18

Η απόκλιση στην ενέργεια σχετίζεται με τις διαφορετικές προσεγγίσεις καθώς και το διαφορετικό λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε. Οι A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres και D. A. King στην εργασία τους^[1] έκαναν χρήση του κώδικα CASTEP όπου χρησιμοποίησαν επίπεδα κύματα (plane waves) ως σύνολα βάσης (basis sets) και τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχετισμού περιγράφηκαν μέσω της προσέγγισης GGA των Perdew-Wang. Τις ίδιες προσεγγίσεις χρησιμοποίησαν στο πρόγραμμα VASP για την εργασία τους^[9] και οι Q.-L. Tang Z. -X. Chen. Παρόμοιες μελέτες με ημι-εμπειρικές μεθόδους έδειξαν πολύ μεγαλύτερη E_{ads} ^[58,59].

3.1.2. Διμερές νερού

Με χρήση του προγράμματος SIESTA για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας στο ελεύθερο διμερές (απουσία της επιφάνειας Cu στους υπολογισμούς) προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 3.1.2.1 όπου παραθέτονται συγκρίνονται με τη σχετική βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.1.2.1 Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για το μήκος του δεσμού O-H, την απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα O και την γωνία H-O-H για κάθε μόριο νερού.



Δομικά δεδομένα	Θεωρητική τιμή	Θεωρητική τιμή ^[26]	Πειραματική τιμή ^[27]
d_{O_1-H} (Å)	0.978/0.996	0.975/0.975	
d_{O_2-H} (Å)	0.983/0.982	0.985/0.973	
d_{O-O} (Å)	2.620	2.886	2.946
θ_{H-O_1-H} (deg)	106.522	104.5	
θ_{H-O_2-H} (deg)	105.499	104.5	

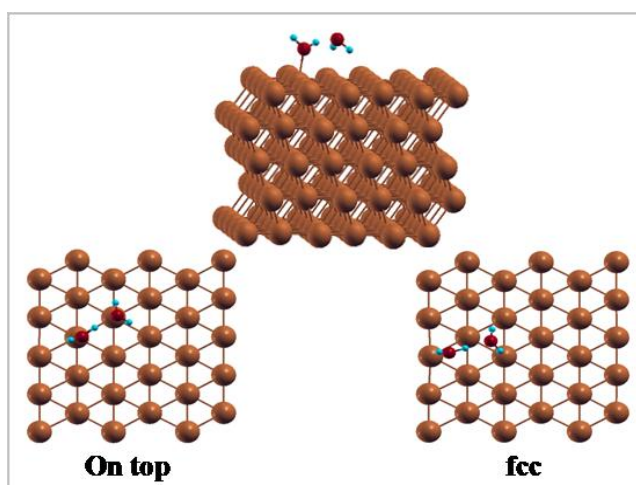
Οι Θεωρητικές τιμές της δεύτερης στήλης είναι τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, σε καλή συμφωνία με τις Θεωρητικές τιμές^[26] της βιβλιογραφίας και τα διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα (Πειραματική τιμή^[27]).

Παρατηρείται ότι οι τιμές για το μήκος του δεσμού O-H στο κάθε μόριο νερού βρίσκονται σε καλή συμφωνία ανάμεσα στις δύο εργασίες. Επίσης ισχύει το ίδιο και για τις γωνίες, θ_{H-O-H} , για κάθε μόριο νερού. Ωστόσο παρατηρείται, μια μικρή, σχετικά, απόκλιση στην τιμή της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων O η οποία ίσως να οφείλεται στις διαφορετικές προσεγγίσεις ανάμεσα στις δύο εργασίες.

Συγκριτικά τώρα με το ένα μόριο νερού στην περίπτωση απουσίας της επιφάνειας του χαλκού, δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στις τιμές των δομικών ιδιοτήτων. Οι τιμές

για την απόσταση του δεσμού O-H καθώς και οι τιμές για την γωνία $\theta_{\text{H-O-H}}$ παραμένουν, σχετικά, ίδιες για το ένα και τα δύο μόρια νερού.

Στη συνέχεια εναποτέθηκε το διμερές σε δύο διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια Cu(111). Η ενεργειακά προτιμητέα βρέθηκε να είναι η on top, στην οποία τα οξυγόνα των δύο μορίων του νερού βρίσκονται σε θέσεις ακριβώς πάνω από άτομα Cu του πρώτου επιπέδου ενώ στη δεύτερη θέση τα μόρια νερού βρίσκονται στις fcc θέσεις της επιφάνειας (επάνω από τα άτομα Cu του τρίτου ατομικού επιπέδου) όπως απεικονίζονται στο σχήμα 3.1.2.1.

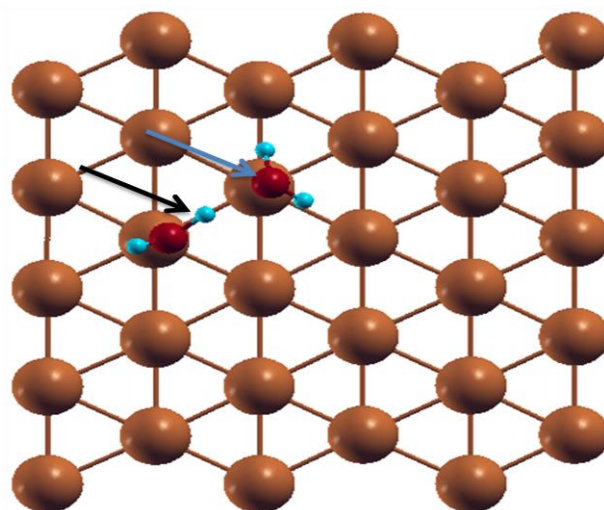


Σχήμα 3.1.2.1 Διαφορετικές θέσεις σε σχέση με την επιφάνεια για το διμερές.

Στον πίνακα 3.1.2.2 παρουσιάζονται οι τιμές για το μήκος του δεσμού O-H ($d_{\text{O-H}}$), τη σχετική γωνία που σχηματίζουν τα δύο άτομα H με το άτομο του O για το κάθε μόριο ($\theta_{\text{H-O-H}}$), την απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα O ($d_{\text{O-O}}$), το μήκος του δεσμού H που σχηματίζεται ανάμεσα στο άτομο H του ενός μορίου και στο άτομο O του άλλου ($d_{\text{Hydrogen bond(H-O)}}$) και τέλος η τιμή για την απόσταση ανάμεσα στα άτομα O και την επιφάνεια του χαλκού. Η πρώτη στήλη τιμών (Θεωρητική τιμή) αναφέρεται σε αυτές που προέκυψαν από την παρούσα εργασία και βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές από τη δεύτερη στήλη (Θεωρητική τιμή^[9]) των Tang και Chen.

Πίνακας 3.1.2.2 Θεωρητικές τιμές για το μήκος του δεσμού O-H, την γωνία H-O-H, την απόσταση O-O, το μήκος του δεσμού του υδρογόνου και την απόσταση των ατόμων O με την επιφάνεια του χαλκού για το διμερές.

Δομικά δεδομένα	Θεωρητικές τιμές	Θεωρητικές τιμές ^[9]
$d_{O_1-H}(\text{\AA})$	0.98/1.04	0.98/1.00
$d_{O_2-H}(\text{\AA})$	0.99/1.01	0.99
$\theta_{H-O_1-H}(\text{deg})$	113.7	106.7
$\theta_{H-O_2-H}(\text{deg})$	100.5	103.5
$d_{O-O}(\text{\AA})$	2.62	2.73
$d_{\text{Hydrogen bond}(H-O)}(\text{\AA})$	1.61	1.73
$d_{Cu-O_1}(\text{\AA})$	2.09	2.31
$d_{Cu-O_2}(\text{\AA})$	2.75	3.06



Σχήμα 3.1.2.2 Διμερές στην On top θέση. Στο σχήμα σημειώνεται το Υδρογόνο(μαύρο βέλος) που συμμετέχει στον δεσμό Υδρογόνου με το γειτονικό μόριο (μπλε βέλος).

Στο σχήμα 3.1.2.2 παρουσιάζεται η κάτοψη για την On top θέση του διμερούς. Για το άτομο H που φαίνεται στο σχήμα με μαύρο βέλος παρατηρείται μεγαλύτερη επιμήκυνση στο δεσμό του με το O σε σχέση με την εφησυχασμένη θέση του μορίου στο ελεύθερο διμερές, της τάξεως του 0.11 Å, δείχνοντας την ενδυνάμωση του ενδομοριακού δεσμού Υδρογόνου κατά την εναπόθεση. Στο μόριο που φαίνεται με μπλε βέλος, τα άτομα H παρουσιάζουν και αυτά μια

επιμήκυνση στον δεσμό τους με το άτομο του Ο η οποία φανερώνει την τάση τους να δεσμευτούν στην επιφάνεια δημιουργώντας έναν δεσμό.

Αντίστοιχη διαδικασία, ελαχιστοποίηση της ενέργειας, ακολουθήθηκε και για την δεύτερη θέση (Fcc) και τα δομικά στοιχεία που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω, στον πίνακα 3.1.2.3.

Πίνακας 3.1.2.3 Δομικά χαρακτηριστικά για το διμερές στην θέση Fcc.

Dimer	d _{Cu-O} (Å)	d _{O1-H} (Å)	d _{O2-H} (Å)	θ _{H-O-H} (deg)	d _{O-O} (Å)
Fcc	2.29/2.93	0.98/1.03	1.01	108.9/100.0	2.64

Η ενέργεια δέσμευσης για το διμερές μόριο νερού υπολογίστηκε ξεχωριστά για τις δύο διαφορετικές θέσεις σύμφωνα με τη σχέση (3.1). Ακολουθεί ο πίνακας 3.1.2.4 με τις σχετικές ενέργειες και δυνάμεις.

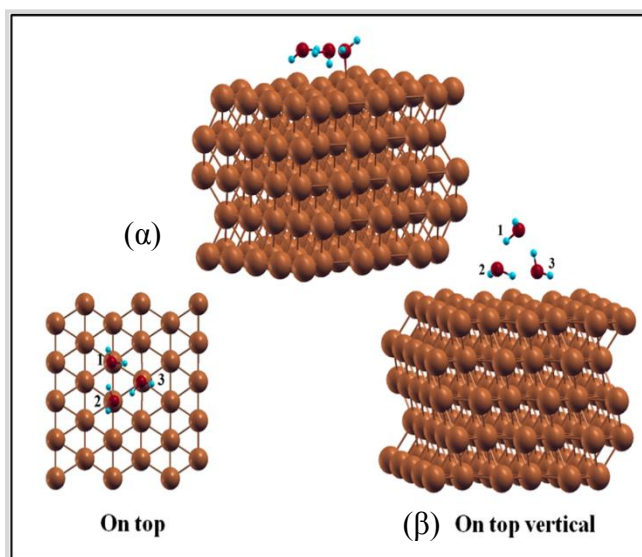
Πίνακας 3.1.2.4 Ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για το διμερές.

Dimer	Binding Energy (eV)	Max force (eV)
On top	0.80/0.35 ^[9]	0.43
fcc	0.72	0.37

Η αντίστοιχη τιμή της ενέργειας δέσμευσης σε παρόμοια εργασία^[9] είναι μικρότερη κατά 0.45 eV. Η αιτιολόγηση για αυτή την απόκλιση περιγράφηκε στην ενότητα 3.1.1. για το μονομερές. Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, η ενεργειακά προτιμητέα θέση για το διμερές είναι η On top θέση. Η συνέχεια των υπολογισμών θα επικεντρωθεί στην On top θέση.

3.1.3. Τριμερές νερού

Για το τριμερές πραγματοποιήθηκε μελέτη δύο διαφορετικών θέσεων εναπόθεσης στην επιφάνεια. Η πρώτη είναι η On top στην οποία τα τρία μόρια του νερού βρίσκονται σε On top θέσεις πάνω από τρία γειτονικά άτομα Cu σχηματίζοντας ένα επίπεδο τρίγωνο, σχήμα 3.1.3.1 (α). Η δεύτερη θέση είναι η On top vertical όπου τα δύο μόρια νερού βρίσκονται σε θέσεις On top (όπως στο διμερές On top) και το τρίτο μόριο βρίσκεται στο μέσο της απόστασης των μορίων αλλά σε μεγαλύτερο ύψος από την επιφάνεια σχηματίζοντας τη τριγωνική μορφή του σχήματος 3.1.3.1 (β).



Σχήμα 3.1.3.1 Σχηματική απεικόνιση των δύο διαφορετικών θέσεων σε σχέση με την επιφάνεια για το τριμερές.

Για τις on top και on top vertical θέσεις του συσσωματώματος έγινε ελαχιστοποίηση της ενέργειας και στους πίνακες 3.1.3.1 και 3.1.3.2 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δομικά χαρακτηριστικά του συσσωματώματος.

Πίνακας 3.1.3.1 Δομικά χαρακτηριστικά για το τριμερές στην θέση On top.

Trimer	$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$\theta_{\text{H-O-H}}$ (deg)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)
On top				
Μόριο 1	2.49	1.00/1.01	108.2	2.57
Μόριο 2	2.62	1.01/1.02	106.3	2.48
Μόριο 3	2.17	0.99/1.05	111.9	2.63

Πίνακας 3.1.3.2 Δομικά χαρακτηριστικά για το τριμερές στην θέση On top vertical.

Trimer On top vertical	$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$\theta_{\text{H-O-H}}$ (deg)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)
Μόριο 1	4.56	1.01/0.98	106.2	2.54
Μόριο 2	2.30	1.01/1.01	105.7	2.53
Μόριο 3	2.25	1.03/0.99	117.7	2.51

Στην πρώτη στήλη ($d_{\text{Cu-O}}$) παρουσιάζονται οι αποστάσεις των ατόμων Οξυγόνου του κάθε μορίου με την επιφάνεια. Σε σχέση με τις προηγούμενες δομές (μονομερές, διμερές), παρατηρείται μια μείωση στην απόσταση $d_{\text{Cu-O}}$ για την On top θέση, η οποία δείχνει πως τα ΣΜ δύο διαστάσεων τείνουν να πλησιάζουν την επιφάνεια του Cu. Στην δεύτερη στήλη ($d_{\text{O-H}}$) φαίνεται το μήκος του δεσμού O-H για το κάθε μόριο όπου παρατηρείται στην On top θέση, μια επιμήκυνσή του ($\sim 0.02 - 0.03\text{\AA}$) σε σχέση με το αντίστοιχο μήκος για το ελεύθερο μονομερές όπου δικαιολογείται λόγω της δημιουργίας τριών δεσμών H ανάμεσα στα μόρια του νερού. Στην τρίτη στήλη ($\theta_{\text{H-O-H}}$) φαίνονται οι σχετικές γωνίες που σχηματίζουν το O με τα δύο H για το κάθε μόριο. Τέλος, στην τέταρτη στήλη ($d_{\text{O-O}}$) παρουσιάζεται η απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα O.

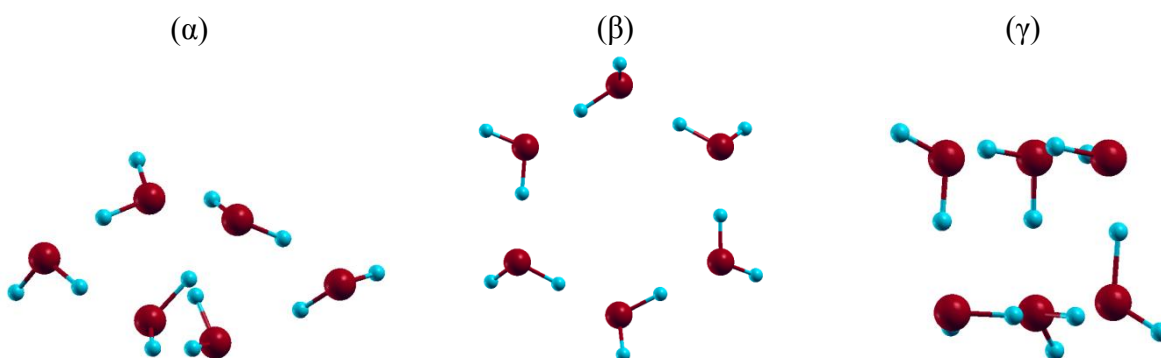
Η ενέργεια δέσμευσης για το τριμερές υπολογίστηκε ξεχωριστά για τις δύο διαφορετικές θέσεις σύμφωνα με τη σχέση (3.1). Επειδή προέκυψε η On top θέση να είναι ενεργειακά προτιμητέα, η συνέχεια της μελέτης επικεντρώθηκε στη συγκριμένη. Ακολουθεί ο πίνακας 3.1.3.3 με τις σχετικές ενέργειες και δυνάμεις για τις δύο θέσεις.

Πίνακας 3.1.3.3 Ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για το τριμερές.

Trimer	Binding Energy (eV)	Max force (eV)
On top	0.63	0.46
On top vertical	0.62	0.34

3.1.4. Εξαμερές νερού

Για το εξαμερές πραγματοποιήθηκε μελέτη τριών διαφορετικών δομών σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία^[10]. Πρόκειται για τις Cage, Prism και Cyclic (ή Ring) δομές, όπως φαίνονται στο σχήμα 3.1.4.1.



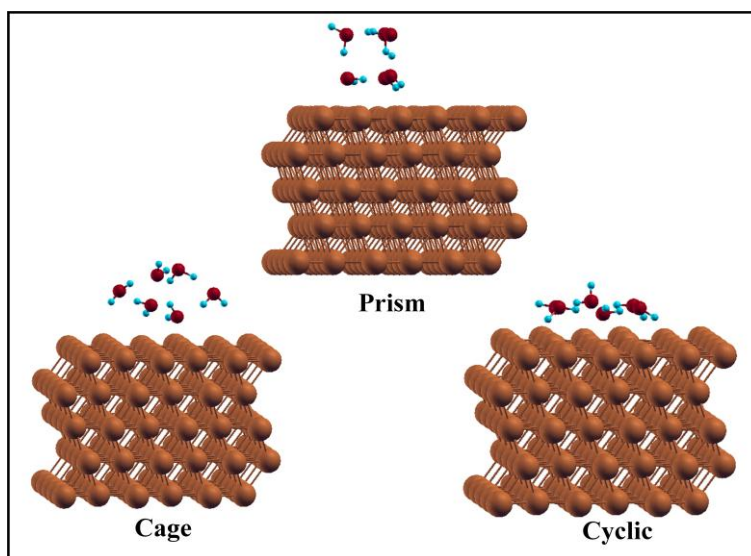
Σχήμα 3.1.4.1 Οι τρεις δομές για το εξαμερές. Με (α), (β) και (γ) η Cage, Cyclic και Prism αντίστοιχα.

Αρχικά έγινε μελέτη των τριών δομών στην περίπτωση της απουσίας της επιφάνειας όπου και ακολούθησε σύγκριση των τιμών με αντίστοιχες που βρέθηκαν από τη βιβλιογραφία. Στον πίνακα 3.1.4.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα δεδομένα.

Πίνακας 3.1.4.1 Δομικά χαρακτηριστικά για τις τρεις δομές στο ελεύθερο εξαμερές.

Δομικά χαρακτηριστικά	Θεωρητικές τιμές	Θεωρητικές τιμές ^[50]	Θεωρητικές τιμές ^[51]
Δομή	Cyclic/Prism/Cage	Cyclic/Prism/Cage	Cyclic/Prism/Cage
R_{O-O} (Å)	2.57/2.60/2.74	2.70/2.82/2.79	2.71/2.84/2.80
R_{O-H} (Å)	1.00/1.06/1.00	0.98/0.97/0.97	
$R_{O...H}$ (Å)	1.54/1.63/1.76	1.72/1.93/1.86	
θ_{H-O-H} (deg)	106.9/105.5/105.6	104.8/104.1/104.9	

Στην πρώτη στήλη παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές της παρούσης εργασίας ενώ στην δεύτερη και τρίτη θεωρητικές τιμές από σχετικές εργασίες που έχουν γίνει για το εξαμερές. Μια γενική εικόνα είναι πως ο μέσος όρος της απόστασης ανάμεσα σε δύο διαδοχικά άτομα Οξυγόνου (R_{O-O}) καθώς και ο μέσος όρος για το μήκος του δεσμού O-H (R_{O-H}) για κάθε μόριο βρίσκεται σε καλή συμφωνία και στις τρεις εργασίες. Ο μέσος όρος για το μήκος του δεσμού του Υδρογόνου ($R_{O...H}$) και για την γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στα άτομα H-O-H έχει μια μικρή διακύμανση μεταξύ των δύο εργασιών που πιθανώς οφείλεται στις διαφορετικές προσεγγίσεις.

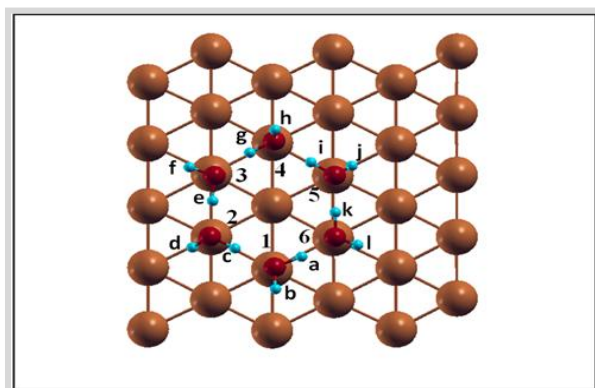


Σχήμα 3.1.4.2 Οι τρεις δομές για το εξαμερές στην επιφάνεια Cu(111).

Στη συνέχεια, τα μόρια της Cyclic δομής τοποθετήθηκαν στις On top θέσεις με την απόστασή τους από την επιφάνεια να κυμαίνεται από 2.22 Å έως 2.61 Å. Για τα μόρια των δομών Cage και Prism έγινε προσπάθεια να τοποθετηθούν, σε σχέση με την επιφάνεια, όσο το

δυνατόν περισσότερα σε On top θέσεις. Τα αποτελέσματα ελαχιστοποίησης της ενέργειας ανέδειξαν την Cyclic δομή ως ενεργειακά προτιμητέα. Για το λόγο αυτό περαιτέρω μελέτη πραγματοποιήθηκε στην Cyclic δομή.

Αρχικά παρουσιάζεται το σχήμα 3.1.4.3 που απεικονίζεται η κάτοψη για την Hexamer Cyclic δομή. Για τη καλύτερη περιγραφή και κατανόηση των δομικών χαρακτηριστικών της δομής του πίνακα 3.1.4.2 αριθμήθηκαν τα άτομα του O (1-6) και του H (a-l) ξεχωριστά.



Σχήμα 3.1.4.3 Κάτοψη της Hexamer Cyclic δομής.

Πίνακας 3.1.4.2 Δομικά χαρακτηριστικά για τη Hexamer Cyclic δομή.

Hexamer cyclic	$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$d_{\text{O-Ha,,c,e,g,i,k}}$ (Å)	$d_{\text{O-b,d,f,h,j,l}}$ (Å)	$\theta_{\text{H-O-H}}$ (deg)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)
Μόριο 1	2.22	1.06	0.98	108.1	2.66
Μόριο 2	2.61	1.02	1.00	107.1	2.54
Μόριο 3	2.24	1.05	0.98	106.6	2.59
Μόριο 4	2.58	1.01	0.98	106.2	2.60
Μόριο 5	2.58	1.02	0.99	107.4	2.56
Μόριο 6	2.55	1.03	0.99	107.1	2.50

Στην πρώτη στήλη του πίνακα 3.1.4.2 παρουσιάζονται οι αποστάσεις ($d_{\text{Cu-O}}$) των ατόμων Ο του κάθε μορίου με την επιφάνεια όπου παρατηρείται μία μικρή μείωση σε σχέση με τις αντίστοιχες αποστάσεις για τις περιπτώσεις του μονομερούς, διμερούς και τριμερούς. Αυτή η μείωση ίσως να οφείλεται στο ότι το εξαμερές ως ΣΜ έχει βρεθεί και σε άλλες μεταλλικές

επιφάνειες να είναι το πιο σταθερό συγκριτικά με άλλα μικρά ΣΜ^[4]. Στην δεύτερη και τρίτη στήλη φαίνονται τα σχετικά μήκη του δεσμού ανάμεσα στα άτομα O και H για το κάθε μόριο. Συγκεκριμένα η δεύτερη στήλη αναφέρεται στο μήκος του δεσμού O-H που τα εμπλεκόμενα άτομα H (a,c,e,g,i,k) είναι αυτά που είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό των έξι δεσμών H στη Cyclic δομή. Για τον λόγο αυτό οι τιμές αυτής της στήλης είναι μεγαλύτερες από της τρίτης, λόγω της επιμήκυνσης του δεσμού O-H για τη δημιουργία δεσμού H με το γειτονικό μόριο. Στην τέταρτη στήλη φαίνονται οι σχετικές γωνίες ($\theta_{\text{H-O-H}}$) που σχηματίζουν το άτομο O με τα δύο άτομα H για το κάθε μόριο. Τέλος, στην πέμπτη στήλη παρουσιάζεται η απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα O ($d_{\text{O-O}}$). Οι τιμές κυμαίνονται από 2.50 Å έως 2.66 Å και συγκλίνουν με αυτές αντίστοιχης εργασίας^[12] που βρέθηκαν να είναι μεταξύ 2.63 Å και 2.76 Å.

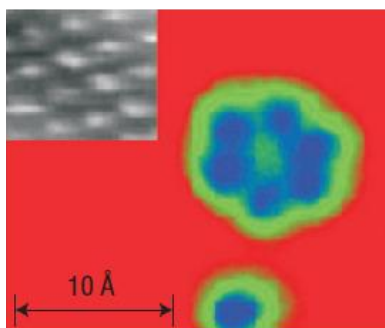
Η ενέργεια δέσμευσης για το εξαμερές μόριο νερού υπολογίστηκε ξεχωριστά για τις τρεις διαφορετικές δομές σύμφωνα με τη σχέση (3.1). Ακολουθεί ο πίνακας 3.1.4.3 με τις σχετικές ενέργειες και δυνάμεις για τις τρεις δομές.

Πίνακας 3.1.4.3 Ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) και μέγιστη δύναμη (Max force tolerance) για το εξαμερές.

Hexamer	Binding Energy (eV)	Max force (eV)
Cyclic	0.47/0.44 ^[12]	0.43
Prism	0.22	0.47
Cage	0.18	0.49

Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν και όπως προκύπτει από τον τελευταίο πίνακα, ενεργειακά προτιμητέα δομή είναι η Cyclic και ακολουθούν η Prism και Cage. Να σημειωθεί πως η τιμή της ενέργειας δέσμευσης ανά μόριο για την Cyclic δομή βρέθηκε να είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αντίστοιχη εργασία για το εξαμερές νερού^[12].

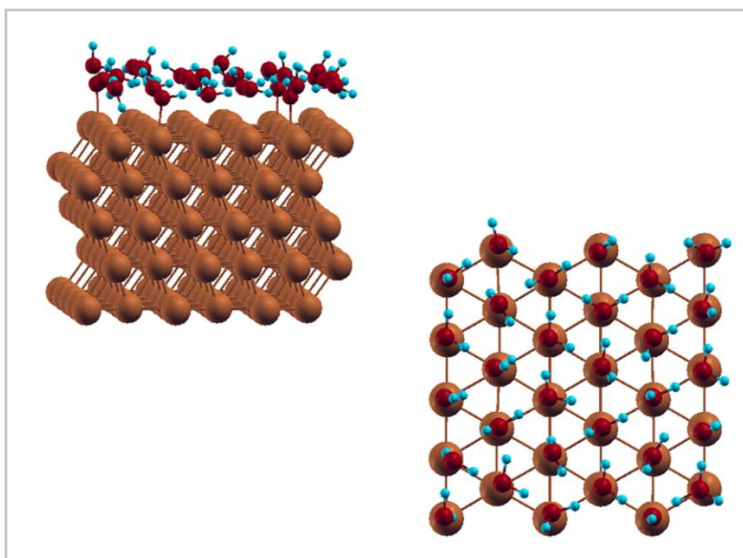
Ακολουθεί μία πειραματική εικόνα για το εξαμερές Cyclic στην επιφάνεια Χαλκού (111), όπως προέκυψε από μικροσκόπιο STM υψηλής ανάλυσης^[12].



Σχήμα 3.1.4.4 Εξαμερές μόριο νερού στην επιφάνεια Χαλκού (111)^[12].

3.1.5. Πλήρη επίστρωση της επιφάνειας με μόρια νερού

Στην περίπτωση της πλήρης επίστρωσης τοποθετήθηκαν μόρια νερού σε θέσεις OnTop όλων των επιφανειακών ατόμων. Συνολικά τοποθετήθηκαν τριάντα μόρια νερού, έτσι ώστε να επιτευχθεί η πλήρης κάλυψη της επιφάνειας με μόρια νερού. Η σχηματική απεικόνιση της πλήρους επικάλυψης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1.5.1.



Σχήμα 3.1.5.1 Σχηματική απεικόνιση και κάτοψη της Πλήρης επικάλυψης.

Η ενέργεια δέσμευσης για τη πλήρη επικάλυψη υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (3.1) Ακολουθεί ο πίνακας 3.1.5.1 με την σχετική ενέργεια και δύναμη.

Πίνακας 3.1.5.1 Ενέργεια δέσμευσης και μέγιστη δύναμη για το πλήρη επικάλυψη.

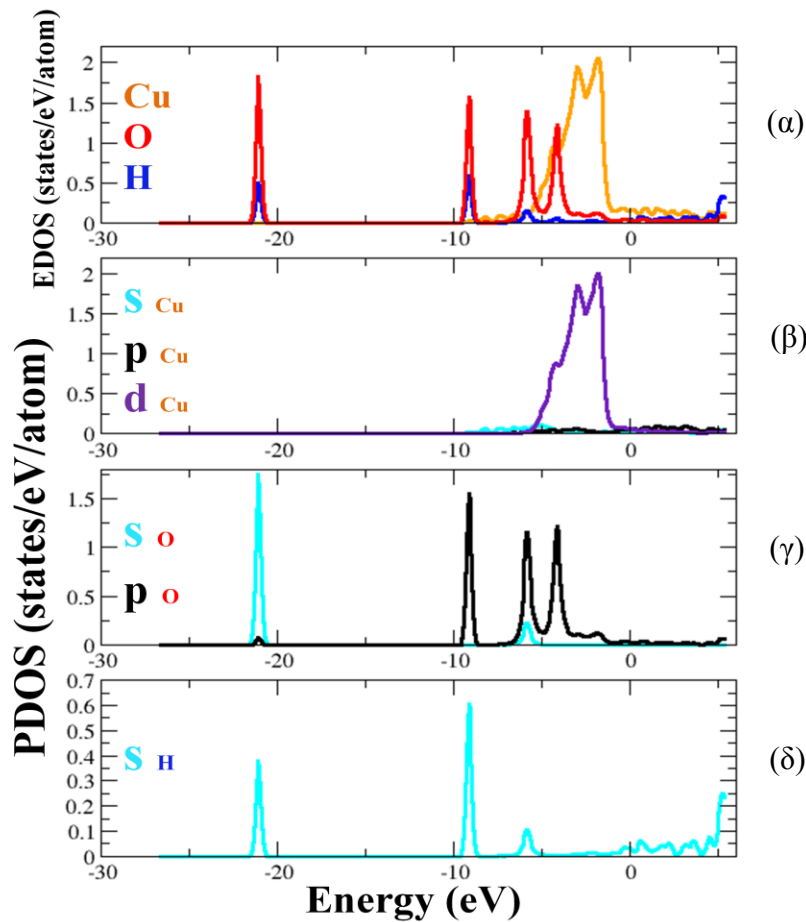
	Binding Energy (eV)	Max force (eV)
Πλήρη επικάλυψη (n=30 μόρια)	0.22	0.48

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε πως όπου υπάρχει επιμήκυνση του δεσμού O-H σχηματίζεται δεσμός H με γειτονικό μόριο. Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις ΣΜ και δομών που μελετήθηκαν οι ενεργειακά προτιμητέες θέσεις βρέθηκαν να είναι οι On top. Μελετώντας τις ενέργειες δέσμευσης παρατηρήθηκε πως οι επίπεδες (δύο διαστάσεων) δομές δεσμεύονται πιο ισχυρά από την επιφάνεια σε σχέση με εκείνες των τριών διαστάσεων. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση για το εξαμερές όπου η επίπεδη Cyclic δομή με $E_{\text{binding}}=0.47$ eV δεσμεύεται ισχυρότερα από ότι αυτές των Prism ($E_{\text{binding}}=0.22$ eV) Cage ($E_{\text{binding}}=0.18$ eV) που είναι τριών διαστάσεων.

3.2. Ηλεκτρονικές ιδιότητες

3.2.1. Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (EDOS)

Για το μονομερές πάνω στην επιφάνεια Cu υπολογίστηκε η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (Electronic Density of States-EDOS) του συστήματος (Σχήμα 3.2.1.1) καθώς και η επιμέρους συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου ξεχωριστά (Partial Density of States-PDOS).



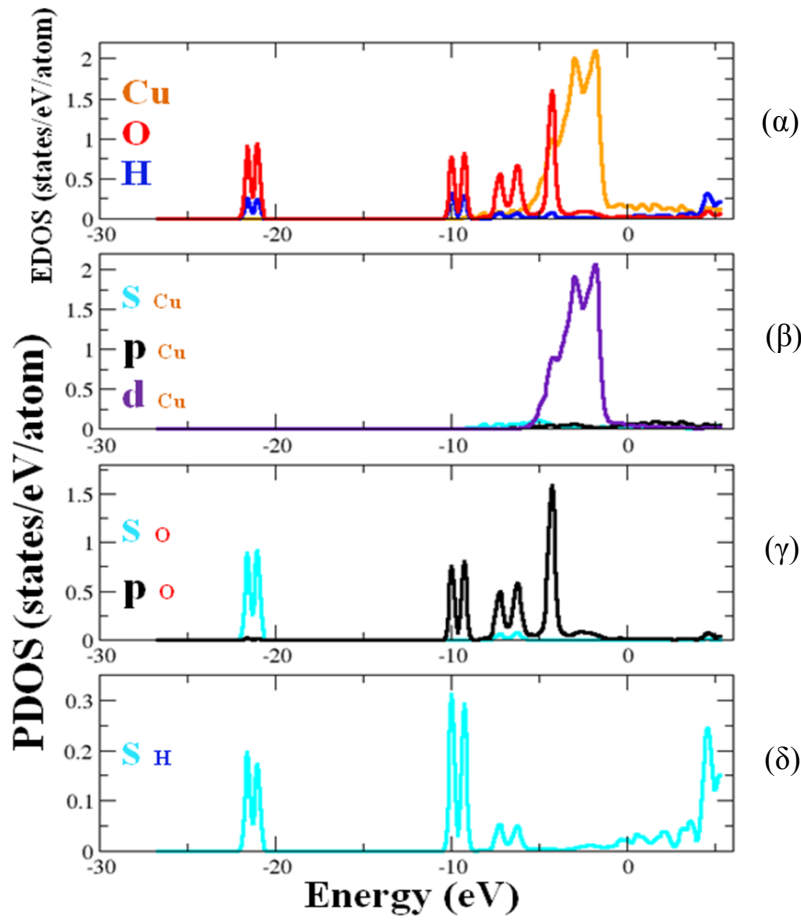
Σχήμα 3.2.1.1 Η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων (α) και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου (β), (γ), (δ) για το μονομερές. Η πορτοκαλή γραμμή αντιστοιχεί στον Χαλκό, η κόκκινη στο Οξυγόνο, η μπλε στο Υδρογόνο, η κυανή στα τροχιακά τύπου s, η μαύρη στα τύπου p και τέλος η μωβ στα τροχιακά τύπου d. Η μωβ γραμμή (β) με την πορτοκαλή γραμμή (α) στις αντίστοιχες ενέργειες δηλώνει τον d χαρακτήρα των ηλεκτρονίων του Χαλκού.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως η ενέργεια Fermi ($E_f=3.3333$ eV) έχει τεθεί στο μηδέν για λόγους σύγκρισης των διαφορετικών περιπτώσεων. Στο πρώτο γράφημα (α) του σχήματος

3.2.1.1 το O και το H παρουσιάζουν σημαντική συνεισφορά ηλεκτρονίων στις ενέργειες $\approx -21 \text{ eV}$ και $\approx -9.5 \text{ eV}$. Κοντά στα -7.5 eV μόνο το O συνεισφέρει ηλεκτρόνια ενώ σε υψηλότερες ενέργειες επικρατεί η συνεισφορά των d ηλεκτρονίων του Cu κυρίως από $\approx -5 \text{ eV}$ μέχρι -1 eV . Να σημειωθεί πως στον Χαλκό κύρια συνεισφορά ηλεκτρονίων προέρχεται από τα ηλεκτρόνια τύπου d. Αντίστοιχα, στο τρίτο γράφημα (γ) παρουσιάζονται για το Οξυγόνο τα s και p ηλεκτρόνια. Η συνεισφορά των s ηλεκτρονίων του Οξυγόνου για ενέργειες $\approx -21 \text{ eV}$ είναι μεγάλη (η συνεισφορά εδώ των p ηλεκτρονίων είναι αμελητέα) ενώ για ενέργειες γύρω στα -9.5 eV και γύρω από τα -5 eV συνεισφέρουν μόνο τα p ηλεκτρόνια του Οξυγόνου. Στο τελευταίο γράφημα (δ) του σχήματος 3.2.1.1 φαίνεται η συνεισφορά του s ηλεκτρονίου από το Υδρογόνο.

Για το διμερές υπολογίστηκε η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων του συστήματος όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.1.2 καθώς και η αντίστοιχη συνεισφορά τροχιακών για κάθε άτομο ξεχωριστά (Cu, O, H).

Θα πρέπει να σημειωθεί πως η ενέργεια Fermi ($E_F=3.2652 \text{ eV}$) έχει τεθεί στο μηδέν για λόγους σύγκρισης των διαφορετικών περιπτώσεων. Μια πρώτη παρατήρηση είναι η μικρή αύξηση της συνεισφοράς των d ηλεκτρονίων του Cu για τις ίδιες ενέργειες σε σχέση με το μονομερές. Επίσης, στις αντίστοιχες ενέργειες, διακρίνεται μια μικρή μείωση των s και p ηλεκτρονίων των O και H.

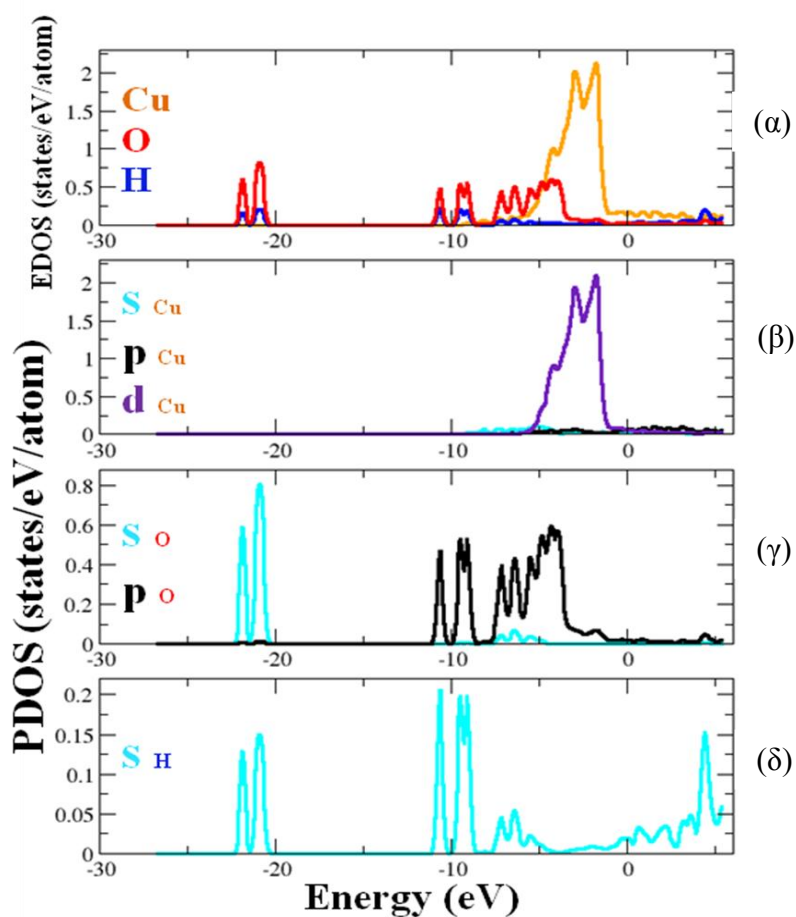


Σχήμα 3.2.1.2 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (α) και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου (β), (γ), (δ) για το διμερές. Η πορτοκαλή γραμμή αντιστοιχεί στον Χαλκό, η κόκκινη στο Οξυγόνο, η μπλε στο Υδρογόνο, η κυανή στα τροχιακά τύπου s, η μαύρη στα τύπου p και τέλος η μωβ στα τροχιακά τύπου d.

Στο πρώτο (α) γράφημα του σχήματος 3.2.1.2 παρατηρείται για ενέργειες $\approx -5 \text{ eV}$ μέχρι -1 eV κυρίως η συνεισφορά των d ηλεκτρονίων του Cu ενώ για ενέργειες $\approx -21 \text{ eV}$ και $\approx -9.5 \text{ eV}$ φαίνεται σημαντική συνεισφορά ηλεκτρονίων από το O και το H. $\approx -5 \text{ eV}$ μέχρι -1 eV . Στο επόμενο γράφημα (β) στο σχήμα 3.2.1.2 φαίνονται ξεκάθαρα τα d ηλεκτρόνια του Cu να έχουν κύριες κορυφές στις ίδιες ενέργειες με τον Cu στο (α) γράφημα. Αυτό δηλώνει την κύρια συνεισφορά ηλεκτρονίων τύπου d του Cu. Αντίστοιχα, στο (γ) γράφημα παρουσιάζονται για το Οξυγόνο τα s και p ηλεκτρόνια. Για ενέργειες $\approx -21 \text{ eV}$ συνεισφέρουν τα s ηλεκτρόνια (η συνεισφορά εδώ των p ηλεκτρονίων είναι αμελητέα) ενώ για ενέργειες γύρω στα -9.5 eV , -7 eV και γύρω από τα -4.5 eV συνεισφέρουν μόνο τα p ηλεκτρόνια του Οξυγόνου. Στο (δ) γράφημα του σχήματος 3.2.1.2 φαίνεται η συνεισφορά του s ηλεκτρονίου από το άτομο του Υδρογόνου.

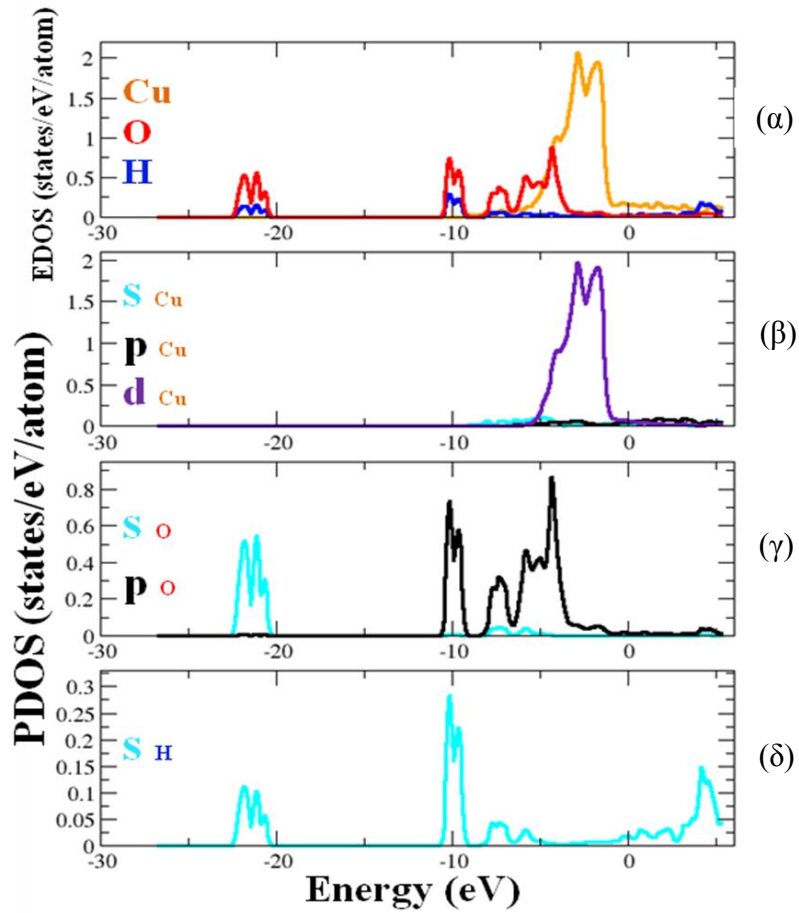
Μία γενική παρατήρηση είναι πως στα διαγράμματα (α) των σχημάτων 3.2.1.2 και 3.2.1.1 για τις ενέργειες $\approx -21 \text{ eV}$ και $\approx -9.5 \text{ eV}$ φαίνεται μια επικάλυψη κορυφών ανάμεσα σε αυτές του O και του H. Το αποτέλεσμα αυτής της επικάλυψης δηλώνει πιθανούς υβριδισμούς.

Ακολουθώντας, υπολογίστηκε η EDOS και PDOS για το τριμερές και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3.2.1.3. Σε σχέση με το μονομερές και διμερές, στο τριμερές παρατηρείται μια περεταίρω μείωση και διεύρυνση της κατάληψης των ηλεκτρονίων του O και H σε αντίθεση με την αύξηση αυτών του Cu (βλ. σχήμα 3.2.1.3 (α)). Επίσης, η ενέργεια Fermi ($E_F=3.3299 \text{ eV}$) έχει μετατοπιστεί στο μηδέν. Στο (α) γράφημα του σχήματος 3.2.1.3 παρατηρείται $\approx -21 \text{ eV}$ $\approx -10.5 \text{ eV}$ $\approx -9.5 \text{ eV}$ για ενέργειες $\approx -5 \text{ eV}$ μέχρι -1 eV να επικρατεί η συνεισφορά των d ηλεκτρονίων του Cu. Ο χαρακτηρισμός ως d ηλεκτρονίων προκύπτει από το αμέσως επόμενο γράφημα (β) στο σχήμα 3.2.1.3 όπου φαίνονται ξεκάθαρα τα d ηλεκτρόνια του Χαλκού. Να σημειωθεί πως στον Cu κύρια συνεισφορά ηλεκτρονίων προέρχεται από τα ηλεκτρόνια τύπου d. Αντίστοιχα, στο (γ) γράφημα παρουσιάζονται, για το O, οι EDOS των s και p ηλεκτρονίων όπου παρατηρούμε για ενέργειες $\approx -21 \text{ eV}$ τη συνεισφορά των s ηλεκτρονίων (η συνεισφορά εδώ των p ηλεκτρονίων είναι αμελητέα) ενώ για ενέργειες γύρω στα -9.5 eV , -7 eV και γύρω από τα -4.5 eV αυτή των p ηλεκτρονίων του. Τέλος, στο (δ) γράφημα του σχήματος φαίνεται η συνεισφορά του s ηλεκτρονίου από το άτομο του H.



Σχήμα 3.2.1.3 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (α) και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου (β), (γ), (δ) για το τριμερές. Η πορτοκαλή γραμμή αντιστοιχεί στον Χαλκό, η κόκκινη στο Οξυγόνο, η μπλε στο Υδρογόνο, η κυανή στα τροχιακά τύπου s, η μαύρη στα τύπου p και τέλος η μωβ στα τροχιακά τύπου d.

Στη συνέχεια ακολουθεί ο υπολογισμός των EDOS και PDOS για το εξαμερές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3.2.1.4.



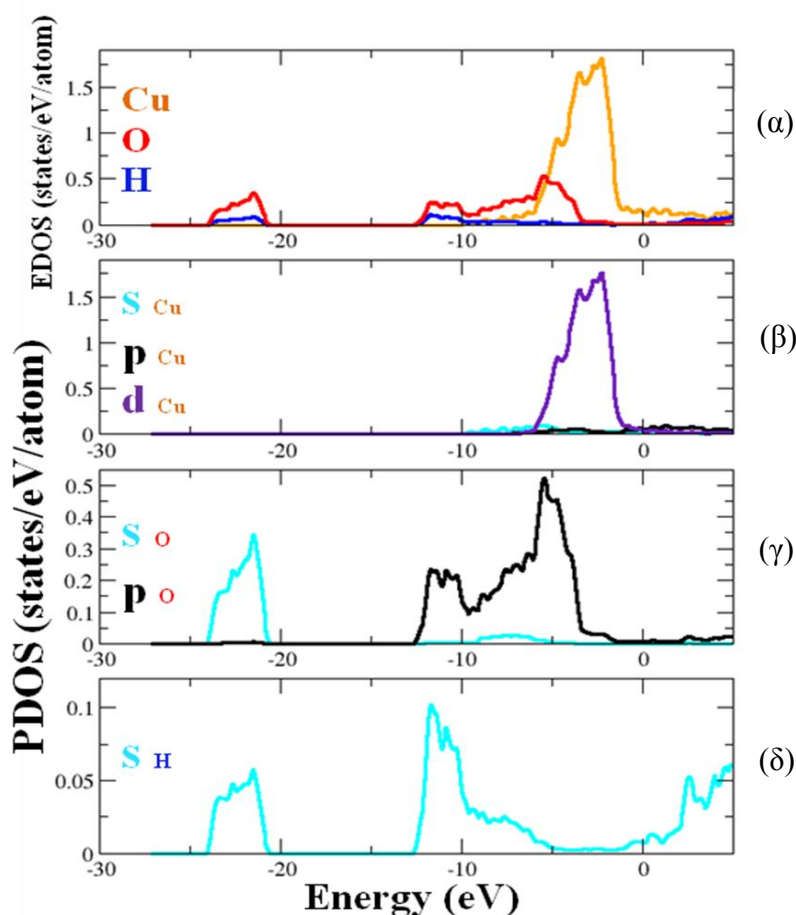
Σχήμα 3.2.1.4 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (α) και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου (β), (γ), (δ) για το εξαμέρες. Η πορτοκαλή γραμμή αντιστοιχεί στον Χαλκό, η κόκκινη στο Οξυγόνο, η μπλε στο Υδρογόνο, η κυανή στα τροχιακά τύπου s, η μαύρη στα τύπου p και τέλος η μωβ στα τροχιακά τύπου d.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως και εδώ η ενέργεια Fermi ($E_f = -3.2822$ eV) έχει τεθεί στο μηδέν. Στο πρώτο γράφημα (α) του σχήματος παρατηρείται για ενέργειες ≈ -21 eV, ≈ -10 eV και ≈ -4.5 eV σημαντική συνεισφορά ηλεκτρονίων από το οξυγόνο και το Υδρογόνο ενώ σε υψηλότερες ενέργειες επικρατεί η συνεισφορά των d ηλεκτρονίων του Χαλκού, ≈ -5 eV μέχρι -1 eV. Ο χαρακτηρισμός ως d ηλεκτρονίων προκύπτει από το αμέσως επόμενο γράφημα (β) στο σχήμα 3.2.1.4 όπου φαίνεται ξεκάθαρα με το μωβ χρώμα τα d ηλεκτρόνια του Cu. Συνεχίζοντας, στο τρίτο γράφημα (γ) παρουσιάζονται για το O τα s και p ηλεκτρόνια. Για ενέργειες ≈ -21 eV συνεισφέρουν τα s ηλεκτρόνια (η συνεισφορά εδώ των p ηλεκτρονίων είναι αμελητέα) ενώ για ενέργειες γύρω στα -10 eV, -7 eV και γύρω από τα -4.5 eV συνεισφέρουν μόνο τα p ηλεκτρόνια του O. Στο τέταρτο γράφημα (δ) του σχήματος 3.2.1.4 φαίνεται η συνεισφορά του s ηλεκτρονίου από το άτομο του H. Μία γενική παρατήρηση

στο σημείο αυτό είναι πως όσο μεγαλώνει το σύστημα που μελετάμε (monomer, dimer, trimer, hexamer) τόσο μεγαλύτερη είναι μειώνονται και διευρύνονται οι κορυφές της συνεισφοράς των ηλεκτρονίων του O και H. Αντιθέτως, παρατηρείται αύξηση στη συνεισφορά των ηλεκτρονίων του Cu.

Τέλος, για την περίπτωση της πλήρης επικάλυψης υπολογίστηκε η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων του συστήματος (Σχήμα 3.2.1.5) καθώς και η επιμέρους συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου ξεχωριστά.

Η ενέργεια Fermi ($E_F = -2.8836$ eV) έχει τεθεί στο μηδέν. Στο πρώτο γράφημα (α) του σχήματος 3.2.1.5 παρατηρείται για ενέργειες ≈ -21 eV, ≈ -10.5 eV και ≈ -4.5 eV συνεισφορά ηλεκτρονίων από το O ενώ σε υψηλότερες ενέργειες επικρατεί η συνεισφορά των d ηλεκτρονίων του Cu, ≈ -4 eV μέχρι ≈ -1 eV. Στον Cu κύρια συνεισφορά ηλεκτρονίων προέρχεται από τα ηλεκτρόνια τύπου d. Αντίστοιχα, στο τρίτο γράφημα (γ) παρουσιάζονται για το O τα s και p ηλεκτρόνια. Για ενέργειες ≈ -20.5 eV συνεισφέρουν τα s ηλεκτρόνια (η συνεισφορά εδώ των p ηλεκτρονίων είναι αμελητέα) ενώ για ενέργειες γύρω στα ≈ -10.5 eV και γύρω από τα ≈ -4.5 eV συνεισφέρουν μόνο τα p ηλεκτρόνια του O. Στο τέταρτο γράφημα (δ) του σχήματος 3.2.1.5 φαίνεται η συνεισφορά του s ηλεκτρονίου από το άτομο του H.

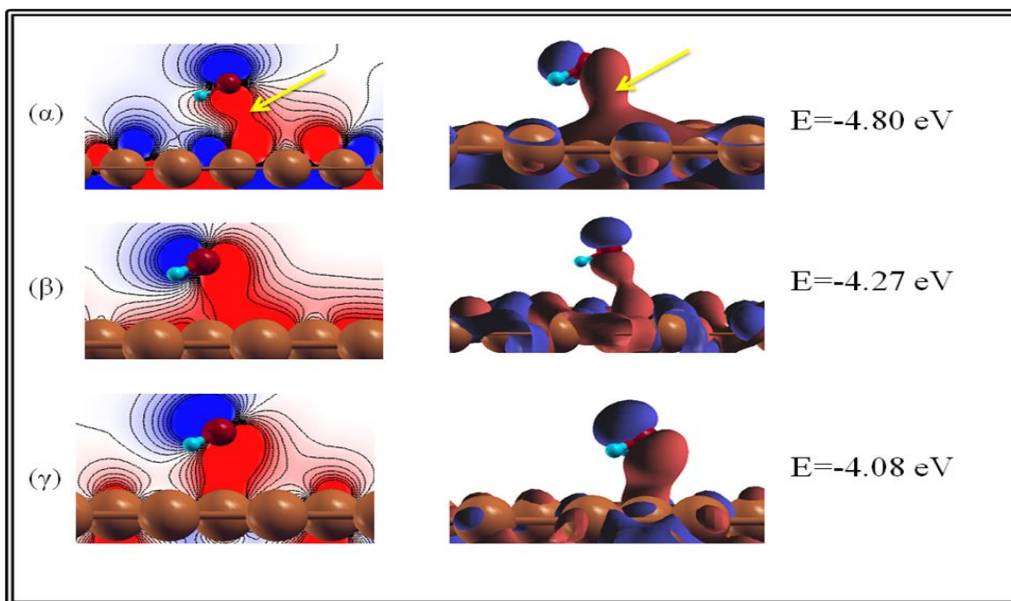


Σχήμα 3.2.1.5 Η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (α) και η συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου (β), (γ), (δ) για την πλήρη επικάλυψη. Η πορτοκαλή γραμμή αντιστοιχεί στον Χαλκό, η κόκκινη στο Οξυγόνο, η μπλε στο Υδρογόνο, η κυανή στα τροχιακά τύπου s, η μαύρη στα τύπου p και τέλος η μωβ στα τροχιακά τύπου d.

Συνοψίζοντας, για όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε πως στις ενέργειες κοντά στο επίπεδο Fermi (-4 eV έως -1 eV) συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό τα d ηλεκτρόνια του Χαλκού. Σε χαμηλότερες ενέργειες υπάρχει κυρίως συνεισφορά από τα ηλεκτρόνια του νερού, Υδρογόνου και Οξυγόνου. Επίσης, σε τιμές κοντά στα -5 eV υπάρχει συνεισφορά των d ηλεκτρονίων της επιφάνειας καθώς και των s, p ηλεκτρονίων του Υδρογόνου και του Οξυγόνου, αντίστοιχα. Αυτό δηλώνει την παρουσία υβριδισμών. Επιπλέον, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων γύρω από -21 eV και -9 eV οφείλεται στα άτομα του νερού. Η συνεισφορά του s ηλεκτρονίου του Υδρογόνου για όλο το εύρος τιμών της ενέργειας είναι μικρότερη σε σχέση με των άλλων ατόμων. Τέλος, για το Οξυγόνο βρέθηκε μεγάλη συνεισφορά ηλεκτρονίων σε τιμές κοντά στα -4 eV όπου εκεί αναμένουμε τη δέσμευσή του από την επιφάνεια.

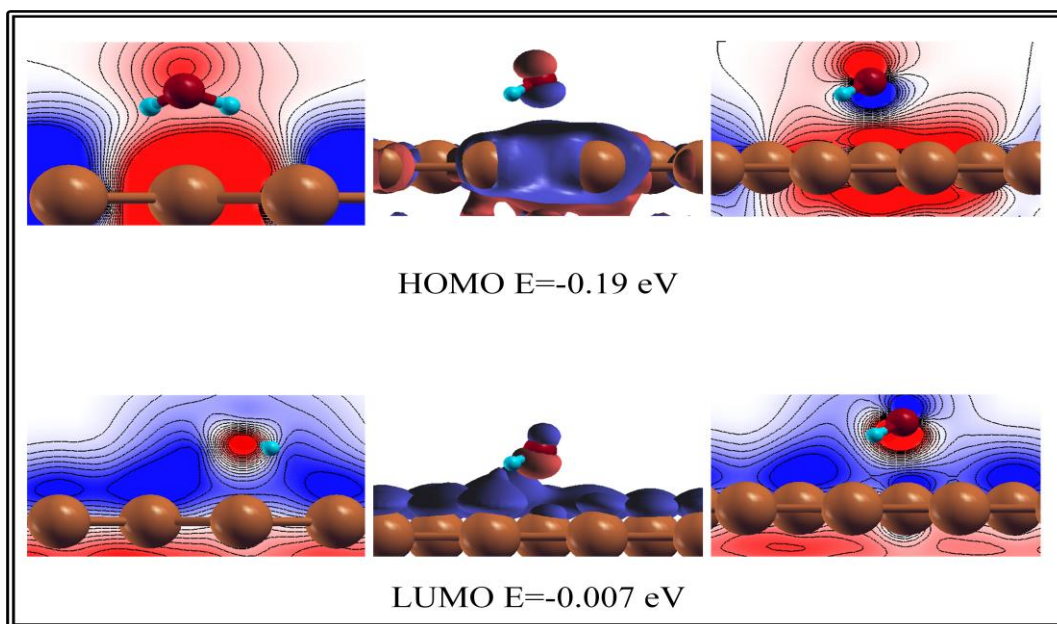
3.2.2. Κυματοσυναρτήσεις μορίων στην επιφάνεια

Για να διερευνηθούν περισσότερο οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και να εξαχθούν τα χαρακτηριστικά των δεσμών και υβριδισμών που μπορεί να παρουσιαστούν ανάμεσα στα μόρια του νερού και τη μεταλλική επιφάνεια, σχεδιάστηκαν οι κυματοσυναρτήσεις για διάφορες τιμές της ενέργειας στην περίπτωση του ενός μορίου. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται κυματοσυναρτήσεις για ενέργειες περίπου ίσες με -4 eV στις οποίες η συνεισφορά των p τροχιακών του O είναι μεγαλύτερη (Σχήμα 3.2.2.1) και για ενέργειες κοντά στο επίπεδο Fermi (Σχήμα 3.2.2.2) που τα d τροχιακά της επιφάνειας έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στην πυκνότητα φορτίου. Με κίτρινο βέλος φαίνεται ο δεσμός μεταξύ οξυγόνου και επιφάνειας.



Σχήμα 3.2.2.1 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο μονομερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα. Με το κίτρινο βέλος φαίνεται ο δεσμός ανάμεσα στο Οξυγόνο και την επιφάνεια.

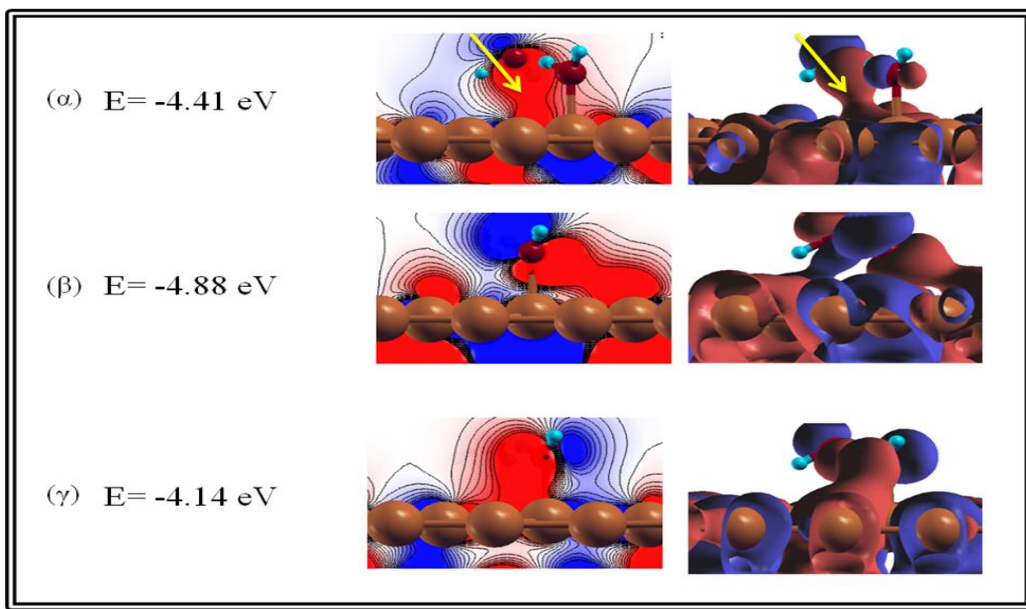
Στο σχήμα 3.2.2.1 για κάθε περίπτωση, (α), (β) και (γ), παρατηρείται ένας ισχυρός υβριδισμός ανάμεσα στο άτομο του O και την επιφάνεια λόγω της μεγάλης συμμετοχής των p τροχιακών για τις συγκεκριμένες τιμές της ενέργειας. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το σχήμα 3.2.1.1 (γ) που στα -4 eV παρατηρείται μια κορυφή των p τροχιακών του O.



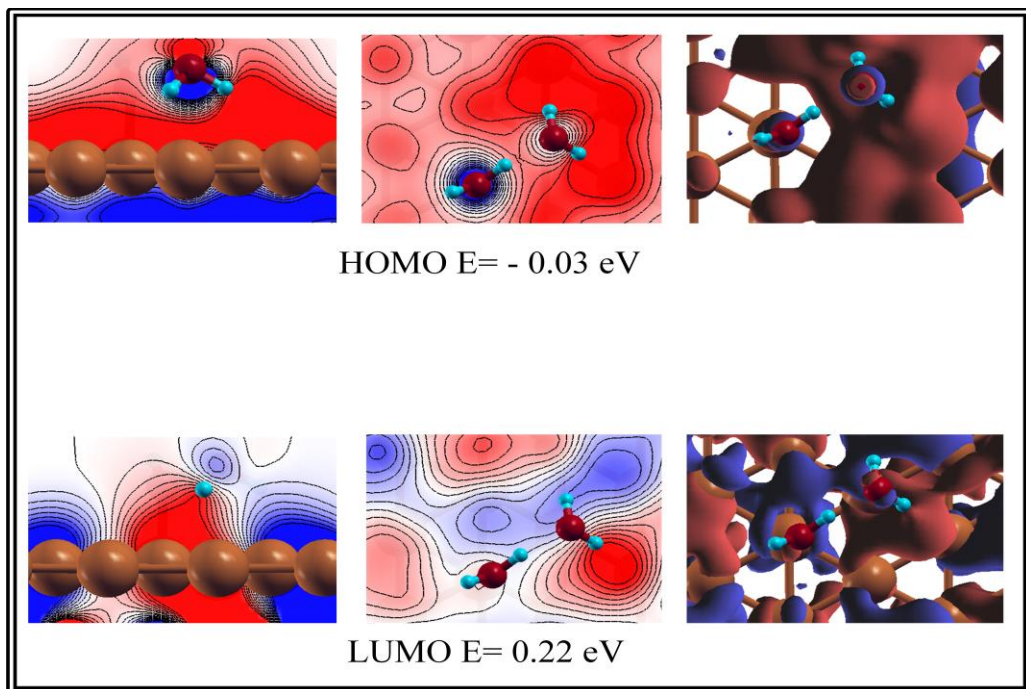
Σχήμα 3.2.2.2 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το μονομερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα.

Το σχήμα 3.2.2.2 παρουσιάζει τις κυματοσυναρτήσεις για το μονομερές κοντά στο επίπεδο Fermi. Για την πληρότητα της περιγραφής έχει γίνει επιλογή τριών εικόνων για κάθε τιμή ενέργειας. Η HOMO είναι η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη (Highest Occupied Molecular Orbital) ενώ η LUMO είναι η χαμηλότερη μη-κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Στο επίπεδο Fermi κύρια συνεισφορά είναι αυτή των d τροχιακών του Χαλκού. Στην HOMO φαίνεται το αντιδεσμικό τροχιακό ανάμεσα στο μόριο και την επιφάνεια καθώς και στην LUMO παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά.

Στη συνέχεια, ακολουθούν τα σχήματα 3.2.2.3 και 3.2.2.4 που απεικονίζονται κυματοσυναρτήσεις χαμηλότερων τιμών ενέργειας και του επιπέδου Fermi, αντίστοιχα για το διμερές. Στο πρώτο σχήμα παρατηρείται, για το ίδιο εύρος τιμών ενέργειας, παρόμοια συμπεριφορά με το μονομερές. Υπεύθυνη για την συμπεριφορά αυτή είναι η υψηλή συγκέντρωση των p τροχιακών του Οξυγόνου. Η σχηματική της απεικόνιση φαίνεται με το έντονο κόκκινο χρώμα.



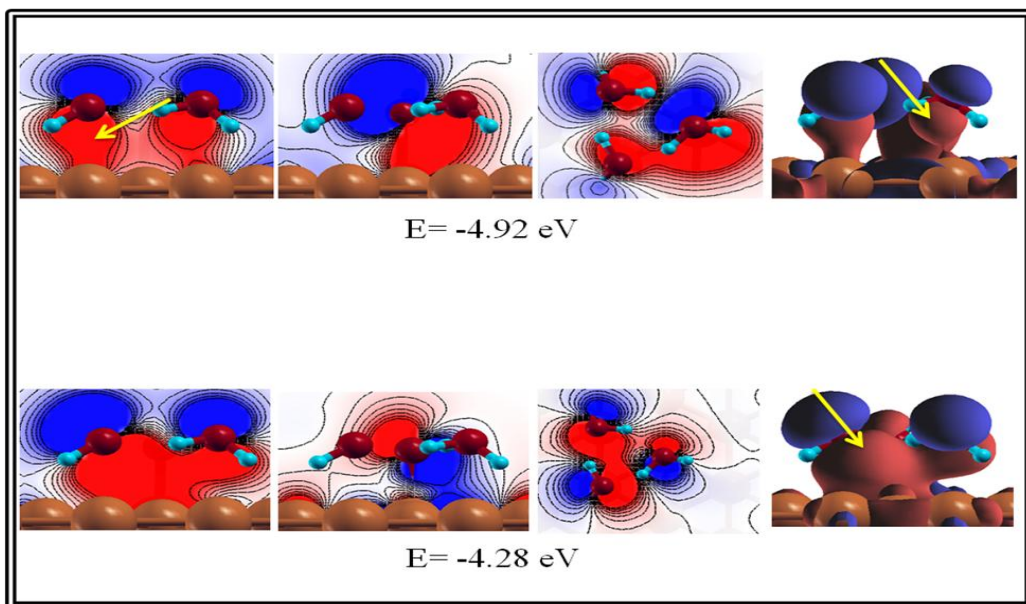
Σχήμα 3.2.2.3 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο διμερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα. Με το κίτρινο βέλος φαίνεται ο δεσμός ανάμεσα στο Οξυγόνο και την επιφάνεια.



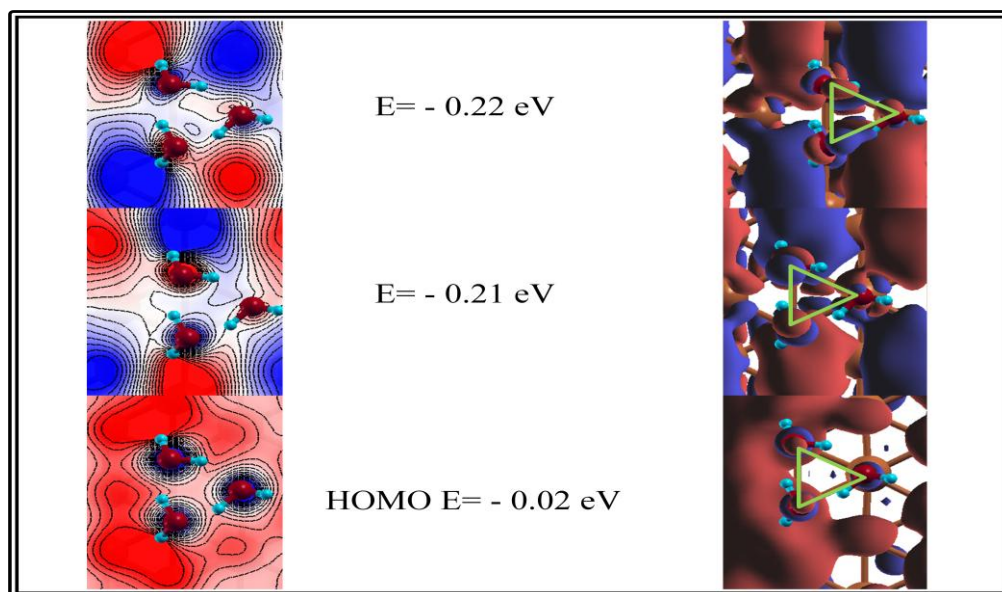
Σχήμα 3.2.2.4 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το διμερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα.

Για υψηλότερες τιμές ενέργειας (HOMO και LUMO) με κύρια συνεισφορά αυτή των επιφανειακών d τροχιακών το διμερές παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το μονομερές.

Ίδια διαδικασία με παραπάνω ακολουθήθηκε και για το τριμερές. Επιλέχθηκαν τιμές για την ενέργεια κοντά στο επίπεδο Fermi και γύρω από τα -4 eV. Παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με αυτή για τα μονομερές και διμερές. Για χαμηλές τιμές της ενέργειας (Σχήμα 3.2.2.5) υπεύθυνα για τον υβριδισμό είναι τα p τροχιακά του Οξυγόνου. Στις HOMO και LUMO δημιουργούνται κυρίως αντιδεσμικά τροχιακά ανάμεσα στα μόρια νερού και τα επιφανειακά άτομα του Χαλκού (Σχήμα 3.2.2.6).

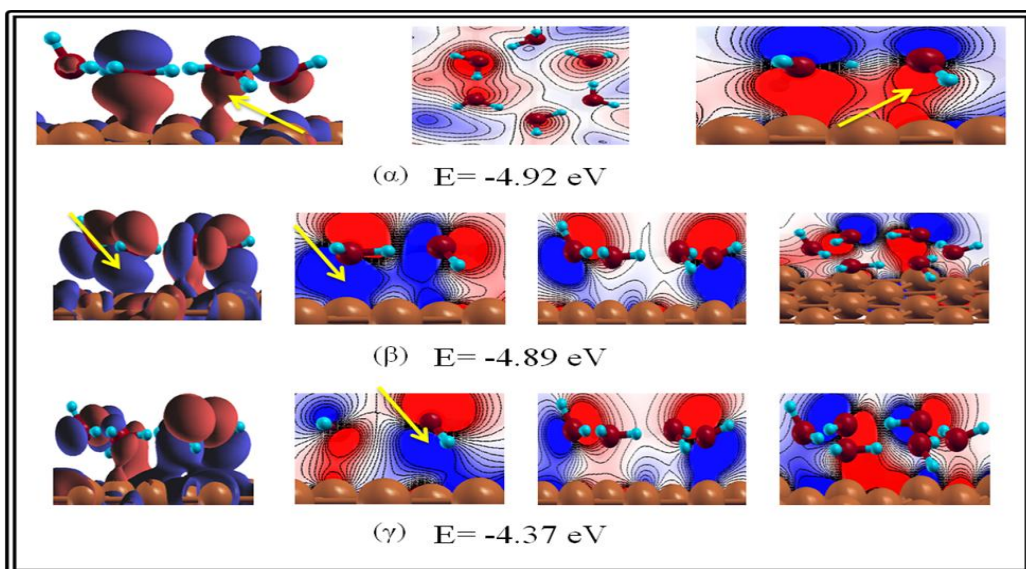


Σχήμα 3.2.2.5 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο τριμερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα. Με το κίτρινο βέλος φαίνεται ο δεσμός ανάμεσα στο Οξυγόνο και την επιφάνεια.



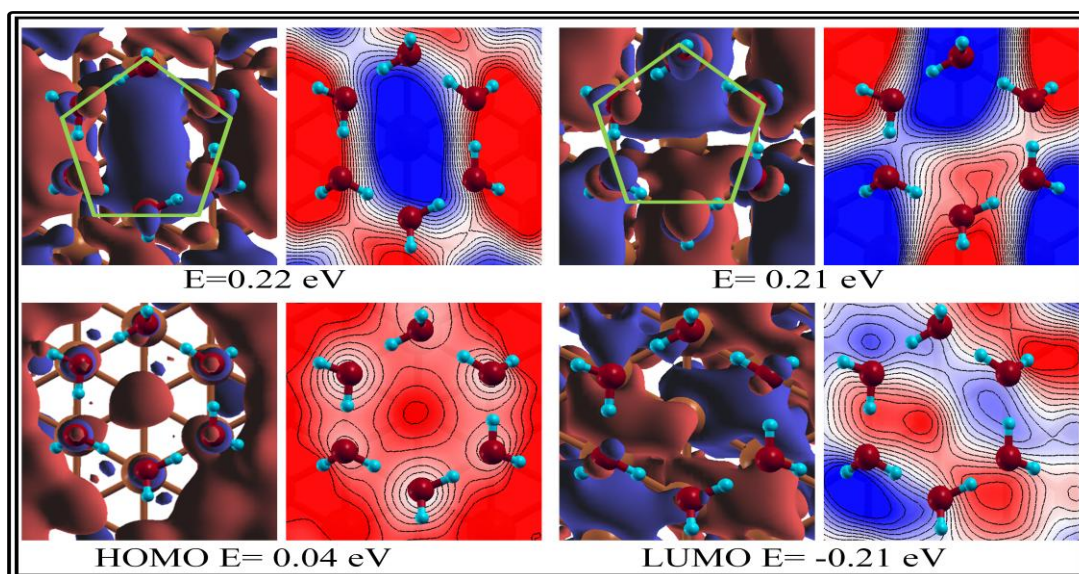
Σχήμα 3.2.2.6 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το τριμερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα. Το πράσινο τρίγωνο δείχνει την δομή του ΣΜ.

Για το εξαμερές ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία από την οποία προέκυψαν τα σχήματα 3.2.2.7 και 3.2.2.8 παρακάτω. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, τα άτομα του Οξυγόνου φαίνεται να δεσμεύονται από την επιφάνεια σε παρόμοιες τιμές ενέργειας ($\sim -4\text{eV}$) αναμενόμενο από την EDOS την αντίστοιχη για το εξαμερές (Σχήμα 3.2.1.4).



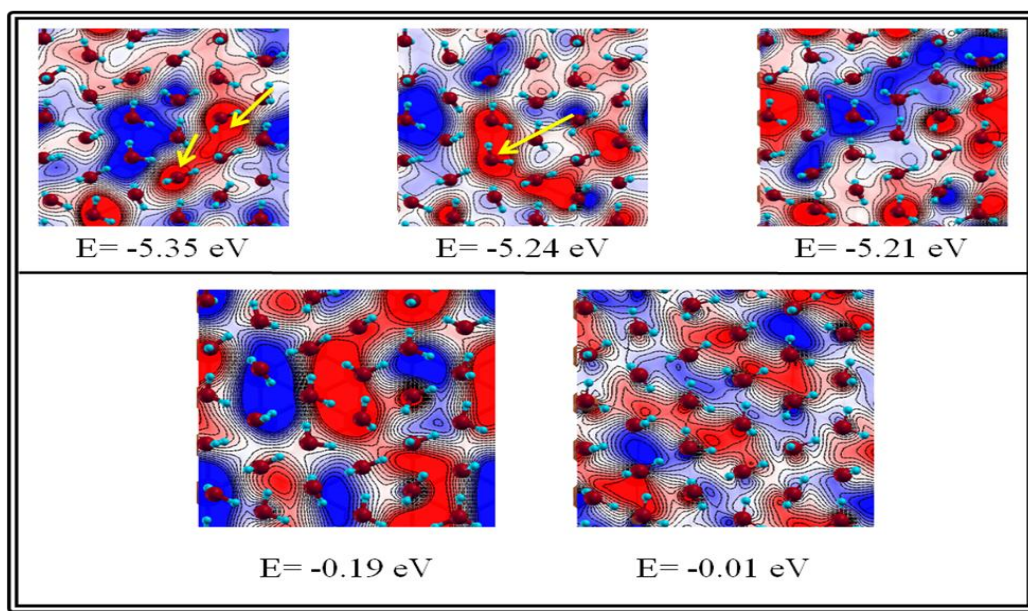
Σχήμα 3.2.2.7 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές τιμές ενέργειας στο εξαμερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα. Με το κίτρινο βέλος φαίνεται ο δεσμός ανάμεσα στο Οξυγόνο και την επιφάνεια.

Επίσης, κοντά στη ενέργεια Fermi παρατηρούνται, όπως και στις προηγούμενες δομές, αντιδραστικά τροχιακά μεταξύ του ΣΜ και της επιφάνειας (Σχήμα 3.2.2.8).



Σχήμα 3.2.2.8 Κυματοσυναρτήσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για το εξαμερές. Οι κόκκινες, μπλέ και καφέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου, Υδρογόνου και Χαλκού, αντίστοιχα. Το πράσινο εξάγωνο δείχνει την δομή του ΣΜ.

Τέλος, για την πλήρη επικάλυψη παρουσιάζονται συγκεντρωτικά για διάφορες τιμές της ενέργειας οι κυματοσυναρτήσεις στο σχήμα 3.2.2.9. Ήδη, από την αντίστοιχη EDOS (Σχήμα 3.2.1.5) αναμένεται η δέσμευση του Οξυγόνου στην επιφάνεια σε ένα ενεργειακό εύρος των -5eV όπου επιβεβαιώνεται από τον σχεδιασμό των κυματοσυναρτήσεων για τις αντίστοιχες ενεργειακές τιμές. Γύρω από το επίπεδο Fermi, η παρουσία των d τροχιακών του Χαλκού είναι έντονη. Στη HOMO η ηλεκτρονική κατάληψη των επιφανειακών ατόμων στη περιοχή του εξαμερούς είναι μειωμένη αισθητά σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια.



Σχήμα 3.2.2.9 Κυματοσυναρτήσεις για χαμηλές ενέργειες (πάνω μέρος) και κοντά στο επίπεδο Fermi (κάτω μέρος) για την πλήρη επικάλυψη. Οι κόκκινες και μπλέ σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Οξυγόνου και Υδρογόνου, αντίστοιχα. Με το κίτρινο βέλος φαίνεται ο δεσμός.

Συνοψίζοντας, η συμπεριφορά των μορίων νερού καθώς αυτά αυξάνονται πάνω στην επιφάνεια Χαλκού βρέθηκε να είναι παρόμοια για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Προέκυψε πως για διάφορες τιμές ενέργειας κοντά στα -4eV τα άτομα Οξυγόνου δεσμεύονται στην επιφάνεια και υπεύθυνα για την αλληλεπίδραση αυτή είναι τα p τροχιακά του Οξυγόνου. Αντίστοιχη συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε κοντά στο επίπεδο Fermi. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τα δεδομένα που προέκυψαν από τις EDOS στην προηγούμενη ενότητα.

4. Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής

4.1. Εισαγωγή στη προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής

Ένα από τα βασικά εργαλεία για τη θεωρητική μελέτη μεγάλων βιολογικών μορίων αποτελεί η μέθοδος της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής. Η μοριακή δυναμική (MD) χρησιμοποιεί είτε την κβαντική μηχανική και τους νόμους του Νεύτωνα για την κίνηση, ή ένα μικτό μοντέλο για να εξετάσει την χρονο-εξαρτημένη συμπεριφορά των συστημάτων. Η μοριακή μοντελοποίηση συνδυάζει όλες τις θεωρητικές μεθόδους και τις υπολογιστικές τεχνικές, που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία ενός μοντέλου ή για να αντιγραφεί η συμπεριφορά των μορίων. Οι πιο απλοί υπολογισμοί μπορούν να γίνουν αναλυτικά (π.χ. για μικρά μόρια ή μονοκρυστάλλους), αλλά είναι αναπόφευκτη η χρήση H/Y για να πραγματοποιηθεί η μοριακή μοντελοποίηση για μεγαλύτερα συστήματα. Το κοινό χαρακτηριστικό των τεχνικών μοριακής μοντελοποίησης, είναι η περιγραφή των μοριακών συστημάτων σε ατομικό επίπεδο (π.χ. από τα μικρότερα συστήματα θα ήταν τα απομονωμένα άτομα ή μικρές ομάδες ατόμων). Το πλεονέκτημα της μοριακής μοντελοποίησης, είναι ότι μειώνει την πολυπλοκότητα του συστήματος, επιτρέποντας πολλά περισσότερα σωματίδια (άτομα) να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων^[52].

Στην παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής για τις τρεις δομές στο εξαμερές (Cage, Prism, Cyclic) κάνοντας χρήση τον κώδικα SIESTA για να διερευνηθεί η προτίμηση της δι-διάστατης ή τρισδιάστατης εναπόθεσης του εξαμερούς στην επιφάνεια Cu(111).

4.2. Θεωρία Μοριακής Δυναμικής

Η βασική ιδέα στην προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής είναι η θεώρηση ενός απομονωμένου συστήματος N ατόμων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με κάποιο γνωστό δυναμικό αλληλεπίδρασης ή μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών της δύναμης. Η κίνηση του ατόμου περιγράφεται από το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα,

$$F = -\frac{\partial E}{\partial x} = ma = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad (4.1)$$

και σαν αποτέλεσμα εξάγεται η τροχιά του συστήματος δηλαδή οι θέσεις και οι ταχύτητες των ατόμων για κάθε χρονική στιγμή.

Στη παρούσα εργασία τα ηλεκτρόνια αντιμετωπίζονται κβαντομηχανικά και οι πυρήνες κλασικά. Αρχικά, για κάθε προσομοίωση μοριακής δυναμικής πρέπει να ορισθούν οι συντεταγμένες κάθε ατόμου. Στη συνέχεια, για κάθε χρονικό βήμα ακολουθείται μια σειρά βημάτων. Πρώτα γίνεται ο υπολογισμός της ολικής δύναμης πάνω σε κάθε άτομο μέσω της κβαντομηχανικής περιγραφής του συστήματος. Έπειτα ακολουθεί η επίλυση των εξισώσεων κίνησης όπου δίνουν νέες θέσεις και ταχύτητες για τα άτομα. Τέλος, γίνεται καταγραφή της τροχιάς και υπολογίζονται οι επιθυμητές ποσότητες.

4.3. Αλγόριθμος Verlet

Ο αλγόριθμος Verlet είναι μια αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ενσωμάτωση της εξίσωσης κίνησης του Νεύτωνα και το σύστημα θεωρείται σαν μικροκανονικό, το οποίο σημαίνει ότι ο αριθμός των ατόμων, η ένταση και η ενέργεια είναι σταθερά. Ο αλγόριθμος Verlet είναι ο πιο συνηθισμένος αλγόριθμος σε χρήση στην προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.

Κατά την επίλυση των εξισώσεων κίνησης, οι θέσεις, οι ταχύτητες και οι επιταχύνσεις μπορούν να γραφτούν σαν ένα ανάπτυγμα Taylor,

$$r(t + \delta t) = r(t) + u(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \dots \quad (4.2)$$

$$u(t + \delta t) = u(t) + a(t)\delta t + \frac{1}{2}b(t)\delta t^2 + \dots \quad (4.3)$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + b(t)\delta t + \dots \quad (4.4)$$

όπου r είναι η θέση, u είναι η ταχύτητα (πρώτη παράγωγος της θέσης ως προς το χρόνο), a είναι η επιτάχυνση (δεύτερη παράγωγος της θέσης ως προς το χρόνο), κτλ.

Στη συνέχεια, για να προκύψει ο αλγόριθμος Verlet μπορεί να γραφτεί

$$r(t + \delta t) = r(t) + u(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad (4.5)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - u(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad (4.6)$$

και προσθέτοντας τις (4.5) και (4.6) προκύπτει η εξίσωση (4.7),

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2 \quad (4.7)$$

Ο αλγόριθμος Verlet χρησιμοποιεί θέσεις και επιταχύνσεις τη χρονική στιγμή t και τις θέσεις από τη χρονική στιγμή $t-dt$ για να υπολογίσει τις νέες θέσεις στη χρονική στιγμή $t+dt$ ^[53,54].

4.4. Αρχείο εισαγωγής δεδομένων (Input file)

Στο αρχείο δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς τον προηγούμενων ενοτήτων προστέθηκαν κάποιες επιπλέον παράμετροι για την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.

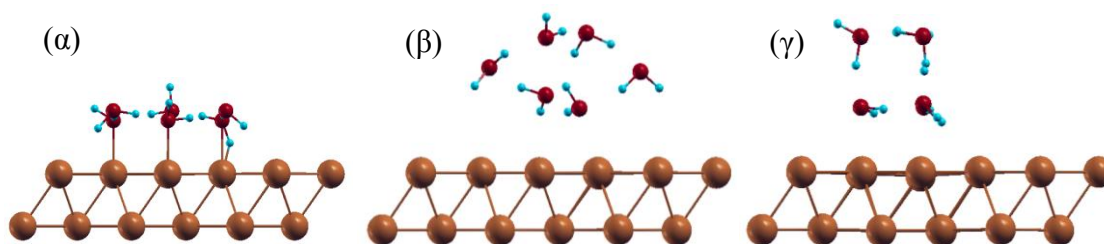
Για τη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Verlet. Το χρονικό όριο για κάθε βήμα επιλέχθηκε να είναι στο 1.0 fsec καθώς και ο συνολικός αριθμός βημάτων στα 2.000. Η αρχική θερμοκρασία για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν είναι 600K και μέσω του θεωρήματος ισοκατανομής της ενέργειας θα αποδώσει θερμοκρασία δωματίου (300K) στο μικροκανονικό στατιστικό σύστημα που πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση. Ως αρχικές θέσεις

δόθηκαν οι εφησυχασμένες θέσεις του συστήματος στους 0K ενώ οι αρχικές ταχύτητες προέρχονται από μια κατανομή Maxwell-Boltzmann ώστε να αντιστοιχούν στη θερμοκρασία της προσομοίωσης.

4.5. Αποτελέσματα

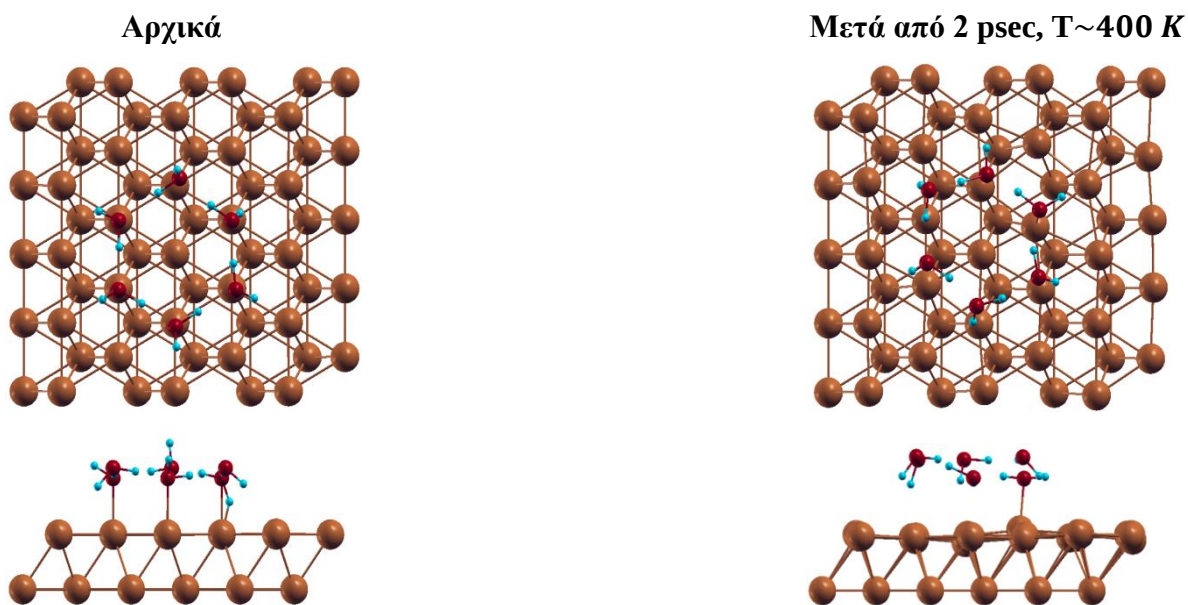
Η σταθερότητα των τριών δομών του εξαμερούς πάνω στην επιφάνεια Cu διερευνήθηκε περεταίρω σε θερμοκρασία δωματίου με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Ως αρχικές θέσεις πάρθηκαν οι εφησυχασμένες θέσεις (Παράγραφος 3.1.4) των εξαμερών πάνω στην επιφάνεια του Χαλκού.

Στο σχήμα 4.5.1 φαίνονται οι διαφορετικές δομές για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί Μοριακής Δυναμικής. Στα (α), (β) και (γ) φαίνονται οι δομές Cyclic, Cage και Prism αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5.1 Οι τρεις δομές για τα εξαμερές στην αρχική τους θέση.

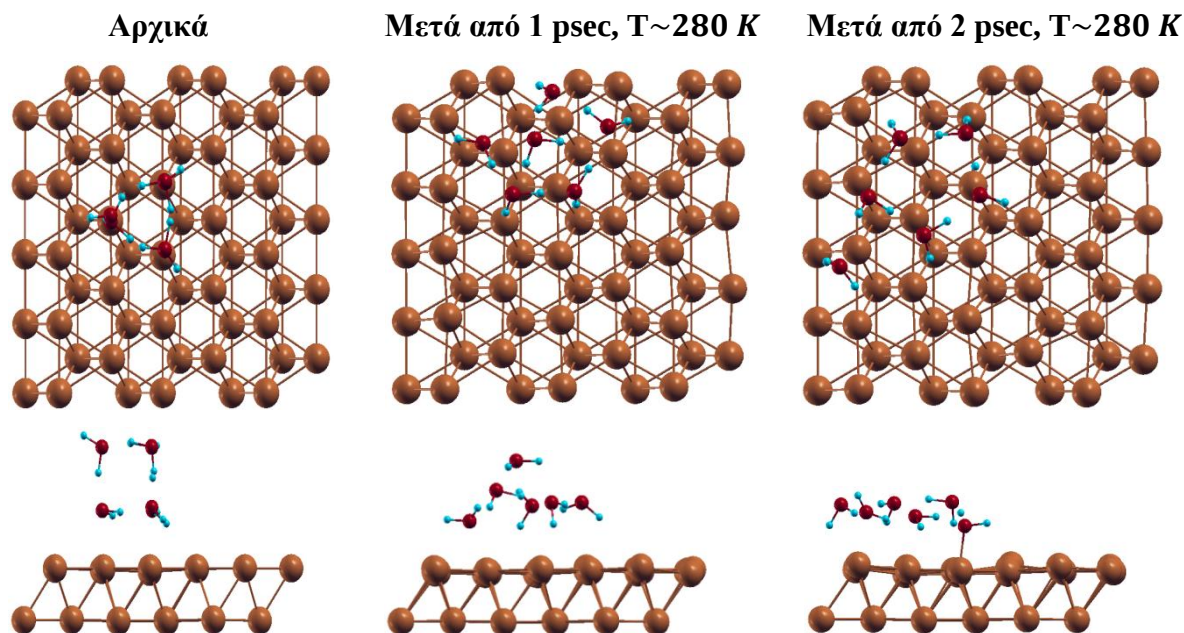
Στα σχήματα που ακολουθούν, φαίνονται για κάθε δομή η αρχική θέση της καθώς και κάποια χαρακτηριστικά στιγμιότυπα που δείχνουν την τροποποίηση της εναπόθεσης του ΣΜ πάνω στην επιφάνεια του Χαλκού κατά την διάρκεια των υπολογισμών.



Σχήμα 4.5.2 Αρχική και τελική θέση του Cyclic εξαμερούς πάνω στην επιφάνεια Cu.

Στο σχήμα 4.5.2 παρουσιάζεται ο προσανατολισμός για το εξαμερές Cyclic πάνω στην επιφάνεια. Η χαρακτηριστική δακτυλιοειδής μορφή του ΣΜ διατηρείται με το πέρασμα του χρόνου και την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, δεν σημειώνονται σημαντικές αλλαγές στον προσανατολισμό και την θέση των μορίων νερού σε σχέση με την επιφάνεια.

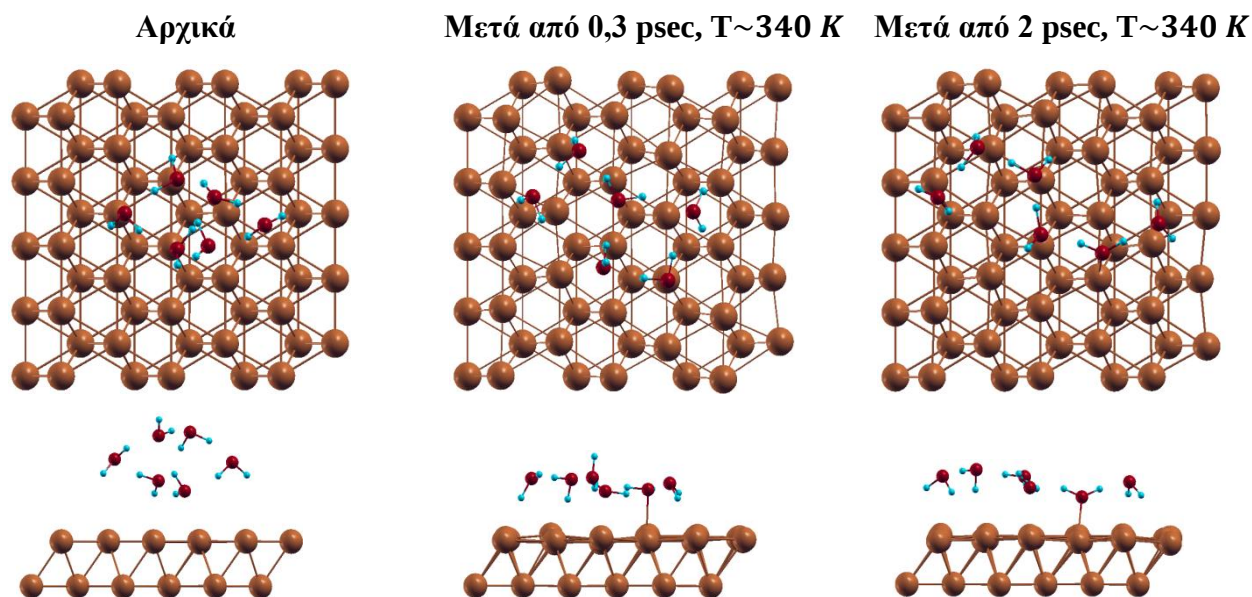
Στη συνέχεια, παρατίθενται στιγμιότυπα για το εξαμερές Prism στο σχήμα 4.5.3.



Σχήμα 4.5.3 Τρία στιγμιότυπα για το εξαμερές Prism.

Από το σχήμα 4.5.3 παρατηρείται η κατάρρευση της τρισδιάστατης δομής του ΣΜ ήδη από το 1psec. Μετά από 2psec τα μόρια νερού διαχέονται πάνω στην επιφάνεια του Χαλκού χωρίς το σχηματισμό κάποιας γνωστής δομής, εφησυχάζουν όμως κυρίως σε θέσεις Bridge.

Τέλος, στο σχήμα 4.5.4 παρουσιάζονται η αρχική θέση για το εξαμερές Cage καθώς και δύο χαρακτηριστικά στιγμιότυπα της τροχιάς του κατά τη διαδικασία ισορροπίας του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 4.5.4 Τρία στιγμιότυπα για το εξαμερές Cage.

Όπως και στην περίπτωση για το Prism, έτσι και εδώ, η χαρακτηριστική δομή του ΣΜ καταρρέει. Στο εξαμερές Cage, στα 0.3 psec η τρισδιάστατη δομή του έχει γίνει πλέον επίπεδη και παράλληλη στην επιφάνεια με τα μόρια νερού να διασκορπίζονται πάνω σε αυτήν.

Για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε μετατόπιση των μορίων νερού κατά μήκος της επιφάνειας. Η δομή Cyclic παρά την μετατόπιση των μορίων της διατηρεί την δακτυλοειδή, δύο διαστάσεων δομή της. Για τις τρισδιάστατες Cage και Prism δομές παρατηρήθηκε η γρήγορη κατάρρευσή τους, 0.3 psec και 1 psec για την πρώτη και τη δεύτερη αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής έρχονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά από τους DFT υπολογισμούς των προηγούμενων κεφαλαίων και δείχνουν την προτίμηση της επιφάνειας του Χαλκού στην εναπόθεση δομών δύο διαστάσεων σε σχέση με των τριών διαστάσεων. Επίσης φαίνεται η τάση των μορίων να προτιμούν την επίστροφή τους στην επιφάνεια και με αυτό τον τρόπο ενισχύεται ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας ως υδρόφιλη.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της εναπόθεσης διαφόρων ΣΜ και δομών μορίων νερού στην επιφάνεια Χαλκού (111) καθώς και των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων τους.

Τα θεωρητικά αποτελέσματα πάρθηκαν από τον υπολογισμό πρώτων αρχών με την θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT) κάνοντας χρήση τον κώδικα SIESTA. Για το μονομερές μόριο νερού δοκιμάστηκαν διάφορες θέσεις του σε σχέση με την επιφάνεια και βρέθηκε ενεργειακά προτιμητέα να είναι η On top με το άτομο του Οξυγόνου πάνω από επιφανειακό άτομο Χαλκού. Ίδια συμπεριφορά παρουσίασαν και τα διμερές, τριμερές. Στην περίπτωση για το εξαμερές μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές δομές, δύο 3-D και μία 2-D. Η δομή δύο διαστάσεων (Cyclic) βρέθηκε να είναι ενεργειακά προτιμητέα δείχνοντας πως τα ΣΜ νερού προτιμούν την κάλυψη δύο διαστάσεων στην επιφάνεια Χαλκού (111). Ένα πρώτο συμπέρασμα είναι πως για όλα τα ΣΜ μορίων νερού, εκτός από το μονομερές με ενέργεια δέσμωσης στην on top θέση 1.32 eV (αισθητά μεγαλύτερη από τις τιμές άλλων υπολογισμών πρώτων αρχών), ο αλληλεπίδραση που δημιουργούν με την επιφάνεια είναι ασθενέστερη και οι τιμές της ενέργειας δέσμωσης ανά μόριο νερού είναι συγκρίσιμες με αυτές του ενδομοριακού δεσμού Υδρογόνου (0.2 με 0.4 eV).

Η μελέτη της πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων (EDOS) για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν έδειξε μία κορυφή για το Οξυγόνο, λόγω των p τροχιακών του, στα ~ -4 eV και σε ένα ενεργειακό εύρος από -3 eV έως -2 eV και μία διευρυμένη κορυφή για τον Χαλκό, εξαιτίας των d τροχιακών του. Τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύτηκαν με τον σχεδιασμό των αντίστοιχων κυματοσυναρτήσεων και έδειξαν την δέσμωση των ατόμων Οξυγόνου στην επιφάνεια για τιμές της ενέργειας κοντά στα -4 eV. Επίσης, με τον σχεδιασμό των κυματοσυναρτήσεων κοντά στο επίπεδο Fermi παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις σχηματισμός κυρίως αντιδεσμικών τροχιακών ανάμεσα στα μόρια νερού και τα επιφανειακά άτομα του Χαλκού.

Για την ενίσχυση των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση μοριακής δυναμικής με την χρήση του προγράμματος SIESTA για τις τρεις δομές στο εξαμερές μόριο νερού. Τα αποτελέσματα βρέθηκαν σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά της DFT μελέτης, δείχνοντας την κατάρρευση των τρισδιάστατων δομών Cage και Prim με την αύξηση της θερμοκρασίας και την προτίμηση της επιφάνειας του Χαλκού στην εναπόθεση δομών δύο διαστάσεων σε σχέση με εκείνες των τριών διαστάσεων αναδεικνύοντας φαίνεται η τάση των μορίων να προτιμούν την επίστρωσή τους στην επιφάνεια και με αυτό τον τρόπο ενισχύεται ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας ως υδρόφιλη.

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να χαρακτηριστεί υδρόφιλη ή υδρόφοβη μια μεταλλική επιφάνεια.

6. Θέματα για μελλοντική χρήση

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παρούσα εργασία έδειξαν την συμπεριφορά των ΣΜ νερού κατά την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια Χαλκού (111). Επίσης αξίζει να μελετηθούν ΣΜ νερού μεγαλύτερων διαστάσεων και να αναλυθούν οι δομικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες πάνω στο Cu(111). Επιπλέον, πολλές μεταλλικές επιφάνειες χρησιμοποιούνται για την ετερογενή κατάλυση συμπεριλαμβάνοντας και μεταλλικά κράματα. Μια ενδιαφέρουσα επιφάνεια προς μελέτη θα ήταν αυτή του Σιδήρου-Χαλκού (111) λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων του Σιδήρου.

7. Βιβλιογραφία-Αναφορές

- [1] A. Michaelides ,V.A. Ranea , P.L. de Andres ,and D.A. King, Phys. Rev. Lett.**90**,216102 (2003).
- [2] Sheng Meng, E.G. Wang, and Shiwu Gao, Phys. Rev. B **69**, 195404 (2004).
- [3] ΚΑΤΑΛΥΣΗ Μαθήματα προπτυχιακού επιπέδου, Αλέξης Λυκουργιώτης, Χρήστος Κορδούλης, Πανεπιστήμιο Πατρών ,Τμήμα Χημείας.
- [4] Sheng Meng, E.G. Wang, and Shiwu Gao, J. Chem. Phys. **119**, 7617 (2003).
- [5] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. **57**, 827 (1985).
- [6] R.S. Smith, C. Huang, E.K.L. Wong, and B. D. Kay, Surf. Sci. **367**, L13 (1996).
- [7] P. Löfgren et al., Surf. Sci. **367**, L19 (1996).
- [8] http://www1.lsbu.ac.uk/water/h2o_orbitals.html
- [9] Qian-Lin Tang, Zhao-Xu Chen, Surface Science **601** (2007) 954–964.
- [10] <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/~wales/CCD/avant-watcl.html> (The Cambridge Cluster Database).
- [11] <http://www.ergoscf.org/xyz/h2o.php> (ErgoSCF.org is the home of Ergo, a quantum chemistry program for large-scale self-consistent field calculations).

- [12] Angelos Michaelides and Karina Morgenstern, *nature materials*, Vol 6, (AUGUST 2007).
- [13] F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, and D.R. Salahub, *J. Am. Chem.Soc.* **114**, 4391 (1992).
- [14] http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_dimer.html
- [15] K. Morokuma and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **48**, 3275 (1968).
- [16] Javier Carrasco, Angelos Michaelides, and Matthias Scheffler, *J. Chem. Phys.* **130**, 184707 (2009).
- [17] <http://www.astrobio.net/topic/origins/origin-and-evolution-of-life/the-water-hexamer/>
- [18] Martin Losada and Samuel Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **117**, 2003 (2002).
- [19] <http://www.antimicrobialcopper.org/el/%CF%83%CF%85%CF%87%CE%BD%CE%AD%CF%82-%CE%B5%CF%81%CF%89%CF%84%CE%AE%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82#t674n13396>
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* vol. 136, 3B (1964).
- [21] Figure 2-5, *Molecular Cell Biology*, Sixth Edition, 2008 W.H. Freeman and Company.
- [22] Sankey O F and Niklewski D J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3979.
- [23] Sanchez-Portal D, Soler J M and Artacho E 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 3859.
- [24] Lippert G, Hutter J, Ballone P and Parrinello M 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 6231.
- [25] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111, (2001).
- [26] K. Kim and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, No. 40, 1994.

- [27] Odutola, J. A.; Dyke, T. R. J. Chem. Phys. **1980**, 72, 5062.
- [28] Han Myoung Lee, Seung Bum Suh, Jin Yong Lee, P. Tarakeshwar, and Kwang S. Kim, . J. Chem. Phys., Vol. 112, 22, (2000).
- [29] Norman Anderson, Physics 511, <http://www.physics.iastate.edu/staff/travesset/phasesofice.doc>
- [30] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene, S. A. C. McDowell, Chem. Phys. Lett. 463 (2008) 1-10.
- [31] Ming-Hong Hao, J. Chem. Theory Comput. **2006**, 2, 863-872.
- [32] M. W. Feyereisen, D. Feller, D. A. Dixon, J. Phys. Chem. 100 (1996) 2993.
- [33] Jensen F., *“Introduction to Computational Chemistry”*, John Wiley and Sons 1999.
- [34] Cramer C. J., *“Essentials of Computational Chemistry”*, John Wiley and Sons 2002.
- [35] Clark T., *“A Handbook of Computational Chemistry”*, Wiley, New York 1985.
- [36] Dronskowski R., *“Computational Chemistry of Solid State Materials”*, Wiley-VCH (2005).
- [37] Jensen F., *“Introduction to Computational Chemistry”*. John Wiley and Sons. pp. 150–176, 1999.
- [38] Schleyer P. v. R., *“Encyclopedia of Computational Chemistry”*. Wiley, 1998.
- [39] J. C. Slater, Phys. Rev. **85**, 385–390 (1951).
- [40] Levine, Ira N., *“Quantum Chemistry”*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1991.

- [41] Forseman B. J., Frisch A., *"Exploring Chemistry with electronics Structure Methods"*, Second Edition, Gaussian inc., Pittsburgh, PA.
- [42] Schwerdtfeger, P. (August 2011), "The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory", ChemPhysChem, doi:10.1002/cphc.201100387.
- [43] <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>
- [44] Møller C., Plesset, Milton S. *"Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems"*, Phys. Rev. 46 (7): 618–622, 1934.
- [45] Jose' M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sanchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 2745-2779.
- [46] Pople, J. A., Seeger, R., Krishnan, R. *"Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory"*, International Journal of Quantum Chemistry 12 (S11): 149–163, 1977.
- [47] Pople, J. A., Binkley, J. Stephen, Seeger, Rolf. *"Theoretical models incorporating electron correlation"*. International Journal of Quantum Chemistry 10 (S10): 1–19, 1976.
- [48] A. Kokalj, Comp. Mater. Sci., 2003, 28, 155--168.
- [49] A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling, 1999, 17, 176--179.
- [50] Jongseob Kim and Kwang S. Kim, Journal of Chemical Physics, Vol. **109**, NUMBER 14, 5886 (1998).
- [51] Han Myoung Lee, Seung Bum Suh, Jin Yong Lee, P. Tarakeshwar, and Kwang S. Kim, Journal of Chemical Physics, Vol. **112**, NUMBER 22, 9759 (2000).

- [52] Møller C., Plesset, Milton S. "*Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*", Phys. Rev. 46 (7): 618–622, 1934.
- [53] https://en.wikipedia.org/wiki/Verlet_integration
- [54] <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/md/node21.html>
- [55] <http://www.xcrysden.org>
- [56] Kim J., Mauri F. and Galli G., (1995) Phys. Rev B **52** 1640.
- [57] Perdew and Zunger, PRB 23, 5075 (1981).
- [58] O. Jakdetchai, T. Nakajima, J. Mol. Struct. (Theochem) 619 (2002) 51.
- [59] A.M. Kuznetsov, R.R. Nazmutdinov, M.S. Shapnik, Electrochim. Acta 34 (1989) 1821.
- [60] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993.

