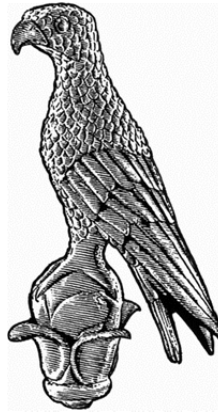


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ
ΒΑΣΗ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

ΘΕΟΔΩΡΑ Δ. ΤΖΙΜΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2012

Ημερομηνία αίτησης της κ. Θεοδώρας Τζίμα: 12-10-2006

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Γ. Σ. Ε. Σ.: 650Α/10-11-2006

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Βασίλειος Μελισσάς, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη: Ιωάννης Σανάκης, Ερευνητής Β', Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»

Σπυρίδων Περλεπές, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 10-11-2006

Θέμα: «Κβαντομηχανική Μελέτη των Ιδιοτήτων Πολυπυρηνικών Μοριακών Μαγνητικών Υλικών με Βάση Μέταλλα Μετάπτωσης»

Ημερομηνία ορισμού Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής Γ. Σ. Ε. Σ.: 816Α/27-05-2011

Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

1. Βασίλειος Μελισσάς, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων,
2. Ιωάννης Σανάκης, Ερευνητής Β', Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»
3. Σπυρίδων Περλεπές, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών
4. Κωνσταντίνος Βλάχος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
5. Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή, Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
6. Θωμάς Μπάκας, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
7. Δημήτριος Παπαγιάννης, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 19/06/2012.

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ελένη Αδαμαντίου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρουσίαση της διδακτορικής μου διατριβής σηματοδοτεί τη λήξη μίας πορείας σχεδόν 15 ετών, η οποία ξεκίνησε με την εισαγωγή μου στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων το Σεπτέμβρη του 1997.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για τη συμμετοχή τους στην αξιολόγηση της παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερης μνείας χρήζει ο Δρ. Ιωάννης Σανάκης για την εισαγωγή μου στο νέο πεδίο του μοριακού μαγνητισμού, καθώς και για την κατανόηση των βασικών αρχών που διέπουν τις φασματοσκοπίες EPR και Mössbauer.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Δημήτριο Πανταζή, Group Leader in Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim an der Ruhr, Germany, για την υπερπολύτιμη βοήθεια του σε θέματα που άπτονται της διεξαγωγής των θεωρητικών υπολογισμών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το συνάδελφο, αλλά και φίλο πάνω απ' όλα Δρ. Κωνσταντίνο Δ. Παπαβασιλείου, για τη βοήθεια του σε ακαδημαϊκά ζητήματα και την αμέριστη συμπαράσταση του όλα αυτά τα χρόνια που γνωρίζομαστε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, Δρ. Βασίλειο Σ. Μελισσά, για την πολύτιμη βοήθεια του, τη καθοδήγηση του κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής και τη φιλία που εν τέλει μας συνέδεσε.

Φυσικά, θα πρέπει να αναφερθεί η συνεισφορά του Υπολογιστικού Κέντρου του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στην πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής, καθώς η υποτροφία που έλαβα από το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος».

Κλείνοντας, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα εργασία στους δικούς μου ανθρώπους, οι οποίοι με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια με τη διαχρονική τους αγάπη και συμπαράσταση τους.

Θεοδώρα Δ. Τζίμα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	1
§1.1. Η Ιστορία του Μαγνητισμού	1
§1.2. Τα Αίτια του Μαγνητισμού	3
§1.3. Τα Είδη του Μαγνητισμού - Μαγνητικά Υλικά	4
§1.4. Μοριακός Μαγνητισμός	11
Κεφάλαιο 2: Φασματοσκοπία Ηλεκτρονιακού Παραμαγνητικού Συντονισμού	16
§2.1. Εισαγωγή	16
§2.2. Φύση του Πειράματος EPR	16
§2.2.1. Ηλεκτρονιακό Spin και Μαγνητική Ροπή	16
§2.2.2. Το Φαινόμενο του Ηλεκτρονιακού Μαγνητικού Συντονισμού	18
§2.3. Χαρακτηριστικά των Φασμάτων EPR	20
§2.3.1. Ο Παράγοντας g	21
§2.3.2. Η Λεπτή Υφή – Διάσπαση Μηδενικού Πεδίου	26
§2.3.3. Η Υπέρλεπτη Υφή	29
Κεφάλαιο 3: Φασματοσκοπία Mössbauer	36
§3.1. Εισαγωγή	36
§3.2. Η Εποχή πριν την Ανακάλυψη του Φαινομένου Mössbauer – Πυρηνικός Συντονισμός	36
§3.3. Ύπαρξη, Ένταση και Εύρος της Γραμμής Mössbauer	38

§3.4. Χαρακτηριστικά των Φασμάτων Mössbauer	41
§3.4.1. Ηλεκτρική Μονοπολική Αλληλεπίδραση - Ισομερής Μετατόπιση	43
§3.4.2. Ηλεκτρική Τετραπολική Αλληλεπίδραση - Τετραπολική Διάσπαση	45
§3.4.2.1 Βαθμίδα Ηλεκτρικού Πεδίου (Electric Field Gradient, EFG)	46
§3.4.2.2 Τετραπολική Διάσπαση	48
§3.4.3. Μαγνητική Διπολική Αλληλεπίδραση - Μαγνητική Διάσπαση	49
Κεφάλαιο 4: Θεωρία Συναρτησιοειδών Πυκνότητας	51
§4.1. Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία	51
§4.1.1. Η Εξίσωση Schrödinger	51
§4.1.2. Το Θεώρημα των Παραλλαγών	54
§4.1.3. Η Προσέγγιση Hartree-Fock	56
§4.1.4. Η Περιορισμένη και η Μη Περιορισμένη Προσέγγιση Hartree-Fock	61
§4.1.5. Ηλεκτρονιακή Συσχέτιση	62
§4.2. Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα και Συναρτήσεις Οπών	64
§4.2.1. Η Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα	64
§4.2.2. Η Πυκνότητα Ζεύγους	65
§4.2.3. Οπές Fermi και Coulomb	68
§4.2.3.1. Η Οπή Fermi	69

§4.2.3.2. Η Οπή Coulomb	71
§4.3. Τα Θεωρήματα Hohenberg-Kohn	73
§4.3.1. Το Πρώτο Θεώρημα των Hohenberg-Kohn: Απόδειξη της Ύπαρξης	73
§4.3.2. Το Δεύτερο Θεώρημα των Hohenberg-Kohn: Θεώρημα Παραλλαγών	76
§4.4. Η Προσέγγιση Kohn-Sham	77
§4.4.1. Τροχιακά και το Μη Αλληλεπιδρόν Σύστημα Αναφοράς	77
§4.4.2. Οι Εξισώσεις Kohn-Sham	80
§4.4.3. Κάποια ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά της μεθόδου Kohn-Sham	83
§4.4.3.1. Το Δυναμικό Kohn-Sham είναι Τοπικό	83
§4.4.3.2. Η Ενέργεια Ανταλλαγής-Συσχέτισης στις μεθόδους Hartree-Fock και Kohn-Sham	84
§4.5. Η Αναζήτηση Προσεγγιστικών Συναρτησιοειδών Ανταλλαγής-Συσχέτισης	86
§4.5.1. Υπάρχει μία Συστηματική Στρατηγική;	86
§4.5.2. Η Αδιαβατική Σύνδεση	87
§4.5.3. Από τις Οπές στα Συναρτησιοειδή	89
§4.5.4. Οι Προσεγγίσεις Τοπικής Πυκνότητας και Τοπικής Πυκνότητας Spin	90
§4.5.5. Η Προσέγγιση Γενικευμένης Βαθμίδας	93
§4.5.6. Υβριδικά Συναρτησιοειδή	97
Κεφάλαιο 5: Μαγνητικές Αλληλεπιδράσεις σε Μοριακά Συστήματα	101

§5.1. Εισαγωγή	101
§5.2. Η Χαμιλτωνειανή του Spin	102
§5.3. Η Φυσική Προέλευση των Παραμέτρων της Χαμιλτωνειανής του Spin	104
§5.3.1. Πολύ-Ηλεκτρονιακές Κυματοσυναρτήσεις και η Χαμιλτωνειανή Μηδενικής Τάξης	104
§5.3.2. Τελεστές Διαταραχής για τις Μαγνητικές Αλληλεπιδράσεις	105
§5.3.2.1. Αλληλεπίδραση Zeeman	105
§5.3.2.2. Σύζευξη Τροχιακής Στροφορμής και Στροφορμής λόγω Spin	106
§5.3.2.3. Σύζευξη των Ηλεκτρονιακών Spin	108
§5.3.2.4. Σύζευξη των Ηλεκτρονιακών και Πυρηνικών Μαγνητικών Ροπών	109
§5.3.2.5. Τελεστές Βαθμωτών Σχετικιστικών Διορθώσεων	109
§5.3.3. Θεωρία των Φαινομενολογικών Χαμιλτωνειανών	110
§5.3.4. Εξισώσεις των Παραμέτρων SH	111
§5.3.4.1. Διάσπαση Μηδενικού Πεδίου	111
§5.3.4.2. Τανυστής g	115
§5.3.4.3. Υπέρλεπτες Αλληλεπιδράσεις	117
§5.3.5. Χαμιλτωνειανή του Spin για Ζεύγη Αλληλεπιδρώντων Μαγνητικών Κέντρων	118
Κεφάλαιο 6: Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης για τον Προσδιορισμό της Ισομερούς Μετατόπισης στη Φασματοσκοπία Mössbauer	120
§6.1. Γενικές Πληροφορίες για το Σίδηρο	120

§6.2. Επιπρόσθετες Πληροφορίες για τη Φασματοσκοπία Mössbauer	121
§6.3. Κατασκευή Καμπύλων Βαθμονόμησης	124
§6.3.1. Υπολογιστικές Λεπτομέρειες	124
§6.3.2. Αποτελέσματα	126
§6.3.3. Συμπεράσματα	127
Κεφάλαιο 7: Θεωρητική Μελέτη των Μαγνητικών Ιδιοτήτων Διπυρηνικών Συμπλόκων του Σιδήρου	130
§7.1. Εισαγωγή	130
§7.2. Εισαγωγικές Πληροφορίες για τα Διπυρηνικά Σύμπλοκα του Σιδήρου	131
§7.3. Υπολογιστικές Λεπτομέρειες	133
§7.4. Αποτελέσματα – Συζήτηση	134
§7.4.1. Μελέτη των Σταθερών Μαγνητικής Αλληλεπίδρασης	134
§7.4.2. Μελέτη των Παραμέτρων της Φασματοσκοπίας Mössbauer	136
Κεφάλαιο 8: Θεωρητική Μελέτη των Παραμέτρων της Φασματοσκοπίας EPR του Συμπλοκου [Mn(Ac4Ph) ₂]	138
§8.1. Γενικές Πληροφορίες για το Μαγγάνιο	138
§8.2. Εισαγωγικές Πληροφορίες για το Σύμπλοκο [Mn(Ac4Ph) ₂]	139
§8.3. Υπολογιστικές Λεπτομέρειες	141
§8.4. Επίδραση των Διαμορφωμερών του Συμπλόκου [Mn(Ac4Ph) ₂] στις Τιμές των Παραμέτρων Διάσπασης Μηδενικού Πεδίου	142
§8.4.1. Βελτιστοποιήσεις της Γεωμετρίας	142

§8.4.2. Υπολογισμοί των Παραμέτρων ZFS	144
Κεφάλαιο 9: Επίδραση της Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου [Mn(EDTA)(H ₂ O)] ²⁻ στις Τιμές των Παραμέτρων Διάσπασης Μηδενικού Πεδίου	150
§9.1. Εισαγωγή	150
§9.2. Υπολογιστικές Λεπτομέρειες	154
§9.3. Βελτιστοποιήσεις της Γεωμετρίας και Υπολογισμοί Αρμονικών Συχνοτήτων	155
§9.4. Υπολογισμοί των Παραμέτρων ZFS των Συμπλόκων του Mn(II) με το EDTA	157
Κεφάλαιο 10: Συζήτηση – Συμπεράσματα	165
Περίληψη	167
Abstract	169
Πίνακες	171
Σχήματα	206
Παράρτημα	234
Βιβλιογραφία	259

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

§1.1. Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ

Οι δυτικοί επιστήμονες και ιστορικοί γενικά πιστεύουν πως οι Έλληνες ήταν οι πρώτοι που διερωτήθηκαν για τις θαυματουργές ιδιότητες του μαγνητίτη, ο οποίος αποτελείται από το μαγνητικό πυρήνα $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$.¹ Αυτό το ορυκτό, ακόμα και στη φυσική του κατάσταση, έλκει ισχυρά το σίδηρο και εξορυσσόταν κατά τα αρχαία χρόνια στην επαρχία της Μαγνησίας. Η προέλευση της ονομασίας αυτής δεν είναι αδιαμφισβήτητη ωστόσο, και σύμφωνα με τον Πλίνιο τον Πρεσβύτερο (23-79 μ.Χ.), η μαγνητική πέτρα ονομάστηκε έτσι από το βοσκό Μάγνη. Κατά πάσα πιθανότητα όμως, σύμφωνα με Κινέζικα γραπτά που χρονολογούνται στο 4000 π.Χ. και αναφέρουν το μαγνητίτη, η πρώτη ανακάλυψη του φαινομένου του μαγνητισμού έγινε στην Κίνα.¹

Η φιλοσοφική σχολή των ανιμιστών απέδωσε τις ιδιότητες του μαγνητίτη σε θεϊκή προέλευση. Ο Θαλής και στη συνέχεια ο Αναξαγόρας θεωρούσαν ότι ο μαγνητίτης είχε ψυχή, μία άποψη η οποία επέζησε μέχρι το 17^ο αιώνα μ.Χ.. Από την άλλη πλευρά, ο Διογένης της Απολλωνίας (γύρω στα 460 π.Χ.), σύγχρονος του Αναξαγόρα και εκπρόσωπος της σχολής των ατομικών φιλοσόφων, ισχυριζόταν ότι υπάρχει υγρασία στο σίδηρο με την οποία τρέφεται η ξηρασία του μαγνήτη, μία δοξασία που επίσης επέζησε για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η σχολή των μηχανιστικών ή ατομικών φιλοσόφων, ωστόσο, δε θα πρέπει να θεωρηθεί πιο «επιστημονική» από αυτή των ανιμιστών, γιατί οι θεωρίες τους ήταν και πάλι συμπεράσματα που βασίζονταν σε γενικότερες μεταφυσικές αντιλήψεις, τα οποία δεν έχουν και ιδιαίτερη σχέση με αυτό που θεωρούμε σήμερα ως «γεγονότα». Πιο εξελιγμένες θεωρίες των Ελλήνων φιλοσόφων πρότειναν ότι ο μαγνητισμός ήταν αόρατες αναθυμιάσεις (effluvia). Ο πρώτος που διατύπωσε αυτές τις σκέψεις ήταν ο Εμπεδοκλής, οι οποίες μετέπειτα εξελίχθηκαν από τον Επίκουρο και το Δημόκριτο.

Στη Ρωμαϊκή εποχή, περιγράφηκε η μαγνητική επαγωγή, δηλαδή η ιδιότητα του μαγνητισμένου σιδήρου να έλκει άλλα κομμάτια σιδήρου. Επίσης, διαπιστώθηκε κατά

λάθος πως τα μαγνητικά υλικά εκτός από το να έλκονται, μπορούν και να απωθούνται. Για αρκετούς αιώνες στη συνέχεια, δεν υπήρχε κάποια αξιοσημείωτη πρόοδος, καθώς η έρευνα ήταν στραμμένη σε θεολογικά ζητήματα και μόνο οι μοναχοί ήταν εγγράμματοι.

Γύρω στα 1600 μ.Χ., ο William Gilbert, θερμός υποστηρικτής της πειραματικής μεθόδου, στο έργο του «De Magnete» διατύπωσε την άποψη πως η γη είναι και αυτή ένας μαγνήτης, της οποίας οι μαγνητικές ακτίνες διασκορπίζονται προς όλες τις κατευθύνσεις και προέρχονται από το κέντρο της σφαίρας, καταρρίπτοντας ταυτόχρονα και πολλές από τις προκαταλήψεις της αρχαιότητας αναφορικά με τους μαγνήτες. Ωστόσο, η εξήγησή του για το φαινόμενο του μαγνητισμού είχε ανθρωπόμορφα χαρακτηριστικά, όντας ένα περίεργο κράμα επιστήμης και μύθου. Ο Descartes βασίστηκε στη θεωρία του Gilbert και πρότεινε τη δική του γεωμαγνητική θεωρία, όπου υπάρχει Βόρειος και Νότιος πόλος στη Γη και τα «μαγνητικά κομμάτια» ταξιδεύουν μέσω του αέρα, εκτός εάν συναντήσουν κάποιο μαγνητικό υλικό, οπότε και παραμένουν με αυτό. Με αυτή του τη θεωρία, ο Descartes πραγματοποιεί τη μετάβαση από τη μεταφυσική στην επιστημονική σκέψη, μέσω της επανεδραίωσης της δύναμης της λογικής, αξιώνοντας ταυτόχρονα τη διχοτόμηση της ψυχής από το σώμα, μία άποψη η οποία είχε και αλλού απήχηση. Στην αρχή του 17^{ου} αιώνα, υπήρξε μία ευρεία μηχανιστική επανάσταση στις επιστήμες, η οποία ηγήθηκε από τους Pascal, Huygens, κ.ά., και της οποίας η πιο σημαντική συνεισφορά στη σύγχρονη επιστήμη ήταν η υιοθέτηση των μαθηματικών ως μίας ξεχωριστής γλώσσας για την περιγραφή της φύσης.

Κατά το δεύτερο μισό του 18^{ου} αιώνα, ο Coulomb πρότεινε πως τα «μαγνητικά ρευστά» δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν όπως τα αντίστοιχα ηλεκτρικά, αλλά ήταν αναγκαστικά δεσμευμένα στα επιμέρους άτομα, το οποίο προϋποθέτει την πόλωση ενός μορίου κατά τη διαδικασία της μαγνήτισης και εξηγεί γιατί δύο νέοι πόλοι εμφανίζονται κάθε φορά που ένας μαγνήτης κόβεται στα δύο. Το 1820, ο Oersted διαπίστωσε τη σύνδεση μεταξύ ηλεκτρισμού και μαγνητισμού. Ο Arago διαπίστωσε πως το ρεύμα δρα ως ένας συνηθισμένος μαγνήτης, έλκοντας ρινίσματα σιδήρου και επάγοντας μόνιμη μαγνήτιση σε σιδερένιες βελόνες. Ο Ampère πρότεινε ότι εσωτερικά ηλεκτρικά ρεύματα ήταν υπεύθυνα για την ύπαρξη του σιδηρομαγνητισμού, τα οποία είχαν διεύθυνση κάθετη προς αυτή του μαγνήτη. Ο Fresnel πρότεινε πως τα λόγω της απουσίας θερμικών φαινομένων Joule, τα ρεύματα Ampère ήταν στοιχειώδη και μοριακής ή ατομικής φύσης.

Ο Weber θεώρησε πως τα μόρια σιδήρου ή ατσαλιού είναι ικανά για κίνηση γύρω από τα προκαθορισμένα κέντρα τους: σε μη μαγνητισμένο υλικό, τα μόρια αυτά έχουν τυχαίες διευθύνσεις και εξουδετερώνονται μεταξύ τους, ενώ με την εφαρμογή εξωτερικής δύναμης κινούνται έτσι ώστε οι άξονες τους να έχουν ευνοϊκή διεύθυνση ως προς το εξωτερικό πεδίο. Το 1845, ο Faraday διαπίστωσε ότι όλα τα υλικά έλκονται ή απωθούνται από έναν πόλο ενός μαγνήτη (συνήθως σε πολύ μικρό βαθμό) και πως οι μαγνητικές ουσίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω μεσολαβούντων πεδίων και όχι μέσω «δράσης από απόσταση». Ο Maxwell συνέδεσε όλα τα παραπάνω στις περίφημες εξισώσεις του, ενοποιώντας τον ηλεκτρισμό και το μαγνητισμό, περιγράφοντας τις ιδιότητες των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων και τις αλληλεπιδράσεις τους με την ύλη. Οι λύσεις των εξισώσεων Maxwell υπολογίστηκαν ότι διαδίδονταν με ταχύτητα πλησίον αυτής του φωτός. Το 1888, μετά τον ακριβή υπολογισμό των διαφορών σταθερών που υπήρχαν στις εξισώσεις Maxwell, ο Hertz διαπίστωσε πως αυτά τα κύματα ήταν το φως, τα ραδιοκύματα καθώς και οι άλλες διαταραχές επονομαζόμενες σήμερα ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Αφού περιγράφηκε το φαινόμενο του μαγνητισμού με τις εξισώσεις του Maxwell, η προσοχή στη συνέχεια στράφηκε στην κατανόηση των αιτιών του μαγνητισμού, της οποίας σημαντικό βήμα αποτέλεσε η ανακάλυψη του ηλεκτρονίου. Η πτώση της κλασικής φυσικής και η επέλαση της κβαντικής φυσικής οδήγησαν στη βαθύτερη κατανόηση του μαγνητισμού, καθώς και στην εξεύρεση νέων εφαρμογών του φαινομένου αυτού.

§1.2. ΤΑ ΑΙΤΙΑ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ

Ως μαγνητισμός ορίζεται η ιδιότητα ορισμένων υλικών να ασκούν δυνάμεις από απόσταση σε κινούμενα ως προς αυτά ηλεκτρικά φορτία. Η μαγνητική κατάσταση ενός υλικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία (και από άλλες παραμέτρους, όπως η πίεση και η ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου), και κατά τη μεταβολή μίας εξ αυτών των παραμέτρων, μπορούμε να παρατηρήσουμε μεταβάσεις μεταξύ διαφόρων μαγνητικών καταστάσεων.

Η στροφορμή και ο μαγνητισμός συνδέονται στενά, κάτι το οποίο εκδηλώνεται τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο [όπως υποδηλώνει το φαινόμενο Einstein-de Haas² (ή αλλιώς φαινόμενο Richardson³), όπου έχουμε περιστροφή λόγω μαγνήτισης, και το αντίστροφό του, το φαινόμενο Barnett,⁴ όπου έχουμε μαγνήτιση λόγω περιστροφής], όσο και σε ατομικό και υπο-ατομικό επίπεδο, όπου πολλά σωματίδια έχουν μη μηδενικές μαγνητικές ροπές λόγω spin.

Στα μαγνητικά υλικά, υπάρχουν τρεις συνεισφορές στη μαγνήτιση:

1. Η πρώτη οφείλεται στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα.
2. Η δεύτερη συνεισφορά προέρχεται από τη μαγνητική ροπή λόγω spin των ηλεκτρονίων.
3. Η τελευταία αφορά τις πυρηνικές μαγνητικές ροπές, η οποία όμως είναι αμελητέα (χιλιάδες φορές μικρότερη σε μέγεθος) σε σχέση με τις προηγούμενες δύο για τη συνολική μαγνήτιση του υλικού.

Συνήθως, τα ηλεκτρόνια σε ένα υλικό είναι έτσι κατανομημένα έτσι ώστε οι μαγνητικές ροπές να είναι μηδενικές είτε λόγω τροχιακής κίνησης (συμπληρώνοντας τις επιμέρους υποστοιβάδες κάθε φλοιού) είτε λόγω spin (απαγορευτική αρχή του Pauli). Ακόμα και εάν τελικά υπάρχει στο άτομο ηλεκτρονιακή στροφορμή, συνήθως λόγω θερμικής κίνησης το υλικό θα έχει μηδενική μαγνήτιση. Ωστόσο, υπάρχουν μερικές περιπτώσεις, όπου είτε λόγω εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου είτε για κάποιο άλλο λόγο, οι μαγνητικές ροπές των ατόμων προσανατολίζονται σε σχέση με το πεδίο, παράγοντας έτσι ένα μαγνητικό υλικό.

§1.3. ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ - ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ο όρος «μαγνήτης» συνήθως χρησιμοποιείται για υλικά τα οποία παράγουν το δικό τους μαγνητικό πεδίο, ακόμα και εν τη απουσία ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, κάτι το οποίο ισχύει για συγκεκριμένες μόνο κατηγορίες υλικών. Ωστόσο, όλα τα υλικά παράγουν μαγνητικό πεδίο όταν βρεθούν εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αν και ανάλογα με τη φύση του υλικού, διάφορες μαγνητικές συμπεριφορές είναι δυνατές. Τα υλικά που επηρεάζονται αμελητέα από ένα μαγνητικό

πεδίο ονομάζονται μη μαγνητικά υλικά, ενώ τα υλικά που επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζονται ως μαγνητικά. Όπως προαναφέραμε, ένα υλικό είναι μαγνητικό εάν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, κάτι το οποίο ισχύει για ενώσεις οι οποίες περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης ή λανθανίδια, όπου υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα d και f τροχιακά του μετάλλου, ή και για οργανικές και ανόργανες ρίζες. Προτού αναφέρουμε όμως τα είδη του μαγνητισμού, θα ορίσουμε ορισμένα φυσικά μεγέθη, που θα μας βοηθήσουν στην κατανόηση της μαγνητικής συμπεριφοράς των υλικών.

Η μαγνητική κατάσταση των υλικών περιγράφεται από το διάνυσμα της μαγνήτισης (magnetization) M , το μέτρο του οποίου ισούται με τη μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού. Το ολικό μαγνητικό πεδίο B μέσα σε ένα υλικό είναι το άθροισμα του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου B_0 και του πεδίου λόγω μαγνήτισης του υλικού B_m :

$$B = B_0 + B_m \Rightarrow B = B_0 + \mu_0 M. \quad (1.1)$$

Χάριν ευκολίας, θα ορίσουμε το διανυσματικό μέγεθος του μαγνητίζοντος πεδίου \mathcal{Q} (magnetic field strength. Στη βιβλιογραφία συνήθως χρησιμοποιείται το σύμβολο H , αλλά για να αποφευχθούν συγχύσεις με το συμβολισμό της Χαμιλτωνειανής H , εισήχθη εδώ ο συμβολισμός \mathcal{Q}):⁵

$$\vec{\mathcal{Q}} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \Rightarrow \vec{B} = \mu_0 (\vec{\mathcal{Q}} + \vec{M}), \quad (1.2)$$

όπου B είναι το ολικό μαγνητικό πεδίο, μ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού με τιμή $4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb A}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (SI) και M η μαγνήτιση. Οι μονάδες των \mathcal{Q} και M στο SI είναι A m^{-1} .

Σε πολλά υλικά (για την ακρίβεια, στα διαμαγνητικά και παραμαγνητικά υλικά, τα οποία θα ορίσουμε στη συνέχεια), η μαγνήτιση M είναι ανάλογη προς το μαγνητίζον πεδίο \mathcal{Q} , όταν το μαγνητίζον πεδίο δεν είναι πολύ ισχυρό και η θερμοκρασία δεν είναι πολύ χαμηλή:

$$\vec{M} = \chi \vec{\mathcal{Q}}, \quad (1.3)$$

όπου χ είναι ένας απλός αριθμητικός συντελεστής, η μαγνητική επιδεκτικότητα (magnetic susceptibility). Εισάγοντας τη σχέση (1.3) στην (1.2), προκύπτει ότι:

$$\vec{B} = \kappa_m \vec{Q}, \quad (1.4)$$

όπου κ_m είναι η απόλυτη διαπερατότητα του υλικού:

$$\kappa_m = \mu_0 (1 + \chi). \quad (1.5)$$

Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η τιμή της κ_m δεν περιγράφει χαρακτηριστικά ένα υλικό, αλλά εξαρτάται από την πρότερη κατάσταση του υλικού, καθώς και από τον τρόπο επεξεργασίας του. Επίσης, θα πρέπει να αναφέρουμε πως στο μοριακό μαγνητισμό, με τον οποίο θα ασχοληθούμε στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιείται συνήθως το μέγεθος της μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, καθώς και το σύστημα μονάδων CGS, οπότε η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα έχει μονάδες $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, η μοριακή μαγνήτιση έχει μονάδες $\text{cm}^3 \text{G mol}^{-1}$ και η ένταση του μαγνητικού πεδίου έχει μονάδες G.⁶

Συνεχίζοντας την προηγούμενη συζήτησή μας, υπάρχουν τα εξής είδη μαγνητικής συμπεριφοράς, και κατά συνέπεια τα ακόλουθα είδη μαγνητικών υλικών:

1. **Διαμαγνητισμός (diamagnetism).** Η τάση ενός υλικού να αντιτίθεται στην εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και συνεπώς να απωθείται από αυτό ονομάζεται διαμαγνητισμός. Σε ένα διαμαγνητικό υλικό, όπου δεν υπάρχουν μαγνητικές ροπές λόγω spin, η μαγνήτιση προέρχεται καθαρά από την τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων. Γι' αυτό, αν και ο διαμαγνητισμός υπάρχει σε όλα υλικά, παρατηρείται μόνο στα διαμαγνητικά υλικά, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα αυτά τα υλικά να απωθούνται ελαφρώς και από τους δύο πόλους ενός μαγνήτη, όπως συμβαίνει για τα H_2 , NH_3 , Cu , Bi , γραφίτη, κ.ο.κ. Οι καμπύλες $M=f(B_0)$ και $\chi=f(T)$ δίνονται στα Σχήματα 1.1 και 1.2. Στα διαμαγνητικά υλικά, η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι αρνητική, τα διανύσματα M και Q αντιπαράλληλα και ισχύει $\kappa_m < \mu_0$.
2. **Παραμαγνητισμός (paramagnetism).** Σε αυτό το υλικό, οι μαγνητικές ροπές των ατόμων είναι τυχαία προσανατολισμένες γιατί δεν αλληλεπιδρούν μαγνητικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 (Α). Όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται με την ίδια κατεύθυνση όπως αυτή του πεδίου, ενισχύοντας το, ωστόσο με την αφαίρεση του πεδίου, η μαγνήτιση πέφτει και πάλι στο μηδέν. Η ένταση του παραμαγνητισμού είναι μεγαλύτερη από αυτή

του διαμαγνητισμού, αλλά και πάλι είναι μικρή. Πρέπει να τονιστεί πως ο παραμαγνητισμός εμφανίζεται μόνο παρουσία εξωτερικού πεδίου. Τα παραμαγνητικά υλικά έλκονται ασθενώς από ένα μαγνήτη και παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελούν τα O_2 , Pt, Sn, Al, $CuSO_4$, κ.ο.κ. Οι καμπύλες $M=f(B_0)$ και $\chi=f(T)$ δίνονται στα Σχήματα 1.4 και 1.5. Στα παραμαγνητικά υλικά, η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι θετική, τα διανύσματα M και Ω παράλληλα και ισχύει $\kappa_m > \mu_0$.

3. **Σιδηρομαγνητισμός (ferromagnetism).** Σε υλικά αυτού του τύπου, οι ατομικές μαγνητικές ροπές αλληλεπιδρούν έντονα μεταξύ τους, λόγω ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής [(exchange interaction), ένα αμιγώς κβαντομηχανικό φαινόμενο, το οποίο οφείλεται στο ότι η συνάρτηση που περιγράφει 2 μη διακριτά (indistinguishable) ηλεκτρόνια (φερμιόνια) πρέπει να είναι αντισυμμετρική, όταν εναλλάσσονται οι ετικέτες (labels) των δύο σωματιδίων (particles)]. Οι μαγνητικές ροπές είναι όλες ομόρροπες μεταξύ τους και η μαγνήτιση είναι πολύ μεγάλη, ακόμη και απουσία πεδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 (B). Η σχέση (1.3) δεν ισχύει στα σιδηρομαγνητικά υλικά. Η ένταση του σιδηρομαγνητισμού είναι μεγαλύτερη από αυτή του παραμαγνητισμού ($\kappa_m \gg \mu_0$) και γίνεται εύκολα αντιληπτή λόγω της εμφανούς έλξης αυτών των υλικών από ένα μαγνήτη. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα «μαλακά», τα οποία χάνουν τη μαγνήτιση τους εύκολα και τα «σκληρά», τα οποία απομαγνητίζονται δύσκολα. Οι μόνιμοι μαγνήτες κατασκευάζονται από «σκληρά» σιδηρομαγνητικά υλικά, τα οποία υπόκεινται σε ειδική κατεργασία κατά την παραγωγή τους, ώστε να παραλληλιστούν όλες οι μαγνητικές ροπές των ατόμων, καθιστώντας πολύ δύσκολο τον απομαγνητισμό. Σιδηρομαγνητικά υλικά είναι τα Ni, Co, Fe, Gd και τα κράματα τους. Τρία σημαντικά χαρακτηριστικά των σιδηρομαγνητικών υλικών είναι:

i. Η αυθόρμητη μαγνήτιση, δηλαδή η ολική μαγνήτιση εντός ενός ομοιόμορφα μαγνητισμένου μικροσκοπικού όγκου υλικού, απουσία πεδίου, στους 0 K, η οποία εξαρτάται από τη μαγνητική ροπή λόγω ηλεκτρονιακού spin. Ένα συναφές μέγεθος είναι η μαγνήτιση κορεσμού (M_{sat}), η οποία ορίζεται ως η μέγιστη επαγόμενη μαγνητική ροπή, που μπορεί να προκύψει εντός ενός

μαγνητικού πεδίου· οποιαδήποτε αύξηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου δεν έχει επίδραση στην τιμή της μαγνήτισης. Στο Σχήμα 1.6, δίνεται η καμπύλη $M=f(B_0)$. Η διαφορά μεταξύ της αυθόρμητης μαγνήτισης και της μαγνήτισης κορεσμού έχει να κάνει με τις μαγνητικές περιοχές (domains), δηλαδή με τις μικρές περιοχές εντός ενός σιδηρομαγνητικού υλικού, όπου οι μαγνητικές ροπές των ατόμων είναι ευθυγραμμισμένες. Η μαγνήτιση κορεσμού είναι μία εντατική (intrinsic) ιδιότητα, ανεξάρτητη από το μέγεθος των περιοχών, η οποία όμως μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.

- ii. Η θερμοκρασία Curie. Αν και οι δυνάμεις ανταλλαγής είναι πολύ μεγάλες, με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, καταστρέφεται η παράλληλη διάταξη των μαγνητικών ροπών. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται θερμοκρασία Curie, T_C . Κάτω από την T_C , οι μαγνητικές ροπές των ατόμων είναι παράλληλες και έχουμε σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, ενώ πάνω από αυτή, οι μαγνητικές ροπές έχουν τυχαίο προσανατολισμό και το υλικό έχει παραμαγνητική συμπεριφορά. Η μαγνήτιση κορεσμού μηδενίζεται στη θερμοκρασία Curie, η οποία είναι επίσης μία εντατική ιδιότητα του υλικού. Πάνω από τη θερμοκρασία Curie, ο νόμος Curie-Weiss περιγράφει την παραμαγνητική συμπεριφορά του υλικού:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (1.6)$$

όπου χ είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα, C είναι η σταθερά Curie, η οποία εξαρτάται από το υλικό, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε K και T_C είναι η θερμοκρασία Curie.

- iii. Η υστέρηση. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά, η σχέση μεταξύ της έντασης του ολικού μαγνητικού πεδίου B και του μαγνητίζοντος πεδίου \mathcal{Q} δεν είναι γραμμική και απεικονίζεται στο Σχήμα 1.7. Ξεκινώντας με ένα μη μαγνητισμένο υλικό, οι τιμές των B και \mathcal{Q} θα είναι μηδέν, στο σημείο **0** επί της καμπύλης μαγνήτισης. Εάν το ρεύμα μαγνήτισης i αυξάνεται προς τη θετική κατεύθυνση, η ένταση του μαγνητικού πεδίου B αυξάνεται γραμμικά με την i και το πεδίο \mathcal{Q} θα αυξηθεί με τον τρόπο που δείχνει η καμπύλη στο

τμήμα $0 \rightarrow a$, καθώς πηγαίνει προς την τιμή κορεσμού. Εάν το ρεύμα μαγνήτισης στο πηνίο μειωθεί στο μηδέν, τότε το μαγνητικό πεδίο γύρω από το υλικό πέφτει και αυτό στο μηδέν, όχι όμως και το ολικό πεδίο, λόγω της παραμένουσας μαγνήτισης (remanence, retentivity) του υλικού, όπως δείχνει το τμήμα $a \rightarrow b$. Για να μειώσουμε το ολικό μαγνητικό πεδίο, πρέπει να αντιστρέψουμε το ρεύμα που διέρχεται από το υλικό. Η δύναμη μαγνήτισης που πρέπει να εφαρμοστεί για να μηδενιστεί η παραμένουσα μαγνητική ροή ονομάζεται μαγνητική αντίσταση (coercive force, coercivity), η οποία αντιστρέφει το μαγνητικό πεδίο επαναδιευθετώντας τις μοριακές μαγνητικές ροπές, ώσπου το υλικό να μην είναι μαγνητισμένο στο σημείο c . Μία αύξηση του ρεύματος προς την αντίθετη κατεύθυνση, θα οδηγήσει τον κορεσμό του υλικού προς την αντίθετη κατεύθυνση στο σημείο d , το οποίο είναι συμμετρικό του σημείου b . Εάν το ρεύμα μαγνήτισης μειωθεί και πάλι στο μηδέν, τότε η παραμένουσα μαγνήτιση του υλικού θα είναι ίση κατ' απόλυτη τιμή αλλά με αντίστροφη φορά, στο σημείο e . Τέλος, αντιστρέφοντας και πάλι το ρεύμα προς τη θετική κατεύθυνση, το ολικό μαγνητικό πεδίο θα γίνει ίσο με μηδέν στο σημείο f και περαιτέρω αύξηση θα οδηγήσει στον κορεσμό του υλικού στο σημείο a . Η καμπύλη $\mathcal{Q} = f(B)$ ακολουθεί τη διαδρομή **a-b-c-d-e-f-a** καθώς το ρεύμα μαγνήτισης εναλλάσσεται μεταξύ της μέγιστης θετικής και της μέγιστης αρνητικής τιμής, όπως σε ένα κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος (AC). Κατά την αλγεβρική μείωση του ρεύματος ($a \rightarrow d$), αλλά και κατά στην αλγεβρική αύξηση του ρεύματος ($d \rightarrow a$), η καμπύλη είναι τύπου S. Η διαδρομή **a-b-c-d-e-f-a** χαρακτηρίζεται ως βρόχος μαγνητικής υστέρησης (magnetic hysteresis loop). Το μέγιστο πλάτος του βρόχου, το οποίο είναι το ευθύγραμμο τμήμα επί του άξονα-x (**c-f**), είναι η τιμή της υστέρησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7, και η οποία ποιοτικά μπορεί να περιγραφεί ως το ποσοστό μαγνήτισης που διατηρεί ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, μετά την απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου.

4. **Αντισιδηρομαγνητισμός (antiferromagnetism).** Και σε αυτή την περίπτωση, τα άτομα έχουν μαγνητικές ροπές, οι οποίες όμως υιοθετούν αντιπαράλληλη διάταξη, λόγω των δυνάμεων ανταλλαγής, με αποτέλεσμα το υλικό να έχει συνολική

μαγνητική ροπή ίση με μηδέν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 (C). Έλκονται ελαφρώς από ένα μαγνήτη, όχι όμως τόσο λίγο όσο μία διαμαγνητική ένωση. Οι αντισιδηρομαγνήτες είναι λιγότερο συχνά απαντώμενοι, σε σχέση με τα άλλα μαγνητικά υλικά και διατηρούν τις ιδιότητες τους μόνο κάτω από την επονομαζόμενη θερμοκρασία Néel, T_N . Για τιμές μεγαλύτερες της T_N , η επιδεκτικότητα ακολουθεί το νόμο Curie-Weiss για τα παραμαγνητικά υλικά, αλλά με αρνητική κλίση, υποδεικνύοντας αρνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής.

5. **Σιδηριμαγνητισμός (ferrimagnetism).** Στα υλικά αυτού του τύπου, οι μαγνητικές ροπές των επιμέρους περιοχών είναι αντιπαράλληλες και με διαφορετικές απόλυτες τιμές, δίνοντας μία συνολική μαγνητική ροπή στο υλικό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 (D). Και οι σιδηριμαγνητικές ενώσεις έλκονται ισχυρά από ένα μαγνήτη και εμφανίζουν όλα τα χαρακτηριστικά των σιδηρομαγνητικών ενώσεων, όπως την αυθόρμητη μαγνήτιση, τη θερμοκρασία Curie, την υστέρηση και την υπολειμματική μαγνήτιση. Για την ακρίβεια, η πρώτη μαγνητική ένωση που ανακαλύφθηκε, ο μαγνητίτης είναι σιδηριμαγνητική στη φύση της, αφού η μαγνητική ροπή της δομής $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ είναι μικρότερη και αντιπαράλληλη αυτής της δομής $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$.

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών, οι οποίες απαντώνται πιο σπάνια και δε θα αναφερθούν στο παρόν κείμενο. Εν κατακλείδι, θα μπορούσαμε να συνοψίσουμε τις ιδιότητες των μαγνητικών υλικών στον Πίνακα 1.1.⁷ Στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά η τιμή της χ αυξάνεται με τη θερμοκρασία, ενώ στα παραμαγνητικά υλικά η χ δε μεταβάλλεται ή μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Μερικές ενώσεις, ιδιαίτερα αυτές που περιέχουν άτομα λανθανιδίων προς το τέλος της σειράς, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται από παραμαγνητικά, θα γίνουν αντισιδηρομαγνητικά και στο τέλος σιδηρομαγνητικά.

Τα μαγνητικά υλικά έχουν εφαρμογές στην καθημερινότητα εδώ και εκατοντάδες χρόνια. Κλασικότερο και παλαιότερο παράδειγμα όλων αποτελεί η πυξίδα, η οποία ανακαλύφθηκε από τους Κινέζους γύρω στα 1000 π.Χ. Υπάρχουν αρκετές μοναδικές ικανότητες των μαγνητικών υλικών που μπορούμε να εκμεταλλευθούμε τεχνολογικά. Τα μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία επάγουν ένα ηλεκτρικό δυναμικό, κάνοντας τα μαγνητικά υλικά κεντρικό κομμάτι σχεδόν όλων των ηλεκτρικών γεννητριών. Τα

μαγνητικά υλικά είναι επίσης απαραίτητα για την αποθήκευση πληροφοριών σε υπολογιστές (σκληροί δίσκοι), αισθητήρες, κ.τ.λ., καθώς και σε ένα εύρος συσκευών τηλεπικοινωνίας, που περιλαμβάνει από τηλέφωνα μέχρι δορυφόρους. Άλλες εφαρμογές του μαγνητισμού απαντώνται σε συσκευές καθημερινής χρήσης, όπως αντικλεπτικούς συναγερμούς, μικρόφωνα, ηχεία, κόρνες αυτοκινήτων, ηλεκτρικά κουδούνια, δίσκους μουσικής, κασέτες μουσικής και βίντεο, πιστωτικές κάρτες, κάρτες ανάληψης από ΑΤΜ, οθόνες CRT τηλεόρασης και υπολογιστών, κ.ο.κ. Επίσης, πιο τεχνολογικά προηγμένες χρήσεις του μαγνητισμού αποτελούν τα διάφορα μαγνητόμετρα, η μαγνητική τομογραφία (Magnetic Resonance Imaging, MRI), καθώς και τα τρένα μαγνητικής αιώρησης (MAGnetic LEVitation, MAGLEV, trains).

Μερικά υλικά, γνωστά ως μαλακά μαγνητικά υλικά, εμφανίζουν μαγνητική συμπεριφορά μόνο όταν εκτίθενται σε μία δύναμη μαγνήτισης, όπως ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Τα μαλακά σιδηρομαγνητικά υλικά είναι τα πιο κοινά αυτού του τύπου καθώς χρησιμοποιούνται σε κυκλώματα AC και DC για να ενισχύσουν την ηλεκτρική ροή. Οι μαγνητικές σκόνες (magnetic nanopowders) υπόσχονται πολλά στην εξέλιξη των μαλακών μαγνητικών υλικών.⁸ Τα μαγνητοθερμικά (magnetocaloric) υλικά θερμαίνονται παρουσία μαγνητικού πεδίου και στη συνέχεια ψύχονται όταν απομακρύνονται από το μαγνητικό πεδίο. Για παράδειγμα, ο καθαρός σίδηρος θα θερμανθεί κατά 0.5–2.0°C/Tesla. Πιο πρόσφατα κράματα του τύπου $Gd_5Si_xGe_{1-x}$ (όπου $x = 0-5$) επιδεικνύουν μεταβολή κατά 3–4°C/Tesla.^{9,10} Μερικά νανομαγνητικά υλικά έχουν δείξει σημαντικές μαγνητοθερμικές ιδιότητες.

§1.4. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Τα μοριακά μαγνητικά υλικά ανακαλύφθηκαν στο τέλος του 20^{ου} αιώνα, ύστερα από συγκερασμένες προσπάθειες φυσικών και χημικών. Πριν απ' αυτό, όλοι οι γνωστοί μαγνήτες ήταν ιοντικά (όπως ο μαγνητίτης) ή μεταλλικά πλέγματα (όπως ο σίδηρος), όπως ακόμη και κράματα [όπως ο χάλυβας (Fe/C), το ινβάρ (Fe/Ni) και το άλνικο (Al/Ni/Co)]. Το ενδιαφέρον για τα λειτουργικά (functional) μοριακά υλικά δεν περιορίστηκε στο μαγνητισμό, αλλά για την ακρίβεια προέκυψε από την ανακάλυψη πως

αμιγώς οργανικές ενώσεις μπορούσαν να είναι ηλεκτρικοί αγωγοί, ακόμη και υπεραγωγοί.

Ο μοριακός μαγνητισμός είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο, όπου οι χημικοί σχεδιάζουν και συνθέτουν υλικά αυξανόμενης πολυπλοκότητας βασιζόμενοι στην επανατροφοδότηση των φυσικών, οι οποίοι αναπτύσσουν εξελιγμένες πειραματικές μετρήσεις για να μοντελοποιήσουν τις καινούριες ιδιότητες των μοριακών μαγνητικών υλικών.⁶ Η ημερομηνία γέννησης του μοριακού μαγνητισμού μπορεί να τοποθετηθεί το 1983, στο NATO Advanced Study Institute που διεξήχθη στη Castiglione della Pescaia, στην Ιταλία.¹¹

Ο σχεδιασμός και η σύνθεση μαζικών (bulk) υλικών από μόρια δεν είναι εύκολος διότι είναι δύσκολη η οργάνωση τους σε τρισδιάστατο δίκτυο με ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις λόγω της χαμηλής τους συμμετρίας, κάτι το οποίο όμως είναι σχετικά εύκολο για μέταλλά ή ιόντα, λόγω της σφαιρικής τους συμμετρίας. Ωστόσο, αυτή η δυσκολία μπορεί να μετατραπεί σε πλεονέκτημα λόγω της έλευσης της επονομαζόμενης νανο-επιστήμης. Τα νανο-υλικά έχουν αρκετή πολυπλοκότητα ώστε να έχουν νέες ιδιότητες, αλλά από την άλλη πλευρά, δεν είναι τόσο πολύπλοκα, ώστε να μην μπορούν να ερευνηθούν σε βάθος. Επίσης, στα νανο-υλικά συνυπάρχουν οι κλασικές και οι κβαντικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα στις κβαντικές κουκίδες (quantum dots) και στα κβαντικά σύρματα (quantum wires),¹² των οποίων το μέγεθος είναι της τάξης των νανομέτρων σε τρεις και δύο διαστάσεις, αντίστοιχα.

Υπάρχουν δύο τρόποι σύνθεσης νανοσωματιδίων: ο πρώτος αφορά τη μείωση του μεγέθους των μαζικών υλικών σε μία προσέγγιση ελαττούμενου μεγέθους, και ο δεύτερος και αντίστροφος, αφορά τη σύνθεση υλικών με πρόσθεση μαγνητικών κέντρων σε μία πορεία αυξανόμενου μεγέθους. Το πλεονέκτημα της δεύτερης μεθόδου είναι πως όλα τα μόρια είναι ταυτόσημα μεταξύ τους, το οποίο διευκολύνει την πραγματοποίηση πειραμάτων. Η ιδέα της σύνθεσης μορίων αυξάνοντας τον αριθμό των μαγνητικών κέντρων είναι ελκυστική, όμως η χημεία αυτών των υλικών δε ακολουθεί αυτόν τον τρόπο σκέψης. Ωστόσο, μερικές στρατηγικές σύνθεσης έχουν αναπτυχθεί οι οποίες έχουν οδηγήσει σε αξιοσημείωτα αποτελέσματα, όπως η αύξηση του μεγέθους πλειαδών μαγγανίου από την ομάδα του Christou.¹³

Το ενδιαφέρον για τα μαγνητικά υλικά με μεγάλο spin αρχικά σχετίστηκε με την πιθανότητα χρήσης τους για την παρασκευή μαζικών σιδηρομαγνητών. Είναι ευκολότερο να συντεθούν μόρια με μεγάλες τιμές spin στη βασική κατάσταση χρησιμοποιώντας ιόντα μεταπτώτικων στοιχείων ή λανθανιδίων, τα οποία μπορούν να έχουν τιμές spin έως και 5/2 ή 7/2 αντίστοιχα.

Ως μονομοριακοί μαγνήτες (Single-Molecule Magnets, SMMs) ορίζεται μία τάξη μεταλλικών πλειάδων παραμαγνητικών ιόντων που εμφανίζουν σταθερή μαγνήτιση κάτω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία είναι αμιγώς μοριακής προέλευσης. Για τη σύνθεση των SMMs, οι χημικοί επιθυμούν τον πλήρη έλεγχο του αποτελέσματος της διαδικασίας, κάτι το οποίο δεν είναι πάντοτε ούτε εύκολο, ούτε εφικτό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, κάτι τέτοιο έχει επιτευχθεί, όπου η δομή της πολυμεταλλικής πλειάδας είναι το αποτέλεσμα της αυτοσυναρμολόγησης (self-assembly) σταθερών ή ακριβέστερα αδρανών δομικών μονάδων (building blocks), όπως π.χ. στην περίπτωση των πολυκυανομεταλλικών ιόντων $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Από την άλλη πλευρά, υπάρχει και η εύνοια της τύχης σε τυχαίες ανακαλύψεις (serendipity), όπως για παράδειγμα, η ανακάλυψη της δραστηριότητας του συμπλόκου *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ενάντια στον καρκίνο,¹⁴ ή όπως στη λιγότερο δραματική περίπτωση των SMMs, η σύνθεση του Mn_{12}ac ,¹⁵ το οποίο ήταν ένα μη αναμενόμενο προϊόν της αντίδρασης Mn^{2+} και MnO_4^- παρουσία οξεικού οξέος. Η τυχαία προσέγγιση, ακόμη και όταν είναι επιτυχημένη, φαίνεται να μειώνει την ενεργή συνεισφορά των επιστημόνων, το οποίο όμως δεν αληθεύει, διότι η έμπνευση των χημικών ωθεί τη φύση σε νέα μονοπάτια, όπως για παράδειγμα στη σύνθεση πλειαδών παρόμοιου μεγέθους με αυτό μικρών πρωτεϊνών,^{13,16} ή στη σύνθεση δακτυλίων με περιττό αριθμό μελών.¹⁷

Για το σχεδιασμό μαγνητικών πλειάδων, είναι απαραίτητη η ύπαρξη συνδετικών δομικών μονάδων-υποκαταστατών, οι οποίες γεφυρώνουν αποτελεσματικά τα μεταλλικά ιόντα και καθορίζουν την ανάπτυξη της πλειάδας, καθώς και η ύπαρξη τερματικών μονάδων-υποκαταστατών, οι οποίες ορίζουν τον τερματισμό της πλειάδας σε ένα πεπερασμένο μέγεθος. Οι υποκαταστάτες-γέφυρες πρέπει να συνδέουν με σωστό τρόπο τα μεταλλοϊόντα, καθώς και να διαθέτουν αποτελεσματικά μονοπάτια ανταλλαγής (exchange pathways), διασφαλίζοντας έτσι την ισχυρή μαγνητική αλληλεπίδραση. Το

μέγεθος και το πρόσημο της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από γεωμετρικούς παράγοντες.

Στο σχεδιασμό και τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων, η επιλογή του υποκαταστάτη, δηλαδή μίας μοριακής (ή ατομικής ή ιοντικής) οντότητας που έχει τουλάχιστον ένα άτομο-δότη (ένα άτομο που διαθέτει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων), είναι μεγάλης σημασίας. Ως υποκαταστάτες-γέφυρες δρουν τα εξής: O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- , αλκοξείδια, καρβοξυλικά ανιόντα, κ.τ.λ., ενώ ως τερματικοί υποκαταστάτες δρουν οι χηλικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι δεσμεύονται σε τουλάχιστον δύο θέσεις στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου και παρεμποδίζουν την ανάπτυξη της πλειάδας, π.χ. τα μόρια της αιθυλενοδιαμίνης (en), της διπυριδίνης (bipy), της 1,10-φαινανθρολίνης (phen), κ.τ.λ.

Το εάν μία πλειάδα θα επιδείξει συμπεριφορά SMM εξαρτάται από διάφορους παράγοντες: την πυρηνικότητα της πλειάδας, την επίτευξη βασικής κατάστασης μεγάλου ολικού spin και τη μαγνητική ανισοτροπία (η οποία είναι αποτέλεσμα συνδυασμού των συνεισφορών των επιμέρους ιόντων αλλά και των αλληλεπιδράσεων ανά ζεύγη), καθώς και η μη ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων [ώστε να μην παρατηρούνται φαινόμενα μαζικού (bulk) μαγνητισμού]. Αν και έχουν συντεθεί πάρα πολλές μεταλλικές πλειάδες, λίγες μόνο έχουν μελετηθεί από τους φυσικούς, οι οποίες είναι οι εξής:¹⁸

- i. Ο πρώτος SMM, το σύμπλοκο $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$.¹⁵
- ii. Η οικογένεια Mn_{12} , όπου η ομάδα $-CH_3$ έχει αντικατασταθεί από διάφορους υποκαταστάτες, καθώς και οι ανηγμένες μορφές των πλειάδων Mn_{12} .
- iii. Η οικογένεια Mn_6 , με δομή του τύπου $[Mn^{III}_6O_2(sao)_6(O_2CR)_2L_4]$.¹⁹
- iv. Η πλειάδα $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8(H_2O)_9$, όπου tacn είναι ο υποκαταστάτης 1,4,7-τριαζοκυκλονονάνη.²⁰
- v. Οι πλειάδες Mn_4 , με πιο χαρακτηριστική το σύμπλοκο $[Mn_4(\mu_3-O)_3(\mu_3-X)]^{6+}$.²¹

Οι SMMs είναι ακόμη σε πολύ πρώιμο στάδιο ώστε να έχουν κάποια τεχνολογική εφαρμογή σήμερα. Ωστόσο, καθώς συντίθενται νέα μοριακά μαγνητικά υλικά, τα οποία θα εμφανίζουν τις ιδιότητες των κλασικών μαγνητών σε ολοένα αυξανόμενες θερμοκρασίες, τόσο αυξάνονται οι πιθανές εφαρμογές των SMMs, οι οποίες

περιλαμβάνουν τους κβαντικούς υπολογιστές, την αποθήκευση δεδομένων και τη μαγνητική ψύξη.²² Πιο συγκεκριμένα, οι SMMs πιστεύεται ότι θα αποτελέσουν στο μέλλον κυρίαρχη κατηγορία υλικών για την αποθήκευση και την επεξεργασία ψηφιακών δεδομένων, διότι υπερτερούν σε σχέση με τους συμβατικούς μαγνήτες λόγω της διαλυτότητάς τους σε οργανικούς διαλύτες, της υψηλής κρυσταλλικότητάς τους, του ομοιόμορφου μεγέθους τους και της σταθερότητάς τους στον αέρα.²³

Κατά την πειραματική μελέτη των μοριακών νανομαγνητών, οι πληροφορίες που μας ενδιαφέρουν μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων παραμαγνητικών κέντρων της πλειάδας καθώς και το ενεργειακό φάσμα των διάφορων καταστάσεων του spin που προκύπτει από αυτές. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τη μαγνητική ανισοτροπία του συστήματος και το ενεργειακό φάσμα των χαμηλότερων ενεργειακά καταστάσεων (multiplets) του spin. Η τελευταία κατηγορία αφορά τη δυναμική της μαγνήτισης. Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των μοριακών μαγνητικών υλικών μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής κατηγορίες: μαγνητικές μετρήσεις [SQUID, VSM, micro-SQUID, micro-Hall, μαγνητομετρία ροπής στρέψης (torque), μετρήσεις επιδεκτικότητας AC], μετρήσεις της ειδικής θερμοχωρητικότητας και φασματοσκοπίες μαγνητικού συντονισμού (EPR, NMR, μ SR), καθώς και τεχνικές νετρονίων (περίθλαση πολωμένων νετρονίων, ανελαστική σκέδαση νετρονίων). Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί πως γίνεται συμπληρωματική χρήση και άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως π.χ. IR, UV, Mössbauer για την ταυτοποίηση, αλλά και τη μελέτη του μαγνητικού υλικού. Στην παρούσα διατριβή, θα ασχοληθούμε με τη θεωρητική πρόβλεψη και μελέτη των παραμέτρων που εξάγονται από τις φασματοσκοπίες EPR και Mössbauer, καθώς και από μαγνητικές μετρήσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

§2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού μαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) (ή αλλιώς συντονισμού του ηλεκτρονιακού spin, Electron Spin Resonance, ESR) είναι μία τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για πάνω από 50 χρόνια για τη μελέτη παραμαγνητικών οντοτήτων, όπως ανόργανες ή οργανικές ρίζες και σύμπλοκα μεταπτωσηκών στοιχείων. Η φασματοσκοπία EPR βασίζεται στη διέγερση του ηλεκτρονιακού spin ασύζευκτων ηλεκτρονίων, ενώ η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) στη διέγερση των πυρηνικών spin. Η φασματοσκοπία EPR βρίσκει εφαρμογή σε λιγότερες ενώσεις σε σχέση με τη φασματοσκοπία NMR λόγω της εφαρμογής της μόνο σε παραμαγνητικά κέντρα, ωστόσο είναι μία μέθοδος μεγαλύτερης ευαισθησίας και ακρίβειας σε σχέση με τη φασματοσκοπία NMR.

Ο ηλεκτρονιακός παραμαγνητικός συντονισμός παρατηρήθηκε πρώτη φορά από το Σοβιετικό φυσικό Evgeny K. Zavoisky²⁴ το 1944 και αναπτύχθηκε ανεξάρτητα από τον Brebis Bleaney στο Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης.²⁵

§2.2. ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ EPR

§2.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟ SPIN ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΡΟΠΗ

Το ηλεκτρόνιο έχει spin $S = \frac{1}{2}$, δηλαδή η συνιστώσα της στροφορμής του spin σε μία συγκεκριμένη κατεύθυνση μπορεί να λάβει μόνο δύο τιμές. Συνήθως, αναφερόμαστε στον z-άξονα, έτσι λοιπόν η στροφορμή του spin έχει δύο ιδιοτιμές, $+\frac{1}{2}\hbar$ και $-\frac{1}{2}\hbar$, και οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις ονομάζονται $|\alpha\rangle$ και $|\beta\rangle$. Είναι βολικό να

συμπεριλάβουμε τους παράγοντες \hbar στους τελεστές και να γράψουμε τις εξισώσεις ιδιοτιμών για τις z-συνιστώσες ως εξής:

$$\begin{aligned}\hat{S}_z|\alpha\rangle &= +\frac{1}{2}|\alpha\rangle \\ \hat{S}_z|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta\rangle\end{aligned}\quad (2.1)$$

Γενικά, θα συμβολίζουμε τις ιδιοτιμές του τελεστή \hat{S}_z ως M_S και τις ιδιοτιμές του \hat{S}^2 ως S , έτσι ώστε μία ιδιοσυνάρτηση των \hat{S}^2, \hat{S}_z να γράφεται ως $|S, M_S\rangle$, όπου ο αριθμός M_S μπορεί να πάρει όλες τις ακέραιες ή ημιακέραιες τιμές $+S, \dots, -S$ ανάλογα με το εάν ο S είναι ακέραιος ή ημιακέραιος αντίστοιχα.

Στενά συνδεδεμένη με το spin ενός ηλεκτρονίου είναι η μαγνητική ροπή, η οποία είναι ένα συγγραμμικό διάνυσμα με τη στροφορμή, αντίρροπο όμως, λόγω του αρνητικού φορτίου. Οι τελεστές των διανυσμάτων συνδέονται με τη σχέση:

$$\hat{\mu} = -\gamma\hat{S}, \quad (2.2)$$

όπου γ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος (gyromagnetic ratio) και ισούται με $\gamma = \frac{|e|\hbar}{mc}$. Η συνήθης μονάδα στροφορμής είναι η μαγνητόνη του Bohr, β , η οποία είναι η στροφορμή ενός ηλεκτρονίου που έχει μία μονάδα (\hbar) στροφορμής και έχει κλασική τιμή ίση με $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$. Συνεπώς, η μαγνητική ροπή που σχετίζεται με το spin ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου ισούται με:

$$\hat{\mu} = -2\beta\hat{S}. \quad (2.3)$$

Μία πλήρης θεωρητική αντιμετώπιση, βάσει της κβαντικής ηλεκτροδυναμικής θεωρίας, δείχνει ότι ο αριθμητικός παράγοντας στη σχέση (2.3) δεν είναι ακριβώς ίσος με 2, αλλά έχει την τιμή 2.0023 και ονομάζεται παράγοντας g του ελεύθερου ηλεκτρονίου, g_e , και η σχέση (2.3) μετατρέπεται ως εξής:

$$\hat{\mu} = -g_e\beta\hat{S}. \quad (2.4)$$

§2.2.2. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

Για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, η μόνη μαγνητική ροπή που υπάρχει είναι αυτή που σχετίζεται με το spin. Όπως ορίζει το φαινόμενο Zeeman,^{26,27} παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης B_0 , η μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου μπορεί να προσανατολιστεί με δύο πιθανούς τρόπους: παράλληλα με το πεδίο ($m_s = -\frac{1}{2}$) ή αντιπαράλληλα με το πεδίο ($m_s = +\frac{1}{2}$). Με άλλα λόγια, το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο διασπά το ζεύγος των ιδιοκαταστάσεων του spin του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, η αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής λόγω spin με ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο στατικό πεδίο έντασης B_0 δίνεται από τη σχέση:

$$E = -\hat{\mu} \cdot \hat{B}_0. \quad (2.5)$$

Η κβαντομηχανική Χαμιλτωνειανή προκύπτει αντικαθιστώντας τη σχέση (2.4) στη (2.5):

$$\hat{H} = g_e \beta \hat{S} \cdot \hat{B}_0. \quad (2.6)$$

Θεωρώντας ότι το πεδίο βρίσκεται στον z -άξονα, τότε $B_x = B_y = 0$, και το βαθμωτό γινόμενο (scalar product) ισούται με:

$$H = g_e \beta S_z B_z. \quad (2.7)$$

Οι ιδιοτιμές της εξίσωσης (2.7) είναι απλώς πολλαπλάσια των ιδιοτιμών του \hat{S}_z και δίνονται από τη σχέση:

$$E = \left(\pm \frac{1}{2} \right) g_e \beta B_z. \quad (2.8)$$

Η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση έχει το αρνητικό πρόσημο και αντιστοιχεί σε μαγνητική ροπή παράλληλη με το πεδίο, δηλαδή σε αντιπαράλληλο spin με το πεδίο, ενώ η ενεργειακή απόσταση των δύο επιπέδων είναι ίση με $g_e \beta B_z$.

Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των δύο καταστάσεων μπορεί να εξισωθεί με το μέγεθος του κβάντου ακτινοβολίας μέσω της εξίσωσης Planck-Einstein:

$$\Delta E = h\nu, \quad (2.9)$$

δηλαδή οι μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων ικανοποιούν τη σχέση (συνθήκη συντονισμού):

$$h\nu = g_e \beta B_z, \quad (2.10)$$

το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1.

Αντικατάσταση των αριθμητικών τιμών των φυσικών σταθερών στην εξίσωση (2.10) δείχνει πως η συχνότητα που απαιτείται είναι 2.8 MHz ανά gauss μαγνητικού πεδίου, άρα για τα πεδία που είναι εφικτά σε συνθήκες εργαστηρίου, η απαιτούμενη συχνότητα βρίσκεται στην περιοχή των μικροκυμάτων. Τα πειράματα EPR πραγματοποιούνται σε διάφορους συνδυασμούς μικροκυματικής συχνότητας και εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, από τους οποίους παραθέτουμε ενδεικτικά τους εξής:

- i. **X-band EPR**, για συχνότητα μικροκυματικής ακτινοβολίας ν ίση με 10 GHz και τιμή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ίση με 0.33 T,
- ii. **Q-band EPR**, για συχνότητα μικροκυματικής ακτινοβολίας ν ίση με 35 GHz και τιμή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ίση με 1.25 T, και
- iii. **W-band EPR**, για συχνότητα μικροκυματικής ακτινοβολίας ν ίση με 95 GHz και τιμή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ίση με 3.5 T.

Τα πειράματα EPR διεξάγονται συνήθως στις περιοχές X και Q, λόγω της διαθεσιμότητας της απαιτούμενης οργάνολογίας (γεννήτριας μικροκυματικής συχνότητας και μαγνήτης για την παραγωγή πεδίου). Ωστόσο, σε αυτές τις περιοχές, η πληροφορία που αποκομίζεται από τη μελέτη των φασμάτων δεν είναι επαρκής και γι' αυτό σε αρκετές περιπτώσεις είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση μετρήσεων σε συχνότητα μεγαλύτερη των 40 GHz. Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε χωρίς περαιτέρω επεξηγήσεις πως θα πρέπει στην συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων η μικροκυματική ακτινοβολία και το μαγνητικό πεδίο να είναι κάθετα μεταξύ τους για να παρατηρηθεί μετάβαση, σύμφωνα βάσει με τον κανόνα επιλογής $\Delta M_S = \pm 1$.

§2.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ EPR

Ο φορμαλισμός που αναπτύχθηκε στην παράγραφο 2.2.2, ισχύει στην περίπτωση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου, το οποίο όμως δεν απαντάται στην καθημερινότητα. Τα πραγματικά χημικά συστήματα αποτελούνται από πληθώρα ηλεκτρονίων και πυρήνων· συνέπεια αυτού, τα φάσματα EPR εμφανίζουν μία αυξημένη πολυπλοκότητα σε σχέση με την κατάσταση που περιγράφηκε ανωτέρω, η οποία αντανακλάται στα εξής χαρακτηριστικά:

- i. Ο **παράγοντας g** . Ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο εντός ενός χημικού συστήματος μπορεί να αποκτήσει ή να απωλέσει στροφορμή λόγω της αλληλεπίδρασής του με το περιβάλλον. Αυτό έχει ως συνέπεια να αποκλίνει η τιμή του g από την τιμή του g_e , το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα συστήματα που περιέχουν ιόντα στοιχείων μετάπτωσης και θα αναλυθεί στη συνέχεια.
- ii. Η **λεπτή υφή**. Τα φάσματα προσανατολισμένων (oriented) συστημάτων με ολικό spin μεγαλύτερο του $1/2$ συχνά δείχνουν κάποια χαρακτηριστικά σε άνισες αποστάσεις μεταξύ των $2S + 1$ επιπέδων Zeeman, τα οποία είναι $2S$ σε πλήθος. Αυτή η δομή ονομάζεται λεπτή υφή (fine structure) και αντικατοπτρίζει τη διάσπαση των $2S + 1$ επιπέδων απουσία μαγνητικού πεδίου, ένα φαινόμενο που ονομάζεται διάσπαση μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS) και στο οποίο θα αναφερθούμε εκτενέστερα στη συνέχεια.
- iii. Η **υπέρλεπτη αλληλεπίδραση**. Πειραματικά, παρατηρείται συχνά πως ένα φάσμα EPR αποτελείται από έναν αριθμό γραμμών, οι οποίες κατανέμονται συμμετρικά ως προς κέντρο και των οποίων οι λόγοι των εντάσεων είναι ακέραιοι αριθμοί. Όταν αυτή η δομή στο φάσμα προκύπτει από την αλληλεπίδραση των ασύζευκτων ηλεκτρονιακών spin με τις πυρηνικές μαγνητικές ροπές ονομάζεται υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (hyperfine structure), όπως θα δούμε και παρακάτω.
- iv. Το **σχήμα της φασματικής γραμμής**. Οι αλληλεπιδράσεις ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου με το περιβάλλον του, όπως για παράδειγμα η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, πιθανές ανομοιογένειες των παραμαγνητικών κέντρων, το είδος των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμαγνητικών κέντρων, επηρεάζουν το σχήμα της φασματικής γραμμής του EPR. Το σχήμα της γραμμής

μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες, όπως για παράδειγμα την ταχύτητα χημικών αντιδράσεων.

- v. Η **ανισοτροπία** του συστήματος. Ο παράγοντας g και η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση σε ένα σύστημα μπορεί να μην είναι ίδιοι για όλους τους προσανατολισμούς του ασύζευκτου ηλεκτρονίου σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η εν λόγω ανισοτροπία εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή δομή του συστήματος και παρέχει πληροφορίες για το τροχιακό που καταλαμβάνεται από το μονήρες ηλεκτρόνιο.
- vi. Τέλος, άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη μορφή ενός φάσματος EPR είναι η θερμοκρασία (και κατά συνέπεια τα φαινόμενα χαλάρωσης), τα φαινόμενα κορεσμού, κ.ο.κ., τα οποία δε θα μας απασχολήσουν στη συνέχεια.

§2.3.1. Ο ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ g

Η συνθήκη συντονισμού (2.10) εξήχθη θεωρώντας τη μαγνητική ροπή ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου. Εάν το μέγεθος της μαγνητικής ροπής που σχετίζεται με κάθε μονήρες ηλεκτρόνιο σε ένα παραμαγνητικό μόριο έχει την ίδια τιμή, τότε όλοι οι συντονισμοί θα αναμένονταν να λάβουν χώρα στην ίδια τιμή πεδίου, B_{res} , σε ένα φασματομέτρο που λειτουργεί σε συχνότητα ν :

$$B_{\text{res}} = \frac{h\nu}{g_e\beta}. \quad (2.11)$$

Ωστόσο, γενικά διαπιστώνεται πως αυτό δεν ισχύει. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται για τα ιόντα μεταπτώτικων στοιχείων. Είναι προφανές ότι η μαγνητική ροπή παραμαγνητικών μορίων δεν προέρχεται απλώς από την απλή άθροιση των ροπών του spin ελεύθερων ηλεκτρονίων και πως η εξίσωση (2.7) δε δίνει το σωστό διαχωρισμό των καταστάσεων του ηλεκτρονιακού spin για παραμαγνητικά μόρια εντός μαγνητικών πεδίων. Ο λόγος για αυτή την ασυμφωνία είναι πως σε ένα μόριο υπάρχει συνήθως και συνεισφορά στη μαγνητική ροπή και από την τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων, καθώς και το γεγονός ότι σε πραγματικά χημικά συστήματα, τα ηλεκτρόνια δεν είναι ελεύθερα, αλλά συνδέονται με ένα ή περισσότερα άτομα.

Σε ένα ελεύθερο άτομο, δηλαδή σε ένα άτομο το οποίο δε βρίσκεται υπό την επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου λόγω μοριακού ή κρυσταλλικού περιβάλλοντος, ή

λόγω ηλεκτρομαγνητικών πεδίων, η στροφορμή λόγω spin και η τροχιακή στροφορμή συζεύγνυνται και το αποτέλεσμα είναι μία σταθερά που χαρακτηρίζει την κίνηση. Στη γνωστή περίπτωση της σύζευξης Russell-Saunders,²⁸ η οποία ισχύει για σχετικά ελαφριά στοιχεία, η ολική στροφορμή προκύπτει από τη σύζευξη της ολικής στροφορμής του spin και της ολικής τροχιακής στροφορμής όλων των ηλεκτρονίων:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (2.12)$$

όπου:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum_i \vec{l}_i \\ \vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i \end{aligned} \quad (2.13)$$

Η σύζευξη μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά θεωρώντας την ως μία κλασική πρόσθεση διανυσμάτων, επί της οποίας επιβάλλεται ο κβαντικός περιορισμός πως το μήκος του διανύσματος της ολικής στροφορμής ισούται με $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}$, όπου J είναι η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή της προβολής του \vec{J} σε μία δεδομένη κατεύθυνση, και πρέπει να είναι ακέραιη ή ημιακέραιη. Οι τελεστές \hat{L} και \hat{J} χαρακτηρίζονται από αντίστοιχες εξισώσεις ιδιοτιμών με αυτές του τελεστή του ηλεκτρονιακού spin. Ένα δεδομένο ζευγάρι τιμών L και S ορίζουν έναν όρο, για τον οποίο οι πιθανές τιμές του J ορίζουν ένα πλήθος επιπέδων, τα οποία συμβολίζονται ως $^{2S+1}L_J$. Στην απλούστερη περίπτωση, τα επίπεδα αυτά είναι εκφυλισμένα στην απουσία μαγνητικού πεδίου. Έτσι, για να υπολογίσουμε τη μαγνητική ροπή που σχετίζεται με την ολική στροφορμή ενός ελεύθερου ατόμου, πρέπει απλώς να προσθέσουμε τις συνιστώσες των μαγνητικών ροπών λόγω τροχιάς και spin επί της διεύθυνσης της \vec{J} . Τελικά, προκύπτει ότι:²⁹

$$\vec{\mu}_J = -g_J \beta \vec{J}, \quad (2.14)$$

όπου:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.15)$$

Το μέγεθος g_J ονομάζεται παράγοντας Landé ή παράγοντας g ή παράγοντας φασματοσκοπικής διάσπασης.

Αφού η μ_J μπορεί να θεωρηθεί ως η φαινομενολογική μαγνητική ροπή, η Χαμιλτωνειανή για το άτομο σε ένα μαγνητικό πεδίο είναι:

$$\hat{H} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{B}, \quad (2.16)$$

και οι ιδιοτιμές είναι:

$$E_J = g_J \beta B M_J, \quad \text{όπου } M_J = +J, \dots, -J. \quad (2.17)$$

Συνεπώς, υπάρχουν $2J + 1$ ισαπέχοντα επίπεδα των οποίων η απόσταση είναι ίση με:

$$\Delta E_J = g_J \beta B. \quad (2.18)$$

Η τιμή συντονισμού του πεδίου για μεταβάσεις μαγνητικού διπόλου μεταξύ διαδοχικών επιπέδων ($\Delta M_J = \pm 1$) είναι ίση με:

$$B_{\text{res}} = \frac{h\nu}{g_J \beta}. \quad (2.19)$$

Εμφανώς, ο παράγοντας g_J καθορίζει την απόσταση των επιπέδων για ένα δεδομένο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Τα φάσματα EPR ατόμων περιγράφονται με αρκετή ακρίβεια από τη σχέση (2.19). Ανάλογα με τη βασική κατάσταση, η θέση συντονισμού δίνεται από την εξίσωση (2.11) (όταν δεν υπάρχει τροχιακή συνεισφορά) ή από την εξίσωση (2.19) (όταν υπάρχει τροχιακή συνεισφορά και με κατάλληλη τροποποίηση του g_J). Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, για άτομα και ιόντα σε μοριακά περιβάλλοντα ή κρυσταλλικά περιβάλλοντα, η θέση του συντονισμού για μία συγκεκριμένη συχνότητα καθορίζεται από τους εξής δύο ανταγωνιστικούς παράγοντες: i. τα φαινόμενα που οφείλονται στην ύπαρξη του περιβάλλοντος, το πεδίο του οποίου τείνει να αποσβέσει (quench) την τροχιακή στροφορμή, και ii. η αλληλεπίδραση μεταξύ της τροχιακής στροφορμής και της στροφορμής του spin, η οποία τείνει να «δημιουργήσει» τροχιακή στροφορμή. Συνεπώς, στη γενική περίπτωση, η ποσοτική σχέση μεταξύ πεδίου και συχνότητας δεν είναι γνωστή a priori και γράφουμε τη γενικευμένη συνθήκη συντονισμού ως εξής:

$$h\nu = g\beta B, \quad (2.20)$$

όπου ο παράγοντας g προσδιορίζεται από το φάσμα. Μπορούμε να θεωρήσουμε πως η εξίσωση (2.20) δίνει την απόσταση μεταξύ των ιδιοτιμών της Χαμιλτωνειανής του spin:

$$\hat{H} = g\beta\vec{B} \cdot \vec{S}, \quad (2.21)$$

έτσι ώστε ο g να είναι μέτρο της φαινομενολογικής μαγνητικής ροπής που σχετίζεται με μία στροφορμή \vec{S} τέτοια ώστε να υπάρχουν $2S+1$ ενεργειακά επίπεδα σε ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Η τροχιακή στροφορμή θα πρέπει πάντοτε να αποσβέννεται πλήρως σε μοριακό περιβάλλον και συνεπώς δε θα πρέπει να συνεισφέρει καθόλου στη μαγνητική ροπή, το οποίο θα είχε ως αποτέλεσμα ο συντονισμός να παρατηρείται με βάση τη σχέση (2.11). Ωστόσο, αυτό δεν παρατηρείται στην πραγματικότητα, όπου τα φάσματα εμφανίζουν λεπτή υφή (fine structure), η οποία οφείλεται στη σύζευξη τροχιάς-spin (spin-orbit coupling, SOC). Ο μηχανισμός αυτής της σύζευξης είναι η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ της ροπής λόγω spin και του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από την τροχιακή κίνηση του φορτισμένου σωματιδίου. Για ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας είναι αυτή για την οποία η ροπή λόγω spin είναι αντιπαράλληλη της τροχιακής ροπής. Χωρίς να μπούμε σε ιδιαίτερες λεπτομέρειες,²⁹ σε ένα άτομο, η κύρια συνεισφορά στην ενέργεια προέρχεται από τη σύζευξη του spin κάθε ηλεκτρονίου στην δική του τροχιακή κίνηση και η Χαμιλτωνειανή που περιγράφει αυτή τη σύζευξη γράφεται ως εξής:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \zeta \vec{l} \cdot \vec{s}, \quad (2.22)$$

όπου ζ είναι η αποκαλούμενη σταθερά SOC, η οποία λαμβάνεται από ατομικά φάσματα. Θα υποθέσουμε ότι αυτό το εσωτερικό γινόμενο διατηρείται και για ένα πολύ-ηλεκτρονιακό άτομο και θα χρησιμοποιήσουμε την πιο γενική Χαμιλτωνειανή:

$$\hat{H} = \sum_i \zeta_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (2.23)$$

όπου η άθροιση γίνεται για όλα τα ηλεκτρόνια.

Το αποτέλεσμα της ανάμειξης των τροχιακών υπό τη δράση της SOC είναι πως οδηγούμαστε στο να περιγράψουμε τις μαγνητικές ιδιότητες χρησιμοποιώντας μία μαγνητική ροπή, η οποία εξαρτάται με τη σειρά της από ένα φαινομενολογικό spin \vec{S} , έτσι ώστε $2S + 1$ να είναι το πλήθος των ενεργειακών επιπέδων εντός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το φαινομενολογικό spin χαρακτηρίζεται από εξισώσεις ιδιοτιμών αντίστοιχες με αυτές του πραγματικού spin. Η μαγνητική ροπή δεν είναι ακριβώς αντιπαράλληλη με το φαινομενολογικό spin, και η τιμή της δε σχετίζεται απλά με αυτή ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου, αλλά εξαρτάται από τον προσανατολισμό του εφαρμοζόμενου πεδίου σε σχέση με το σύστημα. Η ροπή σχετίζεται με το φαινομενολογικό spin μέσω της δράσης ενός πραγματικού, συμμετρικού τανυστή δεύτερης τάξης, ο οποίος ονομάζεται τανυστής-g (όπου ο τανυστής μπορεί να θεωρηθεί ως ένας τελεστής που δρα επί ενός διανύσματος για να αλλάξει και το μήκος του και τη διεύθυνσή του):

$$\vec{\mu} = -\beta\tilde{g}\cdot\vec{S}, \quad (2.24)$$

και μία γενική Χαμιλτωνειανή Zeeman είναι η εξής:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = \beta\vec{B}\cdot\tilde{g}\cdot\vec{S}. \quad (2.25)$$

Λόγω της ανισοτροπίας του τανυστή-g, το πεδίο συντονισμού για μία δεδομένη μικροκυματική συχνότητα θα εξαρτάται από τον προσανατολισμό του δείγματος εντός του πεδίου.

Η μη μεταβολή του ίχνους του τανυστή-g κατά την περιστροφή ενός άξονα σημαίνει πως για ένα δείγμα σε λεπτόρρευστο (highly fluid) διάλυμα, όπου υφίσταται γρήγορη και τυχαία άτακτη κίνηση, η θέση του συντονισμού καθορίζεται από το μέσο όρο των διαγώνιων στοιχείων του τανυστή-g, ο οποίος ονομάζεται παράγοντας-g. Η κατάλληλη Χαμιλτωνειανή του spin είναι πλέον:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = g\beta\vec{B}\cdot\vec{S}, \quad (2.26)$$

όπου:

$$g = \frac{1}{3}\text{Tr}(\tilde{g}). \quad (2.27)$$

Για μεταβάσεις όπου $\Delta M_S = \pm 1$ μεταξύ των ιδιοσυναρτήσεων της Χαμιλτωνειανής (2.26) προκύπτει η συνθήκη συντονισμού:

$$B_{\text{res}} = \frac{h\nu}{g\beta}, \quad (2.28)$$

η οποία μπορεί να συγκριθεί με τη σχέση (2.19). Η απαίτηση να παρατηρηθεί μία οξεία γραμμική συντονισμού στη θέση που αντιστοιχεί στον ισότροπο παράγοντα-g ισοδυναμεί με την αξίωση η άτακτη κίνηση των μορίων σε διάλυμα να είναι αρκετά γρήγορη και τυχαία έτσι ώστε όλοι οι προσανατολισμοί να υφίστανται σε ένα συντομότερο χρονικό διάστημα από το αντίστροφο της κατανομής συχνοτήτων των μεταβάσεων που αντιστοιχούν στα ακρότατα της ανισοτροπικής τιμής-g.

§2.3.2. Η ΛΕΠΤΗ ΥΦΗ – ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Διάσπαση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS) ονομάζεται η άρση του εκφυλισμού των μικροκαταστάσεων του spin για συστήματα με $S > \frac{1}{2}$, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, λόγω της μοριακής ηλεκτρονιακής κατανομής ή/και της κατανομής της πυκνότητας του spin. Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται ποιοτικά στα Σχήματα 2.2 (για $S = 1$) και 2.3 (για $S = 3/2$). Λόγω της ZFS, οι μεταβάσεις $\Delta M_S = 1$ λαμβάνουν χώρα για διαφορετικές τιμές πεδίου για μία συγκεκριμένη μικροκυματική συχνότητα. Η απόσταση μεταξύ των μεταβάσεων $\Delta M_S = 1$ είναι συχνά ανισοτροπική, και η ανάλυσή της επιτρέπει τον προσδιορισμό της ZFS. Για οργανικά μόρια στην τριπλή κατάσταση, οι τιμές της ZFS έχουν τάξη μεγέθους που κυμαίνεται γύρω στους 10^{-1} cm^{-1} , τιμή η οποία βρίσκεται ανάμεσα στις αντίστοιχες των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων και αλληλεπιδράσεων Zeeman. Ωστόσο, για ιόντα μεταπτωσηκών στοιχείων οι τιμές της ZFS μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερες, ακόμη και από την ενέργεια Zeeman. Εμφανώς, εάν η τιμή της ZFS είναι μεγαλύτερη από το διαθέσιμο μικροκυματικό κβάντο δε θα είναι εφικτό να παρατηρήσουμε όλες τις μεταβάσεις $\Delta M_S = 1$. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 2.3, επί της αρχής η μετάβαση $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ παρατηρείται πάντα, ενώ οι μεταβάσεις $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ και $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ μπορεί να μην παρατηρηθούν εάν η μικροκυματική συχνότητα είναι αρκετά χαμηλή.

Κατά τη σχεδίαση των ενεργειακών διαγραμμάτων στα Σχήματα 2.2 και 2.3, το πολύ σημαντικό θεώρημα του Kramers³⁰ ελήφθη υπ' όψιν, το οποίο δηλώνει καμία ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση δεν μπορεί να άρει πλήρως το εκφυλισμό ενός συστήματος που έχει περιττό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Συστήματα με ημιακέραιο ολικό spin είναι πάντοτε τουλάχιστον διπλά εκφυλισμένα απουσία μαγνητικού πεδίου. Αυτές οι διπλές καταστάσεις απουσία μαγνητικού πεδίου ονομάζονται διπλές καταστάσεις του Kramer (Kramers' doublets). Συνεπώς, για συστήματα με ημιακέραιο ολικό spin είναι πάντοτε δυνατό να παρατηρήσουμε (τουλάχιστον επί της αρχής) μετάβαση EPR.

Στη συνέχεια, θα στραφούμε στο εάν μπορούμε να προσδιορίσουμε μία αλληλεπίδραση στην οποία να οφείλεται η ZFS και να μελετήσουμε πώς μπορεί αυτή να εκφραστεί ως ένας όρος της Χαμιλτωνειανής του spin. Έστω ένα σύστημα δύο ηλεκτρονίων, τότε κατ' αναλογία με την υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, αναμένουμε ότι θα υπάρχει διπολική αλληλεπίδραση. Ωστόσο, δεν υπάρχει πιθανότητα να υπάρχει αλληλεπίδραση επαφής γιατί η πιθανότητα εύρεσης δύο ηλεκτρονίων με παράλληλο spin στο ίδιο σημείο του χώρου είναι μηδενική. Μπορούμε να γράψουμε την πλήρη Χαμιλτωνειανή για τη διπολική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών spin:²⁹

$$\hat{H} = g_e^2 \beta_e^2 \left[\frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{s}_1 \cdot \vec{r})(\vec{s}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right], \quad (2.29)$$

όπου \vec{r} είναι το διάνυσμα της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων. Θεωρώντας πως το ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην αρχή, τότε η εξίσωση (2.29) μπορεί να αναπτυχθεί συναρτήσει των συνιστωσών των τελεστών του spin και του διανύσματος \vec{r} :

$$\hat{H} = g_e^2 \beta_e^2 \left[\begin{aligned} & \frac{(r^2 - 3x^2)}{r^5} s_{1x} s_{2x} + \frac{(r^2 - 3y^2)}{r^5} s_{1y} s_{2y} + \frac{(r^2 - 3z^2)}{r^5} s_{1z} s_{2z} \\ & - \frac{3xy}{r^5} (s_{1x} s_{2y} + s_{1y} s_{2x}) - \frac{3yz}{r^5} (s_{1y} s_{2z} + s_{1z} s_{2y}) - \frac{3zx}{r^5} (s_{1z} s_{2x} + s_{1x} s_{2z}) \end{aligned} \right]. \quad (2.30)$$

Είναι προφανές ότι η Χαμιλτωνειανή του spin μπορεί να γραφεί σε ταυνοστική μορφή:

$$\hat{H} = \vec{s}_1 \cdot \tilde{D} \cdot \vec{s}_2, \quad (2.31)$$

όπου τα στοιχεία του τανυστή σύζευξης προσδιορίζονται ολοκληρώνοντας το χωρικό τμήμα της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης, και ισούνται με:

$$D_{ii} = g_e^2 \beta_e^2 \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \text{ και} \quad (2.32)$$

$$D_{ij} = g_e^2 \beta_e^2 \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle, \quad (2.33)$$

τα διαγώνια και μη διαγώνια στοιχεία, αντίστοιχα.

Ο τανυστής σύζευξης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ή τανυστής ZFS είναι συμμετρικός και μπορεί να μετατραπεί και σε διαγώνιο με την κατάλληλη επιλογή αξόνων. Επίσης, το άθροισμα των στοιχείων της διαγωνίου είναι ίσο με μηδέν, αλλά εάν η ανισοτροπία είναι πολύ μεγάλη τότε η τυχαία κίνηση των μορίων σε διάλυμα μπορεί να μην είναι αρκετά γρήγορη για να την απομακρύνει μέσω αλληλο-αναίρεσης: η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου τότε δίνει έναν ισχυρό μηχανισμό χαλάρωσης (relaxation) και δεν είναι πάντοτε δυνατό να παρατηρήσουμε συντονισμούς σε συστήματα με spin μεγαλύτερο του 1/2 σε υγρά διαλύματα. Επιπλέον, σε ένα άκαμπτο πείραμα (rigid matrix) που περιέχει τυχαία προσανατολισμένα μόρια, το φάσμα εκτείνεται σε πολύ μεγαλύτερο εύρος από τη ZFS και εάν αυτό είναι μεγάλο, θα είναι δύσκολο να ανιχνεύσουμε κάποιο σήμα, αλλά διότι δεν υπάρχει αρκετή ένταση σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος τιμών.

Η διπολική σύζευξη είναι υπεύθυνη για τα χαρακτηριστικά λεπτής υφής των φασμάτων. Μπορεί να δείχθει ότι ο όρος της ZFS στη Χαμιλτωνειανή του spin μπορεί να εκφραστεί ως η τανυστική αλληλεπίδραση του φαινομενολογικού spin με τον εαυτό του:

$$\hat{H} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}. \quad (2.34)$$

Στα φάσματα οργανικών μορίων στην τριπλή κατάσταση, η ZFS προέρχεται από τη διπολική αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονιακών spin, αφού η τροχιακή στροφορμή έχει ισχυρά αποσβεστεί και η SOC είναι σε κάθε περίπτωση μικρή σε ελαφριά άτομα. Από την άλλη πλευρά, στα ιόντα μεταπτωσηκών στοιχείων, τα φαινόμενα SOC είναι σημαντικά και συχνά η συμμετρία είναι αρκετά υψηλή ώστε η διπολική σύζευξη να είναι δευτερευούσης σημασίας. Συγκρίσιμες συνεισφορές και από τα δύο φαινόμενα αναμένονται σε μικρά μόρια υψηλής συμμετρίας.

§2.3.3. Η ΥΠΕΡΛΕΠΤΗ ΥΦΗ

Πολλοί πυρήνες έχουν spin και συνδεδεμένες με αυτό μαγνητικές ροπές. Ο κβαντικός αριθμός του spin είναι χαρακτηριστικός ενός δεδομένου ισοτόπου και μπορεί να είναι ακέραιος ή ημιακέραιος. Τα διανύσματα του spin και της μαγνητικής ροπής είναι συγγραμμικά, άρα ισχύει:

$$\vec{\mu}_N = \gamma_N \vec{I}_N = g_N \beta_N \vec{I}_N, \quad (2.35)$$

όπου γ_N και g_N είναι ο πυρηνικός γυρομαγνητικός λόγος και ο πυρηνικός παράγοντας-g, αντίστοιχα, και είναι χαρακτηριστικά μεγέθη του δεδομένου πυρήνα, και β_N είναι η πυρηνική μαγνητόνη, η οποία είναι αντίστοιχη της μαγνητόνης Bohr για τη μάζα ενός πρωτονίου, δηλαδή $\beta_N = \frac{e\hbar}{2M_p c}$. Εν αντιθέσει με το ηλεκτρόνιο, για την πλειοψηφία των

πυρήνων, τα διανύσματα της μαγνητικής ροπής και του spin είναι ομόρροπα. Ο παράγοντας 1838 ($M_p = 1838m_e$) που συνδέει την πυρηνική μαγνητόνη με τη μαγνητόνη Bohr δηλώνει ότι οι πυρηνικές ροπές είναι μικρότερες από τις ηλεκτρονιακές ροπές κατά έναν παράγοντα της τάξης του 10^3 , έτσι εντός ενός δεδομένου μαγνητικού πεδίου, οι πυρηνικές καταστάσεις spin είναι πιο ισοκατειλημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές. Αυτή η μικρή διαφορά στις πυρηνικές στάθμες ανιχνεύεται στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), αλλά στη συζήτηση για το EPR, μπορούμε σχεδόν πάντα να θεωρούμε ότι οι πυρηνικές στάθμες του spin είναι ισοκατειλημένες.

Έστω ένα παραμαγνητικό μόριο, που περιέχει ένα μαγνητικό πυρήνα, τότε το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο θα υφίσταται ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο λόγω του πυρήνα. Το μέγεθος του τοπικού πεδίου καθορίζεται από τις λεπτομέρειες της συνολικής ηλεκτρονιακής δομής της ρίζας, τη μαγνητική ροπή του πυρήνα και τον προσανατολισμό του πυρηνικού spin εντός του συνολικού πεδίου μέσα στο οποίο βρίσκεται. Ο ηλεκτρονιακός συντονισμός λαμβάνει χώρα όταν το ολικό πεδίο που το ηλεκτρόνιο αντιλαμβάνεται, το οποίο αποτελείται από συνεισφορές από το εφαρμοζόμενο πεδίο του φασματόμετρου και το τοπικό πεδίο, έχει την τιμή που δίνεται από τη σχέση (2.28). Η τιμή του εφαρμοζόμενου πεδίου που απαιτείται για να προκαλέσει συντονισμό σε ένα

συγκεκριμένο παραμαγνητικό μόριο θα εξαρτάται συνεπώς από την κατάσταση του spin του συγκεκριμένου πυρήνα σε αυτό το μόριο. Συνεπώς, καθώς σαρώνουμε το φάσμα των τιμών του πεδίου στο φασματοόμετρο για να καταγράψουμε το φάσμα, θα παρατηρήσουμε τόσες γραμμές απορρόφησης όσες καταστάσεις spin του μαγνητικού πυρήνα, δηλαδή το φάσμα θα περιέχει $2I+1$ γραμμές με ίσες εντάσεις (με δεδομένο ότι οι πυρηνικές στάθμες είναι ισοκατειλλημένες). Φυσικά, εάν υπάρχουν πολλοί μαγνητικοί πυρήνες, η υπέρλεπτη δομή του φάσματος θα είναι πιο περίπλοκη.

Η κλασική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μαγνητικών ροπών μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας την ενέργεια της μίας όταν βρίσκεται εντός του μαγνητικού πεδίου της άλλης. Το βαθμωτό δυναμικό σε ένα σημείο που ορίζεται από ένα διάνυσμα \vec{r} , λόγω της μαγνητικής ροπής $\vec{\mu}_1$ στην πηγή (origin), ισούται με:

$$\Phi = -\vec{\mu}_1 \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{r} \right), \quad (2.36)$$

και προέρχεται από το εξής μαγνητικό πεδίο:

$$\vec{B} = -\text{grad}(\Phi), \quad (2.37)$$

το οποίο μετά από υπολογισμούς ισούται με:²⁹

$$\vec{B} = \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1}{r^3}. \quad (2.38)$$

Η ενέργεια μίας δεύτερης μαγνητικής ροπής εντός αυτού του πεδίου είναι:

$$E = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{B} = -\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2)}{r^3}, \quad (2.39)$$

σχέση η οποία ισχύει για σημειακά δίπολα, δηλαδή δίνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης δύο ραβδωτών μαγνητών εάν το μέγεθός τους είναι μικρό σε σχέση με τη μεταξύ τους απόσταση. Η Χαμιλτωνειανή για τη μαγνητική αλληλεπίδραση ενός πυρηνικού και ηλεκτρονιακού spin προκύπτει αντικαθιστώντας τις $\vec{\mu}_1$ και $\vec{\mu}_2$ με τους αντίστοιχους τελεστές. Εάν θεωρήσουμε την περίπτωση ενός πυρήνα με θετικό γυρομαγνητικό λόγο, ο οποίος βρίσκεται επί της αρχής (origin), μπορούμε να κάνουμε τις εξής αντικαταστάσεις:

$$\vec{\mu}_1 = g_N \beta_N \vec{I} \quad \text{και} \quad \vec{\mu}_2 = -g_e \beta_e \vec{s}, \quad (2.40)$$

και να πάρουμε έτσι την εξής σχέση:

$$H = g_N \beta_N g_e \beta_e \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{I} \cdot \vec{s})}{r^3} \right]. \quad (2.41)$$

Εάν τώρα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε τη Χαμιλτωνειανή του spin ολοκληρώνοντας ως προς τις χωρικές συντεταγμένες, θα συναντήσουμε μία δυσκολία. Γενικά, το ολοκλήρωμα θα είναι της μορφής:

$$\iiint \psi^*(r, \theta, \varphi) H \psi(r, \theta, \varphi) dr d\theta d\varphi, \quad (2.42)$$

και, εκτός και εάν η κυματοσυνάρτηση τείνει στο μηδέν πάρα πολύ γρήγορα για $r = 0$, η προς ολοκλήρωση συνάρτηση γίνεται άπειρη σε αυτό το σημείο. Η δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι η υπόθεση του σημειακού διπόλου καταρρέει σε πολύ μικρές αποστάσεις, όπως πράγματι συμβαίνει και με τους κλασικούς μαγνήτες. Για να απλοποιήσουμε την προσέγγισή μας και να εξάγουμε χρήσιμα αποτελέσματα, θα προχωρήσουμε συζητώντας αναλυτικότερα την περίπτωση ενός ατόμου αγνοώντας τη σύζευξη τροχιάς-spin.

Εάν το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε τροχιακό για το οποίο ισχύει $l \neq 0$ (δηλαδή p, d, f, \dots), η κυματοσυνάρτηση μηδενίζεται εκθετικά καθώς $r \rightarrow 0$, και το ολοκλήρωμα μπορεί να υπολογιστεί (tractable). Αναπτύσσουμε τα εσωτερικά γινόμενα της σχέσης (49), σε ένα σύστημα Καρτεσιανών συντεταγμένων, με τον πυρήνα στην αρχή των αξόνων:

$$H = g_e \beta_e g_N \beta_N \left[\frac{(3x^2 - r^2)}{r^5} I_x s_x + \frac{(3y^2 - r^2)}{r^5} I_y s_y + \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} I_z s_z + \frac{3xy}{r^5} (I_x s_y + I_y s_x) + \frac{3yz}{r^5} (I_y s_z + I_z s_y) + \frac{3xz}{r^5} (I_x s_z + I_z s_x) \right], \quad (2.43)$$

όπου $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Η ολοκλήρωση ως προς το χωρικό τμήμα της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης μπορεί πλέον να γίνει όρο προς όρο, και βλέπουμε πως μπορούμε να γράψουμε τη Χαμιλτωνειανή του spin για τη διπολική σύζευξη σε τανυστική μορφή:

$$H = \vec{I} \cdot \vec{A}^0 \cdot \vec{s}. \quad (2.44)$$

Ο τανυστής σύζευξης \vec{A}^0 είναι συμμετρικός, καθώς υπάρχουν μόνο έξι διαφορετικοί συντελεστές για τους τελεστές των spin στη σχέση (2.43). Τα διαγώνια στοιχεία του τανυστή μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$A_{ii}^0 = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z, \quad (2.45)$$

όπου οι αγκύλες $\langle \rangle$ (angular brackets) δηλώνουν την αναμενόμενη τιμή της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης:

$$\langle A \rangle = \iiint \psi^*(x, y, z) A \psi(x, y, z) dx dy dz. \quad (2.46)$$

Ομοίως, τα μη διαγώνια στοιχεία του τελεστή είναι:

$$A_{ij}^0 = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle. \quad (2.47)$$

Ο τανυστής σύζευξης έχει ως εκθέτη το «0» για να τονίσουμε την ιδιότητα πως το ίχνος του (trace - το άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων του) είναι ίσο με μηδέν, όπως είναι προφανές από τον ορισμό (2.45). Μία άμεση συνέπεια αυτής της ιδιότητας είναι πως για ένα παραμαγνητικό μόριο, το οποίο υφίσταται ταχεία, τυχαία κίνηση εντός λεπτόρρευστου διαλύματος, δεν υπάρχει συνεισφορά στην υπέρλεπτη αλληλεπίδραση λόγω της υπέρλεπτης διπολικής σύζευξης. Η συνθήκη για να παρατηρήσουμε οξείες γραμμές απορρόφησης είναι παρόμοια με αυτή που απαιτείται για να απαλειφθεί κατά μέσο όρο (averaging out) η ανισοτροπία του τανυστή-g. Σε αυτή την περίπτωση, η κίνηση πρέπει να είναι τόσο γρήγορη και τυχαία έτσι ώστε όλοι οι προσανατολισμοί να καλύπτονται σε μικρότερο χρονικό διάστημα του αντίστροφου της διαφοράς μεταξύ των ακραίων τιμών της διάσπασης λόγω υπέρλεπτης διπολικής αλληλεπίδρασης σε μονάδες συχνότητας. Μία δεύτερη συνέπεια του ότι ο τανυστής υπέρλεπτης διπολικής σύζευξης δεν έχει ίχνος είναι το γεγονός πως δεν υπάρχει διάσπαση εάν το ηλεκτρόνιο είναι σε σφαιρικά συμμετρικό τροχιακό. Ωστόσο, στη μέχρι στιγμής συζήτηση έχουμε αποκλείσει τα s-τροχιακά επειδή έχουν πεπερασμένη τιμή στον πυρήνα. Μία τελευταία ιδιότητα του τανυστή διπολικής υπέρλεπτης σύζευξης είναι πως λόγω του ότι είναι

συμμετρικός, μπορούμε να τον διαγωνοποιήσουμε μέσω κατάλληλου μετασχηματισμού λόγω άξονα.

Στη συνέχεια, θα ασχοληθούμε με την περίπτωση όπου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε s -τροχιακό. Θα χρησιμοποιήσουμε μία κλασική προσέγγιση για να δικαιολογήσουμε τη μορφή της Χαμιλτωνειανής για την ισοτροπική αλληλεπίδραση, χωρίς αυτό να συνιστά απόδειξη, η οποία μπορεί να αναζητηθεί στη βιβλιογραφία.²⁹ Η βασική προσέγγιση αυτής της μεθόδου είναι να αντιμετωπίσουμε τον πυρήνα ως ένα περιστρεφόμενο, φορτισμένο, σφαιρικό κέλυφος, να υπολογίσουμε το πεδίο εντός της σφαίρας, και τελικώς να υπολογίσουμε την ενέργεια της μαγνητικής ροπής λόγω του ηλεκτρονιακού spin εντός αυτού του πεδίου. Θεωρούμε ότι ο πυρήνας έχει ακτίνα a , επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σ , και γωνιακή ταχύτητα ω . Το πεδίο σε ένα σημείο στον άξονα περιστροφής εντός της σφαίρας υπολογίζεται εύκολα θεωρώντας το πεδίο που δημιουργείται από ρεύμα σε δακτύλιο και ολοκληρώνοντας ως προς ολόκληρη την επιφάνεια της σφαίρας:

$$\vec{B} = \frac{8\pi}{3} \sigma \omega a. \quad (2.48)$$

Το ολικό φορτίο e ισούται με:

$$e = 4\pi a^2 \sigma, \quad (2.49)$$

και το πεδίο ισούται τελικά με:

$$\vec{B} = \frac{2\omega e}{3a}. \quad (2.50)$$

Στην πραγματικότητα, αυτό είναι το πεδίο σε ολόκληρο το εσωτερικό της σφαίρας. Η μαγνητική ροπή, $\vec{\mu}_N$, του πυρήνα μπορεί να εξαχθεί υπολογίζοντας το πεδίο σε ένα μακρινό σημείο έξω από τη σφαίρα έξω από τη σφαίρα και εξισώνοντας το αποτέλεσμα με αυτό για ένα σημειακό δίπολο:

$$\vec{\mu}_N = \frac{\omega e a^2}{3}, \quad (2.51)$$

η οποία, όταν εισαχθεί στη σχέση (2.50), δίνει:

$$\vec{B} = \frac{2\vec{\mu}_N}{a^3}. \quad (2.52)$$

Σε ένα σημείο εντός της σφαίρας, η μαγνητική ροπή που αλληλεπιδρά με αυτό το πεδίο είναι απλώς η ηλεκτρονιακή μαγνητική ροπή πολλαπλασιασμένη με την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε αυτό το σημείο. Η ολική ενέργεια θα πρέπει να υπολογιστεί ολοκληρώνοντας ως προς τον όγκο της σφαίρας. Ωστόσο, εάν υποθέσουμε ότι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση είναι σταθερή σε όλο τον (μικρό) όγκο της σφαίρας, μπορούμε να αντικαταστήσουμε αυτή την ολοκλήρωση με τον απλό πολλαπλασιασμό της αυξητικής (incremental) αλληλεπίδρασης με τον όγκο της σφαίρας. Έτσι, η ολική ενέργεια της αλληλεπίδρασης εντός της σφαίρας είναι:

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = -\frac{4}{3}\pi a^3 |\psi(0)|^2 \vec{\mu}_e \cdot \frac{2\vec{\mu}_N}{a^3}, \quad (2.53)$$

όπου $|\psi(0)|^2$ είναι η (ομοιόμορφη) πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε οποιοδήποτε σημείο. Απλοποιώντας την ακτίνα της σφαίρας a και αντικαθιστώντας τις μαγνητικές ροπές με τις εκφράσεις που περιέχουν τους τελεστές του spin, προκύπτει η Χαμιλτωνειανή του spin:

$$\hat{H} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta g_N \beta_N |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}, \quad (2.54)$$

το οποίο γενικά θα γράφουμε ως εξής:

$$\hat{H} = \alpha \vec{S} \cdot \vec{I}, \quad (2.55)$$

όπου α είναι η σταθερά ιστροπικής υπέρλεπτης σύζευξης.

Στη συνέχεια, θα ασχοληθούμε μόνο με τα σημεία της εξαγωγής της σχέσης (2.54) όπου δεν υπήρχε θεωρητική αυστηρότητα. Μία σωστή προσέγγιση θα εξήγαγε έναν όρο στην πλήρη Χαμιλτωνειανή από την οποία η σχέση (2.54) θα μπορούσε να εξαχθεί μέσω ολοκλήρωσης ως προς τις χωρικές συντεταγμένες. Ένας όρος στη Χαμιλτωνειανή του τύπου:

$$\hat{H} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta g_N \beta_N \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I}, \quad (2.56)$$

θα έδινε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η συνάρτηση- δ του διανύσματος της απόστασης μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίου είναι μηδέν για $r \neq 0$, έτσι ώστε να επιλέγει την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση στη θέση του πυρήνα και να έχει μηδενική συνεισφορά από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στις υπόλοιπες περιοχές του χώρου. Προφανώς, εάν η κυματοσυνάρτηση έχει κομβικό σημείο στον πυρήνα, δε θα υπάρχει υπέρλεπτη διάσπαση από την αλληλεπίδραση επαφής.

Στην εξαγωγή των όρων υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης έχει υπονοηθεί ότι ασχολούμαστε με υδρογονοειδές άτομο. Για πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα, θα πρέπει να αθροίσουμε για όλα τα ηλεκτρόνια στη σχέση (2.56). Μία δεύτερη σημαντική γενίκευση εγείρεται πηγαινόντας από την ατομική στη μοριακή περίπτωση, όπου συχνά θα περιγράψουμε την κυματοσυνάρτηση του ασύζευκτου ηλεκτρονίου με ένα μοριακό τροχιακό. Η Χαμιλτωνειανή του spin της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης γράφεται ως εξής:

$$\hat{H} = \alpha \vec{S} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I}, \quad (2.57)$$

όπου ο \tilde{A} προκύπτει από την πρόσθεση της σταθεράς α σε κάθε διαγώνιο στοιχείο του \tilde{A}^0 . Η σταθερά ισοτροπικής σύζευξης α ακόμη ορίζεται από τις σχέσεις (2.54) και (2.55), με τη συνάρτηση- δ να αναφέρεται στον υπό εξέταση πυρήνα, άρα σχετίζεται απευθείας με την πιθανότητα εύρεσης του ασύζευκτου ηλεκτρονίου στον πυρήνα.

Από αυτά που έχουμε πει μέχρι στιγμής, αναμένουμε πως η ενέργεια ενός συστήματος όπου $S = 1/2$ εντός μαγνητικού πεδίου θα καθορίζεται από την ηλεκτρονιακή και πυρηνική αλληλεπίδραση Zeeman, καθώς και από την υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, το οποίο ισχύει σε συμπυκνωμένες φάσεις για πυρήνες με $I = 1/2$. Για πυρήνες με $I \geq 1$, μπορεί να υπάρξει και άλλη μία συνεισφορά στα υπέρλεπτα επίπεδα, η οποία οφείλεται στην πυρηνική τετραπολική ροπή, φαινόμενο το οποίο ωστόσο είναι αρκετά σπάνιο στο EPR, αλλά πολύ συχνό στη φασματοσκοπία Mössbauer, με την οποία θα ασχοληθούμε στη συνέχεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MÖSSBAUER

§3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μία ευέλικτη τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την άντληση πληροφοριών σε πολλούς τομείς της επιστήμης, όπως η Φυσική, η Χημεία, η Βιολογία και η Μεταλλουργία, καθώς μπορεί να δώσει τρομερά ακριβείς μετρήσεις για τις χημικές, δομικές, μαγνητικές και χρονομεταβαλλόμενες ιδιότητες ενός υλικού. Η βάση αυτής της τεχνικής έγκειται στην ανακάλυψη της εκπομπής και απορρόφησης ακτινοβολίας- γ χωρίς ανάκρουση (recoil), η οποία πλέον αναφέρεται ως φαινόμενο Mössbauer, από τον Rudolph Mössbauer, ο οποίος πρώτος παρατήρησε το φαινόμενο το 1957³¹ και έλαβε το βραβείο Nobel για τη Φυσική το 1961. Όπως και η φασματοσκοπία NMR, η φασματοσκοπία Mössbauer επιφέρει απειροελάχιστες μεταβολές στον πληθυσμό των ενεργειακών επιπέδων του πυρήνα, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Λόγω των υψηλών ενεργειακών τιμών και του εξαιρετικά στενού εύρους των φασματικών γραμμών, η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μία από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές, ανιχνεύοντας μεταβολές της τάξης του 10^{-11} .

§3.2. Η ΕΠΟΧΗ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ MÖSSBAUER – ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ

Έστω ένας ελεύθερος και ακίνητος πυρήνας (όπως π.χ. σε ένα αέριο) που απορροφά φωτόνιο- γ με ενέργεια E_0 . Κατά την εκπομπή του φωτονίου- γ , λόγω της διατήρησης της ενέργειας (Α.Δ.Ε.), ισχύει ότι:³²

$$E_0 = E_\gamma + E_R, \quad (3.1)$$

όπου E_R η ενέργεια ανάκρουσης [recoil, Σχήμα 3.1. (Α)].

Όταν ο πυρήνας κατά την εκπομπή των ακτίνων- γ κινείται με ταχύτητα \vec{v} , σχηματίζοντας γωνία α με τη διεύθυνση διάδοσης των ακτίνων- γ (οι οποίες έχουν

ταχύτητα c), τότε η ενέργεια των ακτίνων- γ μετατοπίζεται λόγω του φαινομένου Doppler πρώτης τάξης, σύμφωνα με τη σχέση:³²

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \cos a. \quad (3.2)$$

Άρα, τελικά ισχύει ότι:

$$\text{Α.Δ.Ε.: } E_\gamma = E_0 - E_R + E_D. \quad (3.3)$$

Εάν τα άτομα κινούνται ισότροπα, τότε η κατανομή της ενέργειας θα είναι συμμετρική ως προς την τιμή E_γ και θα διέπεται από την κατανομή Maxwell των ταχυτήτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1 (B). Το πλάτος της κατανομής οφείλεται στο φαινόμενο Doppler και μπορεί να υπολογιστεί από την κινητική θεωρία των αερίων:³²

$$D_T \approx \sqrt{\frac{v^2}{c^2} E_\gamma^2} = 2\sqrt{E_K E_R}, \quad (3.4)$$

όπου E_K η θερμική ενέργεια.

Στις διαδικασίες απορρόφησης φωτονίου- γ , τα πρόσημα των E_D και E_R στη σχέση (3.3) αντιστρέφονται:³²

$$E_\gamma = E_0 + E_R - E_D. \quad (3.5)$$

Άρα, οι ενεργειακές κατανομές της απορρόφησης και της εκπομπής είναι συμμετρικές ως προς E_0 [Σχήμα 3.1 (B)].

Τα παραπάνω περιγράφουν επιγραμματικά την κατάσταση πριν την ανακάλυψη του φαινομένου Mössbauer. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα συντονισμού φθορίζοντων ακτίνων- γ (γ -ray resonance fluorescence experiments), όπου διαπιστώθηκε πως η μικρή αλληλεπικάλυψη των ενεργειακών κατανομών απορρόφησης και εκπομπής [γραμμοσκιασμένη επιφάνεια στο Σχήμα 3.1 (B)] καθιστούσε εφικτά τα πειράματα φθορισμού πυρηνικού συντονισμού.

Το φαινόμενο του συντονισμού μπορεί να λάβει χώρα μεταξύ δύο σωμάτων, για παράδειγμα στη δικιά μας περίπτωση δύο πυρήνων, όπως απεικονίζονται στη βασική και στη διηγεμένη κατάσταση τους στο Σχήμα 3.2. Ο πυρήνας μίας πηγής εκπέμπει

ακτινοβολία- γ λόγω μετάβασης από τη διηγευμένη στη βασική κατάσταση. Αυτή η ακτινοβολία- γ μπορεί να απορροφηθεί από έναν πυρήνα του ίδιου είδους μέσω της αντίστροφης διεργασίας. Τα δύο βέλη που συνδέουν τη βασική και τη διηγευμένη πυρηνική κατάσταση αναπαριστούν το **φαινόμενο συντονισμού**.

Η αύξηση της απόδοσης του φθορισμού επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης της επικάλυψης των κατανομών εκπομπής και απορρόφησης. Όλες οι μέθοδοι βασίζονται στην αντιστάθμιση της απώλειας ενέργειας λόγω ανάκρουσης E_R , μέσω της κίνησης του εκπέμποντας ή του απορροφώντος πυρήνα (γραμμικό φαινόμενο Doppler).

Ο Mössbauer ανακάλυψε πως ο φθορισμός ακτίνων- γ ήταν ισχυρότερος σε χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο ήταν αντίθετο από το αναμενόμενο, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1 (C), δηλαδή για ενέργεια ίση με E_0 , υπάρχει η επονομαζόμενη γραμμή Mössbauer, όπου δεν υπάρχει ανάκρουση.

§3.3. ΥΠΑΡΞΗ, ΕΝΤΑΣΗ ΚΑΙ ΕΥΡΟΣ ΤΗΣ ΓΡΑΜΜΗΣ MÖSSBAUER

Στη στερεά κατάσταση, η θέση των ατόμων καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των ελκτικών και των απωστικών δυνάμεων. Στη θέση ισορροπίας, η δυναμική ενέργεια παρουσιάζει ελάχιστο και η συνολική συνισταμένη δύναμη που ασκείται σε ένα άτομο από τα γειτονικά του αναμένεται να είναι μηδέν. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων μπορεί να αναπαρασταθεί με ελατήρια που συνδέουν μεταξύ τους τα πλησιέστερα γειτονικά άτομα στην αντίστοιχη κρυσταλλογραφική συμμετρία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1 (C).

Οι θερμικές ιδιότητες του πλέγματος μπορούν να περιγραφούν με δύο μοντέλα:³²

- i. Μοντέλο Einstein: Οι θερμικές ιδιότητες ενός πλέγματος περιγράφονται από τις δονητικές ταλαντώσεις των ατόμων με συχνότητα ν_E , όπου οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης θεωρούνται αρμονικές. Η χαμηλότερη στάθμη αντιστοιχεί για $T=0$ και με αύξηση της θερμοκρασίας, υψηλότερες ενεργειακά στάθμες θα καταλαμβάνονται.
- ii. Μοντέλο Debye: Μία πιο ρεαλιστική περιγραφή ενός στερεού, ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι δονητικές καταστάσεις δίνονται από μία

συγκεκριμένη κατανομή συχνοτήτων, με μία χαρακτηριστική μέγιστη δονητική συχνότητα ν_D .

Για να περιγράψουμε τις δονητικές καταστάσεις του στερεού, ορίζουμε τις θερμοκρασίες Einstein, θ_E , και Debye, θ_D :

$$\begin{aligned} h\nu_E &= k_B\theta_E \\ h\nu_D &= k_B\theta_D \end{aligned} \quad (3.6)$$

Οι θ_E και θ_D αποτελούν τα προσεγγιστικά όρια κάθε μοντέλου που χωρίζουν την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, όπου οι ταλαντωτές ή το στερεό μπορούν να προσεγγιστούν κλασικά, από την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, όπου τα κβαντομηχανικά φαινόμενα είναι σημαντικά.

Θεωρώντας ότι το στερεό προσεγγίζεται από το μοντέλο Einstein, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις κατά την εκπομπή ακτινοβολίας- γ ενός δεσμευμένου ατόμου σε στερεό (παρόμοια αντιμετώπιση ισχύει και για το μοντέλο Debye), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3:³²

1. Η ενέργεια εκπομπής είναι πάρα πολύ μεγάλη. Η E_R είναι μεγαλύτερη από την οριακή ενέργεια μετατόπισης, δηλαδή το άτομο μετατοπίζεται από τη θέση του στο πλέγμα, αφήνοντας ένα κενό και ηρεμεί σε κάποια άλλη θέση στο πλέγμα (αριστερά στο Σχήμα 3.3).
2. Η ενέργεια εκπομπής είναι πολύ μεγάλη. Η E_R δεν είναι αρκετή για να εκτοπίσει το άτομο, αλλά πολλά ενεργειακά υψηλά δονητικά επίπεδα καταλαμβάνονται λόγω θερμικής διέγερσης (thermal spike). Αυτό το «θερμό σημείο» πολύ γρήγορα έρχεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον πλέγμα (αριστερά στο Σχήμα 3.3).
3. Η ενέργεια εκπομπής είναι μικρή. Η E_R είναι της ίδιας τάξης με την ενέργεια των φωνονίων (phonons) $h\nu_E$. Υπάρχει η περίπτωση η E_R να είναι μικρότερη από την ενεργειακή διαφορά των δονητικών επιπέδων ενός στερεού Einstein, δηλαδή υπάρχουν μεταβάσεις όπου δε διεγείρονται φωνόνια (zero-phonon transitions) του πλέγματος. Η πιθανότητα f τέτοιων διεργασιών παρουσιάζει ενδιαφέρον στη φασματοσκοπία Mössbauer.

Κβαντομηχανικά, αποδεικνύεται ότι η μέση ενέργεια που μεταφέρεται στο πλέγμα κατά την εκπομπή ενός γ -κβάντου ισούται με την ελεύθερη ενέργεια E_R (κανόνας του Lirkin). Αγνοώντας τη σπάνια διέγερση πολλών φωνονίων, η μέση ενέργεια ανάκρουσης διεργασιών διέγερσης ενός φωνονίου ισούται με:³²

$$E_R = (1-f)\hbar\omega_E, \quad (3.7)$$

όπου f είναι το κλάσμα χωρίς ανάκρουση και ω_E η γωνιακή συχνότητα.

Μετά από μαθηματικές πράξεις, οι οποίες δε θα μας απασχολήσουν εδώ, αλλά μπορούν να αναζητηθούν αλλού,³² προκύπτει η εξής σχέση για το κλάσμα f :

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle), \quad (3.8)$$

όπου k είναι το μέτρο του διανύσματος του κύματος της ακτινοβολίας- γ , και $\langle x^2 \rangle$ είναι το τετράγωνο του μέσου δονητικού πλάτος κατά τη διεύθυνση- x διάδοσης του κύματος. Δύο βασικά συμπεράσματα για το φαινόμενο Mössbauer που προκύπτουν από τη σχέση (3.8) είναι τα ακόλουθα:

- i. Το κλάσμα f μειώνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια των ακτίνων- γ .
- ii. Το κλάσμα f αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία.

Για το δέσμιο πυρήνα, η κβαντομηχανική περιγραφή επιτρέπει την κατάληψη διακριτών μόνο επιπέδων, τα οποία διαχωρίζονται από τα κβάντα του ταλαντωτή (φωνόνια). Το φάσμα εκπομπής ενός τέτοιου ταλαντωτή αποτελείται από διακριτές, στενές φασματικές γραμμές. Το σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η μετάβαση μηδενικού φωνονίου (zero-phonon transition), δηλαδή η ύπαρξη διεργασιών εκπομπής χωρίς απώλεια ενέργειας προς το πλέγμα και αντίστροφα, η ύπαρξη αντίστοιχων διεργασιών απορρόφησης. Η γραμμή που εμφανίζεται για ενέργεια ίση με E_0 είναι η γραμμή Mössbauer, όπου η ενέργεια για την πυρηνική μετάβαση E_0 είναι ίση με την ενέργεια της ακτινοβολίας- γ E_γ . Ποσοτικά, η ένταση της γραμμής Mössbauer αντανακλά τη πιθανότητα εκπομπών χωρίς ανάκρουση.

Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί πως η δέσμια κατάσταση που απαιτείται ώστε να έχουμε διεργασίες χωρίς ανάκρουση καθορίζεται αποκλειστικά από τον παράγοντα $\langle x^2 \rangle$,

όπως φαίνεται από τη σχέση (3.8). Επιπρόσθετοι προσδιορισμοί για τη φύση της στερεάς κατάστασης δεν είναι απαραίτητοι, δηλαδή η κρυσταλλική κατάσταση δεν απαιτείται. Συνεπώς, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο Mössbauer δεν περιορίζεται στην κρυσταλλική κατάσταση, αλλά επίσης παρατηρήθηκε σε υγρά και άμορφα ή υαλώδη υλικά.

Ένα τελευταίο χαρακτηριστικό της γραμμής Mössbauer είναι το πλάτος, το οποίο οφείλεται στην αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg:³³

$$(\Delta E) \cdot (\Delta t) \geq \hbar, \quad (3.9)$$

Γνωρίζουμε ότι κατά τη μετάβαση χωρίς ανάκρουση από τη διηγευμένη στη βασική πυρηνική κατάσταση, το σύστημα δεν έχει ενεργειακές απώλειες, και η ακτίνα- γ μεταφέρει την ολική ενέργεια αυτής της μετάβασης. Η διηγευμένη κατάσταση έχει χρόνο ημίσειας ζωής ίσο με $t = \tau \ln 2$, όπου τ είναι η μέση διάρκεια ζωής της. Η βασική κατάσταση είναι σταθερή, ή έχει μεγάλη διάρκεια ζωής. Συνεπώς, η αρχή της απροσδιοριστίας για αυτή την περίπτωση μας δίνει:

$$\Delta E = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0.693\hbar}{t_{1/2}}, \quad (3.10)$$

όπου Γ είναι το φυσικό εύρος της γραμμής εκπομπής ή απορρόφησης, το οποίο ορίζεται ως το πλήρες εύρος για τη μισή τιμή του μεγίστου. Το πλάτος της γραμμής Mössbauer είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερο από τις τυπικές τιμές ενέργειας των φωνονίων. Ο λόγος του πλάτους προς την ενέργεια του φωνονίου αποτελεί μέτρο της ακρίβειας στον προσδιορισμό των σχετικών μεταβολών στην ενέργεια ή τη συχνότητα.

§3.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ MÖSSBAUER

Η ευκρίνεια της γραμμής Mössbauer, σε συνδυασμό με την υψηλή ακρίβεια προσδιορισμού της ενέργειας της εκπεμπόμενης από μία πηγή ακτινοβολίας- γ σε σχέση με ένα δείγμα είναι τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας Mössbauer. Ως προς τη θέση της φασματικής γραμμής, υπάρχουν δύο κυρίαρχες συνεισφορές: η

υπέρλεπτη αλληλεπίδραση και τα σχετικιστικά φαινόμενα, τα οποία δε θα μας απασχολήσουν στην παρούσα διατριβή.

Η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μίας ιδιότητας του πυρήνα και μίας αντίστοιχης ηλεκτρονιακής ή ατομικής ιδιότητας. Οι μηχανισμοί της υπέρλεπτης σύζευξης δίνουν πληροφορίες για τις κατανομές του ηλεκτρονιακού νέφους και της πυκνότητας του spin. Υπάρχουν τρεις κυρίαρχες υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις, τις οποίες θα αναπτύξουμε με περισσότερες λεπτομέρειες στη συνέχεια:

1. Η ηλεκτρική μονοπολική αλληλεπίδραση ($e0$), η οποία ονομάζεται ισομερής μετατόπιση (isomer shift).
2. Η μαγνητική διπολική αλληλεπίδραση ($m1$), η οποία αντιστοιχεί στο πυρηνικό φαινόμενο Zeeman (nuclear Zeeman effect).
3. Η ηλεκτρική τετραπολική αλληλεπίδραση ($e2$), η οποία ονομάζεται τετραπολική διάσπαση (quadrupole splitting).

Ένας πυρήνας μπορεί να αλληλεπιδράσει με ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία στην περιοχή του πυρήνα. Η σχετική Χαμιλτωνειανή περιέχει ένα πλήθος όρων, που αναπαριστούν διάφορα είδη αλληλεπιδράσεων, ανάλογα με την πολυπολικότητα (multipolarity) των πυρηνικών ροπών και των αλληλεπιδρώντων πεδίων:

$$\hat{H} = \hat{H}(e0) + \hat{H}(m1) + \hat{H}(e2) + \dots \quad (3.11)$$

Ο όρος $\hat{H}(e0)$ αναπαριστά την κουλομπική αλληλεπίδραση μεταξύ του πυρήνα και των ηλεκτρονίων στην περιοχή του πυρήνα. Αυτή η μονοπολική αλληλεπίδραση επηρεάζει τα πυρηνικά ενεργειακά επίπεδα χωρίς να μεταβάλλει τον εκφυλισμό τους, δηλαδή επηρεάζει τη θέση των γραμμών συντονισμού στην κλίμακα ταχύτητας (ενέργειας), από το οποίο προκύπτει η **ισομερής μετατόπιση**, δ . Ο όρος $\hat{H}(m1)$ αναπαριστά τη σύζευξη μεταξύ της πυρηνικής μαγνητικής διπολικής ροπής και ενός μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται στην περιοχή του πυρήνα και ο όρος $\hat{H}(e2)$ αναπαριστά τις ηλεκτρικές τετραπολικές αλληλεπιδράσεις. Στην παραπάνω Χαμιλτωνειανή, οι αλληλεπιδράσεις μεγαλύτερης τάξης είναι ($m3$, $e4$, κ.τ.λ.) μπορούν να αγνοηθούν, διότι είναι αρκετές

τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις $e0$, $m1$ και $e2$. Η ηλεκτρική διπολική αλληλεπίδραση $\hat{H}(e1)$ είναι απαγορευμένη λόγω ομοτιμίας (parity-forbidden). Οι $m1$ και $e2$ αλληλεπιδράσεις, καθώς και η πολυπολικότητα της μετάβασης- γ ευθύνονται για τον αριθμό των συνιστωσών και την ένταση μίας πολλαπλής γραμμής συντονισμού.

§3.4.1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ - ΙΣΟΜΕΡΗΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ

Η ισομερής μετατόπιση οφείλεται στο γεγονός ότι ένας πυρήνας καταλαμβάνει πεπερασμένο όγκο και τα s ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν στον πυρήνα και να περνούν κλάσμα του χρόνου τους εντός αυτού. Το πυρηνικό φορτίο αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με το s ηλεκτρονιακό νέφος εντός των διαστάσεων του πυρήνα, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του επιπέδου πυρηνικής ενέργειας κατά δE .

Για να υπολογιστεί η ενεργειακή μετατόπιση δE , χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο το οποίο βασίζεται στις εξής δύο υποθέσεις:

1. Ο πυρήνας είναι μία ομοιόμορφα φορτισμένη σφαίρα ακτίνας R .
2. Το ηλεκτρονιακό νέφος κατανέμεται ομοιόμορφα στο εύρος του πυρήνα.

Τότε, η ενεργειακή μετατόπιση ισούται με τη διαφορά της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ενός σημειακού πυρήνα φορτίου $+Ze$ με το ηλεκτρονιακό νέφος από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ενός πυρήνα φορτίου $+Ze$ και ακτίνας R . Μετά από μαθηματικές πράξεις, προκύπτει ότι:³²

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2, \quad (3.12)$$

όπου $\Psi(0)$ η κυματοσυνάρτηση της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης.

Γενικά, ο πυρηνικός όγκος θα διαφέρει σε κάθε κατάσταση, άρα και η δE . Συνεπώς, σε μία μετάβαση μεταξύ της βασικής και της διηγευμένης κατάστασης ενός πυρήνα, η ενεργειακή μεταβολή της ακτίνας- γ λόγω της επίδρασης της μεταβολής του όγκου (σε σχέση με ένα σημειακό πυρήνα) θα είναι:

$$\Delta E = (\delta E)_{\text{excited}} - (\delta E)_{\text{ground}}. \quad (3.13)$$

Σε ένα πείραμα Mössbauer, μία κατάλληλη ταχύτητα Doppler εφαρμόζεται στην πηγή (source, S) ή στο δείγμα (absorber, A), ώστε η εκπεμπόμενη ακτίνα-γ να συμπέσει με την ενέργεια απορρόφησης του δείγματος. Αυτό που μετράται είναι η διαφορά μεταξύ της ηλεκτροστατικής μετατόπισης της πηγής και του δείγματος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4:

$$\delta = \Delta E_{\text{absorber}} - \Delta E_{\text{source}} = (E_{\text{absorber}} - E_0) - (E_{\text{source}} - E_0). \quad (3.14)$$

Αυτή η σχέση δεν περιέχει σχετικιστικές διορθώσεις. Σε βαριά στοιχεία, η κυματοσυνάρτηση $\Psi(0)$ υπόκειται σε σημαντικές διορθώσεις, ειδικά κοντά στον πυρήνα, λόγω σχετικιστικών φαινομένων. Χρησιμοποιώντας συναρτήσεις Dirac και θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης, η σχετικιστική διόρθωση απλά αποτελείται από έναν αδιάστατο παράγοντα $S(Z)$. Η τελική σχέση που δίνει την ισομερή μετατόπιση είναι:³²

$$\delta = \left(\frac{4\pi}{5}\right) Ze^2 S(Z) R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) \left[|\Psi(0)|_{\text{absorber}}^2 - |\Psi(0)|_{\text{source}}^2 \right], \quad (3.15)$$

όπου $\delta R = R_{\text{excited}} - R_{\text{ground}}$ είναι η μεταβολή της πυρηνικής ακτίνας κατά τη μετάβαση από τη διηγευμένη στη βασική κατάσταση.

Στα φάσματα Mössbauer όπου συγκρίνονται ενώσεις του ίδιου πυρήνα δεν τίθεται θέμα σχετικιστικών διορθώσεων γιατί ο $S(Z)$ είναι σταθερός για όλες τις ενώσεις ενός συγκεκριμένου πυρήνα. Επίσης, χρησιμοποιώντας μία συγκεκριμένη πηγή, ισχύει ότι:

$|\Psi(0)|_{\text{source}}^2 = \text{constant} = C$ και η ισομερής μετατόπιση γίνεται γραμμική συνάρτηση της $|\Psi(0)|_{\text{absorber}}^2$:

$$\delta = \left(\frac{4\pi}{5}\right) Ze^2 S(Z) R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) \left[|\Psi(0)|_{\text{absorber}}^2 - C \right]. \quad (3.16)$$

Ο λόγος $\frac{\delta R}{R}$ είναι γνωστός για διάφορα ισότοπα και μπορεί να έχει είτε θετικές είτε αρνητικές τιμές. Όταν ο λόγος $\frac{\delta R}{R}$ είναι θετικός, μία θετική ισομερής μετατόπιση σημαίνει ότι το δείγμα έχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με την πηγή, ενώ όταν είναι αρνητικός, μία θετική ισομερής μετατόπιση δείχνει ότι το δείγμα έχει

μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με την πηγή. Για τον πυρήνα ^{57}Fe , ισχύει ότι $\frac{\delta R}{R} < 0$. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί πως οι χημικές μετατοπίσεις πρέπει να αναφέρονται ως προς μία συγκεκριμένη πηγή.

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα οφείλεται στα s ηλεκτρόνια, στην οποία συνεισφέρουν:

1. Τα κατειλημμένα s τροχιακά των εσωτερικών στοιβάδων (σταθερή συνεισφορά).
2. Τα μερικώς κατειλημμένα εξωτερικά τροχιακά, τα οποία περιέχουν τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου Mössbauer και τα ηλεκτρόνια των υποκαταστατών με τα οποία έχουν σχηματιστεί δεσμοί. Η συνεισφορά αυτών των ηλεκτρονίων είναι ευαίσθητη σε μεταβολές:
 - i. Άμεσα, μεταβάλλοντας τον πληθυσμό των s ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους (αύξηση της s ηλεκτρονιακής πυκνότητας συνεπάγεται αύξηση της $|\Psi(0)|_{\text{absorber}}^2$).
 - ii. Έμμεσα, μέσω προστασίας των s ηλεκτρονίων από τα p , d και f ηλεκτρόνια (αύξηση της p , d και f ηλεκτρονιακής πυκνότητας, συνεπάγεται μείωση της s ηλεκτρονιακής πυκνότητας και μείωση της $|\Psi(0)|_{\text{absorber}}^2$).

§3.4.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΗ ΑΛΛΗΛΕΠΑΡΑΣΗ - ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ

Σε πολλούς πυρήνες, η κατανομή του πυρηνικού φορτίου δεν είναι σφαιρική και η απόκλιση μπορεί να είναι διαφορετική για κάθε διηγευμένη κατάσταση. Ένα μέτρο της απόκλισης από τη σφαιρική συμμετρία δίνεται από την ηλεκτρική τετραπολική ροπή eQ , όπου Q ένας τανυστής με στοιχεία:

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) x_i x_j d\nu, \quad (3.17)$$

όπου ρ_n το πυρηνικό φορτίο και x_i, x_j οι καρτεσιανές συντεταγμένες του r . Το πρόσημο του Q αναφέρεται στο σχήμα του πυρήνα· όταν $Q < 0$, τότε ο πυρήνας είναι πεπλατυσμένος, ενώ όταν $Q > 0$, ο πυρήνας είναι επιμήκης. Οι πυρήνες με spin $I = 0, \frac{1}{2}$

δεν έχουν τετραπολική ροπή, δηλαδή $Q = 0$. Ωστόσο, οποιαδήποτε πυρηνική κατάσταση με $I > \frac{1}{2}$, έχει μη μηδενική τετραπολική ροπή και μπορεί να αλληλεπιδράσει με ένα ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο περιγράφεται από τη βαθμίδα του ηλεκτρικού πεδίου (electric field gradient, EFG) στον πυρήνα. Η ηλεκτρική τετραπολική αλληλεπίδραση περιγράφεται από τη Χαμιλτωνειανή:³²

$$\hat{H}(e2) = \hat{Q} \cdot (\hat{\nabla} \hat{E}), \quad (3.18)$$

όπου \hat{Q} είναι ο τελεστής που περιγράφει την πυρηνική ηλεκτρική τετραπολική ροπή και $(\hat{\nabla} \hat{E})$ ο τελεστής που περιγράφει τον EFG τανυστή. Καθώς η τιμή του Q είναι σταθερή για ένα συγκεκριμένο πυρήνα σε διάφορες ενώσεις, οι μεταβολές που παρατηρούνται στην ενέργεια της ηλεκτρικής τετραπολικής αλληλεπίδρασης υπό σταθερές συνθήκες προκύπτουν μόνο από μεταβολές στην τιμή του EFG.

§3.4.2.1 ΒΑΘΜΙΔΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (ELECTRIC FIELD GRADIENT, EFG)

Ένα σημειακό φορτίο q σε απόσταση $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ από τον πυρήνα δημιουργεί δυναμικό $V(r) = \frac{q}{r}$ στον πυρήνα. Ισχύουν τα εξής:³²

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V, \text{ και} \quad (3.19)$$

$$\text{EFG} = \vec{\nabla} \vec{E} = -\vec{\nabla} \vec{\nabla} V = - \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}, \quad (3.20)$$

όπου $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j}$, $(i, j = x, y, z)$. Για τα στοιχεία του τανυστή EFG, ισχύουν τα εξής:

1. $V_{xy} = V_{yx}$, $V_{xz} = V_{zx}$, και $V_{yz} = V_{zy}$ λόγω συμμετρικής μορφής του τανυστή.

2. $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, διότι η εξίσωση Laplace υπαγορεύει πως ο EFG τανυστής δεν πρέπει να έχει ίχνος.
3. Ένα μοναδικό σύστημα αξόνων του ατόμου Mössbauer, το οποίο ονομάζεται «κύριο σύστημα αξόνων του EFG τανυστή», μπορεί να οριστεί έτσι ώστε τα μη διαγώνια στοιχεία να μηδενιστούν και να ισχύει η εξής σχέση: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$.

Ως προς το κύριο σύστημα αξόνων, ο τανυστής EFG εξαρτάται από μόνο δύο ανεξάρτητες παραμέτρους, το μητροστοιχείο V_{zz} και τον **παράγοντα ασυμμετρίας** η , οι οποίες ορίζονται ως εξής:

$$V_{zz} = eq, \quad (3.21)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (3.22)$$

Γενικά, υπάρχουν δύο θεμελιώδεις συνεισφορές στον τανυστή EFG:

1. Φορτία από απομακρυσμένα άτομα ή ιόντα, που περιβάλλουν το άτομο Mössbauer σε μη κυβική συμμετρία, η οποία ονομάζεται **συνεισφορά υποκαταστατών/πλέγματος** (ligand/lattice contribution). Η τετραπολική αλληλεπίδραση αυξάνεται λόγω της παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου Mössbauer από το περιβάλλον (αποπροστασία Sternheimer, η οποία εκφράζεται με τον παράγοντα $1 - \gamma_\infty$, ο οποίος έχει τιμές της τάξης του 10 για ενώσεις Fe).
2. Μη κυβική ηλεκτρονιακή κατανομή σε μερικώς συμπληρωμένα τροχιακά σθένους του ατόμου Mössbauer, η οποία ονομάζεται **συνεισφορά ηλεκτρονίων σθένους** (valence electron contribution). Η τετραπολική αλληλεπίδραση μειώνεται λόγω της προστασίας των ηλεκτρονίων σθένους από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων (προστασία Sternheimer, η οποία εκφράζεται με τον παράγοντα $1 - \mathfrak{A}$, όπου ο όρος \mathfrak{A} έχει τιμές της τάξης του 0.2–0.3 για ενώσεις Fe).

Μετά από μαθηματικές πράξεις, προκύπτουν οι εξής σχέσεις για τη z-συνιστώσα του συνολικού EFG:³²

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)(V_{zz})_{\text{lig-lat}} + (1 - \mathfrak{R})(V_{zz})_{\text{val}}, \text{ και} \quad (3.23)$$

$$\eta V_{zz} = V_{xx} - V_{yy} = (1 - \gamma_\infty)(V_{zz})_{\text{lig-lat}} \eta_{\text{lig-lat}} + (1 - \mathfrak{R})(V_{zz})_{\text{val}} \eta_{\text{val}}, \quad (3.24)$$

όπου οι δείκτες “lig-lat” και “val” αναφέρονται στις συνεισφορές υποκαταστατών/πλέγματος και ηλεκτρονίων σθένους αντίστοιχα. Αντίστοιχες σχέσεις ισχύουν και για τα V_{xx} και V_{yy} στοιχεία του EFG τανυστή.

Με αυτές τις σχέσεις, υπολογίζονται τα στοιχεία του EFG τανυστή για ηλεκτρόνια διαφορετικών στροφορμών. Τα s ηλεκτρόνια, λόγω σφαιρικής συμμετρίας, δε συνεισφέρουν στην τιμή του EFG. Τα p και d ηλεκτρόνια είναι αυτά που συνήθως μελετώνται. Τα f ηλεκτρόνια δε συμμετέχουν σημαντικά στη δημιουργία δεσμού, διότι είναι πολύ πιο κοντά στον πυρήνα από τα s , p και d ηλεκτρόνια και είναι καλά προστατευμένα από τους υποκαταστάτες, και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην τιμή του EFG.

§3.4.2.2 ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ

Η τετραπολική Χαμιλτωνειανή δίνεται από τη σχέση:

$$\hat{H}(e2) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \frac{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2}{2} \right], \hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y. \quad (3.25)$$

Χρησιμοποιώντας θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης, οι ιδιοτιμές του $\hat{H}(e2)$ είναι:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad m_I = I, I-1, \dots, -I. \quad (3.26)$$

Η επίδραση της τετραπολική διάσπασης είναι προφανής: μία πυρηνική κατάσταση με $I > \frac{1}{2}$, η οποία έχει εκφυλισμό $2I + 1$, θα σπάσει στα υπο-επίπεδα $|I, \pm m_I\rangle$ χωρίς να μεταβάλλεται το κέντρο βάρους. Αυτά τα υπο-επίπεδα χαρακτηρίζονται από το μέγεθος του μαγνητικού αριθμού του spin $|m_I|$, αλλά δεν μπορούν να διακριθούν από το πρόσημο του m_I , επειδή στη σχέση (3.26) περιλαμβάνεται ο όρος m_I^2 , δηλαδή τα υπο-επίπεδα είναι

διπλά εκφυλισμένα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5. Αυτός ο εκφυλισμός μπορεί να αρθεί παρουσία μαγνητικού πεδίου, το οποίο θα μας απασχολήσει στη συνέχεια.

§3.4.3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ - ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ

Ένας πυρήνας με spin $I > 0$ έχει μαγνητική διπολική ροπή $\vec{\mu}$, η οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει με ένα μαγνητικό πεδίο \vec{B} στον πυρήνα. Αυτή η αλληλεπίδραση περιγράφεται από τη Χαμιλτωνειανή:

$$\hat{H}(m_I) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{B}, \quad (3.27)$$

όπου g_N είναι ο πυρηνικός παράγοντας Landé και β_N είναι η πυρηνική μαγνητόνη του Bohr ($\beta_N = \frac{e\hbar}{2M_N c}$). Χρησιμοποιώντας θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης, οι ιδιοτιμές του $\hat{H}(m_I)$ που προκύπτουν είναι:

$$E_m(m_I) = -\mu_B \frac{m_I}{I} = -g_N \beta_N B m_I. \quad (3.28)$$

Η μαγνητική διπολική αλληλεπίδραση διασπά μία πυρηνική κατάσταση $|I\rangle$ σε $2I+1$ ισαπέχοντα υπο-επίπεδα, κάθε ένα εκ των οποίων χαρακτηρίζεται από τον πυρηνικό μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin $m_I = I, I-1, \dots, -I$ (πυρηνικό φαινόμενο Zeeman). Οι μεταβάσεις- γ μεταξύ των υπο-επιπέδων της βασικής και της διηγερμένης κατάστασης υπόκεινται σε κανόνες επιλογής: οι μεταβάσεις για τις οποίες ισχύει $\Delta I = 1$ και $\Delta m = 0, \pm 1$ είναι επιτρεπόμενες.

Αρκετά συχνά, μία πυρηνική κατάσταση διαταράσσεται και από μαγνητική διπολική και από ηλεκτρική τετραπολική αλληλεπίδραση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6.

Σε αυτή την περίπτωση τα επίπεδα της $I = \frac{3}{2}$ κατάστασης του ^{57}Fe δεν ισαπέχουν.

Θεωρώντας ότι $\hat{H}(e2) \ll \hat{H}(m_I)$, τότε η τετραπολική αλληλεπίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως διαταραχή πρώτης τάξης επί της μαγνητικής διπολικής αλληλεπίδρασης και η τετραπολική ενέργεια διαταραχής ισούται με $E_Q(\pm m_I) = \frac{\Delta}{2}$. Έτσι, προσδιορίζεται το

πρόσημο της σταθεράς τετραπολικής σύζευξης και συνεπώς το πρόσημο του V_{zz} , το οποίο είναι επιθυμητό στη μελέτη της ηλεκτρονιακής και μοριακής δομής ενώσεων που περιέχουν πυρήνες Mössbauer.

Με τη συνοπτική μελέτη των βασικών παραμέτρων της φασματοσκοπίας Mössbauer, ολοκληρώνεται η περιγραφή των πειραματικών τεχνικών, των οποίων τις παραμέτρους προσπαθήσαμε να υπολογίσουμε θεωρητικά στην παρούσα διατριβή. Στη συνέχεια, θα αναπτύξουμε το φορμαλισμό της θεωρίας συναρτησιοειδών πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), η οποία θα μας δώσει τις απαραίτητες αρχικές πληροφορίες για το μεταγενέστερο θεωρητικό υπολογισμό των φασματοσκοπικών παραμέτρων που συζητήθηκαν παραπάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ

§4.1. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

§4.1.1. Η ΕΙΣΩΣΗ SCHRÖDINGER

Ο απώτερος στόχος των περισσότερων κβαντομηχανικών προσεγγίσεων είναι η κατά προσέγγιση λύση της χρονικά ανεξάρτητης, μη σχετικιστικής εξίσωσης Schrödinger:³⁴⁻³⁶

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (4.1)$$

όπου \hat{H} είναι ο Χαμιλτώνειος τελεστής για ένα μοριακό σύστημα, το οποίο περιέχει M πυρήνες και N ηλεκτρόνια κατά την απουσία μαγνητικών ή ηλεκτρικών πεδίων. Ο \hat{H} είναι ένας διαφορικός τελεστής που αναπαριστά την ολική ενέργεια (σε ατομικές μονάδες):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (4.2)$$

όπου $A, B = 1, \dots, M$ και $i, j = 1, \dots, N$.

Οι πρώτοι δύο όροι περιγράφουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, αντίστοιχα, όπου ο Λαπλασιανός τελεστής ∇_q^2 ορίζεται ως το άθροισμα των διαφορικών τελεστών (σε καρτεσιανές συντεταγμένες):

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}, \quad (4.3)$$

με M_A είναι η μάζα του πυρήνα A σε πολλαπλάσια της μάζας του ηλεκτρονίου. Οι εναπομείναντες τρεις όροι ορίζουν το δυναμικό μέρος της Χαμιλτωνειανής και αναπαριστούν την ελκτική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των πυρήνων και των ηλεκτρονίων, και το απωστικό δυναμικό λόγω των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίου-

ηλεκτρονίου και πυρήνα-πυρήνα, αντίστοιχα. r_{pq} και R_{pq} είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων p και q αντίστοιχα. $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ είναι η κυματοσυνάρτηση της i -οστής κατάστασης του συστήματος, η οποία εξαρτάται από τις $3N$ χωρικές συντεταγμένες $\{\vec{r}_i\}$ και τις N spin συντεταγμένες $\{\vec{s}_i\}$ των ηλεκτρονίων (που συνολικά συμβολίζονται $\{\vec{x}_i\}$), και τις $3M$ χωρικές συντεταγμένες των πυρήνων $\{\vec{R}_i\}$. Η κυματοσυνάρτηση Ψ_i περιέχει όλη την πληροφορία που μπορεί να είναι γνωστή για το συγκεκριμένο κβαντομηχανικό σύστημα. Τέλος, E_i είναι η αριθμητική τιμή της ενέργειας της κατάστασης που περιγράφεται από την Ψ_i .

Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω εάν ληφθεί υπ' όψιν η σημαντική διαφορά της μάζας των πυρήνων και των ηλεκτρονίων, από τη στιγμή που ένα μόνο πρωτόνιο έχει περίπου 1,800 μεγαλύτερη μάζα από ένα ηλεκτρόνιο. Η πρακτική συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι πως, ως μία καλή προσέγγιση, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα πεδίο ακίνητων πυρήνων. Αυτή είναι η περίφημη προσέγγιση Born-Oppenheimer.³⁷ Φυσικά, από τη στιγμή που οι πυρήνες είναι ακίνητοι, η κινητική τους ενέργεια είναι μηδενική και δυναμική ενέργεια που οφείλεται στην άπωση μεταξύ των πυρήνων είναι απλώς μία σταθερά. Άρα, η πλήρης Χαμιλτωνειανή της εξίσωσης (4.2) ανάγεται στην επονομαζόμενη ηλεκτρονιακή Χαμιλτωνειανή:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{nuc-el} + \hat{V}_{el-el}. \quad (4.4)$$

Οι ιδιοσυναρτήσεις και οι ιδιοτιμές της Χαμιλτωνειανής \hat{H}_{el} είναι τα σύνολα των Ψ_{el} και E_{el} , αντίστοιχα. Η Ψ_{el} εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες, ενώ οι πυρηνικές συντεταγμένες εισέρχονται μόνο παραμετρικά και δεν εμφανίζονται αναλυτικά στην Ψ_{el} . Η ολική ενέργεια E_{tot} είναι λοιπόν το άθροισμα της E_{el} και της σταθερού

απωστικού όρου $E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$, δηλαδή:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}, \quad (4.5)$$

και

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}}. \quad (4.6)$$

Το ελκτικό δυναμικό που ασκείται στα ηλεκτρόνια από τους πυρήνες [η αναμενόμενη τιμή του τελεστή $\hat{V}_{\text{nuc-el}}$ στην εξίσωση (4.4)] ονομάζεται επίσης ως εξωτερικό δυναμικό V_{ext} στη θεωρία συναρτησιοειδών πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), αν και συνήθως το εξωτερικό δυναμικό δεν περιορίζεται συνήθως στο πεδίο των πυρήνων, αλλά περιλαμβάνει και εξωτερικά ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία, κ.τ.λ.. Στη συνέχεια, θα μελετηθεί μόνο το ηλεκτρονιακό τμήμα της εξίσωσης Schrödinger [εξισώσεις (4.4)-(4.6)], οπότε ο δείκτης “el” απαλείφεται.

Η κυματοσυνάρτηση Ψ δεν είναι ένα παρατηρήσιμο μέγεθος. Φυσική ερμηνεία μπορεί να αποδοθεί μόνο στο τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης, έτσι ώστε η πιθανότητα τα ηλεκτρόνια $1, 2, \dots, N$ να βρίσκονται ταυτόχρονα στα στοιχεία όγκου $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ να είναι ίση με $|\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$. Αφού τα ηλεκτρόνια είναι μη διακριτά, αυτή η πιθανότητα δεν πρέπει να μεταβάλλεται εάν οι συντεταγμένες δύο οποιωνδήποτε i και j ηλεκτρονίων εναλλαχθούν μεταξύ τους:

$$|\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2. \quad (4.7)$$

Συνεπώς, οι δύο κυματοσυναρτήσεις μπορούν να διαφέρουν το πολύ κατά ένα μιγαδικό παράγοντα $e^{i\phi}$, ο οποίος έχει μέτρο ίσο με τη μονάδα. Αποδεικνύεται ότι οι μόνες πιθανές καταστάσεις που υπάρχουν στη φύση είναι οι εξής:

1. Οι δύο συναρτήσεις να είναι ταυτόσημες (συμμετρική κυματοσυνάρτηση, η οποία ισχύει για τα σωματίδια που λέγονται μποζόνια, τα οποία έχουν ακέραιο spin, συμπεριλαμβανομένης και της τιμής μηδέν).³⁸
2. Η εναλλαγή να οδηγεί σε αλλαγή προσήμου (αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, η οποία ισχύει για φερμιόνια, των οποίων το spin είναι ημιακέραιο).^{39,40} Τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια με spin ίσο με $\frac{1}{2}$ και η Ψ συνεπώς πρέπει να είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή των χωρικών και spin συντεταγμένων δύο οποιωνδήποτε ηλεκτρονίων:

$$\Psi_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \bar{x}_j, \dots, \bar{x}_N) = -\Psi_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_j, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_N). \quad (4.8)$$

Η απαγορευτική αρχή του Pauli δηλώνει ότι «δεν μπορούν να υπάρξουν δύο ηλεκτρόνια που να βρίσκονται στην ίδια κατάσταση», και αποτελεί ειδικευση της γενικότερης αρχής της αντισυμμετρικότητας.⁴¹

Μία λογική συνέπεια της πιθανολογικής ερμηνείας της κυματοσυνάρτησης είναι πως το ολοκλήρωμα του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης για το πλήρες εύρος όλων των μεταβλητών ισούται με ένα. Με άλλα λόγια, η πιθανότητα εύρεσης των N ηλεκτρονίων οπουδήποτε μέσα στο χώρο πρέπει να είναι ακριβώς ίση με τη μονάδα: $\int \dots \int |\Psi_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N)|^2 d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_N = 1$. Μία κυματοσυνάρτηση που ικανοποιεί την παραπάνω συνθήκη λέγεται κανονικοποιημένη. Στη συνέχεια, όλες οι κυματοσυναρτήσεις θα θεωρούνται κανονικοποιημένες.

§4.1.2. ΤΟ ΘΕΩΡΗΜΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΛΛΑΓΩΝ

Η εξίσωση Schrödinger δεν επιλύεται ακριβώς παρά μόνο για ελάχιστες και ασήμαντες περιπτώσεις. Ωστόσο, υπάρχει μία μέθοδος για τη συστηματική προσέγγιση της κυματοσυνάρτησης της βασικής κατάστασης Ψ_0 , δηλαδή της κατάστασης με τη χαμηλότερη ενέργεια E_0 , το επονομαζόμενο θεώρημα των μεταβολών, το οποίο κατέχει μία εξέχουσα θέση σε όλες τις κβαντομηχανικές εφαρμογές.

Η μέση τιμή ενός παρατηρήσιμου μεγέθους που αναπαριστάται από τον κατάλληλο τελεστή \hat{O} , χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε, πιθανώς μιγαδική, κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση Ψ_{trial} , δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{\text{trial}}^* \hat{O} \Psi_{\text{trial}} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_N \equiv \langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{O} | \Psi_{\text{trial}} \rangle, \quad (4.9)$$

όπου Ψ_{trial}^* είναι η συζυγής μιγαδική κυματοσυνάρτηση της Ψ_{trial} . Το θεώρημα των μεταβολών δηλώνει ότι η ενέργεια που υπολογίζεται από την εξίσωση (4.9) ως η μέση τιμή της Χαμιλτωνειανής \hat{H} από οποιαδήποτε τυχαία Ψ_{trial} θα αποτελεί ένα άνω φράγμα της πραγματικής ενέργειας της βασικής κατάστασης, δηλαδή:

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = E_{\text{trial}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (4.10)$$

όπου η ισότητα ισχύει εάν και μόνον αν η Ψ_{trial} είναι ταυτόσημη της Ψ_0 .

Στις εξισώσεις (4.9) και (4.10) συναντάται για πρώτη φορά η κυρίαρχη μαθηματική έννοια της DFT. Ένας κανόνας, όπως δίνεται π.χ. στις εξισώσεις (4.9) και (4.10), που αντιστοιχεί έναν αριθμό (E_{trial}) σε μία συνάρτηση (Ψ_{trial}), ονομάζεται συναρτησιοειδής. Με άλλα λόγια, ένα συναρτησιοειδής είναι μία συνάρτηση της οποίας η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι και αυτή μία συνάρτηση. Οι μέσες τιμές όπως η $\langle \hat{O} \rangle$ στην εξίσωση (4.9) είναι προφανώς συναρτησιοειδή, αφού η τιμή της $\langle \hat{O} \rangle$ εξαρτάται από τη συνάρτηση Ψ_{trial} που εισάγεται.

Άρα, η στρατηγική για την εύρεση της ενέργειας E_0 και της κυματοσυνάρτησης Ψ_0 της βασικής κατάστασης είναι η ελαχιστοποίηση του συναρτησιοειδούς $E[\Psi]$ ψάχνοντας όλες τις αποδεκτές N -ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{nuc-el}} + \hat{V}_{\text{el-el}} | \Psi \rangle, \quad (4.11)$$

όπου $\Psi \rightarrow N$ δείχνει πως η Ψ είναι μία επιτρεπόμενη N -ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση. Το σύνολο των αποδεκτών λύσεων Ψ είναι άπειρο και προφανώς η επίλυση της (4.11) ανέφικτη. Ωστόσο, το θεώρημα των μεταβολών μπορεί να εφαρμοστεί σε υποσύνολα του συνόλου των Ψ , επιλέγοντας συνήθως τα υποσύνολα που είναι μία λογική προσέγγιση του φυσικού συστήματος υπό μελέτη, για τα οποία η ελαχιστοποίηση μπορεί να γίνει βάσει κάποιας αλγεβρικής μεθόδου, χωρίς όμως πολλές πρακτικές δυσκολίες. Το αποτέλεσμα θα είναι η καλύτερη προσέγγιση της ακριβούς κυματοσυνάρτησης για το συγκεκριμένου υποσύνολο. Θα πρέπει να τονιστεί ότι περιορίζοντας την αναζήτηση σε ένα υποσύνολο, η ακριβής κυματοσυνάρτηση δεν μπορεί να προσδιοριστεί, εκτός και εάν ανήκει στο εν λόγω υποσύνολο, το οποίο είναι σχετικά απίθανο. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η προσέγγιση Hartree-Fock, όπου το υποσύνολο περιλαμβάνει όλα τα αντισυμμετρικά γινόμενα, τα οποία αποτελούνται από N spin τροχιακά.

§4.1.3. Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ HARTREE-FOCK

Η προσέγγιση Hartree-Fock,⁴²⁻⁴⁴ HF, είναι ο ακρογωνιαίος λίθος σχεδόν όλων των συμβατικών κβαντομηχανικών μεθόδων, που βασίζονται στην έννοια της κυματοσυνάρτησης. Στην προσέγγιση HF, χρησιμοποιείται η απλούστερη προσέγγιση, με φυσική όμως σημασία, της πολύπλοκης, πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης. Η N -ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση προσεγγίζεται από το αντισυμμετρικό γινόμενο των N μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων $\chi_i(\vec{x}_i)$, το οποίο συνήθως ονομάζεται ως ορίζουσα Slater, Φ_{SD} .^{45,46}

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (4.12)$$

όπου οι συναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου $\chi_i(\vec{x}_i)$ ονομάζονται spin τροχιακά και αποτελούνται από ένα χωρικό τροχιακό $\phi_i(\vec{r})$ και μίας εκ των δύο spin συναρτήσεων, $\alpha(s)$ ή $\beta(s)$, $\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(s)$, όπου $\sigma = \alpha, \beta$.

Οι spin συναρτήσεις έχουν τη σημαντική ιδιότητα της ορθοκανονικότητας, δηλαδή $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ και $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$. Χάριν υπολογιστικής ευκολίας, τα spin τροχιακά επιλέγονται έτσι ώστε να είναι και αυτά ορθοκανονικά: $\int \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$, όπου δ_{ij} το Kronecker- δ , το οποίο ισούται με 1 για $i = j$ και με 0 για $i \neq j$. Τα spin τροχιακά έχουν φυσική σημασία, καθώς το $|\chi(\vec{x})|^2 d\vec{x}$ αναπαριστά την πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου με spin σ εντός του στοιχείου όγκου $d\vec{r}$. Ο παράγοντας $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ εξασφαλίζει ότι η Φ_{SD} είναι κανονικοποιημένη. Η ορίζουσα Slater της (4.12) είναι πράγματι αντισυμμετρική, αφού μία ορίζουσα αλλάζει πρόσημο κατά την εναλλαγή δύο στηλών ή δύο γραμμών. Ωστόσο, η αντικατάσταση της πραγματικής N -ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης Ψ_{exact} από μία και μόνο ορίζουσα Slater Φ_{SD} αποτελεί μία σχετικά δραστική προσέγγιση.

Το επόμενο βήμα είναι η χρήση του θεωρήματος των παραλλαγών για να βρεθεί καλύτερη ορίζουσα Slater, δηλαδή αυτή που δίνει τη χαμηλότερη ενέργεια, μεταβάλλοντας τα spin τροχιακά $\chi_i(\vec{x}_i)$ υπό την προϋπόθεση ότι παραμένουν ορθοκανονικά:

$$E_{\text{HF}} = \min_{\Phi_{\text{SD}} \rightarrow N} E[\Phi_{\text{SD}}]. \quad (4.13)$$

Η αναμενόμενη τιμή της δράσης του Χαμιλτώνειου τελεστή επί της ορίζουσας Slater μπορεί να υπολογιστεί αναπτύσσοντας την ορίζουσα και κατασκευάζοντας τους επιμέρους όρους ως προς τα διάφορα τμήματα της Χαμιλτωνειανής. Το τελικό αποτέλεσμα, δηλαδή η ενέργεια HF δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{HF}} = \langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{H} | \Phi_{\text{SD}} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [(ii | jj) - (ij | ji)], \quad (4.14)$$

όπου ο όρος:

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (4.15)$$

ορίζει τη συνεισφορά στην ενέργεια HF λόγω της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και της ελκτικής δυναμικής ενέργειας μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων και οι όροι:

$$(ii | jj) = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad \text{και} \quad (4.16)$$

$$(ij | ji) = \iint \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (4.17)$$

είναι τα επονομαζόμενα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής, τα οποία αναπαριστούν την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ηλεκτρονίων.

Η E_{HF} της εξίσωσης (4.13) είναι προφανώς ένα συναρτησιοειδές των spin τροχιακών, $E_{\text{HF}} = E[\{\chi_i\}]$. Έτσι, αυτό που μπορεί να μεταβληθεί σύμφωνα με το θεώρημα των παραλλαγών είναι τα τροχιακά. Επιπλέον, ο περιορισμός της ορθοκανονικότητας των τροχιακών $\{\chi_i\}$ κατά τη διάρκεια της ελαχιστοποίησης εισάγει

τους πολλαπλασιαστές Lagrange ε_i στις προκύπτουσες εξισώσεις (4.18), οι οποίες ονομάζονται ως εξισώσεις Hartree-Fock, και οι οποίες καθορίζουν τα καλύτερα spin τροχιακά, δηλαδή αυτά τα $\{\chi_i\}$ για τα οποία η E_{HF} αποκτά τη χαμηλότερη τιμή:

$$\hat{f} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \text{ όπου } i=1,2,\dots,N. \quad (4.18)$$

Αυτές οι N εξισώσεις έχουν τη μορφή εξισώσεων ιδιοτιμής, όπου οι πολλαπλασιαστές Lagrange ε_i είναι οι ιδιοτιμές του τελεστή \hat{f} . Η φυσική σημασία των ε_i είναι το ότι αποτελούν τις ενέργειες των τροχιακών. Ο τελεστής Fock \hat{f} είναι ένας φαινομενολογικός μονοηλεκτρονιακός τελεστής, ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{\text{HF}}(i). \quad (4.19)$$

Οι πρώτοι δύο όροι αναπαριστούν την κινητική ενέργεια και τη δυναμική ενέργεια λόγω έλξης μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. $V_{\text{HF}}(i)$ είναι το Hartree-Fock δυναμικό, δηλαδή το μέσο απωστικό δυναμικό που αντιλαμβάνεται το i -οστό ηλεκτρόνιο λόγω των υπολοίπων $N-1$ ηλεκτρονίων. Έτσι, ο πολύπλοκος τελεστής $\frac{1}{r_{ij}}$ στη Χαμιλτωνειανή αντικαθίσταται από τον απλό μονοηλεκτρονιακό τελεστή $V_{\text{HF}}(i)$, όπου η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων λαμβάνεται υπ' όψιν μόνο κατά ένα μέσο τρόπο. Πιο αναλυτικά, το δυναμικό $V_{\text{HF}}(i)$ έχει τους εξής δύο όρους:

$$V_{\text{HF}}(i) = \sum_j^N \left\{ \hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right\}. \quad (4.20)$$

Ο τελεστής Coulomb \hat{J} ορίζεται ως εξής:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (4.21)$$

και αναπαριστά το δυναμικό το οποίο ένα ηλεκτρόνιο σε θέση \vec{x}_1 αντιλαμβάνεται λόγω της μέσης κατανομής φορτίου ενός άλλου ηλεκτρονίου στο spin τροχιακό χ_j . Αφού η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο 2 να βρίσκεται στο στοιχείο όγκου $d\vec{x}_2$ ισούται με

$|\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2$, τότε η Κουλομπική άπωση που αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου αναφοράς 1 στο σημείο \vec{x}_1 και ενός άλλου ηλεκτρονίου 2 στο σημείο \vec{x}_2 σταθμίζεται από την πιθανότητα εύρεσης του άλλου ηλεκτρονίου στο συγκεκριμένο σημείο στο χώρο. Τελικά, αυτή η αλληλεπίδραση ολοκληρώνεται ως προς όλες τις χωρικές και spin συντεταγμένες. Αφού το αποτέλεσμα της δράσης του $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$ σε ένα spin τροχιακό $\chi_i(\vec{x}_1)$ εξαρτάται αποκλειστικά από την τιμή του χ_i στη θέση \vec{x}_1 , αυτός ο τελεστής και το αντίστοιχο δυναμικό ονομάζονται τοπικά (local).

Ο δεύτερος όρος στην εξίσωση (4.20) είναι ο τελεστής ανταλλαγής \hat{K} του HF δυναμικού, ο οποίος δεν έχει κλασική ερμηνεία και μπορεί να οριστεί μόνο μέσω της δράσης του επί ενός spin τροχιακού:

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j(\vec{x}_1). \quad (4.22)$$

Ο τελεστής $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ οδηγεί σε μία ανταλλαγή των μεταβλητών σε δύο spin τροχιακά, δηλαδή είναι ένας τελεστής ο οποίος εναλλάσσει την «ετικέτα» (label) σε οποιαδήποτε δύο μη διακριτά σωματίδια. Το αποτέλεσμα της δράσης του $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ επί του $\chi_i(\vec{x}_1)$ εξαρτάται από την τιμή του χ_i σε όλα τα σημεία του χώρου, αφού το χ_i εξαρτάται τώρα από το \vec{x}_2 , τη μεταβλητή ως προς την οποία γίνεται η ολοκλήρωση. Συνεπώς, αυτός ο τελεστής και το αντίστοιχο δυναμικό ανταλλαγής ονομάζονται μη τοπικά (non-local). Η ύπαρξη του όρου ανταλλαγής οφείλεται αποκλειστικά στην αντισυμμετρικότητα της ορίζουσας Slater, δηλαδή στην απαγορευτική αρχή του Pauli, και ισχύει για όλα τα φερμιόνια, ουδέτερα ή φορτισμένα. Ο τελεστής $\frac{1}{r_{12}}$ είναι ανεξάρτητος του spin.

Συνεπώς, το ολοκλήρωμα της σχέσης (4.22) μπορεί να διαχωριστεί έτσι ώστε να προκύψει το ολοκλήρωμα του γινομένου δύο διαφορετικών spin τροχιακών χ_i και χ_j , τα οποία και τα δύο εξαρτώνται από την ίδια συντεταγμένη \vec{x}_2 . Επειδή οι spin συναρτήσεις είναι ορθοκανονικές, συνεπάγεται πως οι συνεισφορές ανταλλαγής υπάρχουν μόνο για ηλεκτρόνια του ίδιου spin, γιατί στην περίπτωση των αντιπαράλληλων spin, το μέγεθος

προς ολοκλήρωση θα περιείχε έναν παράγοντα του τύπου $\langle \alpha(s_2) | \beta(s_2) \rangle$ (ή $\langle \beta(s_2) | \alpha(s_2) \rangle$), ο οποίος είναι ίσος με το μηδέν και θα μηδένιζε όλο το ολοκλήρωμα.

Οι αναμενόμενες τιμές των $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$ και $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ είναι τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής των εξισώσεων (4.16) και (4.17), αντίστοιχα. Για τις τιμές των ολοκληρωμάτων Coulomb, ισχύει ότι είναι πάντοτε θετικές, αφού $\frac{1}{r}, \psi^2 > 0$, δηλαδή συνεισφέρουν θετικά στην ολική ενέργεια και συνεπώς αποσταθεροποιούν το σύστημα. Επίσης, οι τιμές των ολοκληρωμάτων K_{ij} διορθώνουν τις υπερβολικά μεγάλες τιμές των ολοκληρωμάτων J_{ij} . Τα J_{ij} υπερτιμούν την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων, ενώ τα K_{ij} έχουν αρνητικές τιμές, αντισταθμίζοντας κάπως αυτήν την υπερτίμηση, έχοντας απόλυτες τιμές ίσες με περίπου το 25 % των τιμών των J_{ij} .

Κάτι τελευταίο που θα πρέπει να τονιστεί είναι πως στο διπλό άθροισμα της σχέσης (4.14), ο όρος όπου $i = j$ επιτρέπεται. Αυτό σημαίνει ότι για $i = j$, το ολοκλήρωμα (4.16) περιγράφει την αλληλεπίδραση Coulomb ενός ηλεκτρονίου με τον εαυτό του, το οποίο έχει ως συνέπεια πως, ακόμα και στον υπολογισμό ενέργειας ενός μονοηλεκτρονιακού συστήματος, όπως το άτομο H, όπου δεν υπάρχει άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, η εξίσωση (4.16) θα δώσει μη μηδενικό αποτέλεσμα. Αυτή η αυτ-αλληλεπίδραση δεν έχει προφανώς φυσική σημασία. Ωστόσο, ο όρος ανταλλαγής επανορθώνει για αυτό το λάθος: για $i = j$, τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής είναι ακριβώς τα ίδια. Αφού στη σχέση (4.14) βρίσκονται με αντίθετα πρόσημα, αυτή η αυτ-αλληλεπίδραση αναιρείται. Το πρόβλημα της αυτ-αλληλεπίδρασης (το οποίο αντιμετωπίζεται τόσο κομψά στη θεωρία HF) και ο τρόπος έκφρασης της ενέργειας ανταλλαγής αποτελούν κύρια εμπόδια στις DFT προσεγγίσεις. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί πως αφού ο τελεστής Fock εξαρτάται μέσω του HF δυναμικού από τα spin τροχιακά, δηλαδή από τις λύσεις του προβλήματος ιδιοτιμών που πρέπει να λυθεί, η εξίσωση (4.18) δεν είναι ένα κανονικό πρόβλημα ιδιοτιμών που μπορεί να λυθεί με το συνήθη τρόπο. Αντ' αυτού, είναι μάλλον πρόβλημα ψευδο-ιδιοτιμών (pseudo-eigenvalue problem), το οποίο πρέπει να επιλυθεί επαναληπτικά (iteratively). Η τεχνική που χρησιμοποιείται ονομάζεται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field, SCF), καθώς τα τροχιακά υπολογίζονται βάσει του δικού τους φαινομενολογικού δυναμικού.

Μία σημαντική συνέπεια της προσεγγιστικής αντιμετώπισης της άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων είναι πως η πραγματική κυματοσυνάρτηση ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος δεν είναι ποτέ μία μοναδική ορίζουσα Slater. Εάν η Φ_{SD} δεν είναι η ακριβής κυματοσυνάρτηση N αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, τότε υπάρχει κάποιο άλλο σύστημα (αναγκαστικά υποθετικό μοντέλο) του οποίου είναι η σωστή κυματοσυνάρτηση; Ναι, η ορίζουσα Slater είναι ιδιοσυνάρτηση ενός Χαμιλτώνειου τελεστή, ο οποίος ορίζεται ως άθροισμα των τελεστών Fock της εξίσωσης (4.19):

$$\hat{H}_{HF} \Phi_{SD} = E_{HF}^0 \Phi_{SD} = \sum_i^N \hat{f}_i \Phi_{SD} = \sum_i^N \epsilon_i \Phi_{SD}. \quad (4.23)$$

Αφού ο τελεστής Fock είναι ένας φαινομενολογικός μονοηλεκτρονιακός τελεστής, η εξίσωση (4.23) περιγράφει ένα σύστημα N ηλεκτρονίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αλλά επί των οποίων δρα ένα φαινομενολογικό δυναμικό V_{HF} . Με άλλα λόγια, η ορίζουσα Slater είναι η ακριβής κυματοσυνάρτηση N μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που κινούνται στο πεδίο ενός φαινομενολογικού δυναμικού V_{HF} .

§4.1.4. Η ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΗ ΚΑΙ Η ΜΗ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ HARTREE-FOCK

Όταν ένα σύστημα έχει άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων τα οποία όλα βρίσκονται ανά ζεύγη ώστε η ολική πολλαπλότητα να είναι ίση με 1, τότε ονομάζεται σύστημα κλειστής στοιβάδας (closed shell). Σε αυτές τις περιπτώσεις, το αποτέλεσμα του HF υπολογισμού χαρακτηρίζεται από διπλά κατειλημμένα χωρικά τροχιακά, δηλαδή δύο spin τροχιακά χ_p και χ_q , τα οποία αποτελούνται από το ίδιο χωρικό τροχιακό ϕ_r που συνδυάζεται κάθε φορά με την α ή τη β spin συνάρτηση αντίστοιχα και έχουν την ίδια ενέργεια. Εάν τα χωρικά τροχιακά αναγκαστούν εξ αρχής να είναι διπλά κατειλημμένα, τότε η μέθοδος ονομάζεται περιορισμένη (restricted) προσέγγιση Hartree-Fock, RHF. Η RHF προσέγγιση είναι ανεπαρκής σε οποιοδήποτε σύστημα με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων ή σε συστήματα με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία όμως δεν καταλαμβάνουν ανά ζεύγη ένα χωρικό τροχιακό, δηλαδή συστήματα ανοιχτής στοιβάδας (open shell). Υπάρχουν δύο τρόποι αντιμετώπισης αυτών των συστημάτων στα πλαίσια της μεθόδου Hartree-Fock:

1. Όλα τα χωρικά τροχιακά καταλαμβάνονται ανά ζεύγη, εκτός από αυτά που πρέπει να είναι μονά κατειλημμένα, παραμένοντας όσο το δυνατόν περισσότερο στην RHF προσέγγιση. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται περιορισμένη ανοιχτής στοιβάδας (restricted open-shell) θεωρία Hartree-Fock, ROHF.
2. Εγκαταλείπεται πλήρως η έννοια των διπλά κατειλημμένων χωρικών τροχιακών και κάθε spin τροχιακό μπορεί να αποτελείται από το δικό του χωρικό τροχιακό, μέθοδος η οποία ονομάζεται μη περιορισμένη (unrestricted) θεωρία Hartree-Fock, UHF.

Στη θεωρία UHF, τα α και β τροχιακά δεν βρίσκονται υπό το ίδιο φαινομενολογικό δυναμικό, αλλά υπό τα διαφορετικά δυναμικά V_{HF}^{α} και V_{HF}^{β} . Συνεπώς, τα α και β τροχιακά διαφέρουν στα χωρικά χαρακτηριστικά τους και έχουν διαφορετικές ενέργειες. Η προσέγγιση UHF δίνει εξισώσεις οι οποίες είναι πολύ πιο απλές από τις αντίστοιχες της μεθόδου ROHF. Πιο συγκεκριμένα, η κυματοσυνάρτηση ROHF συνήθως δεν αποτελείται από μία μοναδική ορίζουσα Slater, αλλά αντιστοιχεί σε έναν περιορισμένο γραμμικό συνδυασμό μερικών ορίζουσών, όπου οι συντελεστές του αναπτύγματος καθορίζονται από τη συμμετρία του συστήματος. Από την άλλη πλευρά, στην προσέγγιση UHF υπάρχουν κυματοσυναρτήσεις οι οποίες προέρχονται από μία μόνο ορίζουσα Slater. Ένα μεγάλο μειονέκτημα της κυματοσυνάρτησης UHF είναι πως η αντίστοιχη ορίζουσα Slater δεν είναι πλέον ιδιοσυνάρτηση του τελεστή του ολικού spin, \widehat{S}^2 , το αντίθετο απ' ότι ισχύει τόσο για την ROHF, όσο και για την πραγματική κυματοσυνάρτηση. Όσο η αναμενόμενη τιμή $\langle \widehat{S}^2 \rangle$ μίας ορίζουσας Slater αποκλίνει από τη σωστή τιμή (δηλαδή την τιμή $S(S+1)$, όπου S είναι ο κβαντικός αριθμός του spin, ο οποίος αναπαριστά το ολικό spin του συστήματος), τόσο αυτή η μη περιορισμένη ορίζουσα περιέχει και συναρτήσεις που αντιστοιχούν σε καταστάσεις με μεγαλύτερη πολλαπλότητα spin και τόσο χάνει τη φυσική της σημασία.

§4.1.5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ

Μία ορίζουσα Slater, ως μία προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση, περιγράφει ένα σημαντικό κομμάτι της φυσικής ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος. Ωστόσο, δεν

αντιστοιχεί ποτέ στην πραγματική κυματοσυνάρτηση. Έτσι, σύμφωνα με το θεώρημα των παραλλαγών, η E_{HF} είναι πάντα μεγαλύτερη (δηλαδή λιγότερο αρνητική) από την ακριβή ενέργεια της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης E_0 (στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer και χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψιν τα σχετικιστικά φαινόμενα). Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών ενεργειών ονομάζεται ενέργεια συσχέτισης (correlation energy):

$$E_C^{\text{HF}} = E_0 - E_{\text{HF}}. \quad (4.24)$$

Η E_C^{HF} είναι μία αρνητική ποσότητα αφού $E_0, E_{\text{HF}} < 0$ και $|E_0| > |E_{\text{HF}}|$. Αποτελεί μέτρο του λάθους που εισάγεται από την προσέγγιση HF. Η ηλεκτρονιακή συσχέτιση προκαλείται κυρίως από τη στιγμιαία άπωση των ηλεκτρονίων, η οποία δε λαμβάνεται υπ' όψιν από το φαινομενολογικό HF δυναμικό. Μιλώντας πιο σχηματικά, τα ηλεκτρόνια συχνά πλησιάζουν υπερβολικά το ένα το άλλο στην προσέγγιση HF, επειδή η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση αντιμετωπίζεται με ένα μέσο τρόπο. Συνεπώς, η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγάλη, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα η E_{HF} να είναι μεγαλύτερη της E_0 . Αυτός ο όρος της ενέργειας συσχέτισης συνδέεται άμεσα συνδέεται άμεσα με τον όρο $\frac{1}{r_{12}}$ που ορίζει την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου στη

Χαμιλτωνειανή και προφανώς είναι μεγαλύτερος όσο μικρότερη είναι η απόσταση r_{12} μεταξύ των ηλεκτρονίων 1 και 2. Αυτός ο όρος ονομάζεται συνήθως δυναμική συσχέτιση ηλεκτρονίων (dynamical electron correlation), γιατί σχετίζεται με τις πραγματικές κινήσεις των επιμέρους ηλεκτρονίων και είναι ένα φαινόμενο μικρής εμβέλειας (short range). Ο δεύτερος όρος με σημαντική συνεισφορά στην E_C^{HF} είναι η μη δυναμική ή αλλιώς στατική συσχέτιση (non-dynamical, static correlation), η οποία αναφέρεται στο γεγονός ότι υπό ορισμένες συνθήκες, η ορίζουσα Slater της βασικής κατάστασης, δεν προσεγγίζει πλήρως την πραγματική βασική κατάσταση, καθώς υπάρχουν και άλλες ορίζουσες με συγκρίσιμες ενέργειες. Είναι ένα φαινόμενο μακράς εμβέλειας (long range). Μία ιδιαίτερη περίπτωση στατικής συσχέτισης είναι η επονομαζόμενη αριστερή-δεξιά συσχέτιση (left-right correlation), όπου κάθε ένα από τα δύο ηλεκτρόνια ενός χημικού δεσμού περνάει το μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου του σε ένα μόνο από τα δύο

άτομα, μεταξύ των οποίων έχει δημιουργηθεί ο δεσμός, ένα φαινόμενο του οποίου η σημασία αυξάνει με την αύξηση του μήκους δεσμού.

Τελικά, η E_C^{HF} δεν αφορά μόνο άμεσες συνεισφορές που συνδέονται με την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Καθώς αυτό το μέγεθος μετρά τη διαφορά μεταξύ της αναμενόμενης τιμής του \hat{H} που δρα επί μίας ορίζουσας Slater ($\langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{nuc-el}} + \hat{V}_{\text{el-el}} | \Phi_{\text{SD}} \rangle$) και της σωστής ενέργειας που λαμβάνεται από την πραγματική κυματοσυνάρτηση Ψ_0 , είναι προφανές ότι στην ενέργεια συσχέτισης θα συνεισφέρουν και όροι λόγω της κινητικής ενέργειας ή ακόμη και λόγω του όρου ηλεκτροστατικής έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου. Εάν, για παράδειγμα, η μέση απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρή στο επίπεδο HF, αυτό αυτόματα θα οδηγήσει σε πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια και σε πολύ μικρή (δηλαδή πολύ ισχυρή) έλξη μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίου. Αυτές οι έμμεσες συνεισφορές μπορούν να γίνουν πολύ σημαντικές και σε μερικές περιπτώσεις αποτελούν το καθοριστικό της E_C^{HF} .

§4.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΟΠΩΝ

§4.2.1. Η ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η πιθανοτική ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης οδηγεί στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα, $\rho(\vec{r})$, η οποία ορίζεται ως το πολλαπλό ολοκλήρωμα επί των spin συντεταγμένων όλων των ηλεκτρονίων και όλων πλην μίας των χωρικών συντεταγμένων:⁴⁷

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (4.25)$$

Η $\rho(\vec{r}_1)$ είναι πυκνότητα πιθανότητας, αν και συχνά αναφέρεται εκ παραδρομής ως ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης αυστηρά και μόνο ενός εκ των N ηλεκτρονίων εντός του στοιχείου όγκου $d\vec{r}_1$ με αυθαίρετο spin, ενώ τα υπόλοιπα $N-1$ ηλεκτρόνια έχουν τυχαίες θέσεις και spin στην κατάσταση που περιγράφεται από την Ψ . Ωστόσο, επειδή τα ηλεκτρόνια είναι μη διακριτά μεταξύ τους,

η πιθανότητα εύρεσης οποιουδήποτε ηλεκτρονίου σε αυτή τη θέση είναι N φορές η πιθανότητα για ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο. Η $\rho(\vec{r}_1)$ είναι μία μη αρνητική συνάρτηση των 3 μόνο χωρικών μεταβλητών, η οποία μηδενίζεται στο άπειρο και όταν ολοκληρωθεί ως προς \vec{r}_1 ισούται με τον ολικό αριθμό των ηλεκτρονίων:

$$\rho(\vec{r}_1 \rightarrow \infty) = 0, \quad (4.26)$$

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N. \quad (4.27)$$

Εν αντιθέσει με την κυματοσυνάρτηση, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι παρατηρήσιμο μέγεθος και μπορεί να μετρηθεί πειραματικά. Ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά της είναι πως στη θέση ενός οποιουδήποτε ατόμου, η $\rho(\vec{r})$ μεγιστοποιείται, έχοντας μία πεπερασμένη τιμή, λόγω των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται από το θετικό φορτίο του πυρήνα. Ωστόσο, σε αυτές τις θέσεις η βαθμίδα παρουσιάζει ασυνέχεια και προκύπτει ένα ιδιαίζον σημείο (cusp), το οποίο είναι συνέπεια της ανωμαλίας στον όρο $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ της Χαμιλτωνειανής, καθώς η απόσταση r_{iA} τείνει στο μηδέν.

§4.2.2. Η ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΖΕΥΓΟΥΣ

Η έννοια της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μπορεί να επεκταθεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να υπολογιστεί η πιθανότητα εύρεσης ενός ζεύγους ηλεκτρονίων με spins σ_1 και σ_2 ταυτόχρονα εντός στοιχείων όγκου $d\vec{r}_1$ και $d\vec{r}_2$, καθώς τα υπόλοιπα $N-2$ ηλεκτρόνια έχουν τυχαίες θέσεις και spins. Το μέγεθος που περικλείει αυτή την πληροφορία ονομάζεται πυκνότητα ζεύγους (pair density) και ορίζεται ως εξής:⁴⁷

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (4.28)$$

Αυτό το μέγεθος είναι μεγάλης σημασίας, αφού στην πραγματικότητα περιέχει όλη την πληροφορία σχετικά με την ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Είναι μία μη αρνητική ποσότητα, συμμετρική ως προς τις συντεταγμένες, κανονικοποιημένη ως προς τον ολικό αριθμό μη διακριτών ζευγών ηλεκτρονίων, $N(N-1)$, και η οποία επηρεάζεται από τα εξής:

1. Τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια και συνεπώς η κυματοσυνάρτηση που τα περιγράφει είναι αντισυμμετρική. Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια ίδιου spin δεν κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι αυτό το είδος συσχέτισης δεν σχετίζεται καθόλου με το φορτίο των ηλεκτρονίων, αλλά είναι άμεση συνέπεια της αρχής του Pauli. Ισχύει εξίσου για ουδέτερα φορτισμένα φερμιόνια και δεν ισχύει για δύο ηλεκτρόνια αντίθετου spin. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται ως συσχέτιση ανταλλαγής ή συσχέτιση Fermi (exchange or Fermi correlation). Αυτή η συσχέτιση συμπεριλαμβάνεται στην προσέγγιση Hartree-Fock, λόγω της αντισυμμετρίας της ορίζουσας Slater και συνεπώς δεν έχει καμία σχέση με την ενέργεια συσχέτισης E_C^{HF} του προηγούμενου κεφαλαίου.
2. Λόγω του φορτίου των ηλεκτρονίων, η ηλεκτροστατική άπωση εμποδίζει τα ηλεκτρόνια να πλησιάσουν υπερβολικά μεταξύ τους και εισάγεται στη Χαμιλτωνειανή μέσω του όρου $\frac{1}{r_{12}}$. Αυτό το φαινόμενο είναι ανεξάρτητο του spin και συνήθως είναι αυτό που περιγράφεται με τον όρο ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Για να διακριθεί από τη συσχέτιση Fermi, τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα περιγράφονται ως συσχέτιση Coulomb (Coulomb correlation). Στην προσέγγιση Hartree-Fock, η συσχέτιση Fermi λόγω της αντισυμμετρίας της συνάρτησης λαμβάνεται υπ' όψιν στην προσέγγιση Hartree-Fock, αφού η ορίζουσα Slater είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων δύο οποιωνδήποτε ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin κινούνται με ένα τελείως μη συσχετισμένο τρόπο και η συσχέτιση Coulomb δεν υφίσταται στο επίπεδο Hartree-Fock.

Συνεπώς, είναι βολικό να εκφραστεί η επίδραση της συσχέτισης Coulomb και Fermi επί της πυκνότητας ζεύγους, διαχωρίζοντας την πυκνότητα ζεύγους σε δύο όρους: τον πρώτο, ένα απλό γινόμενο των επιμέρους πυκνοτήτων, και το δεύτερο όρο, ο οποίος πηγάζει από τις συσχετίσεις Coulomb και Fermi:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)[1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)]. \quad (4.29)$$

Ο παράγοντας $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ ονομάζεται παράγοντας συσχέτισης. Συνεπώς, όταν $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = 0$, προκύπτει η πλήρως μη συσχετισμένη περίπτωση. Ωστόσο, ας σημειωθεί

ότι στην περίπτωση όπου $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = 0$, η $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ κανονικοποιείται σε λάθος αριθμό ζευγών, αφού $\rho_2^{\text{HF}, \sigma_1 \neq \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) = N^2$ αντί για $N(N-1)$ και συνεπώς περιέχει τη μη φυσική αυτ-αλληλεπίδραση. Στη συνέχεια, ορίζεται η προϋποθετική πιθανότητα $\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1)$, δηλαδή η πιθανότητα εύρεσης οποιουδήποτε ηλεκτρονίου στη θέση 2 του χώρου συντεταγμένων-spin εάν υπάρχει ήδη ένα άλλο στη θέση 1:

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)}. \quad (4.30)$$

Η προϋποθετική πυκνότητα ολοκληρώνεται προς $N-1$ ηλεκτρόνια, περιέχοντας όλα τα ηλεκτρόνια πλην του ηλεκτρονίου αναφοράς στη θέση \vec{x}_1 :

$$\int \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) d\vec{x}_2 = N-1. \quad (4.31)$$

Η διαφορά μεταξύ της $\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1)$ και της μη συσχετισμένης πιθανότητας εύρεσης ενός ηλεκτρονίου στη θέση \vec{x}_2 περιγράφει τη μεταβολή στην προϋποθετική πυκνότητα που οφείλεται στη συσχέτιση λόγω αυτ-αλληλεπίδρασης, και αλληλεπίδρασης Coulomb και ανταλλαγής, σε σχέση με την πλήρως μη συσχετισμένη περίπτωση:

$$h_{\text{xc}}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_2) f(\vec{x}_1; \vec{x}_2). \quad (4.32)$$

Αφού η συσχέτιση συνήθως οδηγεί σε ελάττωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στη θέση \vec{x}_2 σε σχέση με την περίπτωση του ανεξάρτητου σωματιδίου, το μέγεθος $h_{\text{xc}}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ ονομάζεται οπή ανταλλαγής-συσχέτισης, η οποία συνήθως έχει αρνητικό πρόσημο, ειδικά στην περιοχή του ηλεκτρονίου αναφοράς. Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (4.32), λαμβάνοντας υπ' όψιν τη σχέση (4.31), καθώς και ότι $\int \rho(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = N$, προκύπτει ότι η οπή ανταλλαγής-συσχέτισης περιέχει ακριβώς το φορτίο ενός ηλεκτρονίου:

$$\int h_{\text{xc}}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1. \quad (4.33)$$

Η έννοια της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης χρησιμοποιείται ευρέως στη θεωρία συναρτησιοειδών πυκνότητας και οι πιο σχετικές ιδιότητες της αποτελούν το θέμα της επόμενης παραγράφου.

§4.2.3. ΟΠΕΣ FERMI ΚΑΙ COULOMB

Η ιδέα της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης επιτρέπει μία πολύ περιγραφική και ελκυστική προσέγγιση στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η συσχέτιση ανταλλαγής και Coulomb επηρεάζει την ηλεκτρονιακή κατανομή σε ένα άτομο ή μόριο.⁴⁷ Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, μπορούμε να φανταστούμε ένα ηλεκτρόνιο να σκάβει μία τρύπα γύρω από τον εαυτό του, έτσι ώστε η πιθανότητα εύρεσης ενός άλλου ηλεκτρονίου στην περιοχή να μειώνεται. Καθώς η πυκνότητα της οπής είναι συνήθως αρνητική, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση της απαραίτητως θετικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε μία συγκεκριμένη θέση εντός της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης είναι ελκτική. Χρησιμοποιώντας τις νεοεισαχθείσες έννοιες, ας ξαναδούμε την αναμενόμενη τιμή του $\hat{V}_{\text{el-el}}$, του απωστικού όρου μεταξύ ηλεκτρονίων στη Χαμιλτωνειανή [σχέση (4.4)], ο οποίος αντιστοιχεί στη δυναμική ενέργεια λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης των ηλεκτρονίων, $E_{\text{el-el}}$. Αυτή η αλληλεπίδραση εξαρτάται από το γινόμενο της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων με την πιθανότητα να βρεθούν τα δύο ηλεκτρόνια σε αυτήν την απόσταση. Συνεπώς, μπορούμε να εκφράσουμε την $E_{\text{el-el}}$ βάσει του ανεξάρτητου από το spin αντίστοιχου της πυκνότητας ζεύγους, δηλαδή έχοντας ολοκληρώσει ως προς τις spin συντεταγμένες:

$$E_{\text{el-el}} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.34)$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho(\vec{r}_1)h_{\text{XC}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, δηλαδή το αντίστοιχο της σχέσης (4.32) αφού έχει ενσωματωθεί το spin, μπορούμε να διαχωρίσουμε την $E_{\text{el-el}}$ σε δύο συνεισφορές που μπορούν εύκολα να ερμηνευθούν:

$$E_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{\text{XC}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.35)$$

Ο πρώτος όρος είναι ο $\mathcal{J}[\rho]$, η κλασική ηλεκτροστατική ενέργεια αλληλεπίδρασης μίας κατανομής φορτίου με τον εαυτό της. Και πάλι, είναι σημαντικό να γίνει αντιληπτό ότι ο $\mathcal{J}[\rho]$ όρος περιέχει επίσης τη μη φυσική αυτ-αλληλεπίδραση, το οποίο μπορεί εύκολα να δειχθεί θεωρώντας ένα σύστημα ενός ηλεκτρονίου: με μόνο ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί φυσικά να υπάρξει κουλομπική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, ωστόσο, και σε αυτήν την περίπτωση, ισχύει ότι $\mathcal{J}[\rho] \neq 0$. Ο δεύτερος όρος είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ της πυκνότητας φορτίου και της κατανομής φορτίου της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης. Περιέχει τη διόρθωση για την αυτ-αλληλεπίδραση καθώς και τις συνεισφορές όλων των κβαντομηχανικών φαινομένων συσχέτισης.

Η συνάρτηση οπής ανταλλαγής-συσχέτισης μπορεί να διαχωριστεί στην οπή Fermi, $h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, και στην οπή Coulomb, $h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (4.36)$$

όπου η πρώτη είναι η οπή στην πυκνότητα πιθανότητας των ηλεκτρονίων λόγω της αρχής του Pauli, δηλαδή της αντισυμμετρικότητας της κυματοσυνάρτησης και ισχύει μόνο για ηλεκτρόνια του ίδιου spin. Η δεύτερη έχει συνεισφορές από ηλεκτρόνια οποιουδήποτε spin και είναι η οπή που προκύπτει από την $\frac{1}{r_{12}}$ ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Αυτοί οι ορισμοί πηγάζουν από την εικόνα HF, όπου η οπή Fermi λαμβάνεται υπ' όψιν μέσω της χρήσης της μίας ορίζουσας Slater, ενώ η οπή Coulomb αγνοείται πλήρως. Αν και ο διαχωρισμός της h_{XC} σε συνεισφορές ανταλλαγής και συσχέτισης είναι βολικός, πρέπει πάντοτε να θυμόμαστε ότι μόνο η συνολική οπή έχει φυσική σημασία.

§4.2.3.1. Η ΟΠΗ FERMI

Πρώτα απ' όλα, ας σημειώσουμε ότι η οπή Fermi, η οποία οφείλεται στην αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης, υπερिशύει κατά πολύ της οπής Coulomb. Δεύτερον, μία πολύ σημαντική ιδιότητα της οπής Fermi είναι πως, όπως και η συνολική οπή, όταν ολοκληρώνεται, δίνει την τιμή -1 :

$$\int h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1. \quad (4.37)$$

Αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό, διότι σημαίνει ότι η προϋποθετική πιθανότητα των ηλεκτρονίων με spin σ όταν ολοκληρωθεί δίνει $N_\sigma - 1$ αντί για N_σ , αφού υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο με το ίδιο spin σ , το οποίο είναι ήδη γνωστό ότι βρίσκεται στη θέση \vec{r}_1 . Συνεπώς, αυτό το ηλεκτρόνιο αφαιρείται από την κατανομή. Με την αφαίρεση ενός φορτίου, η οπή Fermi επιλύει και το πρόβλημα της αυτ-αλληλεπίδρασης. Επιπλέον, λόγω της αρχής του Pauli, η οποία διασφαλίζει ότι δύο ηλεκτρόνια ίδιου spin δεν μπορούν να βρίσκονται στην ίδια θέση, η οπή Fermi πρέπει να ισούται με το αντίθετο της πυκνότητας των ηλεκτρονίων με το ίδιο spin όπως αυτό του ηλεκτρονίου αναφοράς στη θέση του ηλεκτρονίου αναφοράς καθώς $\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$:

$$h_X(\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1; \vec{r}_1) = -\rho(\vec{r}_1). \quad (4.38)$$

Τι ισχύει όμως για το σχήμα της οπής Fermi; Πρώτον, μπορεί να δειχθεί ότι η h_X είναι αρνητική παντού, και δεύτερον, μετασχηματίζοντας τη σχέση (4.32) για την περίπτωση που υπάρχει μόνο ανταλλαγή, προκύπτει:

$$h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2) f_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2), \quad (4.39)$$

το οποίο σημαίνει ότι το σχήμα δεν εξαρτάται μόνο από τον παράγοντα συσχέτισης Fermi, αλλά και από την πυκνότητα στη θέση \vec{r}_2 , το οποίο με τη σειρά του έχει ως συνέπεια η συνάρτηση να μην έχει σφαιρική συμμετρία. Συνήθως, η οπή ανταλλαγής είναι μέγιστη γύρω από το ηλεκτρόνιο αναφοράς. Εάν ωστόσο το ηλεκτρόνιο αναφοράς βρίσκεται σε μία θέση \vec{r}_1 μακριά από το άτομο ή μόριο, η οπή Fermi θα μεταβάλλεται αργά όταν η θέση \vec{r}_2 βρίσκεται εντός περιοχών με σημαντική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Γύρω από το ηλεκτρόνιο αναφοράς, θα είναι σχεδόν μηδενική γιατί η $\rho(\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1)$ θα έχει μικρή τιμή. Κατά κάποιον τρόπο, η οπή Fermi «μένει πίσω» όταν το ηλεκτρόνιο αναφοράς βγαίνει εκτός των περιοχών φυσιολογικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η οπή Fermi τείνει να απεντοπιστεί.

§4.2.3.2. Η ΟΠΗ COULOMB

Από τις σχέσεις (4.35) και (4.37), καθίσταται προφανές ότι η οπή Coulomb κανονικοποιείται στην τιμή μηδέν, δηλαδή το ολοκλήρωμα ως προς το σύνολο του χώρου δεν περιέχει φορτίο:

$$\int h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0, \quad (4.40)$$

το οποίο ερμηνεύεται σωστά από φυσικής πλευράς, αφού για ηλεκτρόνια διαφορετικού spin, η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου με spin σ οπουδήποτε στο χώρο ισούται με τον ολικό αριθμό των ηλεκτρονίων με το αυτό spin, δηλαδή N_σ . Αυτό το αποτέλεσμα δεν εξαρτάται από τις θέσεις των ηλεκτρονίων με spin $\sigma' \neq \sigma$. Επίσης, δεν υπάρχει ανάγκη διόρθωσης λόγω της αυτ-αλληλεπίδρασης. Η οπή Coulomb θα είναι αρνητική και θα έχει τη μεγαλύτερη τιμή της στη θέση του ηλεκτρονίου αναφοράς αφού προέρχεται από την $\frac{1}{r_{12}}$ ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, η οποία κρατά τα ηλεκτρόνια σε απόσταση. Αφού υπάρχει μία πεπερασμένη πιθανότητα δύο ηλεκτρόνια (σημειακά φορτία χωρίς όγκο) με διαφορετικό spin μπορούν να βρεθούν εντός του ίδιου στοιχείου όγκου, η $h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ δεν έχει προκαθορισμένη τιμή καθώς η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων μηδενίζεται, εν αντιθέσει με την οπή Fermi η οποία τείνει στην τιμή $-\rho(\vec{r}_1)$. Ωστόσο, αυτό που αντανακλά η $h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ καθώς η \vec{r}_2 τείνει στην \vec{r}_1 είναι η συνθήκη του ιδιάζοντος σημείου, η οποία ήδη απαντήθηκε στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Επειδή δεν μπορούν να υπάρξουν δύο ηλεκτρόνια με ίδιο spin στο ίδιο σημείο του χώρου, η συνθήκη του ιδιάζοντος σημείου συμβαίνει μόνο για ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin. Αφού το ολοκλήρωμα της οπής Coulomb ισούται με μηδέν, πρέπει η οπή να είναι θετική σε κάποια σημεία του χώρου. Με άλλα λόγια, η πυκνότητα μειώνεται από περιοχές κοντά στο ηλεκτρόνιο αναφοράς και συσσωρεύεται σε περιοχές μακριά από αυτό.

Συνοψίζοντας αυτά που έχουμε αναφέρει μέχρι στιγμής, διαπιστώνουμε πως η συμβατική προσέγγιση στην κβαντική μηχανική χρησιμοποιεί την κυματοσυνάρτηση Ψ ως το κεντρικό μέγεθος. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτό είναι πως εφ' όσον η Ψ είναι γνωστή (ή έστω μία καλή προσέγγισή της), τότε όλες οι πληροφορίες για τη συγκεκριμένη κατάσταση του υπό μελέτη συστήματος μπορούν να υπολογιστούν. Τυπικό παράδειγμα αυτής της μεθοδολογίας είναι η προσέγγιση Hartree-Fock, υπάρχει

ωστόσο ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα. Η κυματοσυνάρτηση είναι ένα πολύ περίπλοκο μέγεθος, το οποίο δεν είναι παρατηρήσιμο πειραματικά και εξαρτάται από $4N$ μεταβλητές, τρεις χωρικές και μία του spin για κάθε ένα από τα N ηλεκτρόνια. Τα συστήματα ενδιαφέροντος για τη Χημεία, τη Βιολογία και την Επιστήμη Υλικών περιέχουν πολλά άτομα και ακόμη περισσότερα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, οποιαδήποτε κυματοσυνάρτηση θα φτάσει σύντομα σε ένα μη εύχρηστο μέγεθος, το οποίο όχι μόνο κάνει τον υπολογιστικό χειρισμό τρομερά δύσκολο, αν όχι ανέφικτο, αλλά επίσης μειώνει την πιθανότητα της περιγραφικής κατανόησης και διαισθητικής προσέγγισης. Από την άλλη πλευρά, ο Χαμιλτώνειος τελεστής \hat{H} αποτελείται από τελεστές που δρουν σε ένα μόνο (\hat{T} και $\hat{V}_{\text{nuc-el}}$) ή το πολύ δύο ($\hat{V}_{\text{el-el}}$) σωματίδια κάθε φορά, ανεξαρτήτως του μεγέθους του συστήματος. Συνεπώς κάποιος μπορεί να αναρωτηθεί εάν η περίπλοκη κυματοσυνάρτηση είναι πραγματικά απαραίτητη για τον υπολογισμό της ενέργειας και των άλλων ιδιοτήτων, ή αν περιέχει πλεονάζουσες και άσχετες πληροφορίες ως προς αυτόν τον στόχο και μπορούμε να καταφύγουμε σε ένα άλλο λιγότερο περίπλοκο μέγεθος ως κεντρική μεταβλητή.

Αντιθέτως, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\vec{r})$, ένα μέγεθος που εξαρτάται από τρεις μόνο χωρικές μεταβλητές και συνεπώς είναι αντικείμενο του τρισδιάστατου φυσικού χώρου θα μπορούσε να αποτελέσει ένα μέσο για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger. Αυτή η προσπάθεια έχει κάποιες πιθανότητες επιτυχίας λόγω των εξής παρατηρήσεων:

1. Ο Χαμιλτώνειος τελεστής οποιουδήποτε ατομικού ή μοριακού συστήματος καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων N , τη θέση των πυρήνων στο χώρο R_A , και τα φορτία των πυρήνων Z_A .
2. Από τη στιγμή που η Χαμιλτωνειανή είναι γνωστή, μπορούμε, τουλάχιστον θεωρητικά, να λύσουμε την εξίσωση Schrödinger.

Στα προηγούμενα κεφάλαια, έχουμε δείξει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα έχει τις εξής ιδιότητες:

1. Το ολοκλήρωμα της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων N .

2. Η $\rho(\vec{r})$ έχει μέγιστα, τα οποία στην πραγματικότητα είναι άρτια ιδιάζοντα σημεία, μόνο στις θέσεις των πυρήνων R_A .
3. Η πυκνότητα στη θέση του πυρήνα περιέχει πληροφορίες για το πυρηνικό φορτίο Z_A .

Συνεπώς, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παρέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τη στοιχειοθέτηση της Χαμιλτωνειανής του συγκεκριμένου συστήματος και φαίνεται εύλογο το γεγονός ότι η $\rho(\vec{r})$ αρκεί για μία πλήρη περιγραφή όλων των μοριακών ιδιοτήτων. Πρώτες προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση ήταν το μοντέλο Thomas-Fermi,^{48,49} καθώς και η προσέγγιση του Slater για την ανταλλαγή Hartree-Fock, γνωστή και ως μέθοδος Hartree-Fock-Slater ή αλλιώς μέθοδος X_a.⁵⁰

§4.3. ΤΑ ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ HOHENBERG-KOHN

Η θεωρία DFT, όπως τη γνωρίζουμε σήμερα, γεννήθηκε το 1964, όταν δημοσιεύτηκε ένα άρθρο ορόσημο των Hohenberg και Kohn.⁵¹ Τα θεωρήματα που αποδείχθηκαν σε αυτό το άρθρο έμελλε να αποτελέσουν τους κύριους θεωρητικούς στύλους επί των οποίων όλες οι σύγχρονες θεωρίες συναρτησιοειδών πυκνότητας θεμελιώνονται.

§4.3.1. ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΘΕΩΡΗΜΑ ΤΩΝ HOHENBERG-KOHN: ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΤΗΣ ΥΠΑΡΞΗΣ

Το πρώτο θεώρημα των Hohenberg-Kohn παρέχει την απόδειξη της εικασίας ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα προσδιορίζει κατά μοναδικό τρόπο το Χαμιλτώνειο τελεστή και συνεπώς όλες τις ιδιότητες του συστήματος.⁵¹ Το πρώτο θεώρημα αναφέρει ότι: «το εξωτερικό δυναμικό $\vec{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$ είναι ένα μοναδικό συναρτησιοειδές της $\rho(\vec{r})$, συν ή πλην μία σταθερά· αφού με τη σειρά του το $\vec{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$ καθορίζει τον τελεστή \hat{H} , βλέπουμε ότι η βασική κατάσταση ενός συστήματος πολλών σωματιδίων είναι ένα μοναδικό συναρτησιοειδές της $\rho(\vec{r})$ », το οποίο συνοψίζεται σχηματικά ως εξής:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \text{ και τις υπόλοιπες ιδιότητες.} \quad (4.41)$$

Αφού η ενέργεια της βασικής κατάστασης είναι συναρτησιοειδής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της βασικής κατάστασης, το ίδιο θα πρέπει να ισχύει και για τις επιμέρους συνιστώσες της:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\text{el-el}}[\rho_0] + E_{\text{nuc-el}}[\rho_0]. \quad (4.42)$$

Σε αυτή την ενεργειακή έκφραση, είναι βολικός ο διαχωρισμός μεταξύ των όρων που εξαρτώνται από το σύστημα, δηλαδή τη δυναμική ενέργεια λόγω της έλξης ηλεκτρονίου-πυρήνα $E_{\text{nuc-el}}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{nuc-el}} d\vec{r}$, και αυτών που είναι καθολικοί (με την έννοια ότι δεν εξαρτώνται από τους αριθμούς N , R_A και Z_A), δηλαδή την κινητική ενέργεια $T[\rho_0]$ και τη δυναμική ενέργεια λόγω της άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου $E_{\text{el-el}}[\rho_0]$:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{nuc-el}} d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{\text{el-el}}[\rho_0]. \quad (4.43)$$

Αθροίζοντας τους ανεξάρτητους του συστήματος όρους σε ένα νέο μέγεθος, το συναρτησιοειδές Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho_0]$, προκύπτει ότι:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{nuc-el}} d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0]. \quad (4.44)$$

Με άλλα λόγια, εάν το συναρτησιοειδές Hohenberg-Kohn δράσει επί μίας αυθαίρετης πυκνότητας $\rho(\vec{r})$, τότε προκύπτει η αναμενόμενη τιμή $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{el-el}} | \Psi \rangle$, όπου \hat{T} και $\hat{V}_{\text{el-el}}$ οι τελεστές της κινητικής ενέργειας και της άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων και Ψ η κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης, η οποία συνδέεται με αυτή την πυκνότητα (δηλαδή η Ψ , μεταξύ όλων των κυματοσυναρτήσεων που δίνουν την πυκνότητα ρ , είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια):

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{el-el}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{el-el}} | \Psi \rangle. \quad (4.45)$$

Έτσι, το συναρτησιοειδές $F_{\text{HK}}[\rho]$ είναι το «Άγιο Δισκοπότηρο» της DFT. Εάν ήταν ακριβώς γνωστό, η εξίσωση Schrödinger θα είχε λυθεί όχι προσεγγιστικά, αλλά επακριβώς. Και, αφού το συναρτησιοειδές είναι καθολικό και πλήρως ανεξάρτητο από

το υπό μελέτη σύστημα, ισχύει εξίσου και για το άτομο του υδρογόνου και για γιγαντιαία μόρια, όπως το DNA! Το $F_{HK}[\rho]$ περιέχει το συναρτησιοειδές της κινητικής ενέργειας $T[\rho]$ και αυτό της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, $E_{el-el}[\rho]$. Η αναλυτική μορφή και των δύο συναρτησιοειδών δυστυχώς δεν είναι γνωστή. Ωστόσο, από το δεύτερο συναρτησιοειδές μπορούμε να αφαιρέσουμε τουλάχιστον τον κλασικό όρο Coulomb $J[\rho]$, ο οποίος είναι ήδη γνωστός:

$$E_{el-el}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{nuc}[\rho] = J[\rho] + E_{nuc}[\rho]. \quad (4.46)$$

Ο όρος $E_{nuc}[\rho]$ είναι η μη κλασική συνεισφορά στην αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και περιέχει τα φαινόμενα της αυτ-αλληλεπίδρασης, της συσχέτισης ανταλλαγής και της συσχέτισης Coulomb. Η εύρεση των αναλυτικών εκφράσεων των αγνώστων αυτών συναρτησιοειδών, δηλαδή των $T[\rho]$ και $E_{nuc}[\rho]$, είναι η μέγιστη πρόκληση της DFT σήμερα.

Η πυκνότητα της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης προσδιορίζει με ένα και μοναδικό τρόπο το Χαμιλτώνιο τελεστή, ο οποίος χαρακτηρίζει όλες τις καταστάσεις του συστήματος, τη βασική και τις διηγευμένες. Συνεπώς, όλες οι ιδιότητες όλων των καταστάσεων του συστήματος καθορίζονται τυπικά από την πυκνότητα της βασικής κατάστασης (αν και θα ήταν απαραίτητα και άλλα συναρτησιοειδή, γιατί τα $\int \rho(\vec{r}) V_{nuc-el} d\vec{r} + F_{HK}[\rho]$ δίνουν την ενέργεια της βασικής κατάστασης E_0 , αλλά όχι και τις ιδιότητες των διηγευμένων καταστάσεων). Στην επόμενη παράγραφο, θα δούμε ότι ο λόγος για τον οποίο η DFT ονομάζεται συνήθως ως μία θεωρία της βασικής κατάστασης μόνο, είναι το δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn. Από την άλλη πλευρά, μόνο η πυκνότητα της βασικής κατάστασης και όχι αυτή μίας διηγευμένης κατάστασης περιέχει τις πληροφορίες για τις θέσεις και τα φορτία των πυρήνων, επιτρέποντας έτσι την αντιστοίχιση της πυκνότητας με το εξωτερικό δυναμικό.

§4.3.2. ΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΩΡΗΜΑ ΤΩΝ HOHENBERG-KOHN: ΘΕΩΡΗΜΑ ΠΑΡΑΛΛΑΓΩΝ

Μέχρι αυτό το σημείο, έχουμε θεμελιώσει ότι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης είναι θεωρητικά αρκετή για να υπολογίσουμε όλες τις ιδιότητες του

συστήματος. Αλλά πώς μπορούμε να είμαστε σίγουροι ότι η συγκεκριμένη πυκνότητα είναι πράγματι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης, την οποία αναζητούμε; Μία θεωρητική προσέγγιση για την επίλυση αυτού του προβλήματος δόθηκε μέσω του δεύτερου θεωρήματος των Hohenberg-Kohn.⁵¹ Με απλά λόγια, αυτό το θεώρημα δηλώνει ότι το $F_{\text{HK}}[\rho]$, το συναρτησιοειδές που δίνει την ενέργεια της βασικής κατάστασης του συστήματος, δίνει τη χαμηλότερη ενέργεια μόνο και μόνο αν η εισαγόμενη πυκνότητα είναι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης ρ_0 , το οποίο στην πραγματικότητα δεν είναι τίποτα παραπάνω από το θεώρημα των μεταβολών, η οποία στο παρόν πλαίσιο μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{nuc-el}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{el-el}}[\tilde{\rho}]. \quad (4.47)$$

Με άλλα λόγια, αυτό σημαίνει ότι για οποιαδήποτε δοκιμαστική πυκνότητα $\tilde{\rho}(\vec{r})$ (η οποία ικανοποιεί τις απαραίτητες οριακές συνθήκες, όπως $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, και η οποία σχετίζεται με κάποιο εξωτερικό δυναμικό V_{ext}), η ενέργεια που λαμβάνεται από το συναρτησιοειδές της σχέσης (4.42) αναπαριστά ένα άνω φράγμα της πραγματικής ενέργειας της βασικής κατάστασης E_0 . Η E_0 προκύπτει μόνο εάν η ακριβής πυκνότητα της βασικής κατάστασης εισαχθεί στην εξίσωση (4.44). Η απόδειξη της ανισότητας της σχέσης (4.47) είναι απλή, αφού χρησιμοποιεί τη θεωρία μεταβολών που θεμελιώθηκε για τις κυματοσυναρτήσεις. Όπως έχει δειχθεί, οποιαδήποτε δοκιμαστική πυκνότητα $\tilde{\rho}(\vec{r})$ ορίζει τη δική της Χαμιλτωνειανή \tilde{H} και συνεπώς τη δική της κυματοσυνάρτηση $\tilde{\Psi}$. Αυτή η κυματοσυνάρτηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση για τη Χαμιλτωνειανή που προκύπτει από το ακριβές εξωτερικό δυναμικό V_{ext} . Συνεπώς, προκύπτει ότι:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{\text{el-el}}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (4.48)$$

το οποίο είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα.

§4.4. Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ KOHN-SHAM

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δείξουμε πώς τα θεωρήματα των Hohenberg και Kohn του προηγούμενου κεφαλαίου εφαρμόζονται στην πράξη. Η προσέγγιση που θα ακολουθήσουμε προέρχεται από το δεύτερο θεμελιώδες άρθρο της σύγχρονης DFT, το άρθρο των Kohn και Sham.⁵² Στο επίκεντρο της επιχειρηματολογίας τους βρίσκεται η συνειδητοποίηση πως τα περισσότερα προβλήματα με τις παλιότερες προσεγγίσεις που στηρίζονταν στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα συνδέονται με τον τρόπο με τον οποίο προσδιορίζεται η κινητική ενέργεια. Συνειδητοποιώντας πως προσεγγίσεις βασισμένες στα τροχιακά, όπως η Hartree-Fock, συμπεριφέρονται καλύτερα ως προς αυτή την παράμετρο, οι Kohn και Sham εισήγαγαν την έννοια ενός μη αλληλεπιδρόντος συστήματος αναφοράς για να διευκολύνουν την κατάσταση, το οποίο κατασκευάζεται από ένα σύνολο τροχιακών (δηλαδή συναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου) έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας να μπορεί να υπολογιστεί με αρκετή ακρίβεια. Το υπόλοιπο συγχωνεύεται με τις μη κλασικές συνεισφορές στην άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, οι οποίες είναι επίσης άγνωστες, αλλά συνήθως σχετικά μικρές. Με αυτή τη μέθοδο, όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες υπολογίζονται ακριβώς, αφήνοντας ένα μόνο μικρό κομμάτι της συνολικής ενέργειας να υπολογιστεί μέσω ενός προσεγγιστικού συναρτησιοειδούς.

§4.4.1. ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΚΑΙ ΤΟ ΜΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΟΝ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Τα θεωρήματα των Hohenberg-Kohn επιτρέπουν την κατασκευή μίας αυστηρά θεμελιωμένης θεωρίας πολλών σωμάτων, χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ως το θεμελιώδες μέγεθος. Σε αυτό το πλαίσιο, η ενέργεια της βασικής κατάστασης ενός ατομικού ή μοριακού συστήματος γράφεται ως εξής:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{nuc-el}} d\vec{r} \right), \quad (4.49)$$

όπου το συναρτησιοειδές $F[\rho]$ περιέχει τις επιμέρους συνεισφορές της κινητικής ενέργειας, την κλασική αλληλεπίδραση Coulomb και το μη κλασικό κομμάτι λόγω της διόρθωσης της αυτ-αλληλεπίδρασης, της ανταλλαγής (δηλαδή της αντισυμμετρίας) και των φαινομένων συσχέτισης:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{\text{nuc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.50)$$

Από αυτούς τους όρους, μόνο ο $J[\rho]$ είναι γνωστός, ενώ οι αναλυτικές μορφές των άλλων δύο συνεισφορών παραμένουν μυστήριο. Είναι ιδιαίτερης σημασίας να βρεθεί ένας τρόπος να υπολογιστεί η κινητική ενέργεια με μεγαλύτερη ακρίβεια, το οποίο είναι αυτό ακριβώς που οι Kohn και Sham ανέλαβαν να κάνουν.

Στην προσέγγιση Hartree-Fock, η κυματοσυνάρτηση ήταν μία μοναδική ορίζουσα Slater Φ_{SD} που κατασκευαζόταν από N spin τροχιακά. Αν και η ορίζουσα Slater εισέρχεται στη μέθοδο Hartree-Fock ως προσέγγιση της N -ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης, η Φ_{SD} μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως η ακριβής κυματοσυνάρτηση ενός φανταστικού συστήματος N μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων (δηλαδή ηλεκτρονίων που συμπεριφέρονται ως μη φορτισμένα φερμιόνια και συνεπώς δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb), κινούμενα υπό το φαινομενολογικό δυναμικό V_{HF} . Για αυτό τον τύπο κυματοσυνάρτησης, η κινητική ενέργεια μπορεί να εκφραστεί ακριβώς ως εξής:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle. \quad (4.51)$$

Τα spin τροχιακά χ_i που εμφανίζονται στη σχέση (4.51) επιλέγονται έτσι ώστε η αναμενόμενη τιμή E_{HF} να λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της (υπό το συνήθη περιορισμό ότι τα χ_i παραμένουν ορθοκανονικά):

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{nuc-el} + \hat{V}_{el-el} | \Phi_{SD} \rangle. \quad (4.52)$$

Η σημαντική σύνδεση αυτού του αποτελέσματος με τη DFT είναι η χρησιμοποίηση της παραπάνω έκφρασης για την κινητική ενέργεια, η οποία ισχύει για μη αλληλεπιδρόντα φερμιόνια, ώστε να υπολογιστεί το μεγαλύτερο κλάσμα της κινητικής ενέργειας του υπό μελέτη αλληλεπιδρόντος συστήματος.

Το επόμενο βήμα είναι κρίσιμο. Δείξαμε προηγουμένως ότι οι ακριβείς κυματοσυναρτήσεις των μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων είναι ορίζουσες Slater. Συνεπώς, είναι δυνατό να κατασκευαστεί ένα μη αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς, με μία Χαμιλτωνειανή στην οποία θα έχουμε εισάγει ένα φαινομενολογικό, τοπικό δυναμικό $V_s(\vec{r})$:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i). \quad (4.53)$$

Αφού αυτή η Χαμιλτωνειανή δεν περιέχει αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, περιγράφει πράγματι ένα μη αλληλεπιδρόν σύστημα. Κατ' αναλογία, η βασική του κατάσταση αναπαριστάται από μία ορίζουσα Slater:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (4.54)$$

όπου τα spin τροχιακά ορίζονται ή αλλιώς τροχιακά Kohn-Sham, σε πλήρη αντιστοιχία με την προσέγγιση Hartree-Fock, από τη σχέση:

$$\hat{f}^{\text{KS}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (4.55)$$

με τον τελεστή Kohn-Sham ενός ηλεκτρονίου να ορίζεται ως εξής:

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}). \quad (4.56)$$

Η σύνδεση αυτού του φανταστικού συστήματος με αυτό για το οποίο πραγματικά ενδιαφερόμαστε θεμελιώνεται επιλέγοντας με τέτοιον τρόπο το φαινομενολογικό δυναμικό V_S έτσι ώστε η πυκνότητα που προκύπτει από το άθροισμα των τετραγώνων των μέτρων των τροχιακών $\{\varphi_i\}$ να είναι ακριβώς ίση με την πυκνότητα της βασικής κατάστασης του πραγματικού συστήματος υπό μελέτη των ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (4.57)$$

§4.4.2. ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ KOHN-SHAM

Σε αυτό το σημείο, επιστρέφουμε στο αρχικό μας πρόβλημα, δηλαδή στον καλύτερο υπολογισμό της κινητικής ενέργειας. Η πολύ έξυπνη ιδέα των Kohn και Sham ήταν να συνειδητοποιήσουν ότι εάν δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την κινητική ενέργεια αναλυτικά και με ακρίβεια μέσω ενός συναρτησιοειδούς, τότε θα πρέπει να είμαστε λιγότερο φιλόδοξοι και να συγκεντρωθούμε στο να υπολογίσουμε όσο μπορούμε περισσότερο από την πραγματική κινητική ενέργεια ακριβώς. Μετά, το υπόλοιπο θα πρέπει να υπολογιστεί με έναν προσεγγιστικό τρόπο. Γι' αυτό το λόγο, πρότειναν να χρησιμοποιηθεί η σχέση (4.51) για να υπολογιστεί η ακριβής κινητική ενέργεια του μη αλληλεπιδρόντος συστήματος αναφοράς με την ίδια πυκνότητα όπως το πραγματικό αλληλεπιδρόν σύστημα:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (4.58)$$

Φυσικά, η κινητική ενέργεια του μη αλληλεπιδρόντος συστήματος δεν είναι ίδια με αυτή του πραγματικού, ακόμα και αν τα συστήματα έχουν την ίδια πυκνότητα, δηλαδή $T_s \neq T$. Οι Kohn και Sham το συμπεριέλαβαν αυτό εισάγοντας τον ακόλουθο διαχωρισμό του συναρτησιοειδούς $F[\rho]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (4.59)$$

όπου η E_{xc} , η επονομαζόμενη ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ορίζεται μέσω της σχέσης (4.59) ως εξής:

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{el-el}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{nuc}[\rho]. \quad (4.60)$$

Το εναπομείναν τμήμα της πραγματικής κινητικής ενέργειας, T_c , το οποίο δεν υπολογίζεται από την T_s , προστίθεται απλώς στις μη κλασικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Με άλλα λόγια, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης E_{xc} είναι το συναρτησιοειδές που περιέχει οτιδήποτε είναι άγνωστο και, ανεξαρτήτως ονόματος, δεν περιέχει μόνο τα μη κλασικά φαινόμενα της διόρθωσης λόγω αυτ-αλληλεπίδρασης, της ανταλλαγής και της συσχέτισης, οι οποίες είναι συνεισφορές στη δυναμική ενέργεια του συστήματος, αλλά και ένα μέρος της κινητικής ενέργειας.

Η ενέργεια του μη αλληλεπιδρόντος συστήματος αποτελείται από δύο μόνο συνιστώσες: την κινητική ενέργεια και την ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης με το εξωτερικό δυναμικό. Σύμφωνα με το θεώρημα Hohenberg-Kohn, η ολική ενέργεια πρέπει να είναι ένα συναρτησιοειδές της πυκνότητας. Επίσης, η αλληλεπίδραση με το εξωτερικό δυναμικό είναι μία αναλυτική συνάρτηση της ρ . Συνεπώς, η T_S είναι απαραίτητως συναρτησιοειδές της πυκνότητας φορτίου.

Στη συνέχεια, θα πρέπει να βρεθεί μία μεθοδολογία έτσι ώστε να προσδιοριστούν με μοναδικό τρόπο τα τροχιακά στο μη αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς, πρόβλημα το οποίο μπορεί να μετασχηματιστεί ως εξής: πώς μπορεί να οριστεί το V_S έτσι ώστε να ορίζεται μία ορίζουσα Slater, η οποία χαρακτηρίζεται από την ίδια ακριβώς πυκνότητα όπως το πραγματικό σύστημα; Για να λύσουμε αυτό το πρόβλημα, γράφουμε τη σχέση που δίνει την ενέργεια του πραγματικού συστήματος, συναρτήσει των εξισώσεων (4.57), (4.58) και (4.59):

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{nuc-el}}[\rho(\vec{r})] \\
&= T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{nuc-el}}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
\end{aligned} \quad . \quad (4.61)$$

Ο μόνος όρος για τον οποίο δεν υπάρχει αναλυτική μορφή είναι η E_{XC} . Εφαρμόζοντας το θεώρημα των μεταβολών, πρέπει να βρεθεί ποια συνθήκη πρέπει τα τροχιακά $\{\varphi_i\}$ να πληρούν ώστε να ελαχιστοποιηθεί αυτή η ενεργειακή έκφραση [σχέση (4.61)], με το συνήθη περιορισμό της ορθοκανονικότητας; Οι εξισώσεις που προκύπτουν, μετά από τη μαθηματική επεξεργασία, είναι οι εξής.^{53,54}

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (4.62)$$

Συγκρίνοντας τις σχέσεις (4.56) και (4.62), προκύπτει ότι:

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{r_{12}} + V_{\text{XC}}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (4.63)$$

Συνεπώς, αφού γνωρίζουμε τις διάφορες συνεισφορές στην εξίσωση (4.63), έχουμε κάποια εικόνα για το δυναμικό V_S , το οποίο χρειάζεται να εισάγουμε στις μονο-ηλεκτρονιακές εξισώσεις που προσδιορίζουν τα τροχιακά, άρα την πυκνότητα της βασικής κατάστασης και τέλος την ενέργεια της βασικής κατάστασης μέσω της εξίσωσης (4.61). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το V_{eff} ήδη εξαρτάται από την πυκνότητα (δηλαδή από τα τροχιακά) μέσω του όρου Coulomb, όπως γίνεται εμφανές στη σχέση (4.61). Άρα, όπως και στην προσέγγιση Hartree-Fock, οι εξισώσεις Kohn-Sham ενός ηλεκτρονίου πρέπει να επιλυθούν επαναληπτικά.

Ο όρος V_{XC} στη σχέση (4.63), δηλαδή το δυναμικό λόγω της ενέργειας ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης E_{XC} , χρήζει επιπλέον σχολιασμού. Από τη στιγμή που δεν ξέρουμε κάποια αναλυτική έκφραση για αυτήν την ενέργεια, το δυναμικό V_{XC} ορίζεται απλώς ως το συναρτησιοειδές που προκύπτει από την παραγωγή της E_{XC} ως προς την πυκνότητα ρ :

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho}. \quad (4.64)$$

Εάν οι ακριβείς μορφές των E_{XC} και V_{XC} ήταν γνωστές, τότε η μέθοδος Kohn-Sham θα οδηγούσε στην ακριβή ενέργεια, δηλαδή στη σωστή ιδιοτιμή του Χαμιλτώνειου τελεστή \hat{H} της εξίσωσης Schrödinger. Έτσι, εν αντιθέσει με το μοντέλο Hartree-Fock, όπου η προσέγγιση γίνεται κατευθείαν (η κυματοσυνάρτηση θεωρείται ως μία μοναδική ορίζουσα Slater, η οποία δεν μπορεί να δώσει ποτέ την ακριβή λύση), η μέθοδος Kohn-Sham είναι σωστή επί της αρχής. Η προσέγγιση εισάγεται μόνο όταν πρέπει να αποφασίσουμε τη μορφή του άγνωστου συναρτησιοειδούς για την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης E_{XC} και το αντίστοιχο δυναμικό V_{XC} . Ο κύριος στόχος της σύγχρονης DFT είναι να βρίσκονται συνεχώς καλύτερες προσεγγίσεις αυτών των δύο μεγεθών.

§4.4.3. ΚΑΠΟΙΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ KOHN-SHAM

§4.4.3.1. Το ΔΥΝΑΜΙΚΟ KOHN-SHAM ΕΙΝΑΙ ΤΟΠΙΚΟ

Το φαινομενολογικό δυναμικό που υπάρχει στις εξισώσεις ενός σωματιδίου του μη αλληλεπιδρόντος συστήματος αναφοράς $V_S(\vec{r})$ είναι τοπικό υπό την έννοια ότι είναι συνάρτηση μόνο της χωρικής μεταβλητής \vec{r} και είναι ανεξάρτητο από τις τιμές του V_S στα άλλα σημεία του χώρου. Λόγω της ισότητας μεταξύ $V_S(\vec{r})$ και $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ που αποδείχθηκε παραπάνω, το $V_{\text{xc}}(\vec{r})$, δηλαδή το δυναμικό που ευθύνεται για τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχέτισης και τη διαφορά μεταξύ της T_S και T , πρέπει επίσης να είναι τοπικό. Αυτό αντιτίθεται με τη μη τοπική συνεισφορά που εμφανίζεται στην προσέγγιση Hartree-Fock. Το αποτέλεσμα της δράσης του Hartree-Fock τελεστή ανταλλαγής $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ στο τροχιακό $\chi_i(\vec{r}_1)$ εξαρτάται από την τιμή του χ_i σε όλο το χώρο των συντεταγμένων, όχι μόνο από την τιμή του στη θέση \vec{r}_1 . Συνεπώς, καταλήγουμε στο συναρπαστικό συμπέρασμα ότι οι εξισώσεις Kohn-Sham στην πραγματικότητα είναι πιο απλές και ακριβείς επί της αρχής σε σχέση με τις εξισώσεις Hartree-Fock. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι, αν και το Kohn-Sham δυναμικό είναι ένα τοπικό δυναμικό με εξισώσεις οι οποίες είναι τυπικά πιο απλές από τις αντίστοιχες Hartree-Fock, κατά πάσα πιθανότητα θα έχει μία πολύ περίπλοκη και μη τοπική εξάρτηση από την πυκνότητα. Η τιμή του $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ σε συγκεκριμένο σημείο του χώρου θα εξαρτάται από πυκνότητα φορτίου σε όλα τα υπόλοιπα σημεία με ένα δύσκολο και άγνωστο προς εμάς τρόπο, διότι η ακριβής γνώση του δυναμικού ανταλλαγής-συσχέτισης ισοδυναμεί με την ακριβή επίλυση της εξίσωσης Schrödinger.

§4.4.3.2. Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ-ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΣΤΙΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ HARTREE-FOCK ΚΑΙ KOHN-SHAM

Σε αυτό το στάδιο, θα πρέπει να τονίσουμε ότι υπάρχουν έμφυτες διαφορές μεταξύ της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης που εμφανίζεται στις εξισώσεις Kohn-Sham και τις αντίστοιχες συνώνυμες ενέργειες ανταλλαγής και συσχέτισης, όπως ορίζονται στην προσέγγιση Hartree-Fock. Ας δηλώσουμε εξ αρχής ότι: αν και αυτά τα μεγέθη είναι παρόμοια υπό κάποια έννοια, δεν έχουν το ίδιο νόημα! Είναι σημαντικό να γίνει αυτό

κατανοητό διότι η κατασκευή των συναρτησιοειδών ανταλλαγής και συσχέτισης που χρησιμοποιείται στην προσέγγιση Kohn-Sham συχνά βασίζεται στους ορισμούς κατά Hartree-Fock της ανταλλαγής και της συσχέτισης.

Εφαρμόζοντας το φορμαλισμό των οπών, η ενέργεια ανταλλαγής κατά Hartree-Fock δίνεται από τη σχέση:

$$E_X^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0^{\text{HF}}(\vec{r}_1) h_X^{\text{HF}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (4.65)$$

όπου και τα δύο ηλεκτρόνια έχουν το ίδιο spin. Συνεπώς, η ενέργεια ανταλλαγής μπορεί να ερμηνευθεί ως η αλληλεπίδραση μεταξύ της κατανομής φορτίου κατά Hartree-Fock της βασικής κατάστασης ρ_0^{HF} και της αντίστοιχης οπής ανταλλαγής h_X^{HF} . Η ενέργεια συσχέτισης κατά Hartree-Fock στη συνέχεια ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της μη σχετικιστικής ενέργειας στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer και της ενέργειας Hartree-Fock.

Κατ' αντιστοιχία, στη μέθοδο Kohn-Sham μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε έναν αντίστοιχο διαχωρισμό της E_{XC} και να εκφράσουμε την ενέργεια ανταλλαγής E_X^{KS} όπως την αντίστοιχη Hartree-Fock, με τη μόνη τους διαφορά να είναι ότι η E_X^{KS} υπολογίζεται από τα Kohn-Sham τροχιακά, τα οποία συνδέονται με την ακριβή πυκνότητα ρ_0 :

$$E_X^{\text{KS}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) h_X^{\text{KS}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.66)$$

Όπως η ενέργεια Hartree-Fock είναι η χαμηλότερη που μπορεί να πάρει κάποιος από μία μοναδική ορίζουσα, προκύπτει άμεσα ότι η ενέργεια συσχέτισης στη μέθοδο Kohn-Sham χρησιμοποιώντας το ακριβές συναρτησιοειδές πρέπει να είναι πιο αρνητική (μεγαλύτερη κατ' απόλυτη τιμή) από την E_C^{HF} . Η αποφασιστική διαφορά μεταξύ των E_C^{HF} και E_C^{KS} είναι ωστόσο πως η πυκνότητα φορτίου στην προσέγγιση Kohn-Sham είναι εξ ορισμού η ακριβής πυκνότητα της πραγματικής βασικής κατάστασης, $\rho_0(\vec{r})$, ενώ τα HF τροχιακά δίνουν την HF κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης, της οποίας το τετράγωνο δεν ολοκληρώνεται φυσικά δίνοντας τη σωστή πυκνότητα της βασικής κατάστασης, $\rho_0^{\text{HF}}(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$. Συνεπώς στον KS φορμαλισμό, η οπή συσχέτισης

ορίζεται απλώς ως η διαφορά μεταξύ της ολικής οπής ανταλλαγής-συσχέτισης και της οπής ανταλλαγής:

$$h_C^{KS}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) - h_X^{KS}(\vec{r}_1; \vec{r}_2), \quad (4.67)$$

ενώ πρέπει να εισάγουμε ένα επιπλέον όρο στην HF προσέγγιση, ο οποίος να λαμβάνει υπ' όψιν τη διαφορά μεταξύ της HF και της ακριβούς ηλεκτρονιακής πυκνότητας:

$$h_C^{HF}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = (\rho_0(\vec{r}_2) - \rho_0^{HF}(\vec{r}_2)) + h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) - h_X^{HF}(\vec{r}_1; \vec{r}_2). \quad (4.68)$$

Συνεπώς, εάν η HF πυκνότητα πλησιάζει την ακριβή πυκνότητα, τότε οι διαφορές μεταξύ των συνεισφορών ανταλλαγής και συσχέτισης μεταξύ των προσεγγίσεων HF και KS είναι μικρές. Ωστόσο, όσο η $\rho_0^{HF}(\vec{r})$ αποκλίνει από την $\rho_0(\vec{r})$, τόσο λιγότερο οι HF ενέργειες ανταλλαγής και συσχέτισης θα σχετίζονται με τις αντίστοιχες KS. Μία προφανής συνέπεια της ανισότητας μεταξύ της $\rho_0^{HF}(\vec{r})$ και της $\rho_0(\vec{r})$ είναι πως η ενέργεια συσχέτισης στην HF προσέγγιση θα περιέχει συνεισφορές από την έλξη πυρήνων-ηλεκτρονίων, την κλασική άπωση Coulomb και την κινητική ενέργεια, αφού αυτά τα μεγέθη υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την HF πυκνότητα, αντί της ακριβούς. Ας σημειωθεί ότι οι δύο πρώτες συνεισφορές θα είναι μηδενικές στην KS μέθοδο, επειδή η πυκνότητα που ορίζεται από τα KS τροχιακά ισούται εκ κατασκευής με την πυκνότητα της βασικής κατάστασης. Συνεπώς, η $E_{\text{nuc-el}}[\rho]$ και η $J[\rho]$ υπολογίζονται ακριβώς.

§4.5. Η ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΩΝ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ-ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, εισήχθη ο φορμαλισμός Kohn-Sham, ο οποίος επιτρέπει τον ακριβή χειρισμό των περισσότερων συνεισφορών στην ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός ατομικού ή μοριακού συστήματος. Όλα τα εναπομείναντα, άγνωστα κομμάτια συμπεριλαμβάνονται συλλογικά στο συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{XC}[\rho]$. Αυτά αφορούν το μη κλασικό τμήμα της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, καθώς και τη διόρθωση λόγω της αυτ-αλληλεπίδρασης και τη συνιστώσα

της κινητικής ενέργειας που δεν καλύπτεται από το μη αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς. Προφανώς, η όλη προσπάθεια εφαρμογής της μεθόδου Kohn-Sham ως εργαλείου για την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger έχει νόημα μόνο εάν αναλυτικές προσεγγίσεις αυτού του συναρτησιοειδούς είναι διαθέσιμες. Η ποιότητα του επιλεγόμενου επιπέδου της DFT εξαρτάται αποκλειστικά από την ακρίβεια της επιλεγθείσας προσέγγισης της E_{XC} . Συνεπώς, η αναζήτηση για συνεχώς βελτιούμενα συναρτησιοειδή βρίσκεται στην «καρδιά» της σύγχρονης DFT.

§4.5.1. ΥΠΑΡΧΕΙ ΜΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ;

Η απάντηση στο παραπάνω ερώτημα είναι πως δυστυχώς δεν υπάρχει ένας φάρος για να μας καθοδηγήσει προς τον τελικό αν και άφθαστο στόχο της DFT, όπως γίνεται με τις μεθόδους που βασίζονται στην έννοια της κυματοσυνάρτησης, διότι η αναλυτική μορφή του ακριβούς και όχι προσεγγιστικού συναρτησιοειδούς είναι πλήρως άγνωστη προς εμάς. Όχι μόνο το φυσικό υπόβαθρο των σύγχρονων συναρτησιοειδών απέχει πολύ από το να είναι πλήρως κατανοητό, αλλά δεν έχουμε απολύτως καμία ιδέα για το πώς να προσεγγίσουμε καλύτερα το ακριβές συναρτησιοειδές. Όλες οι προσπάθειες για τον εντοπισμό ενός καλύτερου συναρτησιοειδούς βασίζονται κυρίως σε φυσική ή μαθηματική διαίσθηση και βασίζονται σε μεγάλο ποσοστό στη μέθοδο «δοκιμής και λάθους». Υπάρχουν, ωστόσο, μερικοί φυσικοί περιορισμοί, τους οποίους ένα συναρτησιοειδές πρέπει να πληροί. Μεταξύ αυτών, εξέχουσα θέση κατέχουν οι κανόνες που ισχύουν για τις ακριβείς οπές ανταλλαγής-συσχέτισης. Φυσικά, όσο περισσότερο μία δοκιμαστική οπή που προέρχεται από ένα προσεγγιστικό συναρτησιοειδές προσομοιάζει την πραγματική οπή, τόσο καλύτερα αυτό το συναρτησιοειδές θα περιγράφει τα μη κλασικά φαινόμενα. Ωστόσο, δε θα πρέπει κάποιος να περιμένει πάρα πολύ βοήθεια από τέτοιες τυπικές οριακές συνθήκες, αφού μία από τις πιο εντυπωσιακές «παραξενιές» της προσεγγιστικής DFT είναι πως τα συναρτησιοειδή τα οποία ικανοποιούν αυστηρά αυτές τις απαιτήσεις δεν είναι απαραίτητως καλύτερα από αυτά που δεν πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις. Στην πραγματικότητα, μερικά από τα πιο επιτυχημένα συναρτησιοειδή παραβιάζουν αρκετές από αυτές τις συνθήκες. Συνεπώς, είναι ζωτικής σημασίας να μελετηθεί η απόδοση ενός συγκεκριμένου συναρτησιοειδούς ως προς ένα κατάλληλο

σύνολο δεδομένων αναφοράς. Πράγματι, τα πιο αυστηρά σύγχρονα τεστ για νέα συναρτησιοειδή είναι τελείως εμπειρικά και αφορούν τη σύγκριση με ακριβή δεδομένα αναφοράς, όπως ενέργειες ατομοποίησης, ενέργειες ιονισμού, ενέργειες αντίδρασης, δομικές παραμέτρους, κ.τ.λ..

§4.5.2. Η ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΣΥΝΔΕΣΗ

Οι συναρτήσεις που περιγράφουν τις οπές περιέχουν όλες τις πληροφορίες για τις μη κλασικές συνεισφορές στη δυναμική ενέργεια λόγω της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, $E_{\text{el-el}}$. Ωστόσο, είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο πως η ενέργεια E_{XC} όπως ορίζεται στο Kohn-Sham πλαίσιο, περιλαμβάνει και την κινητική ενέργεια T_{C} , τη διαφορά μεταξύ της κινητικής ενέργειας του πραγματικού, πλήρως αλληλεπιδρόντος συστήματος T , και της κινητικής ενέργειας του μη αλληλεπιδρόντος συστήματος αναφοράς T_{S} :

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \{T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho]\} + E_{\text{nuc}}[\rho] = T_{\text{C}}[\rho] + E_{\text{nuc}}[\rho]. \quad (4.69)$$

Συνεπώς, η T_{C} πρέπει κάπως να ενσωματωθεί στις αντίστοιχες συναρτήσεις οπών. Για να γίνει αυτό, μπορούμε να συνδέσουμε τα δύο κεντρικά συστήματα της θεωρίας Kohn-Sham (δηλαδή το μη αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς χωρίς την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου $\frac{1}{r_{ij}}$ και του πραγματικού, όπου αυτή η αλληλεπίδραση μεγιστοποιείται) αυξάνοντας σταδιακά την τιμή της παραμέτρου συζευκτικής ισχύος, λ , από 0 έως 1:

$$\hat{H}_{\lambda} = \hat{T} + V_{\text{ext}}^{\lambda} + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.70)$$

Για κάθε τιμή της λ , το φαινομενολογικό εξωτερικό δυναμικό V_{ext}^{λ} προσαρμόζεται έτσι ώστε η πυκνότητα να ισούται πάντοτε με την πυκνότητα του πραγματικού, πλήρως αλληλεπιδρόντος συστήματος. Συνεπώς, η $\rho(\vec{r})$ είναι ανεξάρτητη της τιμής της λ . Εμφανώς, για $\lambda = 0$, προκύπτει η Χαμιλτωνειανή για το μη αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς και $V_{\text{ext}}^{\lambda=0} = V_{\text{S}}$, ενώ για $\lambda = 1$, έχουμε το πραγματικό σύστημα με

$$V_{\text{ext}}^{\lambda=1} = V_{\text{eff}} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{\text{XC}}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad \text{Η σχέση (4.70) περιγράφει πως αυτές οι δύο}$$

οριακές περιπτώσεις συνδέονται ομαλά μέσω ενός συνεχούς που αποτελείται από νοητά, μερικώς αλληλεπιδρόντα συστήματα, ένα μονοπάτι το οποίο κατασκευάζεται μέσω της μεθόδου αδιαβατικής σύνδεσης, βάσει της οποίας, η ενέργεια του αλληλεπιδρόντος συστήματος $E_{\lambda=1}$ μπορεί να εκφραστεί με το ακόλουθο ολοκλήρωμα:

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int_0^1 dE_{\lambda}, \quad (4.71)$$

η οποία μετά από πράξεις, μας δίνει τη σχέση:

$$E_{\lambda=1} = T_s + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{eff}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\bar{h}_{\text{XC}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (4.72)$$

όπου ως \bar{h}_{XC} ορίζεται η οπή ανταλλαγής-συσχέτισης, η οποία έχει ολοκληρωθεί ως προς την παράμετρο συζευκτικής ισχύος λ :

$$\bar{h}_{\text{XC}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \equiv \int_0^1 h_{\text{XC}}^{\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\lambda. \quad (4.73)$$

Συνεπώς, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στο φορμαλισμό Kohn-Sham μπορεί να εκφραστεί μέσω της ολοκληρωμένης ως προς λ οπής ανταλλαγής-συσχέτισης \bar{h}_{XC} :

$$E_{\text{XC}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\bar{h}_{\text{XC}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.74)$$

Εάν στη σχέση (4.35) προσθέσουμε στην $E_{\text{el-el}}$ προσθέσουμε την κινητική ενέργεια και τη συνεισφορά του εξωτερικού δυναμικού, τότε έχουμε:

$$E = T + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{eff}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{\text{XC}}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2, \quad (4.75)$$

όπου T είναι η πραγματική κινητική ενέργεια του πλήρως αλληλεπιδρόντος συστήματος, και ο τελευταίος όρος είναι η μη κλασική συνεισφορά στην άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Συγκρίνοντας τις σχέσεις (4.72) και (4.75), βλέπουμε ότι η ολοκλήρωση ως προς την παράμετρο συζευκτικής ισχύος μεταφέρει κομψά τη διαφορά μεταξύ της T και της T_s δηλαδή του τμήματος της ενέργειας που δεν υπολογιζόταν από το μη

αλληλεπιδρόν σύστημα αναφοράς, στην οπή ανταλλαγής-συσχέτισης. Με άλλα λόγια, πηγαινόντας από τη σχέση (4.75) στη σχέση (4.72), απλοποιείται δραματικά η έκφραση της κινητικής ενέργειας T , ανάγοντας την στην κινητική ενέργεια του μη αλληλεπιδρόντος συστήματος αναφοράς, T_C . Το τίμημα που καλούμαστε να πληρώσουμε για αυτή την απλοποίηση, είναι η επιπλέον περιπλοκή της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης, λόγω της επιπρόσθετης ολοκλήρωσης ως προς την παράμετρο συζευκτικής ισχύος λ , δηλαδή λόγω της αντικατάστασης της h_{XC} με την \bar{h}_{XC} , το οποίο ωστόσο δεν έχει κάποια επίδραση στις τυπικές ιδιότητες της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης.

§4.5.3. ΑΠΟ ΤΙΣ ΟΠΕΣ ΣΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΗ

Η ανάλυση των ιδιοτήτων των μοντέλων οπών που προκύπτουν από τα προσεγγιστικά συναρτησιοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την εκτίμηση της καταλληλότητας αυτών των συναρτησιοειδών. Η συνολική οπή ανταλλαγής-συσχέτισης διαχωρίζεται σε δύο συνιστώσες, τις οπές Fermi και Coulomb, με την πρώτη να είναι η πιο σημαντική συνεισφορά στον ολική οπή. Η οπή Fermi ταυτοποιήθηκε ως ένα μέγεθος με μη θετικές τιμές, η οποία περικλείει ακριβώς ένα στοιχειώδες φορτίο, το οποίο είναι ένας αρκετά αυστηρός περιορισμός. Για παράδειγμα, για “συνήθεις” αποστάσεις, όπου η οπή είναι συγκεντρωμένη γύρω από το ηλεκτρόνιο αναφοράς, συνεπάγεται πως όσο πιο “βαθιά” είναι η οπή για $\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$ (όπου λαμβάνει την τιμή $-\rho(\vec{r}_1)$), τόσο λιγότερο θα εκτείνεται στο χώρο, δηλαδή τόσο μικρότερη θα είναι η εμβέλειά της. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η οπή ανταλλαγής-συσχέτισης στην ειδική περίπτωση όπου $\vec{r}_2 = \vec{r}_1$ ονομάζεται οπή ταύτισης.

Από την άλλη πλευρά, η οπή Coulomb όταν ολοκληρωθεί δίνει την τιμή μηδέν και μπορεί να λάβει τόσο θετικές όσο και αρνητικές τιμές. Συνεπώς, αυτός ο κανόνας για το άθροισμα των τιμών της οπής Coulomb δεν προσφέρει σημαντική βοήθεια. Υπάρχει όμως ένα επιπλέον, πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό: οι ακριβείς συναρτήσεις των οπών είναι έντονα ασύμμετρες οντότητες και οποιαδήποτε προσεγγιστική οπή δύσκολα θα ανακτήσει όλες τις μικρές λεπτομέρειες του εξα-διάστατου σχήματος της, αφού η οπή εξαρτάται από τις συντεταγμένες δύο ηλεκτρονίων. Ωστόσο, η έκφραση για την ενέργεια

ανταλλαγής-συσχέτισης που δίνεται στη σχέση (4.74) δεν εξαρτάται από τις γωνιακές λεπτομέρειες της h_{XC} , λόγω του καθαρά ισότροπου χαρακτήρα της αλληλεπίδρασης Coulomb που αναπαρίσταται από τον τελεστή $\frac{1}{r_{ij}}$, αλλά εξαρτάται μόνο από την απόσταση μεταξύ δύο οποιωνδήποτε ηλεκτρονίων. Συνεπώς, η προσεγγιστική οπή πρέπει να περιγράφει τη σφαιρικά σταθμισμένη (spherically averaged) ακριβή οπή σε κάθε σημείο αναφοράς, η οποία είναι μία σημαντική απλοποίηση, αλλά και πάλι το πρόβλημα παραμένει αρκετά περίπλοκο.

§4.5.4. ΟΙ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΤΟΠΙΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΟΠΙΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ SPIN

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, θα εισάγουμε το σύστημα επί του οποίου βασίζονται σχεδόν όλα τα προσεγγιστικά συναρτησιοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης. Στο κέντρο αυτού του μοντέλου βρίσκεται η ιδέα ενός υποθετικού ομοιογενούς ηλεκτρονιακού αερίου (uniform electron gas), το οποίο είναι ένα σύστημα όπου τα ηλεκτρόνια κινούνται επάνω σε μία θετικά φορτισμένη κατανομή φορτίου έτσι ώστε το σύνολο (total ensemble) να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων N και ο όγκος V του αερίου θεωρούνται ότι τείνουν στο άπειρο ($N, V \rightarrow \infty$), ενώ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, δηλαδή ο λόγος $\frac{N}{V} = \rho$, παραμένει πεπερασμένη και έχει μία σταθερή τιμή παντού. Από φυσικής άποψης, μία τέτοια κατάσταση μοιάζει με το μοντέλο ενός εξιδανικευμένου μετάλλου που αποτελείται από ένα τέλειο κρύσταλλο με ηλεκτρόνια σθένους και θετικά φορτισμένους πυρήνες, όπου οι πυρήνες “ομογενοποιούνται” (smeared out), ώστε να προκύψει ένα ομοιογενές θετικά φορτισμένο υπόβαθρο. Πράγματι, το ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο είναι ένα αρκετά καλό φυσικό μοντέλο για απλά μέταλλα, όπως το νάτριο. Από την άλλη πλευρά, θα πρέπει να σημειωθεί εξ αρχής ότι αυτό το μοντέλο απέχει πολύ από οποιαδήποτε ρεαλιστική κατάσταση σε άτομα ή μόρια, τα οποία χαρακτηρίζονται συνήθως από ταχέως μεταβαλλόμενες πυκνότητες. Ο λόγος για τον οποίο το ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο κατέχει μία τέτοια εξέχουσα θέση στη DFT είναι πως είναι το μόνο σύστημα για το οποίο γνωρίζουμε με ακριβώς ή τουλάχιστον με μεγάλη ακρίβεια τη μορφή των συναρτησιοειδών ανταλλαγής και συσχέτισης. Η ιδέα

χρησιμοποίησης αυτού του μοντέλου για την προσέγγιση της E_{XC} είχε συμπεριληφθεί στο αρχικό άρθρο των Kohn και Sham το 1965.⁵²

Κεντρική θέση σε αυτό το μοντέλο κατέχει η υπόθεση ότι η E_{XC} μπορεί να γραφεί με την ακόλουθη, πολύ απλή μορφή:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (4.76)$$

όπου $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά σωματίδιο ενός ομοιογενούς ηλεκτρονιακού αερίου πυκνότητας $\rho(\vec{r})$. Η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA) της ενέργειας E_{XC} , ορίζεται ως το γινόμενο της ενέργειας ανά σωματίδιο με την πιθανότητα $\rho(\vec{r})$ εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε αυτή τη θέση του χώρου. Το μέγεθος $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ μπορεί να διαχωριστεί σε συνεισφορές λόγω ανταλλαγής και συσχέτισης:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})). \quad (4.77)$$

Ο όρος ανταλλαγής, ε_X , ο οποίος αναπαριστά την ενέργεια ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου σε ένα ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο μίας δεδομένης πυκνότητας, δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}}. \quad (4.78)$$

Αυτή η εξίσωση εξήχθη από τους Bloch και Dirac^{55,56} στα τέλη της δεκαετίας του 1920 και είναι ίση (εξαιρώντας το σταθερό παράγοντα) με την εξίσωση Slater⁵⁰ που περιγράφει την ενέργεια ανταλλαγής στο μοντέλο Hartree-Fock. Αυτό το συναρτησιοειδές συχνά ονομάζεται ανταλλαγή Slater και συντμείται ως **S**. Δεν υπάρχει τέτοιου είδους αναλυτική έκφραση κατ' αντιστοιχία για τον όρο συσχέτισης, ε_C .

Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, διάφοροι συγγραφείς έχουν παρουσιάσει αναλυτικές εκφράσεις για την ε_C βάσει εξελιγμένων μεθόδων παρεμβολής (interpolation schemes). Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες αναπαραστάσεις της ε_C είναι αυτές που προτάθηκαν από τους Vosko, Wilk και Nusair το 1980,⁵⁷ οι οποίες δηλώνονται με το

συμβολισμό **VWN**. Συνεπώς, οι συντημήσεις **LDA** και **SVWN** είναι ταυτόσημες. Στο άρθρο τους, οι Vosko, Wilk και Nusair προτείνουν διάφορες εκφράσεις για την ϵ_c , οι οποίες συνήθως, δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Ωστόσο, θα πρέπει να γνωρίζει κάποιος ποια ακριβώς έκφραση έχει ενσωματωθεί στον κώδικα του πακέτου υπολογιστικών προγραμμάτων που χρησιμοποιεί, ώστε να αποφευχθούν πιθανές παρανοήσεις. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες είναι η VWN3 (Gaussian) και VWN5 (TurboMole, Orca).

Τα προσεγγιστικά συναρτησιοειδή χρησιμοποιούνται επίσης και σε μη περιορισμένη μορφή (unrestricted version), όπου οι δύο spin πυκνότητες $\rho_\alpha(\vec{r})$ και $\rho_\beta(\vec{r})$ και όχι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\vec{r})$, χρησιμοποιούνται ως το κεντρικό μέγεθος. Αν και από αμιγώς θεωρητικής άποψης, το ακριβές συναρτησιοειδές δε θα εξαρτάται από τις πυκνότητες του spin (εφόσον το εξωτερικό δυναμικό είναι ανεξάρτητο του spin), προσεγγίσεις επ' αυτού θα ωφελούνται από την επιπρόσθετη ευελιξία των δύο μεταβλητών, εν συγκρίσει με τη μία. Πιο συγκεκριμένα, για συστήματα ανοικτής στοιβάδας, όπου ο αριθμός των α και β ηλεκτρονίων είναι διαφορετικός, συναρτησιοειδή των δύο πυκνοτήτων δίνουν συστηματικά πιο ακριβή αποτελέσματα. Επίσης, και για μερικά συστήματα με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων, όπως το μόριο του H_2 σε μεγάλες αποστάσεις, τα μη περιορισμένα συναρτησιοειδή συμπεριφέρονται πολύ καλύτερα επειδή επιτρέπουν την ελάττωση της συμμετρίας (symmetry breaking). Η επέκταση της LDA στις μη περιορισμένες περιπτώσεις ονομάζεται προσέγγιση τοπικής πυκνότητας του spin (Local Spin Density Approximation, LSDA). Τυπικά, οι δύο προσεγγίσεις διαφέρουν μόνο στο ότι η σχέση (4.76) της LDA, πλέον μετασχηματίζεται στην LSDA ως εξής:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (4.79)$$

Όπως και για την LDA, έτσι και για την LSDA, υπάρχουν εκφράσεις για τις ενέργειες ανταλλαγής και συσχέτισης ανά σωματίδιο του ομοιογενούς ηλεκτρονιακού αερίου που χαρακτηρίζεται από διαφορετικές α και β πυκνότητες του spin. Επίσης, ορίζεται η παράμετρος πόλωσης του spin ξ , η οποία αντικατοπτρίζει τη διαφορά μεταξύ της α και της β πυκνότητας του spin:

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}. \quad (4.80)$$

Η ξ παίρνει τιμές από 0 [$\rho_\alpha(\vec{r}) = \rho_\beta(\vec{r}) = \frac{1}{2}\rho(\vec{r})$, περίπτωση όπου το spin είναι σταθμισμένο (spin compensated)] έως 1 [$\rho_\alpha(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ και $\rho_\beta(\vec{r}) = 0$, σύστημα πλήρως πολωμένο ως προς το spin, δηλαδή όλα τα ηλεκτρόνια έχουν το ίδιο spin (spin polarised)].

Κλείνοντας το κεφάλαιο αφιερωμένο στις προσεγγίσεις LDA/LSDA, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι μία πολύ δραστική προσέγγιση, αφού η πυκνότητα σε ένα πραγματικό σύστημα δεν είναι σταθερή και δε μοιάζει καθόλου με την κατάσταση που περιγράφεται από το ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο. Ωστόσο, αν και προκαλεί έκπληξη, η μέχρι στιγμής εμπειρία δείχνει ότι οι LDA/LSDA στην πραγματικότητα δεν είναι και τόσο ανακριβείς, αλλά δίνουν αποτελέσματα παρόμοιας ή μεγαλύτερης ακρίβειας από τη μέθοδο Hartree-Fock. Έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερες ακριβείς για τον προσδιορισμό μοριακών ιδιοτήτων, όπως οι αποστάσεις ισορροπίας και οι αρμονικές συχνότητες, χωρίς όμως τα ενεργειακά αποτελέσματα, όπως οι ενέργειες δεσμού και ατομοποίησης, να είναι ικανοποιητικά.

§4.5.5. Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗΣ ΒΑΘΜΙΔΑΣ

Οι μέθοδοι LDA/LSDA, ενώ χρησιμοποιήθηκαν κατά κόρον από φυσικούς στερεάς κατάστασης, απεδείχθησαν ανεπαρκείς για εφαρμογές στη χημεία. Η κατάσταση αυτή ανατράπηκε τη δεκαετία του 1980 με τις πρώτες βελτιώσεις της αμιγώς τοπικής προσέγγισης. Το επόμενο λογικό βήμα ήταν να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο η πυκνότητα $\rho(\vec{r})$ σε ένα συγκεκριμένο σημείο \vec{r} , αλλά και η βαθμίδα της πυκνότητας φορτίου $\nabla\rho(\vec{r})$, ώστε να ληφθεί υπ' όψιν η ανομοιογένεια της πραγματικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Με άλλα λόγια, ερμηνεύουμε την LDA ως τον πρώτο όρο ενός αναπτύγματος Taylor της ενιαίας (uniform) πυκνότητας και περιμένουμε να λάβουμε καλύτερες προσεγγίσεις του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης με τον επόμενο όρο χαμηλότερης τάξης:

$$E_{XC}^{GEA} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots, \quad (4.81)$$

όπου σ, σ' αναφέρονται είτε σε α είτε σε β spin.

Αυτή η μορφή συναρτησιοειδούς ονομάζεται προσέγγιση αναπτύγματος βαθμίδας (Gradient Expansion Approximation, GEA) και εφαρμόζεται σε ένα υποθετικό σύστημα όπου η πυκνότητα δεν είναι ενιαία αλλά μεταβάλλεται πάρα πολύ αργά. Δυστυχώς, αν και δεν είναι αναμενόμενο με την πρώτη ματιά, εάν η GEA χρησιμοποιηθεί για την επίλυση πραγματικών μοριακών συστημάτων, τα αποτελέσματα δεν έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια και πολλές φορές είναι χειρότερα από τα αντίστοιχα της LDA. Ο λόγος αυτής της αποτυχίας είναι πως η οπή ανταλλαγής-συσχέτισης που σχετίζεται με ένα συναρτησιοειδές της μορφής (4.81) έχει χάσει πολλές από τις ιδιότητες, οι οποίες προσέδιδαν φυσική σημασία στην οπή LDA.

Αυτό το πρόβλημα επιλύθηκε επιβάλλοντας τους περιορισμούς που ισχύουν για τις πραγματικές οπές και στα GEA συναρτησιοειδή. Εάν υπάρχουν τμήματα των GEA οπών ανταλλαγής τα οποία παραβιάζουν την απαίτηση του να είναι αρνητικά παντού, τότε απλά τα θέτουμε ίσα με το μηδέν. Επίσης, οι οπές ανταλλαγής και συσχέτισης αποκόπτονται έτσι ώστε τα συναρτησιοειδή $h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ και $h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ να περιέχουν ένα και μηδέν ηλεκτρικά φορτία αντίστοιχα, για να πληρούνται οι κανόνες άθροισης. Τα συναρτησιοειδή που περιέχουν τις βαθμίδες και στα οποία έχουν αποκατασταθεί οι περιορισμοί των οπών με τους παραπάνω τρόπους είναι γνωστά συλλογικά ως προσεγγίσεις γενικευμένης βαθμίδας (Generalized Gradient Approximation, GGA), και μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$E_{XC}^{GGA} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r}. \quad (4.82)$$

Στην πράξη, το E_{XC}^{GGA} διασπάται στους όρους ανταλλαγής και συσχέτισης, και οι επιμέρους προσεγγίσεις αναζητούνται ξεχωριστά:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (4.83)$$

Ο όρος ανταλλαγής του E_{XC}^{GGA} ξαναγράφεται ως εξής:

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.84)$$

Το όρισμα της συνάρτησης F είναι η ανηγμένη βαθμίδα πυκνότητας για spin σ , s_{σ} :

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})}, \quad (4.85)$$

Η s_{σ} πρέπει να θεωρηθεί ως μία παράμετρος τοπικής ανομοιογένειας. Η s_{σ} λαμβάνει μεγάλες τιμές όχι μόνο για μεγάλες βαθμίδες, αλλά και σε περιοχές μικρής πυκνότητας, όπως για παράδειγμα μακριά από τους πυρήνες. Ομοίως, μικρές τιμές της s_{σ} προκύπτουν για μικρές βαθμίδες, όπως οι δεσμικές περιοχές, αλλά και σε περιοχές με μεγάλη πυκνότητα. Φυσικά, για το ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο, ισχύει παντού $s_{\sigma} = 0$. Τέλος, θα πρέπει να σχολιάσουμε ότι διαιρούμε με την $\frac{4}{3}$ δύναμη της πυκνότητας και όχι με την ίδια την πυκνότητα έτσι ώστε η s_{σ} να είναι αδιάστατο μέγεθος.

Για τη συνάρτηση F της σχέσης (4.84), η οποία υπενθυμίζουμε πως περιγράφει όρους ανταλλαγής, έχουν προταθεί δύο βασικές κατηγορίες:

1. Η πρώτη βασίζεται σε ένα GGA συναρτησιοειδές ανταλλαγής που αναπτύχθηκε από τον Becke, το οποίο συμβολίζεται ως **B** ή **B88**.⁵⁸ Ανάμεσα στα συναρτησιοειδή που σχετίζονται με αυτή την προσέγγιση είναι το **FT97**,⁵⁹ το **PW91**,^{60,61} και τα **CAM(A)** και **CAM(B)**.⁶²
2. Η δεύτερη τάξη των GGA συναρτησιοειδών ανταλλαγής χρησιμοποιεί ως F μία ρητή συνάρτηση της ανηγμένης βαθμίδας πυκνότητας. Διακεκριμένοι αντιπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι τα πρώιμα συναρτησιοειδή **B86**⁶³ και **P**,⁶⁴ των Becke και Perdew αντίστοιχα, καθώς και τα συναρτησιοειδή **LG**⁶⁵ και **PBE**.^{66,67}

Τα GGA συναρτησιοειδή συσχέτισης έχουν ακόμη πιο περίπλοκες αναλυτικές μορφές από τα αντίστοιχα ανταλλαγής. Τα πιο δημοφιλή σε αυτήν την κατηγορία είναι το συναρτησιοειδές του Perdew, το οποίο συμβολίζεται ως **P** ή **P86**.^{68,69} Αυτό το συναρτησιοειδές χρησιμοποιεί μία εμπειρική παράμετρο, η οποία προσαρμόστηκε (fitting) στην ενέργεια συσχέτισης του ατόμου Ne. Μερικά χρόνια αργότερα, οι Perdew και Wang βελτίωσαν το συναρτησιοειδές συσχέτισης τους και έτσι προέκυψε το **PW91**

χωρίς παραμέτρους.⁷⁰ Στη σύγχρονη εποχή, το πιο δημοφιλές συναρτησιοειδές συσχέτισης είναι το **LYP**,⁷¹ που αναπτύχθηκε από τους Lee, Yang και Parr. Εν αντιθέσει με τα προαναφερθέντα συναρτησιοειδή, το LYP δε βασίζεται στο ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο, αλλά εξάγεται από μία έκφραση για την ενέργεια συσχετισμού του ατόμου He που βασίστηκε σε μία ακριβή κυματοσυνάρτηση που είχε συμπεριλάβει τα φαινόμενα συσχέτισης και είχε προταθεί από τους Colle και Salvetti το 1975.⁷² Το συναρτησιοειδές LYP περιέχει μία εμπειρική παράμετρο και διαφέρει από τα άλλα GGA συναρτησιοειδή στο ότι περιέχει μερικούς τοπικούς όρους. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι όλα αυτά τα συναρτησιοειδή βασίζονται σε συστήματα που περιλαμβάνουν δυναμικά φαινόμενα συσχέτισης, δηλαδή φαινόμενα συσχέτισης μικρής εμβέλειας, όπως το ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο και το άτομο του He. Μη δυναμικά φαινόμενα δεν περιλαμβάνονται σε αυτά τα συναρτησιοειδή.

Θεωρητικά, κάθε συναρτησιοειδές ανταλλαγής μπορεί να συνδυαστεί με οποιοδήποτε συναρτησιοειδές συσχέτισης, αλλά στην πραγματικότητα μόνο μερικοί συνδυασμοί χρησιμοποιούνται. Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής είναι σχεδόν αποκλειστικά αυτό του Becke, το οποίο συνδυάζεται είτε με το συναρτησιοειδές συσχέτισης του Perdew, είτε με το αντίστοιχο των Lee, Yang και Parr, δίνοντας τα συναρτησιοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης **BP86** και **BLYP**, αντίστοιχα. Μερικές φορές, η συσχέτιση περιγράφεται με το συναρτησιοειδές των Perdew και Wang, οπότε προκύπτει το **BPW91**. Όλα αυτά τα συναρτησιοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης δίνουν αποτελέσματα παρόμοιας ποιότητας όπως έχει δειχθεί από διάφορες μελέτες.

§4.5.6. ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΗ

Έχουμε επανειλημμένα επισημάνει ότι συνήθως η συνεισφορά των φαινομένων ανταλλαγής είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε απόλυτη τιμή από την αντίστοιχη των φαινομένων συσχέτισης. Συνεπώς, μία ακριβής έκφραση για το συναρτησιοειδές ανταλλαγής είναι προαπαιτούμενη για τη λήψη ακριβών αποτελεσμάτων από τη DFT. Ωστόσο, όπως έχουμε δει προηγουμένως, η ενέργεια ανταλλαγής μίας ορίζουσας Slater

μπορεί να υπολογιστεί επακριβώς από τις σχέσεις (4.65) και (4.66). Τότε λοιπόν γιατί ασχολούμαστε με πολύπλοκα και προσεγγιστικά συναρτησιοειδή; Η φαινομενικά πιο κατάλληλη στρατηγική για να υπολογίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης θα ήταν να χρησιμοποιήσουμε την ακριβή ενέργεια ανταλλαγής της σχέσης (1–65) και να βασιστούμε σε προσεγγιστικά συναρτησιοειδή μόνο για τον όρο που λείπει από την προσέγγιση Hartree-Fock, δηλαδή την ηλεκτρονιακή συσχέτιση:

$$E_{XC} = E_X^{\text{exact}} + E_C^{\text{KS}}. \quad (4.86)$$

Εάν εφαρμοστεί αυτή η σκέψη στα άτομα δίνει πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Δυστυχώς, και με πρώτη ματιά χωρίς να γίνεται αντιληπτό το γιατί, αυτή η προσέγγιση δε δίνει καθόλου καλά αποτελέσματα εάν εφαρμοστεί σε μόρια και σε χημικούς δεσμούς. Ποιοι είναι οι λόγοι για αυτή τη σημαντική αποτυχία από το συνδυασμό ακριβούς ανταλλαγής και DFT συσχέτισης σε μοριακούς υπολογισμούς; Τα προσεγγιστικά συναρτησιοειδή E_{XC}^{appr} βλέπουν μόνο τον άμεσο γείτονά τους και αγνοούν πλήρως το τι γίνεται παραπέρα. Αλλά αυτό εξηγεί γιατί η απλή δοκιμαστική λύση (ansatz) της σχέσης (4.86) είναι καταδικασμένη να αποτύχει εάν εφαρμοστεί σε μόρια, όπου συνδυάζουμε την ακριβή, απεντοπισμένη οπή ανταλλαγής με ένα εντοπισμένο μοντέλο οπής για τη συσχέτιση. Επειδή η ακύρωση μεταξύ των δύο επιμέρους οπών δε λαμβάνει χώρα, η προκύπτουσα συνολική οπή έχει λάθος χαρακτηριστικά. Από την άλλη πλευρά, οι προσεγγιστικές οπές ανταλλαγής-συσχέτισης που βασίζονται στο ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο είναι και πάλι τοπικές και αποτελούν συνεπώς καλύτερο μοντέλο για την ακριβή οπή σε σχέση με την εξίσωση (4.86). Πράγματι, τα σύγχρονα συναρτησιοειδή ανταλλαγής με τις εντοπισμένες οπές τους αναπαράγουν το άθροισμα της ακριβούς ανταλλαγής και της μη δυναμικής συσχέτισης, ενώ τα αντίστοιχα συναρτησιοειδή συσχέτισης αναπαριστούν μόνο τη δυναμική ηλεκτρονιακή συσχέτιση.

Για να εκμεταλλευθούμε την ακριβή συσχέτιση, ο Becke ακολούθησε μία διαφορετική προσέγγιση:^{73,74} Από τη σχέση (4.74), η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στο πλαίσιο Kohn-Sham μπορεί να υπολογιστεί μέσω της οπής ανταλλαγής-συσχέτισης, στην οποία έχει ενσωματωθεί η παράμετρος συζευκτικής ισχύος, \bar{h}_{XC} . Αυτή η σχέση είναι φυσικά ισοδύναμη με τη σχέση (4.87) που ακολουθεί, όπου ολοκληρώνουμε την εξαρτώμενη από την παράμετρο λ δυναμική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης E_{nuc}^λ ως

προς λ , και η οποία δεν είναι τίποτα άλλο από τη μη κλασική συνεισφορά στην αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου για διάφορες τιμές της λ . Ας σημειωθεί ότι η E_{nuc}^λ αντιστοιχεί στις αμιγείς συνεισφορές στη δυναμική ενέργεια, οι οποίες εξαρτώνται από τη λ . Μόνο η ολοκλήρωση ως προς λ εισάγει τον όρο κινητικής ενέργειας στην E_{XC} :

$$E_{\text{XC}} = \int_0^1 E_{\text{nuc}}^\lambda d\lambda. \quad (4.87)$$

Ας μελετήσουμε τη φύση της υπό ολοκλήρωσης συνάρτησης E_{nuc}^λ για τις οριακές συνθήκες. Για $\lambda = 0$, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις στο σύστημα και η μόνη συνιστώσα που δεν περιλαμβάνεται στον κλασικό όρο οφείλεται στην αντισυμμετρικότητα της φερμιονικής κυματοσυνάρτησης. Συνεπώς, η $E_{\text{nuc}}^{\lambda=0}$ οφείλεται μόνο σε φαινόμενα ανταλλαγής μόνο και δεν περιέχει συνεισφορά από φαινόμενα συσχέτισης, και η οριακή τιμή του ολοκληρώματος της σχέσης (4.87) για $\lambda = 0$ απλά αντιστοιχεί στη συνεισφορά ανταλλαγής μίας ορίζουσας Slater, το οποίο σημαίνει ότι η $E_{\text{nuc}}^{\lambda=0}$ μπορεί να υπολογιστεί επακριβώς από τη στιγμή που είναι γνωστά τα τροχιακά Kohn-Sham. Από την άλλη πλευρά, για $\lambda = 1$, οι μη κλασικές συνεισφορές είναι αυτές του πλήρως αλληλεπιδρόντος συστήματος, συμπεριλαμβάνοντας και τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχέτισης. Αυτή η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης λόγω πλήρους αλληλεπίδρασης δεν είναι γνωστή, αλλά μπορεί να προσεγγιστεί (περισσότερο ή λιγότερο ικανοποιητικά) από οποιοδήποτε συναρτησιοειδές E_{XC} . Η πραγματική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από το ολοκλήρωμα της σχέσης (4.87), για το οποίο γνωρίζουμε ακριβώς την τιμή όταν $\lambda = 0$ και με αρκετά καλή προσέγγιση για $\lambda = 1$. Για να υπολογίσουμε με ακρίβεια αυτό το ολοκλήρωμα, ωστόσο, πρέπει να ξέρουμε τις τιμές της E_{nuc}^λ για ενδιάμεσες τιμές της λ . Αλλά αυτή η πληροφορία δεν είναι διαθέσιμη και πρέπει να βρούμε προσεγγίσεις για αυτό το ολοκλήρωμα.

Αντ' αυτού, μπορούμε να αναλύσουμε αυτό το ολοκλήρωμα από μία ελαφρώς διαφορετική οπτική γωνία. Έχουμε δει προηγουμένως ότι οι οπές-μοντέλα των προσεγγίσεων LDA και GGA είναι επικεντρωμένες στο σημείο αναφοράς και σχετικά εντοπισμένες. Συνεπώς, παρέχουν μία χονδροειδή προσομοίωση της αριστερής-δεξιάς συσχέτισης, το οποίο είναι ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό για την περιγραφή της οπής του αλληλεπιδρόντος συστήματος, η οποία είναι επίσης εντοπισμένη. Από την άλλη

πλευρά, για $\lambda = 0$, το μόνο που υπάρχει είναι τα φαινόμενα ανταλλαγής τα οποία περιγράφονται από μία απεντοπισμένη οπή και συνεπώς οι εντοπισμένες οπές-μοντέλα είναι τελείως ανεπαρκείς. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας τη συλλογιστική των οπών, για να περιγράψουμε το για $\lambda = 0$ άκρο της ολοκλήρωσης φαίνεται λογικό να αναμείξουμε κατά ένα συγκεκριμένο ποσοστό την αμιγή, ακριβή οπή ανταλλαγής στην συνολική οπή.

Πιο συγκεκριμένα: Η απλούστερη προσέγγιση για την επίλυση της σχέσης (4.87) είναι να υποθέσουμε ότι η E_{nuc}^{λ} είναι γραμμική συνάρτηση της λ , το οποίο οδηγεί στην εξίσωση:

$$E_{\text{XC}}^{\text{HH}} = \frac{1}{2} E_{\text{XC}}^{\lambda=0} + E_{\text{XC}}^{\lambda=1}. \quad (4.88)$$

Χρησιμοποιώντας το LDA συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης για την $E_{\text{nuc}}^{\lambda=1}$, η σχέση (4.88) αναπαριστά τον επονομαζόμενο μισό-και-μισό (half-and-half, HH) συνδυασμό “ακριβούς” ανταλλαγής και DFT ανταλλαγής-συσχέτισης, όπως εισήχθη από τον Becke το 1993,⁷³ προσέγγιση η οποία έδειξε ελπιδοφόρες επιδόσεις. Το επόμενο βήμα του Becke ήταν να εισάγει ημιεμπειρικούς συντελεστές για να προσδιορίσει το ποσοστό συμμετοχής των διαφόρων όρων σε αυτή την προσέγγιση, η οποία οδηγεί στην ακόλουθη επέκταση της σχέσης (4.88):⁷⁴

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3}} = E_{\text{XC}}^{\text{LSD}} + a(E_{\text{XC}}^{\lambda=0} - E_{\text{X}}^{\text{LSD}}) + bE_{\text{X}}^{\text{B88}} + cE_{\text{C}}^{\text{PW91}}. \quad (4.89)$$

Σε αυτή την εξίσωση, υπάρχουν τρεις παράμετροι: το ποσοστό της “ακριβούς” ανταλλαγής καθορίζεται από την a , ενώ οι b και c ελέγχουν τις συνεισφορές των GGA διορθώσεων λόγω φαινομένων ανταλλαγής και τη συσχέτισης στη LDA προσέγγιση. Όπως φαίνεται από τη σχέση (4.89), ο Becke χρησιμοποίησε το B88 συναρτησιοειδές για την ανταλλαγή και το PW91 για τη συσχέτιση στην αρχική του προσέγγιση. Οι τρεις εμπειρικές παράμετροι επιλέχθηκαν έτσι ώστε οι ενέργειες ατομοποίησης και ιονισμού, καθώς και οι πρωτονιακές συγγένειες που περιλαμβάνονται στη G2 βάση δεδομένων καθώς και μερικές ολικές ενέργειες να αναπαράγονται βέλτιστα. Αυτό οδήγησε στις τιμές $a = 0.20$, $b = 0.72$ και $c = 0.81$ δηλαδή το ποσοστό ακριβούς ανταλλαγής μειώθηκε σε σχέση με την εξίσωση (4.88). Συναρτησιοειδή αυτής της κατηγορίας, όπου ένα συγκεκριμένο ακριβούς ανταλλαγής έχει ενσωματωθεί ονομάζονται συχνά υβριδικά

DFT/HF συναρτησιοειδή, γιατί αναπαριστούν ένα υβρίδιο μεταξύ των αμιγών (pure, δηλαδή των GGA) συναρτησιοειδών και της ανταλλαγής Hartree-Fock. Επίσης, μερικές φορές αναφέρονται και ως συναρτησιοειδή ACM.

Στη σύγχρονη εποχή, το πιο δημοφιλές υβριδικό συναρτησιοειδές είναι γνωστό ως **B3LYP**, και προτάθηκε από τον Stevens το 1994.⁷⁵ Αν και είναι παρόμοιου προσανατολισμού με την αρχική μορφή (4.89), στο B3LYP, το PW91 συναρτησιοειδές συσχέτισης αντικαταστάθηκε από το LYP συναρτησιοειδές. Έτσι, η ενεργειακή έκφραση ανταλλαγής-συσχέτισης για το B3LYP συναρτησιοειδές είναι η ακόλουθη:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{I=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD}. \quad (4.90)$$

Από τη σύλληψη τους στις αρχές της δεκαετίας του 1990, τα υβριδικά συναρτησιοειδή είχαν τρομερή επιτυχία, ιδιαίτερα το B3LYP, το οποίο εξελέχθη στο πιο δημοφιλές και ευρέως διαδεδομένο συναρτησιοειδές. Αυτή η εκπληκτική επιτυχία οφείλεται στην εκπληκτική απόδοση του B3LYP και των σχετικών συναρτησιοειδών σε πολλές χημικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων και δύσκολων πεδίων, όπως η χημεία μεταβατικών στοιχείων ανοικτής στοιβάδας.

Έχοντας ολοκληρώσει σε αυτό το κεφάλαιο τη συνοπτική περιγραφή της θεωρίας DFT, θα προχωρήσουμε στη συνέχεια στο τελευταίο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους της παρούσας διατριβής, όπου θα αναπτυχθεί η μεθοδολογία, η οποία χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της DFT, μπορεί να υπολογίσει θεωρητικά τις φασματοσκοπικές παραμέτρους που μας ενδιαφέρουν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

§5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούν εξωτερικά μαγνητικά πεδία, όπως οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και οι φασματοσκοπίες EPR, ENDOR, MCD και Mössbauer έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά χρήσιμες στη μελέτη των γεωμετρικών και ηλεκτρονιακών δομών των ιόντων μεταπτώτικων στοιχείων ανοικτής στοιβάδας. Τα φυσικά φαινόμενα επί των οποίων στηρίζονται όλες αυτές οι μετρήσεις σχετίζονται με τη μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων και τη μαγνητική ροπή των πυρήνων με πυρηνικό spin διάφορο του μηδενός που συζεύγνυνται με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Ένα πολύ σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη των μαγνητικών φασματοσκοπικών μεθόδων ήταν η επινόηση της Χαμιλτωνειανής του spin (spin-Hamiltonian, SH).⁷⁶⁻⁸⁴ Η Χαμιλτωνειανή του spin είναι ένα μέσο παραμετροποίησης των πειραματικών αποτελεσμάτων σε μία απλή, ενοποιημένη γλώσσα, η οποία δεν αναφέρεται επακριβώς σε ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές παραμέτρους του συστήματος υπό μελέτη. Αντιθέτως, η SH περιέχει μόνο τελεστές του spin και δρα επί ενός συνόλου καταστάσεων, οι οποίες αποτελούν τη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αυτή η τρομερή απλοποίηση συνεπάγεται όμως την εισαγωγή ελεύθερων παραμέτρων, των οποίων ο αριθμός δεν είναι πολύ μεγάλος. Μέσω αυτής της διαδικασίας, η ανάλυση προχωράει σε δύο βήματα:⁸⁵

- i. Οι παράμετροι SH υπολογίζονται από το πείραμα, μέσω διαδικασιών προσαρμογής (fitting procedures).
- ii. Στη συνέχεια, η σχέση μεταξύ των παραμέτρων SH και των ηλεκτρονιακών και γεωμετρικών παραμέτρων διερευνάται μέσω θεωρητικών μεθόδων, το οποίο είναι και το πιο δύσκολο σημείο της ανάλυσης. Πολλές φορές, αντί της αυστηρής θεωρητικής προσέγγισης, χρησιμοποιούνται εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές σχέσεις, οι οποίες τις τάσεις που παρατηρούνται για τις παραμέτρους SH σε μία δεδομένη σειρά ενώσεων.

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα περιοριστούμε στις πιο συχνά απαντώμενες παραμέτρους SH, δηλαδή στον παράγοντα- g (g -factor), στη διάσπαση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS) και στην υπέρλεπτη σύζευξη (HyperFine Coupling, HFC).

§5.2. Η ΧΑΜΙΛΤΩΝΕΙΑΝΗ ΤΟΥ SPIN

Τα ηλεκτρόνια καθώς και οι πυρήνες με μη μηδενικό spin έχουν μαγνητική ροπή $\hat{\mu}$, η οποία οφείλεται ακριβώς σε αυτή την ύπαρξη του spin και δίνεται από τις σχέσεις:

$$\hat{\mu}_e = -\beta g_e \hat{S}, \text{ και} \quad (5.1)$$

$$\hat{\mu}_N = \beta_N g_N \hat{I}, \quad (5.2)$$

όπου β είναι η μαγνητόνη του Bohr ($1.3316 \times 10^{-4} \text{ MHz T}^{-1}$), g_e είναι ο παράγοντας- g του ελεύθερου ηλεκτρονίου ($g_e = 2.002319\dots$), \hat{S} είναι ο τελεστής του ηλεκτρονιακού spin, β_N είναι η πυρηνική μαγνητόνη ($7.2521 \times 10^{-8} \text{ MHz T}^{-1}$), g_N είναι ο πυρηνικός παράγοντας- g και \hat{I} είναι ο τελεστής του πυρηνικού spin. Η κλασική αλληλεπίδραση ενός μαγνητικού διπόλου με ένα μαγνητικό πεδίο δίνεται από τη σχέση $E = -\hat{\mu} \vec{B}$, η οποία μπορεί να μετατραπεί εύκολα στο κβαντομηχανικό ανάλογο της.

Σε μόρια που περιέχουν πολλά ηλεκτρόνια και πυρήνες με spin διάφορο του μηδενός, η Χαμιλτωνειανή του spin που περιγράφει την αλληλεπίδραση των μαγνητικών διπολικών ροπών μεταξύ τους καθώς και με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο δίνεται από τη σχέση:⁸⁵

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \hat{S} \tilde{D} \hat{S} + \beta \vec{B} \tilde{g} \hat{S} + \sum_A \hat{S} \tilde{A}^{(A)} \hat{I}^{(A)} - \beta_N g_N^{(A)} \hat{I}^{(A)} \vec{B}. \quad (5.3)$$

Ο πρώτος όρος περιγράφει τη διάσπαση μηδενικού πεδίου ZFS και ο δεύτερος όρος το ηλεκτρονιακό φαινόμενο Zeeman (δηλαδή την αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής λόγω spin και του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου). Ο τρίτος όρος αφορά την αλληλεπίδραση μεταξύ της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων και των πυρηνικών μαγνητικών ροπών λόγω spin για κάθε ένα από τους μαγνητικούς A πυρήνες του μορίου. Ο τελευταίος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση των πυρηνικών μαγνητικών ροπών με

το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ο πυρηνικός παράγοντας- g θεωρείται ως βαθμωτό μέγεθος με τιμή αυτή του ελεύθερου ατόμου, το οποίο δεν ισχύει στην πραγματικότητα. Αποκλίσεις από αυτή την τιμή (της τάξης του εκατομμυριοστού ppm) οδηγούν στην εμφάνιση της «χημικής προστασίας» (chemical shielding), φαινομένου θεμελιώδους σημασίας στη φασματοσκοπία NMR. Ωστόσο, η μικρή τιμή της πυρηνικής μαγνητόνης και οι ακόμα μικρότερες τιμές των αποκλίσεων μας επιτρέπουν να θεωρούμε πως οι μεταβολές του όρου αυτού δεν επηρεάζουν τα πειράματα EPR. Στη σχέση (5.3) δεν έχουν συμπεριληφθεί η σύζευξη spin-spin που ενδιαφέρει ιδιαίτερα τη φασματοσκοπία NMR, καθώς και η πυρηνική τετραπολική αλληλεπίδραση, με την οποία θα ασχοληθούμε στη συνέχεια. Συνοψίζοντας, οι παράμετροι SH που θα μας απασχολήσουν είναι τα στοιχεία των πινάκων 3×3 που αναπαριστούν τους τανυστές δεύτερης τάξης \vec{D} , \vec{g} και $\vec{A}^{(A)}$. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο τελεστής \vec{S} αναπαριστά το συνολικό spin της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης.

Οι ιδιοκαταστάσεις της SH εξαρτώνται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου και τον προσανατολισμό του, από τα στοιχεία του πίνακα- g , καθώς και από τις παραμέτρους ZFS και υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης, οι οποίες αίρουν τον εκφυλισμό των συναρτήσεων βάσης, ακόμη και σε μηδενικό πεδίο. Για γνωστές ιδιοκαταστάσεις Θ_I και ενεργειακές ιδιοτιμές W_I της SH, όλα τα μαγνητικά φασματοσκοπικά φαινόμενα εντός του χώρου των ιδιοσυναρτήσεων της SH μπορούν να υπολογιστούν εύκολα και επακριβώς. Άρα, το πρόβλημα έγκειται στον υπολογισμό των μητροστοιχείων της SH σε μία βάση που περιέχει μόνο μεταβλητές του spin και στη διαγωνοποίηση αυτού του πίνακα.

Καθώς οι ιδιοκαταστάσεις και οι ενέργειες εξαρτώνται από τις τιμές των παραμέτρων της SH, ο στόχος της θεωρητικής μελέτης είναι η ερμηνεία τους συναρτήσει των ηλεκτρονιακών και γεωμετρικών παραμέτρων της υπό μελέτη ένωσης, το οποίο απαιτεί ενδελεχή μελέτη των φυσικών μηχανισμών που διέπουν τις τιμές των παραμέτρων SH.

§5.3. Η ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΧΑΜΙΛΤΩΝΕΙΑΝΗΣ ΤΟΥ SPIN

§5.3.1. ΠΟΛΥ-ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ Η ΧΑΜΙΛΤΩΝΕΙΑΝΗ ΜΗΛΕΝΙΚΗΣ ΤΑΞΗΣ

Η πιο συνηθισμένη μοριακή Χαμιλτωνειανή είναι η Χαμιλτωνειανή Born-Oppenheimer (BO),⁸⁶ την οποία αναπτύξαμε εκτενέστερα σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτωνειανής BO είναι της μορφής $|\alpha SM\rangle$, όπου $\alpha = 0, 1, 2, \dots, S$ είναι ο κβαντικός αριθμός του ολικού spin και M είναι η προβολή του στον άξονα-z. Η ενέργεια της κάθε κατάστασης είναι E_α και ο εκφυλισμός ίσος με $2S + 1$. Συνήθως, οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ της βασικής κατάστασης $|0SM\rangle$ και των διηγεργμένων καταστάσεων $|\alpha SM\rangle$, $\alpha = 1, 2, \dots$ είναι της τάξης των μερικών eV, εκτός εάν η βασική κατάσταση είναι τροχιακά εκφυλισμένη ή σχεδόν εκφυλισμένη. Σε αυτή την περίπτωση, υπάρχουν αρκετές διαμορφώσεις $|\alpha SM\rangle$ οι οποίες είναι κοντά ενεργειακά και η θεωρητική περιγραφή των μαγνητικών πειραμάτων γίνεται πολύ πιο περίπλοκη. Ωστόσο, στη γενική περίπτωση, ο ενεργειακός διαχωρισμός μεταξύ της βασικής κατάστασης και των διηγεργμένων είναι πολύ μεγαλύτερος από τις ενέργειες που χρησιμοποιούνται σε πειραματικές μαγνητικές τεχνικές, το οποίο θα θεωρούμε ως δεδομένο στη συνέχεια.

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω, η Χαμιλτωνειανή Born-Oppenheimer δεν μπορεί να περιγράψει την άρση του εκφυλισμού των μαγνητικών υπο-επιπέδων (sublevels) και συνεπώς δεν είναι πλήρης ώστε να περιγράψει τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, διότι δεν περιέχει ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία, ούτε τα spin των ηλεκτρονίων και των πυρήνων.⁸⁵ Συνεπώς, το επόμενο βήμα είναι να συμπεριληφθούν οι μικρές αλληλεπιδράσεις είτε μεταξύ των σωματιδίων (particles) είτε μεταξύ των σωματιδίων και των εξωτερικών πεδίων που αίρουν τον εκφυλισμό και επιτρέπουν την παρατήρηση των μεταβάσεων μεταξύ αυτών των υπο-επιπέδων.

§5.3.2. ΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΑΤΑΡΑΧΗΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

§5.3.2.1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ZEEMAN

Στην περίπτωση όπου επιδρά στο σύστημα ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι ορμές των σωματιδίων αντικαθίστανται ως εξής:⁸⁵

$$\vec{p}_i \rightarrow \vec{\pi}_i = \vec{p}_i + \alpha \vec{A}_i, \quad (5.4)$$

όπου η ορμή του i -οστού ηλεκτρονίου είναι $\vec{p}_i = -\nabla$ και \vec{A}_i είναι το διανυσματικό δυναμικό (vector potential), όπως ορίζεται βάσει του Coulomb gauge ($\text{div} \vec{A}_i = 0$), όπου α είναι η σταθερά λεπτής δομής (fine structure constant). Εντός ομοιογενούς μαγνητικού πεδίου:

$$\vec{A}_i = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}_i. \quad (5.5)$$

Αντικαθιστώντας τις ορμές \vec{p}_i από τις ορμές $\vec{\pi}_i$ στη Χαμιλτωνειανή ΒΟ, ο μόνος όρος που μεταβάλλεται είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Εισάγοντας τη σχέση (5.5) στη (5.4), η νέα Χαμιλτωνειανή που προκύπτει έχει δύο επιπλέον όρους ενός ηλεκτρονίου (one electron terms):⁸⁵

$$\hat{H}_{LB} = \frac{\alpha}{2} \sum_i \vec{B} \cdot \vec{l}_i = \frac{\alpha}{2} \vec{B} \cdot \vec{L}, \quad (5.6)$$

ο οποίος είναι ο τροχιακός όρος Zeeman που περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και της μαγνητικής ροπής που οφείλεται στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων. Ο δεύτερος όρος είναι:⁸⁵

$$\hat{H}_{BB} = \frac{\alpha^2}{8} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2, \quad (5.7)$$

ο οποίος περιγράφει τις διαμαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Αυτός ο όρος έχει κάποια σημασία στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, αλλά όχι σε άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές.

Ακόμη και σε αυτή τη μη σχετικιστική προσέγγιση, υπάρχει μία σύζευξη μεταξύ της τροχιακής στροφορμής των ηλεκτρονίων και του μαγνητικού πεδίου. Ωστόσο, τα

μόρια που έχουν μη εκφυλισμένη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση έχουν μηδενική (quenched) τροχιακή στροφορμή, δηλαδή η αναμενόμενη τιμή του τροχιακού τελεστή Zeeman είναι μηδέν, διότι ο τελεστής (5.6) είναι φανταστικός ενώ η κυματοσυνάρτηση BO είναι πραγματική.

Στη Χαμιλτωνειανή, θα πρέπει να εισαχθούν και όροι που οφείλονται σε σχετικιστικές διορθώσεις λόγω της εξίσωσης Dirac και των γενικεύσεων αυτής σε περισσότερα του ενός σωματίδια.^{80,85} Εδώ θα περιοριστούμε στην *ad hoc* παράθεση των απαραίτητων τελεστών, στα πλαίσια της προσέγγισης Breit-Pauli⁸⁷ για την επίλυση της εξίσωσης Dirac. Ο πρώτος όρος είναι η σύζευξη της μαγνητικής ροπής λόγω spin με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, που περιγράφεται με τον spin τελεστή Zeeman:

$$\hat{H}_{SB} = \frac{\alpha g_e}{2} \sum_i \vec{B} \vec{s}_i = \frac{\alpha g_e}{2} \vec{B} \hat{S}. \quad (5.8)$$

Εν αντιθέσει με τον τροχιακό τελεστή Zeeman, ο spin τελεστής Zeeman περιέχει τον «ανώμαλο» παράγοντα g_e . Επίσης, στην πλήρως σχετικιστική προσέγγιση, η ενέργεια του spin τελεστή Zeeman διορθώνεται ως προς την κινητική ενέργεια λόγω της σχετικιστικής μάζας, η οποία δίνεται από την εξίσωση (relativistic mass correction):

$$\hat{H}_{SB}^{\text{RMC}} = \frac{\alpha^3 g_e}{2} \sum_i \nabla_i^2 \vec{B} \vec{s}_i. \quad (5.9)$$

§5.3.2.2. ΣΥΖΕΥΞΗ ΤΡΟΧΙΑΚΗΣ ΣΤΡΟΦΟΡΜΗΣ ΚΑΙ ΣΤΡΟΦΟΡΜΗΣ ΛΟΓΩ SPIN

Ο μεγαλύτερος και πιο σημαντικός επιπρόσθετος όρος στη Χαμιλτωνειανή είναι η σύζευξη τροχιακής στροφορμής και στροφορμής λόγω spin (spin-orbit coupling, SOC), η οποία περιγράφει τη σύζευξη της μαγνητικής ροπής λόγω ηλεκτρονιακού spin με τη τροχιακή στροφορμή του ίδιου ηλεκτρονίου καθώς και με την τροχιακή στροφορμή άλλων ηλεκτρονίων. Στα πλαίσια της προσέγγισης Breit-Pauli, ο τελεστής SOC ισούται με:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \hat{H}_{\text{SOC}}^{(1)} + \hat{H}_{\text{SOC}}^{(2)}. \quad (5.10)$$

Ο όρος ενός ηλεκτρονίου $\hat{H}_{\text{SOC}}^{(1)}$ δίνεται από τη σχέση:⁸⁸

$$\hat{H}_{\text{SOC}}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|^3} \vec{l}_i^A \vec{s}_i, \quad (5.11)$$

όπου \vec{l}_i^A είναι η τροχιακή στροφορμή του i -οστού ηλεκτρονίου ως προς τον πυρήνα A :

$$\vec{l}_i^A = (\vec{r}_i - \vec{R}_A) \times \vec{p}_i. \quad (5.12)$$

Ο όρος δύο ηλεκτρονίων $\hat{H}_{\text{SOC}}^{(2)}$ αποτελείται από δύο όρους:

$$\hat{H}_{\text{SOC}}^{(2)} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_i \vec{s}_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} (\vec{l}_i^j + 2\vec{l}_j^i), \quad (5.13)$$

όπου \vec{l}_i^j είναι η τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου i ως προς το ηλεκτρόνιο j :

$$\vec{l}_i^j = (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \times \vec{p}_i. \quad (5.14)$$

Αυτός ο φορμαλισμός αναπτύχθηκε κυρίως από τους Bethe και Salpeter,⁸⁷ οι οποίοι βασίστηκαν στην εξίσωση Breit,⁸⁹⁻⁹¹ καθώς και σε επιχειρήματα του Slater.⁹² Ο πρώτος όρος του $\hat{H}_{\text{SOC}}^{(2)}$ προκύπτει από την κίνηση του ηλεκτρονίου i εντός του δυναμικού Coulomb του ηλεκτρονίου j (spin-same orbit, SSO, contribution), ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει τη σύζευξη της μαγνητικής ροπής λόγω spin του ηλεκτρονίου i με τη μαγνητική ροπή λόγω της τροχιακής στροφορμής του ηλεκτρονίου j (spin-other orbit, SOO, contribution). Ο τελεστής \hat{H}_{SOC} είναι ένας περίπλοκος τελεστής δύο ηλεκτρονίων, ο οποίος είναι τρομερά δύσκολος να αντιμετωπιστεί υπολογιστικά και γι' αυτό το λόγο, έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις.

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για μόρια είναι να θεωρήσουμε ότι ο όρος των δύο ηλεκτρονίων στην πραγματικότητα περιγράφει μία «προστασία» (“screening”) από το πυρηνικό φορτίο, η οποία μπορεί να προσεγγιστεί αρκετά καλά από έναν όρο ενός ηλεκτρονίου. Επίσης, λόγω της εξάρτησης r^{-3} , ο όρος ενός ηλεκτρονίου είναι σχετικά «τοπικός» (“local”) στη φύση του, άρα ορθώς προσεγγίζεται με μητροστοιχεία ενός κέντρου. Άρα, ο φαινομενολογικός τελεστής SOC γράφεται ως εξής:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \sum_A \sum_i \xi(r_{iA}) \vec{l}_i^A \vec{s}_i, \quad (5.15)$$

όπου $\xi(r_{iA}) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{\text{eff}}}{r_{iA}^3}$ και $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$. Τα φαινομενολογικά πυρηνικά φορτία Z_{eff} είναι ημι-εμπειρικές παράμετροι, για τις οποίες ένα αξιόπιστο σύνολο τιμών προτάθηκε από τους Koseki *et al.*⁹³⁻⁹⁵

Τέλος, θα πρέπει να προσθέσουμε και τη διόρθωση gauge στο φαινομενολογικό τελεστή SOC, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\hat{H}_{\text{SOC}}^{\text{GC}} = \frac{\alpha}{2} \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) \left\{ (\vec{s}_i \vec{B})(\vec{r}_{iA} \vec{r}_i) - (\vec{s}_i \vec{r}_i)(\vec{B} \vec{r}_{iA}) \right\}. \quad (5.16)$$

§5.3.2.3. ΣΥΖΕΥΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ SPIN

Η απευθείας μαγνητική αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου δίνει τον ακόλουθο όρο, ο οποίος πρέπει να προστεθεί στη Χαμιλτωνειανή ΒΟ:

$$\hat{H}_{SS}^{(\text{dip})} = \frac{\alpha}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\vec{s}_i \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{s}_i \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (5.17)$$

όπου $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ και $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Η $\hat{H}_{SS}^{(\text{dip})}$ περιγράφει ένα φαινόμενο δύο ηλεκτρονίων, ο υπολογισμός του οποίου είναι εξαιρετικά δύσκολος. Επίσης, υπάρχει και αλληλεπίδραση επαφής (contact interaction) ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, η οποία περιγράφεται από τον τελεστή:

$$H_{SS}^{(c)} = -\frac{8\pi}{3} \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{s}_i \vec{s}_j \delta(r_{ij}). \quad (5.18)$$

Ωστόσο, η συγκεκριμένη συνεισφορά δε μεταβάλλει αισθητά την ενέργεια και μπορεί συνήθως να παραληφθεί.⁸⁰

§5.3.2.4. ΣΥΖΕΥΞΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΡΟΠΩΝ

Για τη σύζευξη των πυρηνικών και ηλεκτρονιακών μαγνητικών ροπών θα θεωρήσουμε τρεις όρους.⁸⁵ Ο πρώτος οφείλεται στην κλασική μαγνητική αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου μεταξύ της πυρηνικής μαγνητικής ροπής και της ηλεκτρονιακής μαγνητικής ροπής λόγω spin:

$$\hat{H}_{SI}^{(\text{dip})} = \frac{\alpha}{2} g_e \beta_N \sum_A g_N^{(A)} \sum_i \frac{\vec{s}_i \hat{I}^{(A)}}{r_{iA}^3} - 3 \frac{(\vec{s}_i \vec{r}_{iA})(\hat{I}^{(A)} \vec{r}_{iA})}{r_{iA}^5}. \quad (5.19)$$

Ο δεύτερος όρος δεν έχει κλασικό ανάλογο και δίνεται από την αλληλεπίδραση επαφής Fermi:

$$\hat{H}_{SI}^{(e)} = \frac{\alpha}{2} \frac{8\pi}{3} g_e \beta_N \sum_A g_N^{(A)} \sum_i \vec{s}_i \hat{I}^{(A)} \delta(r_{Ai}). \quad (5.20)$$

Ο τρίτος όρος προκύπτει από τη σύζευξη της πυρηνικής μαγνητικής ροπής με την τροχιακή ροπή των ηλεκτρονίων:

$$\hat{H}_{LI} = \frac{\alpha}{2} \beta_N \sum_A g_N^{(A)} \sum_i \frac{\vec{l}_i^A \hat{I}^{(A)}}{r_{iA}^3}. \quad (5.21)$$

§5.3.2.5. ΤΕΛΕΣΤΕΣ ΒΑΘΜΩΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΟΡΘΩΣΕΩΝ

Επιπλέον των μαγνητικών τελεστών που περιγράφηκαν προηγουμένως, στη Χαμιλτωνειανή ΒΟ μπορούν να προστεθούν και δύο σχετικιστικοί τελεστές (που περιγράφουν βαθμωτά σχετικιστικά φαινόμενα).⁹⁶ Αυτοί οι τελεστές δεν επηρεάζουν άμεσα τις παραμέτρους SH. Ωστόσο, η δράση τους οδηγεί σε σημαντική τροποποίηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και της κυματοσυνάρτησης στην περιοχή του πυρήνα. Αρκετοί από τους παραπάνω μαγνητικούς τελεστές εξαρτώνται από τους παράγοντες r^{-3} και $\delta(r)$, το οποίο σημαίνει πως η περιοχή πλησίον του πυρήνα είναι σημαντική και τα βαθμωτά σχετικιστικά φαινόμενα επηρεάζουν έμμεσα τις παραμέτρους SH.

Ο πρώτος όρος προκύπτει από τη μεταβολή της μάζας του ηλεκτρονίου συναρτήσει της ταχύτητας, καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται με ταχύτητες πλησίον αυτής του φωτός, όπως συμβαίνει με τα εσωτερικά ηλεκτρόνια των βαρέων στοιχείων:⁸⁵

$$\hat{H}_{\text{MV}} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i \nabla^4. \quad (5.22)$$

Ο δεύτερος όρος, επωνομαζόμενος ως Darwin, έχει τη μορφή.⁸⁵

$$\hat{H}_{\text{Darwin}} = \alpha^2 \frac{\pi}{2} \sum_A \sum_i Z_A \delta(r_{iA}), \quad (5.23)$$

και περιγράφει τη «τρεμουλιαστή κίνηση» (trembling motion, Zitterbewegung) του ηλεκτρονίου, λόγω ταχύτατων ταλαντώσεων.

§5.3.3. ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΜΙΛΤΩΝΕΙΑΝΩΝ

Έχοντας ορίσει τις καταστάσεις μηδενικής τάξης και τους απαραίτητους τελεστές διαταραχής, το ερώτημα που προκύπτει είναι πώς θα ενσωματωθούν οι όροι αυτοί στην ηλεκτρονιακή προσέγγιση BO μία μορφή που να είναι συμβατή με το φορμαλισμό SH.⁸⁵ Στη μεθοδολογία που θα ακολουθήσουμε στην παρούσα διατριβή, ορίζεται ένας μηδενικός χώρος που περιγράφει το μεγαλύτερο τμήμα της φυσικής που διέπει το υπό μελέτη σύστημα.^{81,83,84,97-100} Στη συνέχεια, ορίζεται μία φαινομενολογική Χαμιλτωνειανή που εμπεριέχει προσεγγιστικά τους επιπλέον όρους και η οποία δρα στον προαναφερθέντα χώρο. Τέλος, αυτή η φαινομενολογική Χαμιλτωνειανή συγκρίνεται όρο προς όρο με τον πίνακα της Χαμιλτωνειανής του spin και έτσι οι παράμετροι SH ορίζονται συναρτήσει των μητροστοιχείων των τελεστών διαταραχής επί των μηδενικών, μη σχετικιστικών κυματοσυναρτήσεων.

Η Χαμιλτωνειανή αποτελείται από δύο όρους:⁸⁵

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (5.24)$$

όπου $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{BO}}$ και \hat{H}_1 είναι το άθροισμα των διάφορων μαγνητικών τελεστών [σχέσεις (5.6), (5.8), (5.9), (5.11), (5.13), (5.15), (5.16), (5.17), (5.18), (5.19), (5.20), (5.21), (5.22) και (5.23)]. Το πλήρες σύνολο καταστάσεων BO $\{|\alpha SM\rangle\}$ χωρίζεται σε δύο σύνολα: i. το σύνολο “a” $\{|0SM\rangle\}$ της τροχιακά μη εκφυλισμένης βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης με πολλαπλότητα ίση με $2S + 1$, και ii. το σύνολο “b” $\{|\alpha SM\rangle\}$, όπου

$\alpha = 1, 2, \dots$ των κυματοσυναρτήσεων των διηγευμένων καταστάσεων. Οποιαδήποτε κυματοσυνάρτηση μπορεί στη συνέχεια να γραφεί ως:

$$\Psi = \sum_M c_M^\alpha |0S_0M\rangle + \sum_{\alpha SM} c_{\alpha SM}^b |\alpha S_\alpha M_\alpha\rangle. \quad (5.25)$$

Οι σεκουλαρικές εξισώσεις που προκύπτουν από τη θεωρία των μεταβολών (variation principle) είναι οι ακόλουθες:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}, \quad (5.26)$$

όπου \mathbf{c} είναι το διάνυσμα των συντελεστών του αναπτύγματος και \mathbf{H} είναι ο πίνακας της πλήρους Χαμιλτωνειανής με στοιχεία τα:

$$H_{\alpha SM, \alpha' S' M'} = \langle \alpha SM | \hat{H} | \alpha' S' M' \rangle. \quad (5.27)$$

Μετά από πράξεις, καταλήγουμε στην κάτωθι μορφή της φαινομενολογικής Χαμιλτωνειανής:

$$\begin{aligned} \langle 0SM | \hat{H}_{\text{eff}} | 0SM' \rangle &= E_0 \delta_{MM'} + \langle 0SM | \hat{H}_1 | 0SM' \rangle \\ &\quad - \sum_{\alpha S' M''} \frac{1}{\Delta_\alpha} \langle 0SM | \hat{H}_1 | \alpha S' M'' \rangle \langle \alpha S' M'' | \hat{H}_1 | 0SM' \rangle, \end{aligned} \quad (5.28)$$

όπου $\Delta_\alpha = E_\alpha - E_0$. Ο πίνακας της φαινομενολογικής Χαμιλτωνειανής είναι της ίδιας τάξης με τον πίνακα της SH. Ωστόσο, περιέχει και τις μαγνητικές διαταραχές, καθώς και την αλληλεπίδραση των μαγνητικών υπο-επιπέδων με τις ηλεκτρονιακά διηγευμένες καταστάσεις. Οι παράμετροι SH πρέπει να επιλεγθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να ταυτίζονται με τα μητροστοιχεία της φαινομενολογικής Χαμιλτωνειανής που δίνεται στη σχέση (5.28).

§5.3.4. ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ SH

§5.3.4.1. ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Η διάσπαση μηδενικού πεδίου εμφανίζεται στη Χαμιλτωνειανή του spin ως ένας όρος που περιέχει μόνο τον τελεστή του spin και όχι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ούτε το πυρηνικό spin. Άρα, οι μαγνητικοί τελεστές που συνεισφέρουν στη ZFS είναι ο

τελεστής πρώτης τάξης διπολικής αλληλεπίδρασης spin-spin $\hat{H}_{SS}^{(\text{dip})}$ [σχέση (5.17)], καθώς και ο τελεστής δεύτερης τάξης \hat{H}_{SOC} [σχέση (5.15)].⁸⁵

Η συνεισφορά πρώτης τάξης στον τανυστή \tilde{D} είναι ίση με:⁸⁰

$$D_{\mu\nu}^{(SS)} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{2(2S-1)} \left\langle 0SS \left| \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^2 \delta_{\mu\nu} - 3(\vec{r}_{ij})_\mu (\vec{r}_{ij})_\nu}{r_{ij}^5} \{2s_{zi}s_{zj} - s_{xi}s_{xj} - s_{yi}s_{yj}\} \right| 0SS \right\rangle. \quad (5.29)$$

Ο πίνακας αυτός είναι συμμετρικός και χωρίς ίχνος, όπως είναι αναμενόμενο για διπολικές αλληλεπιδράσεις, περιλαμβάνει ωστόσο τον υπολογισμό αρκετά περίπλοκων μητροστοιχείων. Επειδή οι κυματοσυναρτήσεις που είναι γενικά διαθέσιμες δε δίνουν καλές τιμές για τη μέση απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων για μικρές αποστάσεις, ο υπολογισμός των στοιχείων $D_{\mu\nu}^{(SS)}$ δεν είναι ακριβής.

Η συνεισφορά δεύτερης τάξης στον \tilde{D} είναι σχετικά δύσκολη στην εξαγωγή της και οφείλεται σε τρεις όρους που περιγράφουν την αλληλεπίδραση της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης με διηγευμένες καταστάσεις ίδιας πολλαπλότητας και πολλαπλότητας αυξημένης ή μειωμένης κατά 1.¹⁰¹ Τα μητροστοιχεία δίνονται από τις εξής σχέσεις.^{84,101}

1. Για διηγευμένες καταστάσεις ίδιας πολλαπλότητας:

$$D_{\mu\nu}^{\text{SOC}-(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_{b(S_b=S)} \frac{1}{\Delta_b} \left\langle 0SS \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) I_{i,\mu}^A s_{i,z} \right| bSS \right\rangle \left\langle bSS \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) I_{i,\nu}^A s_{i,z} \right| 0SS \right\rangle, \quad (5.30)$$

όπου $\mu, \nu = x, y, z$ και $\Delta_b = E_b - E_0$.

2. Για διηγευμένες καταστάσεις με πολλαπλότητα μειωμένη κατά 1:

$$D_{\mu\nu}^{\text{SOC}(-1)} = -\frac{1}{S(2S-1)} \left\{ \sum_{b(S_b=S-1)} \frac{1}{\Delta_b} \left\langle 0SS \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) I_{i,\mu}^A s_{i,+1} \right| b(S-1)(S-1) \right\rangle \left\langle b(S-1)(S-1) \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) I_{i,\nu}^A s_{i,-1} \right| 0SS \right\rangle \right\}, \quad (5.31)$$

3. Για διηγευμένες καταστάσεις με πολλαπλότητα αυξημένη κατά 1:

$$D_{\mu\nu}^{\text{SOC}-(+1)} = -\frac{1}{(S+1)(2S+1)} \left\{ \sum_{b(S_b=S+1)} \frac{1}{\Delta_b} \left\langle 0SS \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) l_{i,\mu}^A s_{i,-1} \right| b(S+1)(S+1) \right\rangle \left\langle b(S+1)(S+1) \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) l_{i,\nu}^A s_{i,+1} \right| 0SS \right\rangle \right\} \quad (5.32)$$

Συνοψίζοντας, ο τανυστής \tilde{D} έχει έναν όρο πρώτης τάξης και τρεις όρους δεύτερης τάξης και δίνεται από τη σχέση:

$$D_{\mu\nu} = D_{\mu\nu}^{(SS)} + D_{\mu\nu}^{\text{SOC}-(0)} + D_{\mu\nu}^{\text{SOC}-(1)} + D_{\mu\nu}^{\text{SOC}-(+1)}. \quad (5.33)$$

Γενικά, μπορούμε να πούμε πως σε οργανικά μόρια, κυριαρχούν οι αλληλεπιδράσεις spin-spin, ενώ αντιθέτως στα σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης, η ZFS κυριαρχείται από τη SOC.

Επίσης, θα πρέπει να προσεγγίσουμε τη ZFS και βάσει του φορμαλισμού SH ως ένα τελικό σημείο στη μελέτη μας. Όπως είδαμε και στη σχέση (5.3), η Χαμιλτωνειανή ZFS είναι τετραγωνική (quadratic) ως προς τους τελεστές του spin:¹⁸

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \hat{S} \cdot \tilde{D} \cdot \hat{S}, \quad (5.34)$$

όπου \tilde{D} είναι ένας πραγματικός, συμμετρικός τανυστής, ο οποίος έχει τρία ορθογώνια ιδιοδιανύσματα. Εάν το σύστημα συντεταγμένων επιλεγθεί έτσι ώστε οι άξονες να είναι παράλληλοι προς αυτά τα ιδιοδιανύσματα, τότε ο τανυστής \tilde{D} είναι διαγώνιος, με μηδενικό ίχνος και η σχέση (5.34) μετασχηματίζεται ως εξής:

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2. \quad (5.35)$$

Οι φυσικές ιδιότητες δε μεταβάλλονται ένα αφαιρεθεί μία σταθερά από μία Χαμιλτωνειανή. Αφαιρώντας τη σταθερά

$\frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy})(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) = \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy})S(S+1)$, προκύπτει:

$$H_{\text{ZFS}} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad \text{όπου} \quad (5.36)$$

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}D_{xx} - \frac{1}{2}D_{yy}, \quad \text{και} \quad (5.37)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}). \quad (5.38)$$

Αφαιρώντας τη σταθερά $\frac{DS(S+1)}{3}$ από τη σχέση (5.36), προκύπτει:

$$H_{ZFS} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (5.39)$$

Από τη σχέση (5.37), προκύπτει πως η παράμετρος D είναι μηδέν όταν $D_{zz} = D_{xx} = D_{yy}$, δηλαδή για κυβική συμμετρία. Στην αξονική συμμετρία, ισχύει ότι $D_{xx} = D_{yy}$, άρα $E = 0$ και συνεπώς, μόνο η παράμετρος D είναι απαραίτητη για να εκφραστεί η ενέργεια των $2S+1$ επιπέδων του spin. Με άλλα λόγια, η ZFS είναι η άρση του εκφυλισμού των μικροκαταστάσεων του spin για συστήματα με $S > \frac{1}{2}$ απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ως συνέπεια της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου ή/και της κατανομής της πυκνότητας του spin.

Για λόγους ευκολίας, θεωρείται ότι $|E| \ll |D|$ και γίνεται ο εξής περιορισμός:

$$-\frac{1}{3} \leq \frac{E}{D} \leq +\frac{1}{3}. \quad (5.40)$$

Αποδεικνύεται ότι μεγαλύτερη μεταβολή του $\frac{E}{D}$ είναι φυσικά ισοδύναμη (physically equivalent) με τη μετονομασία των αξόνων αναφοράς.¹⁸ Από τις σχέσεις (5.37) και (5.38), προκύπτει ότι:

$$D_{xx} = -\frac{D}{3} + E, \quad (5.41)$$

$$D_{yy} = -\frac{D}{3} - E, \text{ και} \quad (5.42)$$

$$D_{zz} = \frac{2D}{3}. \quad (5.43)$$

Για $\frac{E}{D} = \frac{1}{3}$, ισχύει $D_{xx} = 0$, $D_{yy} = -\frac{2D}{3}$ και $D_{zz} = \frac{2D}{3}$ και η διάσπαση μεταξύ των τριών συνιστωσών είναι μέγιστη (μέγιστη ρομβική διάσπαση).

Τα ιδιοδιανύσματα που προκύπτουν από τις σχέσεις (5.36) και (5.39) για αξονική συμμετρία ($E = 0$) είναι τα ιδιοδιανύσματα $|m\rangle$ του τελεστή \hat{S}_z και οι ιδιοτιμές ισούνται με:¹⁸

$$W(m) = Dm^2 - \frac{S(S+1)}{3}. \quad (5.44)$$

Σε αυτή την περίπτωση, ισχύει ότι $W(m) = W(-m)$. Όταν η συμμετρία γίνει χαμηλότερη της αξονικής (δηλαδή για $E \neq 0$), τότε οι καταστάσεις $|m\rangle$ και $|-m\rangle$ αίρουν τον εκφυλισμό τους εάν το ολικό spin S είναι ακέραιο, ενώ παραμένουν εκφυλισμένες ανά ζεύγη εάν το S είναι ημιακέραιο, τα επονομαζόμενα ζεύγη Kramer (Kramers doublets).¹⁰² Η παράμετρος D μπορεί να είναι θετική ή αρνητική. Για $D > 0$, τα επίπεδα με τη χαμηλότερη $|m|$ είναι τα πιο σταθερά, ενώ για $D < 0$, τα επίπεδα με τη μεγαλύτερη $|m|$ είναι χαμηλότερα ενεργειακά.

§5.3.4.2. ΤΑΝΥΣΤΗΣ g

Για την εξαγωγή εκφράσεων που υπολογίζουν τα στοιχεία του τανυστή \tilde{g} , πρέπει να θεωρήσουμε τους μαγνητικούς τελεστές που περιλαμβάνουν το ηλεκτρονικό spin και το μαγνητικό πεδίο. Από τους τελεστές που περιγράφηκαν στην παράγραφο 5.3.2., ο πρώτος όρος που θα δώσει συνεισφορά πρώτης τάξης είναι ο spin τελεστής Zeeman \hat{H}_{SB} [σχέση (5.8)]:⁸⁵

$$\mathbf{g}_{\mu\nu}^{(SB)} = \delta_{\mu\nu} \mathbf{g}_e, \quad (5.45)$$

η οποία είναι η γνωστή ιστροπική συμπεριφορά στον τανυστή- g , η οποία ισούται με την τιμή- g του ελεύθερου ηλεκτρονίου.

Ο δεύτερος όρος που θα δώσει συνεισφορά πρώτης τάξης οφείλεται στη σχετικιστική διόρθωση μάζας $\hat{H}_{SB}^{\text{RMC}}$ [σχέση (2.9)]:⁸⁵

$$\mathbf{g}_{\mu\nu}^{(\text{RMC})} = \delta_{\mu\nu} \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{S} \frac{\mathbf{g}_e}{2} \left\langle 0SS \left| \sum_i \nabla_i^2 s_{zi} \right| 0SS \right\rangle, \quad (5.46)$$

ο οποίος είναι επίσης ιστροπικός και είναι σχετικά μικρός σε μέγεθος.

Ο τρίτος όρος που θα δώσει συνεισφορά πρώτης τάξης είναι η διόρθωση gauge της SOC $\hat{H}_{\text{SOC}}^{\text{GC}}$ [σχέση (5.16)], ο οποίος είναι παρόμοιος σε φύση με τον τελεστή $\hat{H}_{\text{SB}}^{\text{RMC}}$:

$$g_{\mu\nu}^{\text{GC}} = \frac{1}{S} \left\langle 0SS \left| \sum \xi(r_{iA}) \{ \vec{r}_{iA} \vec{r}_i - \vec{r}_{iA,\mu} \vec{r}_{i,\nu} \} s_{iz} \right| 0SS \right\rangle, \quad (5.47)$$

ο οποίος είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τον $g_{\mu\nu}^{\text{(RMC)}}$, αλλά συνήθως με αντίθετο πρόσημο.

Ο πιο σημαντικός όρος δεύτερης τάξης είναι ο διαγώνιος όρος (cross term) που προκύπτει όταν το άθροισμα του τροχιακού τελεστή Zeeman \hat{H}_{LB} [σχέση (5.6)] και του τελεστή \hat{H}_{SOC} [σχέση (5.15)] εισαχθεί στην εξίσωση (5.28). Κατά τον υπολογισμό των συγκεκριμένων μητροστοιχείων είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η τροχιακή στροφορμή είναι διαγώνια ως προς το ολικό spin. Συνεπώς, το άθροισμα των διηγερμένων καταστάσεων στη σχέση (5.28) περιλαμβάνει μόνο τις καταστάσεις που έχουν το ίδιο spin με τη βασική κατάσταση, το οποίο είναι μία σημαντική και όχι τόσο γνωστή διαφορά σε σχέση με τον τανυστή ZFS. Τα στοιχεία του τανυστή-g που προέρχονται από αυτή την αλληλεπίδραση δίνονται από τη σχέση:

$$g_{\mu\nu}^{(\text{LB/SOC})} = -\frac{1}{S} \sum_{b(S_b=S)} \frac{1}{\Delta_b} \left\{ \begin{aligned} & \left\langle 0SS \left| \sum_i l_{i\mu} \right| bSS \right\rangle \left\langle bSS \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) l_{i\nu}^A s_{iz} \right| 0SS \right\rangle \\ & + \left\langle 0SS \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) l_{i\mu}^A s_{iz} \right| bSS \right\rangle \left\langle bSS \left| \sum_i l_{i\nu} \right| 0SS \right\rangle \end{aligned} \right\}. \quad (5.48)$$

Συνοψίζοντας, ο τανυστής \tilde{g} έχει τρεις όρους πρώτης τάξης και έναν όρο δεύτερης τάξης και δίνεται από τη σχέση:

$$g_{\mu\nu} = g_{\mu\nu}^{(\text{SB})} + g_{\mu\nu}^{(\text{RMC})} + g_{\mu\nu}^{(\text{GC})} + g_{\mu\nu}^{(\text{LB/SOC})}. \quad (5.49)$$

Συνήθως, ο τέταρτος όρος υπερिशύει του δευτέρου και του τρίτου όρου.

§5.3.4.3. ΥΠΕΡΛΕΙΠΤΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Για την πρόβλεψη των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων (hyperfine coupling, HFC), πρέπει να βρεθούν όροι οι οποίοι να περιέχουν το γινόμενο του ηλεκτρονιακού με το πυρηνικό spin. Ο πρώτος όρος που συνεισφέρει στον τελεστή HFC είναι ο όρος επαφής Fermi $\hat{H}_{SI}^{(c)}$ [σχέση (5.20)].⁸⁵

$$A_{\mu\nu}^{(A;c)} = \delta_{\mu\nu} \frac{8\pi}{3} \frac{\alpha}{2} \frac{1}{S} g_e \beta_N g_N^{(A)} \left\langle 0SS \left| \sum_i s_{zi} \delta(r_{iA}) \right| 0SS \right\rangle. \quad (5.50)$$

Αυτή είναι η γνωστή ισοτροπική συνεισφορά στην υπέρλεπτη αλληλεπίδραση του πυρήνα A και συμβολίζεται ως $A_{\text{iso}}^{(A)}$.

Ο δεύτερος όρος αφορά τον τελεστή διπολικής υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης $\hat{H}_{SI}^{(\text{dip})}$ [σχέση (5.19)], τα στοιχεία του οποίου δίνονται από την εξίσωση.⁸⁵

$$A_{\mu\nu}^{(A;\text{dip})} = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{S} g_e \beta_N g_N^{(A)} \left\langle 0SS \left| \sum_i s_{zi} \frac{1}{r_{iA}^3} \left\{ \delta_{\mu\nu} r_{iA}^2 - 3r_{iA,\mu} r_{iA,\nu} \right\} \right| 0SS \right\rangle. \quad (5.51)$$

Ας σημειωθεί ότι αυτός ο όρος είναι συμμετρικός ως προς τους δείκτες μ, ν και το ίχνος του πίνακα αυτού είναι μηδέν, όπως συμβαίνει για τις διπολικές αλληλεπιδράσεις.

Οι εναπομείνουσες συνεισφορές στον τελεστή HFC προέρχονται από τελεστές της παραγράφου 5.3.2. που να εξαρτώνται είτε από το ηλεκτρονιακό spin είτε από το πυρηνικό spin, αλλά όχι και από τα δύο, όπως επίσης να μην εξαρτώνται από το εξωτερικό πεδίο. Συνεπώς, μόνο οι τελεστές \hat{H}_{SOC} [σχέση (5.15)] και \hat{H}_{LI} [σχέση (5.21)] πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις. Τα μητροστοιχεία αυτής της αλληλεπίδρασης δίνονται από τη σχέση:

$$A_{\mu\nu}^{(A;\text{SOC})} = -\frac{\alpha}{2S} g_e \beta_N g_N^{(A)} \sum_{b(S_b=S)} \frac{1}{\Delta_b} \left\{ \begin{aligned} & \left\langle 0SS \left| \sum_i l_{i\mu}^A r_{iA}^{-3} \right| bSS \right\rangle \left\langle bSS \left| \sum_{B,i} \xi(r_{iB}) l_{i\nu}^B s_{zi} \right| 0SS \right\rangle \\ & + \left\langle 0SS \left| \sum_{B,i} \xi(r_{iB}) l_{i\mu}^B s_{zi} \right| bSS \right\rangle \left\langle bSS \left| \sum_i l_{i\nu}^A r_{iA}^{-3} \right| 0SS \right\rangle \end{aligned} \right\}. \quad (5.52)$$

Ας σημειωθεί ότι συμμετέχουν μόνο οι διηγεργμένες καταστάσεις με ίδια πολλαπλότητα με αυτή της βασικής.

Συνοψίζοντας, ο τανυστής \tilde{A} έχει τρεις όρους πρώτης τάξης και έναν όρο δεύτερης τάξης και δίνεται από τη σχέση:

$$A_{\mu\nu}^{(A)} = \delta_{\mu\nu} A_{\text{iso}}^{(A)} + A_{\mu\nu}^{(A;\text{dip})} + A_{\mu\nu}^{(A;\text{SOC})}. \quad (5.53)$$

Οι δύο πρώτοι όροι είναι πρώτης τάξης, ενώ ο τρίτος όρος είναι δεύτερης τάξης και είναι σημαντικός μόνο για βαρύτερα στοιχεία με μεγάλες σταθερές SOC.

§5.3.5. ΧΑΜΙΛΤΩΝΕΙΑΝΗ ΤΟΥ SPIN ΓΙΑ ΖΕΥΓΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΩΝΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ

Όταν δύο μαγνητικά κέντρα αλληλεπιδρούν, τότε ο ανωτέρω φορμαλισμός μπορεί να επεκταθεί αθροίζοντας τις Χαμιλτωνειανές του spin για τα δύο μη αλληλεπιδρώντα κέντρα και στη συνέχεια να προσθέσουμε έναν όρο αλληλεπίδρασης.¹⁸ Αυτός ο όρος ονομάζεται Χαμιλτωνειανή Heisenberg-Dirac-van Vleck,¹⁰³⁻¹⁰⁵ και στην απλούστερη μορφή της μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\hat{H}_{\text{HDvV}} = \vec{S}_1 \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \vec{S}_2, \quad (5.54)$$

όπου \vec{S}_1 και \vec{S}_2 είναι οι τελεστές του spin για τα μαγνητικά κέντρα 1 και 2 αντίστοιχα, και \mathbf{J}_{12} είναι ένας πίνακας που περιγράφει την αλληλεπίδραση, ο οποίος δεν είναι απαραίτητα συμμετρικός και το ίχνος του μπορεί να είναι μη μηδενικό. Η σχέση (5.54) μπορεί να ξαναγραφεί ως εξής:

$$\hat{H}_{\text{HDvV}} = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \mathbf{D}_{12} \cdot \vec{S}_2 + \mathbf{d}_{12} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2), \quad (5.55)$$

όπου $-2J_{12} = -\frac{2}{3} \text{Tr} \mathbf{J}_{12}$, $\mathbf{D}_{12}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (J_{12}^{\alpha\beta} + J_{12}^{\beta\alpha}) + 2\delta_{\alpha\beta} J_{12}$, $\mathbf{d}_{12} = \frac{1}{2} (J_{12}^{\beta\gamma} - J_{12}^{\gamma\beta})$ και α, β, γ είναι οι Καρτεσιανές συντεταγμένες. Ο πρώτος όρος ονομάζεται ιστροπικός, ο δεύτερος ανιστροπικός και ο τρίτος ως αντισυμμετρικός. Ο ιστροπικός όρος προσπαθεί να διατηρήσει τα spin των μαγνητικών κέντρων σε παράλληλη ή αντιπαράλληλη διάταξη, ενώ ο αντισυμμετρικός όρος τείνει να στρέψει τα spin σε γωνία 90° μεταξύ τους. Ο ανιστροπικός όρος τείνει να κατευθύνει τα spin προς μία δεδομένη διεύθυνση στο χώρο.

Σε πολλές περιπτώσεις, ο πρώτος όρος μπορεί να θεωρηθεί ως κυρίαρχος και οι άλλοι δύο να αντιμετωπιστούν ως διαταραχές. Υπό αυτές τις συνθήκες, το ολικό spin $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ ενός απομονωμένου ζεύγους μαγνητικών κέντρων είναι «καλός» κβαντικός αριθμός και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταυτοποιήσει τις καταστάσεις του ζεύγους, σύμφωνα με τον κανόνα:¹⁸

$$|S_1 - S_2| \leq S \leq S_1 + S_2 . \quad (5.56)$$

Οι ενέργειες των καταστάσεων S δίνονται από τη σχέση:

$$W(S) = -J_{12} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] . \quad (5.57)$$

Με τη σύμβαση για το πρόσημο που χρησιμοποιήθηκε στη σχέση (5.55), για θετικές τιμές J_{12} η βασική κατάσταση είναι αυτή με τη μεγαλύτερη πολλαπλότητα (σιδηρομαγνητική σύζευξη), ενώ για αντισιδηρομαγνητική σύζευξη η τιμή J_{12} είναι αρνητική. Ωστόσο, η Χαμιλτωνειανή HDvV γράφεται και με τους ακόλουθους τρόπους: $\hat{H}_{\text{HDvV}} = -J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, $\hat{H}_{\text{HDvV}} = 2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ και $\hat{H}_{\text{HDvV}} = J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, οπότε θα πρέπει πάντοτε να ελέγχουμε τον τύπο Χαμιλτωνειανής που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διασταύρωση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Με την αναφορά μας στον τρόπο με τον οποίο μελετώνται θεωρητικά οι μαγνητικές ιδιότητες των μορίων, ολοκληρώνεται το θεωρητικό μέρος της παρούσας διατριβής. Στη συνέχεια, θα προχωρήσουμε στη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων (παράμετροι φασματοσκοπίας EPR και Mössbauer, καθώς και μαγνητικές ιδιότητες) συμπλόκων του Fe και του Mn.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΙΣΟΜΕΡΟΥΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MÖSSBAUER

§6.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΙΔΗΡΟ

Ο σίδηρος είναι το ατομικό στοιχείο με ατομικό αριθμό $Z = 26$.¹⁰⁶ Ο φυσικά απαντώμενος Fe αποτελείται από τα εξής ισότοπα: ^{54}Fe (5.80%), ^{56}Fe (91.72%), ^{57}Fe (2.20%) και ^{58}Fe (0.28%), αν και στο εργαστήριο έχουν παρασκευαστεί και τα ισότοπα ^{55}Fe , ^{59}Fe και ^{60}Fe . Απαντάται και ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση, αλλά και με τη μορφή μεταλλευμάτων. Έχει γκρι μεταλλικό χρώμα, είναι μαλακός (σε σχέση με το Al) και ευοξειδωτός. Ανήκει στην τέταρτη περίοδο και την όγδοη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, δηλαδή στα στοιχεία της περιοχής-d, και είναι στοιχείο της πρώτης μεταπτώτικης σειράς, με σχετική ατομική μάζα ίση με $55.845 \text{ g mol}^{-1}$. Η ηλεκτρονιακή του απεικόνιση είναι η: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, και το μεταλλικό πλέγμα έχει χωροκεντρωμένη κυβική διάταξη (body-centered cubic, bcc) με αριθμό εντάξεως πλέγματος ίσο με 8.¹⁰⁶

Στη βιβλιογραφία, ο Fe έχει απαντηθεί στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 και +6.¹⁰⁶ Η συνηθέστερη ένωση στην οποία ο Fe βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +6 είναι το ιώδες K_2FeO_4 , αλλά έχει συντεθεί πρόσφατα και οκταεδρικό σύμπλοκο του Fe(VI) .¹⁰⁷ Ο Fe(IV) είναι ένα συνηθισμένο ενδιάμεσο σε πολλές βιοχημικές αντιδράσεις, είτε ενεργοποιώντας το H_2O_2 ,¹⁰⁸ είτε υδροξυλιώνοντας υδατάνθρακες με τη μορφή Fe(IV)=O ,^{109,110} είτε με άλλες μορφές.¹¹¹⁻¹¹⁵ Πιο σπάνιος είναι ο Fe(V) ,^{116,117} ενώ σε διάφορες οργανομεταλλικές ενώσεις, ο Fe βρίσκεται στις οξειδωτικές καταστάσεις -2, -1, 0 και +1. Ωστόσο, ο Fe σχηματίζει συνήθως ενώσεις στις οποίες έχει αριθμό οξείδωσης +2 (οπότε και ονομάζονται σιδηρο-, ferrous) και +3 (οπότε και ονομάζονται σιδηρι-, ferric).

Ο Fe είναι το έκτο πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν και σχηματίζεται ως το τελευταίο προϊόν κατά τις εξώθερμες διεργασίες πυρηνικής σύντηξης στο εσωτερικό των αστέρων. Ο μεταλλικός Fe σπάνια βρίσκεται στην επιφάνεια της Γης, λόγω της τάσης

του να οξειδώνεται, αλλά τα οξείδια του τέταρτο πιο συχνά απαντώμενο κατ' όγκο στοιχείο στο φλοιό της Γης και το δεύτερο πιο συχνά απαντώμενο μέταλλο (πίσω από το Al). Ωστόσο, είναι το συνηθέστερο στοιχείο κατά μάζα στον πυρήνα της Γης και συνεπώς σε ολόκληρο τον πλανήτη. Τα συνηθέστερα ορυκτά του σιδήρου είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο λιμονίτης [$\text{FeO}(\text{OH})$] και ο σιδηρίτης (FeCO_3).

Ο σίδηρος χρησιμοποιείται εκτενέστερα από όλα τα υπόλοιπα μέταλλα, λόγω του χαμηλού κόστους και της μεγάλης ισχύος του. Έτσι, έχει γίνει εκ των ων ουκ άνευ σε μηχανολογικές εφαρμογές, όπως η κατασκευή μηχανημάτων, αυτοκινήτων, πλοίων και στατικών τμημάτων των κτιρίων. Οι ενώσεις του Fe χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως καταλύτες για την παραγωγή αμμωνίας, καυσίμων, λιπαντικών, στον καθαρισμό του νερού και την επεξεργασία αποβλήτων, ως συμπληρώματα διατροφής για την αντιμετώπιση της σιδηροπενικής αναιμίας, κ.ά.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούμε στην τεράστια σημασία του σιδήρου στη βιολογία, καθώς είναι ένα ιχνοστοιχείο που βρίσκεται σε σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Πρωτεΐνες που περιέχουν σίδηρο βρίσκονται από τα εξελικτικά πρώιμα αρχαία (archaea) έως τον άνθρωπο. Το κόκκινο χρώμα του αίματος οφείλεται στην αιμοσφαιρίνη, η οποία είναι μία πρωτεΐνη που περιέχει σίδηρο. Όπως φαίνεται από τη δομή της αιμοσφαιρίνης, ο σίδηρος συνήθως είναι δεσμευμένος σε συνένζυμα, π.χ. η αίμη. Τα σύμπλοκα σιδήρου με υποκαταστάτες των οποίων τα άτομα-δότες είναι άτομα θείου είναι επίσης πολλά σε πλήθος και περιλαμβάνονται σε μία κατηγορία ενζύμων, τις επονομαζόμενες νιτρογενάσες. Οι νιτρογενάσες είναι υπεύθυνες για τη βιολογική δέσμευση αζώτου. Άλλες πρωτεΐνες, οι οποίες περιέχουν στο μόριο τους Fe είναι η μυογλοβίνη, το κυτόχρωμα P450, οι καταλάσες, η φερριτίνη, η ρουβρεδοξίνη, κ.ά..

§6.2. ΕΠΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MÖSSBAUER

Από τα φυσικά απαντώμενα ισότοπα του Fe, το μόνο ισότοπο το οποίο είναι ενεργό κατά Mössbauer είναι ο ^{57}Fe . Το πυρηνικό spin στη βασική κατάσταση είναι $I_{\text{ground}} = \frac{1}{2}$

και στη διηγευμένη είναι $I_{\text{excited}} = \frac{3}{2}$. Η διηγευμένη κατάσταση του ^{57}Fe έχει σχετικά μεγάλη μέση διάρκεια ζωής και συνεπώς χαρακτηρίζεται ως μετασταθής κατάσταση (metastable state).

Λόγω των ευνοϊκών πυρηνικών ιδιοτήτων του ^{57}Fe , αλλά και λόγω της αφθονίας και της σημασίας του σιδήρου σε βιολογικά συστήματα, η φασματοσκοπία Mössbauer του ^{57}Fe έχει γίνει ένα από τα πιο σημαντικά και επιτυχημένα εργαλεία στη βιοανόργανη χημεία. Γενικά, η φασματοσκοπία Mössbauer (η οποία πλέον θα αναφέρεται εν συντομία ως MB) ανιχνεύει όλη τον ποσότητα σιδήρου που βρίσκεται σε ένα δείγμα, δηλαδή δεν εξαρτάται από το φορτίο του σιδήρου ούτε από το εάν το μόριο που περιέχει το σίδηρο είναι παραμαγνητικό ή διαμαγνητικό ή αλληλεπιδρά μαγνητικά με άλλα κέντρα. Αυτό είναι πλεονέκτημα σε σχέση με τις φασματοσκοπίες EPR ή μαγνητικού κυκλικού διχρωισμού (magnetic cyclic dichroism, MCD), οι οποίες περιορίζονται σε παραμαγνητικά είδη.

Οι βασικές παράμετροι που λαμβάνονται από ένα φάσμα MB είναι η ισομερής μετατόπιση (isomer shift, IS) και η τετραπολική διάσπαση (quadrupole splitting, QS). Και τα δύο μεγέθη, αν και εξαρτώνται από την ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και όχι από την πυκνότητα του spin, δείχνουν με μεγάλη ακρίβεια τον αριθμό οξειδωσης και το spin του Fe. Η QS είναι ανάλογη προς τη βαθμίδα του ηλεκτρικού πεδίου στον πυρήνα του σιδήρου. Αυτό το μέγεθος είναι εύκολο να υπολογιστεί με μεθόδους DFT, και υπάρχουν αρκετές εργασίες στη βιβλιογραφία που ασχολούνται με τη χρησιμότητα αυτών των υπολογισμών.¹¹⁸⁻¹³⁴ Αντιθέτως, είναι λιγότερες οι μελέτες που ασχολούνται με την πρόβλεψη της IS μέσω της θεωρίας DFT, η οποία δίνεται από τη σχέση (3.15). Αφού όλοι οι παράγοντες στη σχέση (3.15) είναι σταθεροί για ένα δεδομένο ισότοπο MB, εκτός από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δείγματος, μπορούμε να ξαναγράψουμε τη σχέση (3.16) ως εξής:

$$\delta = a\rho_{\text{absorber}}(0) + b, \quad (6.1)$$

όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_{absorber} θα υπολογιστεί θεωρητικά και οι σταθερές a και b θα προσδιοριστούν μέσω της διαδικασίας βαθμονόμησης.

Οι υπολογισμοί της IS έχουν μία αρκετά μακρά ιστορία. Αρχικά, οι υπολογισμοί εστιάστηκαν σε ελεύθερα άτομα και ιόντα και μελέτησαν τον τρόπο με τον οποίο η ηλεκτρονιακή πυκνότητα επηρεάζεται από την ατομική διαμόρφωση.¹³⁵⁻¹³⁷ Αυτοί οι υπολογισμοί οδήγησαν στην έννοια της προστασίας (shielding) των $3d$ ηλεκτρονίων. Η μεταβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον πυρήνα συναρτίζεται της μεταβολής του πλήθους των $3d$ ηλεκτρονίων αποδόθηκε στο διαφορετικό βαθμό προστασίας των s ηλεκτρονίων από το πυρηνικό φορτίο λόγω των $3d$ ηλεκτρονίων. Από τότε, αυτή η εξήγηση χρησιμοποιήθηκε και για να εξηγηθεί η μεταβολή της IS συναρτίζεται της μεταβολής του σθένους και σε μόρια.

Επίσης, οι πρώτοι υπολογισμοί έδειξαν τη σημασία των σχετικιστικών διορθώσεων στην IS.¹³⁸⁻¹⁴⁰ Διαπιστώθηκε πως τα σχετικιστικά φαινόμενα δείχνουν μία αξιοπρόσεκτη σταθερότητα στις διάφορες ατομικές απεικονίσεις, άρα είναι εφικτός ο πολλαπλασιασμός με έναν παράγοντα (σταθερό για κάθε ισότοπο) της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ώστε να ληφθούν οιονεί-σχετικιστικές εκτιμήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του δείγματος. Για το σίδηρο, αυτός ο παράγοντας σχετικιστικής διόρθωσης βρίσκεται στην περιοχή 1.3-1.4.

Ο Trautwein και οι συνεργάτες του¹⁴¹⁻¹⁴⁶ ήταν οι πρώτοι που πραγματοποίησαν υπολογισμούς μοριακών τροχιακών για τον υπολογισμό της IS. Λόγω των υπολογιστικών περιορισμών, οι μελέτες αρχικά περιορίστηκαν σε ημι-εμπειρικές μεθόδους, οι οποίες στη συνέχεια ακολουθήθηκαν από Hartree-Fock¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ και Χα μεθοδολογίες.^{150,151}

Πιο πρόσφατα, πιο σύγχρονες μέθοδοι που βασίστηκαν στη θεωρία DFT εμφανίστηκαν και κατέστησαν εαυτούς εξαιρετικά χρήσιμες για την κατανόηση πολλών μοριακών ιδιοτήτων.⁴⁷ συνεπώς, το ενδιαφέρον για τον υπολογισμό της IS για τον ^{57}Fe μέσω αυτών των μεθόδων ανανεώθηκε. Ο Noodleman και οι συνεργάτες του^{124,125} χρησιμοποίησαν τη σουίτα προγραμμάτων ADF, μαζί με τροχιακά τύπου Slater για να κατασκευάσουν γραμμικές καμπύλες συσχετισμού (linear correlation plots). Ο Neese χρησιμοποίησε αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή του Noodleman, αλλά η προσέγγισή του βασίζεται σε τροχιακά τύπου Gaussian, που επιτρέπουν τη χρήση και υβριδικών συναρτησιοειδών.¹⁵² Ο λόγος για τον οποίο καταφεύγουμε στην κατασκευή καμπυλών

βαθμονόμησης είναι πως η θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον πυρήνα του ^{57}Fe είναι σε πολύ μεγάλο ποσοστό ακριβής. Ωστόσο, η απόκλιση της από την πειραματική τιμή δεν επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό της ισομερούς μετατόπισης με απευθείας εφαρμογή της σχέσης (3.15). Γι' αυτό, κατασκευάσαμε καμπύλες βαθμονόμησης, με ανεξάρτητη μεταβλητή τη διαφορά της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από μία τιμή που εξαρτάται από την επιλεγείσα μέθοδο και που περιλαμβάνει τα λάθη της μεθόδου. Με άλλα λόγια, στις καμπύλες βαθμονόμησης συσχετίζουμε *τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες στον πυρήνα* (που υπολογίζουμε θεωρητικά και βρίσκονται στον άξονα- x του διαγράμματος) με τις *πειραματικά* ευρεθείσες τιμές της ισομερούς μετατόπισης (που τοποθετούνται στον άξονα- y), δηλαδή αναφερόμαστε σε μία ημι-εμπειρική μέθοδο.

§6.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν πλέον αρκετές εργασίες για τον θεωρητικό υπολογισμό της ισομερούς μετατόπισης στη φασματοσκοπία Mössbauer.^{132,152-155} Ωστόσο, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, κατασκευάστηκαν από την αρχή καινούριες καμπύλες βαθμονόμησης, ώστε να συμπεριληφθούν και πιο σύνθετα μόρια σε σχέση με αυτά που ήδη είχαν χρησιμοποιηθεί, τα οποία να φέρουν και κάποια χημική ομοιότητα σε σχέση με τα σύμπλοκα που θα μελετήσουμε στον επόμενο κεφάλαιο.

Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης, επιλέχθηκαν τελικά 21 σύμπλοκες ενώσεις του σιδήρου, με διάφορους υποκαταστάτες, σε διάφορες οξειδωτικές και spin καταστάσεις, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.1. Στη συνέχεια, θα δώσουμε αρχικά τις υπολογιστικές λεπτομέρειες και κατόπιν θα προχωρήσουμε στην αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας κατασκευής των καμπυλών, καθώς και στο σχολιασμό των αποτελεσμάτων.

§6.3.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας για τα επιλεγθέντα μόρια, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 03.¹⁵⁶ Χρησιμοποιήσαμε δύο

συναρτησιοειδή: το B3LYP, και το BPW91, ως αντιπροσωπευτικά των υβριδικών και αμιγών συναρτησιοειδών, αντίστοιχα, όπως αναφέραμε και στο Κεφάλαιο 4. Το σύνολο βάσης που επιλέχθηκε ήταν το TZVP του Ahlrichs,¹⁵⁷ το οποίο είναι επιπέδου triple zeta, δηλαδή χρησιμοποιεί 3 γραμμικούς συνδυασμούς πρωτογενών συναρτήσεων τύπου Gaussian για να περιγράψει τα ηλεκτρόνια σθένους (triple zeta valence, TZV). Επίσης, περιέχει και συναρτήσεις πόλωσης (polarization functions, P) για όλα τα άτομα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς αρμονικών δονητικών συχνοτήτων, στα ίδια επίπεδα θεωρίας B3LYP/TZVP και BPW91/TZVP, ώστε να επιβεβαιώσουμε ότι η τελική γεωμετρία αντιστοιχεί σε αυτή του ολικού ελάχιστου. Κατά τη διάρκεια των υπολογισμών, επιλέχθηκαν αυστηρά κριτήρια σύγκλισης τόσο για τους υπολογισμούς SCF (Self-Consistent Field) όσο και για τις βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας, ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα των υπολογισμών. Επίσης, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι ανάλογα με την πολλαπλότητα του υπό μελέτη συμπλόκου, χρησιμοποιήθηκαν περιορισμένοι (restricted, R) ή μη περιορισμένοι (unrestricted, U) Kohn-Sham υπολογισμοί. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα για το πώς φτιάχνουμε ένα αρχείο για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και τον υπολογισμό των αρμονικών δονητικών συχνοτήτων δίνεται στο Παράρτημα, Gaussian input file 01 και Gaussian input file 02.

Στη συνέχεια, για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον πυρήνα του Fe, χρησιμοποιήσαμε το πρόγραμμα Orca,¹⁵⁸ το οποίο αναπτύχθηκε από την ομάδα του Neese. Ως γεωμετρία χρησιμοποιήθηκαν οι συντεταγμένες που προέκυψαν από τη βελτιστοποίηση του Gaussian. Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια συναρτησιοειδή. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα για το πώς φτιάχνουμε ένα αρχείο για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας δίνεται στο Παράρτημα, Orca input file 01, όπου φυσικά υπάρχουν και περισσότερες τεχνικές λεπτομέρειες. Χρησιμοποιήθηκαν τα σύνολα βάσης TZVP και CP'PPP' (το οποίο περιέχεται εντός του πακέτου προγραμμάτων Orca), δηλαδή έγιναν υπολογισμοί ηλεκτρονιακής πυκνότητας όπου για όλα τα άτομα είχε χρησιμοποιηθεί το σύνολο TZVP και υπολογισμοί όπου για το Fe είχε χρησιμοποιηθεί το CP'PPP' και για όλα τα υπόλοιπα άτομα το TZVP σύνολο βάσης (Orca input file 02). Το σύνολο βάσης CP'PPP' κατασκευάστηκε ειδικά για τη μελέτη των εσωτερικών ηλεκτρονίων και χρησιμοποιεί περισσότερες συναρτήσεις για την περιγραφή τους. Συνολικά λοιπόν, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί στα εξής 4 επίπεδα θεωρίας:

B3LYP/TZVP, B3LYP/TZVP+CP'PPP', BPW91/TZVP και BPW91/TZVP+CP'PPP', ώστε να συγκρίνουμε τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές της ισομερούς μετατόπισης με τις πειραματικές τιμές που έχουν ληφθεί από τα φάσματα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 80 K.. Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών δίνονται στους Πίνακες 6.2, 6.3, 6.4 και 6.5, μαζί με τις πειραματικές τιμές της ισομερούς μετατόπισης στους 78 K ως προς πηγή ελάσματος *a*-Fe σε θερμοκρασία δωματίου.¹⁵⁹ Θα πρέπει να αναφέρουμε πως οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης παρουσιάζουν μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 80 K, λόγω του δεύτερης τάξης φαινομένου Doppler.

§6.3.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο §6.2, για να κατασκευάσουμε την καμπύλη βαθμονόμησης πρέπει να υπολογίσουμε τους συντελεστές *a* και *b* της σχέσης (6.1), ακολουθώντας της μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Στον άξονα-*y*, θα βρίσκονται οι πειραματικές τιμές της ισομερούς μετατόπισης στους 78 K ως προς πηγή ελάσματος *a*-Fe σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρούμε όμως ότι η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του Fe είναι περίπου 5 au^{-3} μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης τιμής για τιμές της τάξης τουλάχιστον των $11,500 \text{ au}^{-3}$. Συνεπώς, η κατασκευή μίας τέτοιας καμπύλης δε θα ήταν χρηστική, γι' αυτό και ακολουθήσαμε την εξής πορεία: Σε κάθε επίπεδο θεωρίας, εντοπίστηκε η ελάχιστη τιμή ηλεκτρονιακής πυκνότητας και ακολούθως το ακέραιο μέρος της, το οποίο εν συνεχεία αφαιρέθηκε από όλες τις τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Δηλαδή, αντί στον άξονα-*x* να βάλουμε αυτούσιες τις τιμές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, τοποθετούμε τις μειωμένες τιμές, ώστε να προκύψει μία πιο ευκρινής καμπύλη. Κατόπιν, προσδιορίζουμε με βάση τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων τους συντελεστές *a* και *b*. Οι τέσσερις καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν από τους υπολογισμούς μας είναι οι εξής:

$$\mathbf{A : B3LYP/TZVP: } y = -0.296x + 1.399, x = \rho_{\text{absorber}} - 11579, \quad (6.2)$$

$$\mathbf{B : B3LYP/TZVP+CP'PPP': } y = -0.376x + 1.353, x = \rho_{\text{absorber}} - 11814, \quad (6.3)$$

$$\mathbf{C : BPW91/TZVP: } y = -0.346x + 1.335, x = \rho_{\text{absorber}} - 11579, \text{ και} \quad (6.4)$$

$$\mathbf{D:BPW91/TZVP+CP'PPP': } y = -0.407x + 1.438, \quad x = \rho_{\text{absorber}} - 11821, \quad (6.5)$$

όπου η ισομερής μετατόπιση y είναι σε μονάδες mm s^{-1} , η ηλεκτρονική πυκνότητα x σε a.u.^{-3} , η σταθερά a σε $\text{a.u.}^3 \text{mm s}^{-1}$ και η παράμετρος b σε mm s^{-1} . Στον πίνακα 6.6, δίνουμε τις παραμέτρους των καμπυλών βαθμονόμησης μαζί με τα στατιστικά δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων. Στα Σχήματα 6.1, 6.2, 6.3 και 6.4 δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις. Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε πως δεν μπορούμε να κάνουμε υπολογισμούς ηλεκτρονικής πυκνότητας σε ένα νέο μόριο (δηλαδή σε κάποιο που δε χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης) με ένα επίπεδο θεωρίας, π.χ. B3LYP/TZVP, και να χρησιμοποιήσουμε την καμπύλη βαθμονόμησης π.χ. του B3LYP/TZVP+CP'PPP' επιπέδου για να υπολογίσουμε την τιμή της ισομερούς μετατόπισης.

§6.3.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα Σχήματα 6.1, 6.2, 6.3 και 6.4, καθώς και από τον Πίνακα 6.6, είναι προφανές πως η συσχέτιση για τα διάφορα επίπεδα θεωρίας βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της ισομερούς μετατόπισης με σημαντική ακρίβεια. Η καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών είναι αξιοπρόσεκτη ειδικά για τα ανιόντα, δεδομένου ότι δεν έχουν ληφθεί καθόλου υπ' όψιν οι αλληλεπιδράσεις του κρυσταλλικού πλέγματος ή με το διαλύτη. Ωστόσο, όπως έχει ήδη διαπιστωθεί από πρώιμες μελέτες που βασίστηκαν στη θεωρία Hartree-Fock,¹⁴⁷ αυτά τα φαινόμενα είναι περιορισμένης σημασίας για την πρόβλεψη των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων. Η ιδανική περίπτωση θα ήταν να ίσχυε $R^2 = 1$ για τις καμπύλες βαθμονόμησης που κατασκευάσαμε, ωστόσο δεν συμβαίνει αυτό. Πιθανά λάθη που επηρεάζουν την ποιότητα κατασκευής είναι η χρήση βελτιστοποιημένων γεωμετριών σε αέρια φάση σε συνάρτηση με πειραματικές τιμές στερεών δειγμάτων, η ύπαρξη πολυμερισμού σε ορισμένα σύμπλοκα το οποίο δεν προβλέπεται από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, ο σχετικά μεγάλος αριθμός ενώσεων, καθώς και η διασπορά οξειδωτικών καταστάσεων, πολλαπλοτήτων και υποκαταστατών.

Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν άρθρα στα οποία έχουν κατασκευαστεί καμπύλες βαθμονόμησης για τον υπολογισμό της ισομερούς μετατόπισης. Στη συνέχεια, θα

αναφερθούμε σε κάποιες από αυτές τις εργασίες, έχοντας ωστόσο υπ' όψιν πως μόνο οι ποιοτικές συγκρίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων έχουν νόημα, διότι διαφορετικές μεθοδολογίες έχουν ακολουθηθεί σε κάθε περίπτωση.

Στο άρθρο του Neese,¹⁵² επιλέχθηκαν τα συναρτησιοειδή B3LYP και BP86, μαζί με τα TZVP και CP'PPP' σύνολα βάσης. Χρησιμοποιήθηκαν οι δομές 15 συμπλόκων, είτε από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X, είτε σε κάποιες περιπτώσεις από βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας απλοποιημένων δομών. Οι καμπύλες που πρόεκυαν είχαν τιμές $R^2 = 0.986$ (B3LYP) και $R^2 = 0.978$ (BP86). Στην εργασία των Zhang *et al.*,¹⁵³ χρησιμοποιήθηκαν τα συναρτησιοειδή B3LYP και BPW91 με διάφορα σύνολα βάσης. Οι καμπύλες περιείχαν τα αποτελέσματα για 20 ενώσεις, χρησιμοποιώντας πειραματικές και θεωρητικά εξαχθείσες γεωμετρικές παραμέτρους και είχαν τιμές $R^2 = 0.973$ (BPW91) και $R^2 = 0.981$ (B3LYP). Στο άρθρο των Vrajmasu *et al.*,¹⁵⁴ οι βελτιστοποιήσεις των γεωμετριών 7 συμπλόκων έγιναν στο B3LYP/6-311G επίπεδο θεωρίας. Η καμπύλη βαθμονόμησης έχει $R^2 = 0.996$, ωστόσο περιέχει υπερβολικά μικρό αριθμό ενώσεων για να θεωρηθεί ιδιαίτερα αξιόπιστη. Στην εργασία των Sinnecker *et al.*,¹³² μελετήθηκε η ισομερής μετατόπιση 10 συμπλόκων με και χωρίς σχετικιστικές διορθώσεις, όπου η τιμή του συντελεστή R^2 είναι μεγαλύτερη από 0.96 για τις προκύπτουσες καμπύλες. Τέλος, στο άρθρο των Han *et al.*,¹³³ κατασκευάστηκαν 2 καμπύλες βαθμονόμησης, ανάλογα με την οξειδωτική βαθμίδα του κατιόντος Fe, με τους συντελεστές συσχέτισης R^2 να έχουν τιμές 0.876 και 0.929.

Από τον Πίνακα 6.6, φαίνεται πως τα συναρτησιοειδή B3LYP και BPW91 προβλέπουν παρόμοιες ηλεκτρονιακές πυκνότητες στον πυρήνα όταν χρησιμοποιείται το σύνολο βάσης TZVP, το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του Neese,¹⁵² και το οποίο αποδίδουμε στη χρήση διαφορετικού συναρτησιοειδούς συσχέτισης (Neese: P86, παρούσα διατριβή: PW91). Όμως, η χρήση και των δύο συνόλων βάσης επιτρέπει σε πρώτη φάση την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά 240 au^{-3} περίπου και για τα δύο συναρτησιοειδή, λόγω της περιγραφής των ηλεκτρονίων από ένα πιο «ευέλικτο» σύνολο βάσης στην περιοχή του πυρήνα. Επίσης, οι τιμές που υπολογίστηκαν από τα δύο συναρτησιοειδή διαφέρουν κάπως περισσότερο με τη χρήση των δύο συνόλων βάσης, αν και πάλι είναι μικρότερες από τις διαφορές που εντοπίστηκαν από τον Neese.¹⁵²

Τα 4 επίπεδα θεωρίας δίνουν επίσης αρκετά διαφορετικές κλίσεις για την ευθεία ελάχιστων τετραγώνων, το οποίο καταδεικνύει πως οι απόλυτες τιμές των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων που υπολογίζονται δεν έχουν τόσο μεγάλη σημασία όσο οι μεταβολές τους, οι οποίες ακολουθούν τις χημικές τάσεις και συνεπώς έχουν χημική, αλλά και φυσική ερμηνεία. Η ποιότητα της γραμμικής παλινδρόμησης είναι επίσης αξιοπρόσεκτη, διότι τα συναρτησιοειδή B3LYP και BPW91 κατασκευάστηκαν με στόχο να δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα ως προς τις ενέργειες και τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων σθένους, και όχι για τις ιδιότητες των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Τέλος, θα πρέπει να προσθέσουμε πως οι μεταβολές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας προβλέπονται με την ίδια ακρίβεια και από τα δύο συναρτησιοειδή.

Η μεταβολή της κλίσης της ευθείας ανάλογα με το επιλεγθέν επίπεδο θεωρίας δεν είναι απόλυτα ικανοποιητική. Οι μεταβολές θα πρέπει να προέρχονται από την αναίρεση απροσδιόριστων λαθών στους υπολογισμούς. Η κλίση εξαρτάται επίσης από την επιλογή των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη βαθμονόμησης. Ωστόσο, θεωρούμε πως το σύνολο που επιλέχθηκε καλύπτει μία αρκετή μεγάλη γκάμα χημικών ενώσεων που περιέχουν σίδηρο, έτσι ώστε η προκύπτουσα ευθεία να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλες ενώσεις που περιέχουν σίδηρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΔΙΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

§7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μεταλλικές πλειάδες στοιχείων της πρώτης μεταπτώτικης σειράς έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια λόγω της προόδου που έχει καταγραφεί στο πεδίο του μοριακού μαγνητισμού και των φαινομένων που τον συνοδεύουν.¹⁶⁰⁻¹⁶⁴ Μερικές κατηγορίες αυτών των πλειάδων έχουν επίσης τραβήξει την προσοχή λόγω της συνάφειας τους με βιοανόργανα συστήματα,¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ αλλά και λόγω της χρήσης τους σε φυσικές εφαρμογές^{169,170} και στην κατάλυση.¹⁷¹⁻¹⁷³ Δυνητικές εφαρμογές όπως οι χώροι αποθήκευσης ή οι κβαντικοί υπολογιστές αποτελούν μακροπρόθεσμους στόχους, οι οποίες ωστόσο ενδιαφέρουν τους ερευνητές.

Αρκετές είναι οι προκλήσεις που εγείρονται σε αυτό το πεδίο, με την πρώτη να είναι η αύξηση του μεγέθους των πλειάδων ώστε να φτάσουν σε μεσοσκοπικό μέγεθος. Ένα άλλο πεδίο προβληματισμού είναι η διασάφηση του μηχανισμού σχηματισμού τους, ώστε να υπάρξει η δυνατότητα σύνθεσης νέων συμπλόκων με επιθυμητές δομές βάσει ενός λογικού και ελεγχόμενου τρόπου, καθώς μέχρι στιγμής, η συντριπτική πλειοψηφία αυτών των συμπλόκων έχει συντεθεί με τυχαία συναρμολόγηση των επιμέρους συνιστωσών, με ελάχιστο ή καθόλου έλεγχο της φύσης του τελικού προϊόντος από το συνθετικό χημικό. Ο φιλόδοξος στόχος του συσχετισμού των αρχικών αντιδρώντων και των συνθηκών της αντίδρασης με τα τελικά προϊόντα απαιτεί πολύ περισσότερες μελέτες προτού ασφαλείς προβλέψεις μπορούν να γίνουν. Μία βάση δεδομένων που να περιέχει συνθήκες αντιδράσεων πρέπει να κατασκευαστεί, ώστε να είναι εφικτή η επινόηση συνθετικών στρατηγικών. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί πως οι φυσικοί και οι χημικοί ενδιαφέρονται στους δομικούς και ηλεκτρονιακούς παράγοντες που επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες των συμπλόκων, όπως τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά και τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (magnetic exchange couplings). Η γνώση αυτών των παραμέτρων μπορεί να επιτρέψει να τροποποιήσουμε αυτές τις ιδιότητες, ώστε να αναπτυχθούν συγκεκριμένες τεχνολογικές εφαρμογές.

Σε αυτά τα πλαίσια, μελετήσαμε θεωρητικά 4 διπυρηνικά σύμπλοκα του Fe^{3+} ,^{174,175} και πιο συγκεκριμένα τη μαγνητική σύζευξη μεταξύ των δύο μεταλλοκατιόντων, καθώς και τις παραμέτρους της φασματοσκοπίας MB. Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να εκτιμηθεί η επίδραση της καρβοξυλικής ομάδας στις παραμέτρους Mössbauer και στη μαγνητική αλληλεπίδραση για τους εξής λόγους:

1. Λόγω της ακαμψίας του πυρήνα $\{\text{Fe}_2\text{O}(\text{RCOO})_2\}^{2+}$, παρουσιάζουν παρόμοιες σφαίρες ένταξης και δομές, ελαχιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο τη γεωμετρική επίδραση στις φυσικές ιδιότητες.
2. Τα φάσματα Mössbauer είναι απλά, με παρόμοιες παραμέτρους και για τα δύο κατιόντα Fe^{3+} , το οποίο οδηγεί στην αποφυγή πολύπλοκων μοντέλων προσαρμογής και διευκολύνει την ανάλυση και την ερμηνεία των φασμάτων.
3. Η τοπολογία του spin είναι απλή και μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά, χρησιμοποιώντας μόνο μία μεταβλητή, τη σταθερά σύζευξης ιστροπικής ανταλλαγής (isotropic exchange coupling constant) J .

§7.2. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΠΥΡΗΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Τα διπυρηνικά σύμπλοκα του Fe^{3+} που μελετήσαμε είναι του τύπου $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{RCOO})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, όπου R είναι οι υποκαταστάτες -H, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{F}$ και $-\text{CMe}_3$, και τα οποία απεικονίζονται στα Σχήματα 7.1, 7.2, 7.3 και 7.4. Η ηλεκτρονιακή απεικόνιση του Fe^{3+} είναι $[\text{Ar}] 3d^5$, υψηλού spin. Τα δύο μεταλλικά κέντρα συνδέονται με τρεις διαμαγνητικούς υποκαταστάτες-γέφυρες, ένα ανιόν O^{2-} και δύο καρβοξυλικά ανιόντα RCOO^- . Επίσης, κάθε κατιόν Fe^{3+} έχει στη σφαίρα ένταξης του ένα μόριο του διδοντικού υποκαταστάτη 1,10-φαινανθρολίνη (phen), καθώς και ένα μόριο νερού. Η γεωμετρία γύρω από το κατιόν σιδήρου είναι διαταραγμένη οκταεδρική, και ο πυρήνας (core) της πλειάδας είναι του τύπου $\{\text{Fe}_2\text{O}(\text{RCOO})_2\}^{2+}$. Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων για τους υποκαταστάτες -H, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{F}$ και $-\text{CMe}_3$ είναι αντίστοιχα $P2_1/n$, $C2/c$, $P\bar{1}$ και $P\bar{1}$, αντίστοιχα. Οι πλειάδες όπου $R = \text{H}, \text{CCl}_3$ σε εξιδανικευμένη γεωμετρία στην αέρια φάση θα ανήκαν στην ομάδα σημείου C_s , δηλαδή θα υπήρχε ένα επίπεδο που θα περιλάμβανε τη γέφυρα οξυγόνου και τους 2

καρβοξυλικούς άνθρακες, όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.1 και 7.2. Αντιθέτως, οι πλειάδες όπου $R = \text{CH}_2\text{F}, \text{CMe}_3$ σε εξιδανικευμένη γεωμετρία στην αέρια φάση θα ανήκαν στην ομάδα σημείου C_2 , δηλαδή θα υπήρχε ένας άξονας συμμετρίας C_2 , που θα διέρχεται από τη γέφυρα οξυγόνου, όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.3 και 7.4. Φυσικά, η κρυσταλλική γεωμετρία των συμπλόκων αντιστοιχεί σε συμμετρία C_1 . Αυτή η διαφορά στη συμμετρία προέρχεται από τη διαφορά στη διάταξη των υποκαταστατών. Για $R = \text{H}, \text{CCl}_3$, τα μόρια της 1,10-φαιανθρολίνης είναι περίπου στο ίδιο επίπεδο, ενώ για $R = \text{CH}_2\text{F}, \text{CMe}_3$, οι συμπυκνωμένοι δακτύλιοι σχηματίζουν γωνία μεταξύ τους.

Από τις πειραματικές μαγνητικές μετρήσεις, βρέθηκε ότι η σύζευξη μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων είναι αντισιδηρομαγνητική. Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας δείχνουν ότι τα διμερή αυτού του τύπου παρουσιάζουν ισχυρή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη όπου η σταθερά μαγνητικής αλληλεπίδρασης είναι στην περιοχή τιμών $109\text{--}132 \text{ cm}^{-1}$ για ενώσεις που περιέχουν τον πυρήνα $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OAc})_2$.¹⁷⁶ Η τιμή της σταθεράς J είναι ενδεικτική για την ύπαρξη μ -οξο ή μ -υδροξο γέφυρας μεταξύ των δύο ιόντων Fe^{3+} , διότι για τα μ -OH σύμπλοκα, η τιμή της J είναι κατά πολύ μικρότερη.¹⁷⁶

Τα φάσματα Mössbauer των πλειάδων στους 80 K απεικονίζονται στα Σχήματα 7.5 και 7.6. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου παρόμοια φάσματα καταγράφονται σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών από 1.5-300 K και αποτελούνται από μια τετραπολική διπλέτα. Η διπλέτα χαρακτηρίζεται από αρκετά στενές γραμμές το οποίο υποδεικνύει καλά καθορισμένο περιβάλλον για τα ιόντα σιδήρου. Οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης ταυτοποιούν ότι τα ιόντα σιδήρου είναι στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} ($S = 5/2$), όπου συνήθως η τιμή της τετραπολικής αλληλεπίδρασης είναι χαμηλότερη του 1.0 mm s^{-1} , λόγω της μικρής συνεισφοράς των ηλεκτρονίων σθένους. Ωστόσο, στα διμερή αυτής της κατηγορίας όμως η τετραπολική αλληλεπίδραση των ιόντων σιδήρου είναι εξόχως μεγάλη, με τιμές μεγαλύτερες του 1.2 mm s^{-1} .¹⁷⁶ Ποιοτικά, η μεγάλη τιμή στην τετραπολική αλληλεπίδραση μπορεί να αποδοθεί στη σημαντική συνεισφορά του πλέγματος λόγω του μικρού μήκους δεσμού Fe-O το οποίο οδηγεί σε ασύμμετρο περιβάλλον. Βασικός στόχος της παρούσας διατριβής είναι η θεωρητική διερεύνηση αυτού του φαινομένου. Η μαγνητική συμπεριφορά των διμερών αυτών καθώς και η τιμή της τετραπολικής αλληλεπίδρασης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην ανίχνευση τέτοιων

διμερών σε συστήματα όπου η κρυσταλλική δομή δεν είναι δυνατή όπως για παράδειγμα σε μεταλλοπρωτεΐνες.

§7.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Αρχικά, προχωρήσαμε στη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των μεταλλικών πλειάδων, η οποία έγινε με το πρόγραμμα Orca. Ως συναρτησιοειδή επιλέξαμε τα B3LYP και BPW91 και ως σύνολα βάσης τα TZVP και το συνδυασμό TZVP και CP'PPP', όπως ακριβώς και στην παράγραφο §6.3.1. Χρησιμοποιήθηκε η κρυσταλλική γεωμετρία των συμπλόκων. Η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Αρχικά, έγινε ο υπολογισμός ενέργειας μηδενικού σημείου (single-point energy calculation, δηλαδή υπολογίστηκε η ενέργεια για τη δεδομένη γεωμετρία) για την κατάσταση υψηλού spin ($S = 5$, $2S + 1 = 11$), χρησιμοποιώντας μη περιορισμένο φορμαλισμό, όπως φαίνεται στο Παράρτημα, Orca input file 03.
2. Σε ένα δεύτερο αρχείο, παίρνουμε ως αρχική πρόβλεψη (initial guess) την κυματοσυνάρτηση της κατάστασης υψηλού spin και πραγματοποιούμε υπολογισμό ενέργειας μηδενικού σημείου, χρησιμοποιώντας μη περιορισμένο φορμαλισμό για την κατάσταση χαμηλού spin ($S = 0$, $2S + 1 = 1$) επί της κρυσταλλοδομής, όπως φαίνεται στο Παράρτημα, Orca input file 04. Η κατάσταση αυτή περιγράφεται ως «κατάσταση ελαττωμένης συμμετρίας» (broken-symmetry state), όπου 5 τροχιακά α είναι οιονεί εντοπισμένα στο ένα κατιόν Fe, ενώ άλλα 5 τροχιακά β είναι οιονεί εντοπισμένα στο δεύτερο κατιόν Fe. Η τελική κυματοσυνάρτηση θα χαρακτηρίζεται από επιμόλυνση του spin (spin contamination), δηλαδή αντί για $M_S = 0$, θα ισχύει $M_S > 0$. Θα πρέπει να αναφερθεί πως χρησιμοποιήσαμε το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του Orca FlipSpin, όπου λέμε στο πρόγραμμα να αντιστρέψει την τοπολογία του spin στο δεύτερο κατιόν Fe^{3+} , έτσι ώστε το τελικό spin να είναι ίσο με μηδέν και η τελική πολλαπλότητα ίση με ένα.
3. Έχοντας πλέον τις ενέργειες των καταστάσεων υψηλού spin E_{HS} και ελαττωμένης συμμετρίας E_{BS} , μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά J_{12} με βάση την εξίσωση:^{177,178}

$$J_{12} = -\frac{(E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}})}{\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}}, \quad (7.1)$$

η οποία ισχύει σχεδόν για όλο το εύρος των τιμών της σταθεράς σύζευξης.

Στη συνέχεια, έχοντας την κυματοσυνάρτηση της κατάστασης ελαττωμένης συμμετρίας με πολλαπλότητα του spin ίση με ένα, προχωρήσαμε στον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον πυρήνα του ^{57}Fe , καθώς και της τετραπολικής διάσπασης, όπως δίνεται στο Παράρτημα, Orca input file 05.

§7.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

§7.4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Με τη βελτίωση των θεωρητικών μοντέλων τα τελευταία χρόνια, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετές μελέτες της μαγνητικής αλληλεπίδρασης ανταλλαγής σε πληθώρα μεταλλικών πλειάδων.¹⁷⁹⁻¹⁹¹ Στον Πίνακα 7.1, δίνονται οι τιμές της σταθεράς μαγνητικής αλληλεπίδρασης J_{12} για όλα τα διαθέσιμα επίπεδα θεωρίας, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Κατ' αρχάς, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως οι τιμές της σταθεράς J_{12} αναπαράγονται πολύ καλύτερα με το B3LYP συναρτησιοειδές σε σχέση με το BPW91. Με το B3LYP, η διαφορά μεταξύ της θεωρητικής και της πειραματικής τιμής της J_{12} είναι το πολύ 20 cm^{-1} , ενώ με το BPW91, η θεωρητική τιμή είναι υπερδιπλάσια της πειραματικής. Τα αποτελέσματα έρχονται να επιβεβαιώσουν τα ευρήματα άλλων ερευνητών,¹⁹² όπου είχε διαπιστωθεί πως το συναρτησιοειδές B3LYP δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα σε τέτοιου είδους υπολογισμούς. Στη συνέχεια, παρατηρούμε πως η επιλογή να χρησιμοποιήσουμε ένα σύνολο βάσης που να περιγράφει πολύ καλά τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του σιδήρου (CP'PPP') δεν είχε καμία απολύτως επίδραση στην ποιότητα των υπολογισμών της σταθεράς μαγνητικής σύζευξης, το οποίο δικαιολογείται καθώς η J_{12} είναι μία παράμετρος που εξαρτάται από τα ηλεκτρόνια σθένους. Από τη στιγμή που και τα δύο σύνολα βάσης (TZVP και CP'PPP') είναι επιπέδου triple zeta, τότε είναι αναμενόμενο αυτή η διαφοροποίηση του συνόλου βάσης να μη μεταβάλλει τα αποτελέσματα.

Μία τελευταία παρατήρηση που θα μπορούσαμε να κάνουμε είναι πως θεωρητικά προβλέπεται η τιμή της σταθεράς J_{12} να μη μεταβάλλεται συναρτήσει του υποκαταστάτη R, το οποίο δεν επαληθεύεται από τα πειραματικά δεδομένα. Για τα B3LYP/TZVP αποτελέσματα, παρατηρούμε πως αν και για δύο υποκαταστάτες, η συμφωνία είναι πάρα πολύ καλή (R = H, CMe₃), για τους άλλους δύο υποκαταστάτες (R = CH₂F, CCl₃) υπάρχουν αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τον υποκαταστάτη -CCl₃, η θεωρητική απόλυτη τιμή είναι 18 cm⁻¹ μικρότερη από την αντίστοιχη πειραματική, ενώ για τον υποκαταστάτη -CH₂F, η θεωρητική απόλυτη τιμή είναι 18 cm⁻¹ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πειραματική. Όπως αναφέρθηκε και στη μελέτη των Boudalis *et al.*,¹⁷⁵ η σύνδεση των τιμών της σταθεράς μαγνητικής σύζευξης με το pK_a^{RCOOH} δεν είναι τόσο εύκολη, όπως ισχύει με τη τετραπολική διάσπαση. Αυτό που παρατηρούμε ωστόσο είναι ότι προβλήματα προέκυψαν στους υποκαταστάτες που περιείχαν άτομα αλογόνων. Μία λύση για να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα αυτά είναι η χρήση ενός μεγαλύτερου συνόλου βάσης, το οποίο να περιέχει περισσότερες συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions) για την περιγραφή των ηλεκτρονίων σθένους, ώστε να μπορεί να περιγράψει καλύτερα άτομα με μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα. Ωστόσο, αυτό είναι κάτι το οποίο θα πρέπει να δοκιμαστεί στο μέλλον.

Στη συνέχεια, θα προχωρήσουμε στην καλύτερη περιγραφή των καταστάσεων ελαττωμένης συμμετρίας που προέκυψαν από τους υπολογισμούς μας. Στους Πίνακες 7.2, 7.3, 7.4 και 7.5, φαίνονται οι πυκνότητες του spin κατά Mulliken για τα κατιόντα σιδήρου, τους υποκαταστάτες-γέφυρες, καθώς και τα υπόλοιπα άτομα στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Και για τις 4 δυνατές περιπτώσεις του υποκαταστάτη R, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου πυκνότητα του spin στη γέφυρα μ-O, το οποίο είναι ενδεικτικό της σημαντικότητας συνεισφοράς της ομάδας αυτής στη διμόρφωση ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Στα άτομα άνθρακα του καρβοξυλίου, η πυκνότητα του spin τείνει στο μηδέν, ενώ τα οξυγόνα του καρβοξυλίου φέρουν σημαντική πυκνότητα του spin. Λόγω της ιδεατής συμμετρίας των συμπλόκων, σε κάθε καρβοξυλικό ιόν, τα δύο οξυγόνα έχουν αντίθετη πυκνότητα του spin. Επίσης, παρατηρούμε πως κάθε καρβοξυλικό οξυγόνο φέρει αντίθετη πυκνότητα του spin από το Fe³⁺ με το οποίο είναι συνδεδεμένο. Τέλος, σημαντική πυκνότητα του spin υπάρχει στα άτομα N των μορίων της 1,10-phen και στα άτομα O των μορίων H₂O, αν και στη

δεύτερη περίπτωση η πυκνότητα είναι κάπως μικρότερη. Υπολογίζοντας το μέσο όρο των απόλυτων τιμών των πυκνοτήτων του spin για τα άτομα O των καρβοξυλίων, προέκυψε η εξής σειρά: $\text{CMe}_3 > \text{H} > \text{CH}_2\text{F} > \text{CCl}_3$, η οποία συμπίπτει με τη ικανότητα παροχής ηλεκτρονίων μέσω σ -δεσμού (+I επαγωγικό φαινόμενο). Η μελέτη των πυκνοτήτων του spin μας έδωσε μία πρώτη ποιοτική εικόνα για το ποια άτομα συμμετέχουν στη μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κέντρων Fe^{3+} . Ωστόσο, μία καλύτερη περιγραφή θα προκύψει από τη μελέτη των μαγνητικών μοριακών τροχιακών, ώστε να διερευνηθεί ο μηχανισμός ανταλλαγής, το οποίο αποτελεί αντικείμενο μελλοντικής μελέτης των συμπλόκων.

§7.4.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ MÖSSBAUER

Μετά τη μελέτη των σταθερών μαγνητικής αλληλεπίδρασης, προχωρήσαμε στον υπολογισμό των παραμέτρων της φασματοσκοπίας Mössbauer και τη σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Στον Πίνακα 7.6, δίνονται οι τιμές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον πυρήνα των ατόμων Fe για όλα τα επίπεδα θεωρίας, καθώς και ο μέσος όρος των δύο τιμών. Στη συνέχεια, εισαγάγαμε το μέσο όρο στις εξισώσεις που είχαμε υπολογίσει στην παράγραφο §6.3.2 και πήραμε τις τιμές ισομερούς μετατόπισης που δίνονται στον Πίνακα 7.7.

Όπως βλέπουμε από τον Πίνακα 7.7, το σύμπλοκο με τη μεγαλύτερη ισομερή μετατόπιση είναι αυτό όπου $\text{R} = \text{CCl}_3$ ενώ τη μικρότερη τιμή έχει αυτό όπου $\text{R} = \text{H}$. Το εύρος των υπολογισμένων τιμών είναι της ίδιας τάξης με το αντίστοιχο πειραματικό. Το επίπεδο BPW91/TZVP είναι αυτό το οποίο πλησιάζει καλύτερα κατ' απόλυτη τιμή τα πειραματικά δεδομένα, ωστόσο, όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία,¹⁵² αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία σε αυτού του είδους τους υπολογισμούς δεν είναι οι απόλυτες τιμές της ισομερούς μετατόπισης, αλλά οι μεταβολές της, οι οποίες περικλείουν τις χρήσιμες χημικές πληροφορίες. Όπως και με τα πειραματικά αποτελέσματα, ούτε στους θεωρητικούς υπολογισμούς παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή στην ισομερή μετατόπιση συναρτήσει του υποκαταστάτη του καρβοξυλικού ανιόντος, το οποίο είναι απόλυτα λογικό, καθώς το επαγωγικό φαινόμενο του υποκαταστάτη R έχει εξασθενήσει σημαντικά, λόγω της απόστασης του από το κατιόν Fe^{3+} (3 δεσμοί).

Ωστόσο, η τετραπολική διάσπαση δεν επιδεικνύει αντίστοιχη συμπεριφορά με την ισομερή μετατόπιση. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών δίνονται στον Πίνακα 7.8, μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Αρχικά, παρατηρούμε πως τα δύο συναρτησιοειδή δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα ως προς το πρόσημο της τετραπολικής διάσπασης. Από τη σχέση (3.26), η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της τετραπολικής διάσπασης, διαπιστώνουμε πως η αιτία για τη διαφοροποίηση μεταξύ των B3LYP και BPW91 αποτελεσμάτων είναι το στοιχείο V_{zz} . Συνεπώς, συμπεραίνουμε πως ο λόγος για τη διαφορά στο πρόσημο είναι η αντιστροφή του κύριου σύστηματος αξόνων του EFG τανυστή με αλλαγή της επιλεγθείσας μεθοδολογίας. Επίσης, η μικρότερη απόκλιση από τις πειραματικές τιμές παρατηρείται για τη μεθοδολογία B3LYP/TZVP+CP'PPP', το οποίο μας δείχνει πως η επιλογή ενός υβριδικού συναρτησιοειδούς μαζί με ένα αρκετά μεγάλο σύνολο βάσης μπορεί να υπολογίσει και μελλοντικά να προβλέψει αξιόπιστα τη ΔE_Q . Μία τελευταία παρατήρηση είναι πως μπορούμε να συνδέσουμε την τετραπολική διάσπαση με τη σταθερά pK_a^{RCOOH} , όπως έχει γίνει ήδη πειραματικά. Για την ακρίβεια, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το συναρτησιοειδές B3LYP αναπαράγουν ορθώς τη σειρά των υποκαταστατών: με αύξηση του pK_a του καρβοξυλικού οξέος (δηλαδή με την αύξηση της ικανότητας του υποκαταστάτη να δίνει ηλεκτρόνια επαγωγικά), ελαττώνεται η ΔE_Q . Ωστόσο, με το BPW91 συναρτησιοειδές, η σειρά δεν τηρείται, το οποίο αποδίδεται σε σφάλματα της μεθόδου, που επίσης δεν επιτρέπουν τον ακριβή προσδιορισμό των σταθερών μαγνητικής αλληλεπίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ EPR ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ [Mn(AC4Ph)₂]

§8.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ

Το 1774, ο Johann G. Gahn (Στοκχόλμη, Σουηδία) απομόνωσε το μαγγάνιο, Mn, με αναγωγή του MnO₂ από C ($\text{MnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}_2$), και το οποίο είχε προγενέστερα αναγνωριστεί ως χημικό στοιχείο. Το μαγγάνιο είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό $Z = 25$. Το φυσικά απαντώμενο Mn αποτελείται από ένα μόνο σταθερό ισότοπο με μαζικό αριθμό $A = 55$ και πυρηνικό spin $I = 5/2$. Απαντάται και ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση, αλλά και με τη μορφή μεταλλευμάτων. Έχει λευκό-γκρι, μεταλλικό χρώμα, είναι σκληρό, εύθραυστο, δύστηκτο και ευοξειδωτο. Ανήκει στην τέταρτη περίοδο και την έβδομη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, δηλαδή στα στοιχεία της d περιοχής, και είναι στοιχείο της πρώτης μεταπτώτικης σειράς, με σχετική ατομική μάζα ίση με $54.938 \text{ g mol}^{-1}$. Η ηλεκτρονική του απεικόνιση είναι η: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, και το μεταλλικό πλέγμα έχει χωροκεντρωμένη κυβική διάταξη (body-centered cubic, bcc) με αριθμό εντάξεως πλέγματος ίσο με 8.

Το Mn έχει απαντηθεί στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: +7, +6, +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, και -3, όμως οι συνηθέστερες είναι η +7, +4, +3 και +2. Οι ενώσεις στις οποίες το Mn βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +7 είναι το Mn₂O₇ καθώς και τα άλατα του υπερμαγγανικού ανιόντος MnO₄⁻ (με χαρακτηριστικά έντονο ιώδες χρώμα), που είναι δραστικά οξειδωτικά μέσα. Οι ενώσεις στις οποίες το Mn βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +5 (μπλε χρώματος) και +6 (πράσινου χρώματος) είναι επίσης ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες και δίνουν εύκολα αντιδράσεις αυτοξειδοαναγωγής. Η πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση είναι η +2, η οποία έχει ροζ χρώμα και πολλές ενώσεις του Mn²⁺ είναι γνωστές. Η οξειδωτική βαθμίδα +2 είναι αυτή που απαντάται στους ζωντανούς οργανισμούς, καθώς οι άλλες βαθμίδες είναι πολύ πιο τοξικές. Το Mn²⁺ ανταγωνίζεται συχνά το Mg²⁺ σε βιολογικά συστήματα. Η κατάσταση +3 είναι επίσης γνωστή, αλλά οι ενώσεις του Mn³⁺ είναι αρκετά ισχυρά οξειδωτικά μέσα και υφίστανται αυτοξειδοαναγωγή σε διάλυμα προς Mn²⁺ και Mn⁴⁺. Οι ενώσεις του Mn³⁺

χαρακτηρίζονται από διαταραγμένη οκταεδρική συμμετρία λόγω του φαινομένου Jahn-Teller καθώς και από το έντονο ερυθροϊώδες χρώμα.

Το Mn βρίσκεται σε συγκέντρωση περίπου 1000 ppm (~0.1 %) στο φλοιό της Γης, όντας το 12^ο σε αφθονία στοιχείο. Το έδαφος περιέχει 7-9000 ppm μαγγανίου, με μέση τιμή τα 440 ppm. Το θαλασσίνο νερό περιέχει περίπου 10 ppm Mn και η ατμόσφαιρα 0.01 $\mu\text{g m}^{-3}$. Τα κυριότερα ορυκτά του μαγγανίου είναι: ο πυρολουσίτης ($\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$), ο μπραουνίτης I ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})_6(\text{SiO}_3)_2$, ο ψιλομέλας $\text{Ba}(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}})_5\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και ο ροδοχρωσίτης ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{CO}_3$), εκ των οποίων το πιο σημαντικό είναι ο πυρολουσίτης.

Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παραγωγή σιδήρου, ατσάλιού καθώς και κραμάτων αλουμινίου. Το μαγγάνιο σε διάφορες ενώσεις του χρησιμοποιείται επίσης ως πρόσθετο στη βενζίνη, ως αντιδραστήριο οξειδωσης στην οργανική χημεία, στην παρασκευή οξυγόνου και χλωρίου, σε μπαταρίες, ως χρωστική, καθώς και στην υαλουργία και κεραμοποιία.

Το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλα τα έμβια όντα. Τα ένζυμα που έχουν συμπράγοντες με άτομα μαγγανίου αποτελούν ένα ευρύ φάσμα και περιλαμβάνουν τάξεις όπως οι οξειδοοδουκτάσες, οι τρανσφεράσες, οι υδρολάσες, οι λυάσες, οι ισομεράσες, οι λιγάσες κ.ά.. Οι αντίστροφες μεταγραφάσες πολλών ρετροϊών περιέχουν μαγγάνιο. Οι πιο γνωστές πρωτεΐνες που περιέχουν μαγγάνιο είναι η αργινάση, η τοξίνη της διφθερίτιδας και η δισμουτάση του υπεροξειδίου (superoxide dismutase, SOD). Το μαγγάνιο είναι επίσης σημαντικό στη φωτοσυνθετική παραγωγή του οξυγόνου στους χλωροπλάστες. Το σύμπλοκο παραγωγής οξυγόνου (oxygen evolving complex, OEC) είναι τμήμα του φωτοσυστήματος II (photosystem II, PSII) που περιέχεται στις θυλακοειδείς μεμβράνες των χλωροπλάστων, ευθύνεται για τη φωτοοξείδωση του νερού κατά τη διάρκεια των φωτεινών σταδίων της φωτοσύνθεσης και περιέχει ένα «εσωτερικό πυρήνα» που αποτελείται από τέσσερα άτομα μαγγανίου.

§8.2. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ $[\text{Mn}(\text{Ac}_4\text{Ph})_2]$

Η πλειοψηφία των συμπλόκων του Mn^{2+} που απαντάται στη βιβλιογραφία αποτελείται κυρίως από σύμπλοκα τα οποία έχουν άτομα αζώτου ή οξυγόνου ως δότες

στη σφαίρα ένταξής τους. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$ (όπου ως HAc4Ph συμβολίζεται το μόριο της 4-φαινυλ-2-ακετυλ-πυριδινό θειοσεμικαρβαζόνης) έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία,¹⁹³ και η δομή του συμπλόκου φαίνεται στο Σχήμα 8.1. Το ανιόν Ac4Ph^- δρα ως τριδοντικός υποκαταστάτης ο οποίος σχηματίζει δεσμό με το Mn^{2+} μέσω του πυριδυλο αζώτου N(2), του αζωμεθιν αζώτου N(17) και του θειολάτο θείου S(20). Ο τριδοντικός υποκαταστάτης έχει ZEZ διαμόρφωση, βάσει των δεσμών C(7)-C(12), N(17)-C(12) και N(18)-C(19), στους οποίους συμμετέχουν αντίστοιχα τα άτομα δότες N(2), N(17) και S(20). Το σύμπλοκο έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με διαμόρφωση *trans*-N(17)-*cis*-N(2)-*cis*-S(20) και ανήκει σε μία σχετικά σπάνια τάξη οκταεδρικών μονοπυρηνικών συμπλόκων του Mn^{2+} , τα οποία έχουν άτομα θείου στη σφαίρα ένταξής τους.

Ανάμεσα στα λίγα οκταεδρικά σύμπλοκα του Mn^{2+} με θειούχους υποκαταστάτες, μόνο δύο έχουν μελετηθεί με φασματοσκοπία EPR,^{194,195} όπου παρατηρήθηκαν μη αμελητέες τιμές ZFS. Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$ μέσω φασματοσκοπίας EPR και θεωρητικών υπολογισμών DFT. Στη στερεή κατάσταση, το $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$ δίνει ένα ευρύ φάσμα στην περιοχή X (X-band), το οποίο καταδεικνύει την ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή το «μοριακό πάκτωμα» (molecular packing) της κρυσταλλικής δομής του $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου και των π - π αλληλεπιδράσεων στοιβάγματος (stacking interactions). Τα φάσματα μικροκυματικής ζώνης X είναι αρκετά πολύπλοκα και ποσοτικές πληροφορίες δε θα μπορούσαν να εξαχθούν χωρίς κοπιώδεις προσομοιώσεις. Συνεπώς, για να προσδιοριστούν οι παράμετροι ZFS του $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$, ελήφθησαν τα φάσματα EPR σε διαλύτη διμεθυλο-φορμαμίδιο (DMF) ή διμεθυλο-σουλφοξείδιο (DMSO) (~4 mM), τόσο σε υψηλό πεδίο (high field, HF-EPR) όσο και με φασματοσκοπία EPR διπλού τρόπου (dual mode) στη μικροκυματική ζώνη X, τα οποία δίνονται στα Σχήματα 8.2, 8.3, 8.4 και 8.5. Οι παράμετροι της φασματοσκοπίας EPR δίνονται στον Πίνακα 8.1. Επιπλέον, οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες του $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$ μελετώνται μέσω υπολογισμών DFT, και παρατηρείται συμφωνία μεταξύ των πειραματικά και θεωρητικά προσδιοριζόμενων τιμών ZFS.

Σε πολλές περιπτώσεις, τα πειραματικά φάσματα χαρακτηρίζονται από διεύρυνση των φασματικών γραμμών, η οποία συνήθως αποδίδεται σε κατανομές των σχετικών με το σύστημα παραμέτρων. Στη δική μας περίπτωση, η διαπλάτυνση των γραμμών σχετίζεται με την κατανομή των παραμέτρων D και E , η οποία προφανώς αντανακλά μία κατανομή των ηλεκτρονιακών παραμέτρων που μπορεί με τη σειρά της να προέρχεται από γεωμετρικές διαφοροποιήσεις. Στη συνέχεια, θα προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε τις πειραματικά εξαγόμενες κατανομές των παραμέτρων D και E με την κατανομή δομικών παραμέτρων του συστήματος.

§8.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Μέρος των κβαντομηχανικών υπολογισμών πραγματοποιήθηκε με το πακέτο προγραμμάτων Gaussian 03, χρησιμοποιώντας μεθόδους DFT. Χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιοειδές BP86, καθώς και το σύνολο βάσης TZVP, δηλαδή πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας στο επίπεδο BP86/TZVP με συμμετρία C_2 , όπου ο άξονας C_2 διέρχεται από το ιόν του Mn^{2+} . Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί των αρμονικών συχνοτήτων στο ίδιο επίπεδο θεωρίας, κατά τους οποίους προέκυψαν μόνο πραγματικές τιμές συχνοτήτων, το οποίο σημαίνει ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι ένα τοπικό ελάχιστο. Τέθηκαν αυστηρά κριτήρια για τους υπολογισμούς SCF και τις βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Λόγω της βασικής κατάστασης, $S = 5/2$, πραγματοποιήθηκαν μη περιορισμένοι (unrestricted, U) υπολογισμοί ανοικτής στοιβάδας (open-shell), δηλαδή το χωρικό (spatial) τμήμα των spin τροχιακών είναι διαφορετικό για τα α και β ηλεκτρόνια.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί των παραμέτρων ZFS πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο προγραμμάτων Orca. Ο μη περιορισμένος φορμαλισμός Kohn-Sham εφαρμόστηκε για την επίλυση των εξισώσεων SCF στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZVP. Αυστηρά κριτήρια σύγκλισης κατά τη διάρκεια των ενεργειακών (single-point energy) υπολογισμών SCF.

Στον υπολογισμό των παραμέτρων ZFS, ελήφθησαν υπ' όψιν δύο ειδών συνεισφορές: οι όροι πρώτης τάξης, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις spin-spin, SS, καθώς και οι όροι δεύτερης τάξης, δηλαδή η σύζευξη τροχιακής στροφορμής και στροφορμής

του spin (spin-orbit coupling, SOC). Οι αλληλεπιδράσεις SS είναι ένα φαινόμενο δύο ηλεκτρονίων και είναι δύσκολο να υπολογιστεί θεωρητικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, ωστόσο συμπεριελήφθη στον υπολογισμό των παραμέτρων ZFS,⁸⁵ χρησιμοποιώντας την άμεση πυκνότητα spin, που προέκυψε από τον ενεργειακό υπολογισμό SCF. Ο τελεστής SOC υπολογίστηκε τόσο τη μέθοδο του φαινομενολογικού πυρηνικού φορτίου (effective nuclear charge) Z_{eff} ⁹³⁻⁹⁵, καθώς και τη μέθοδο φαινομενολογικού δυναμικού/μέσου πεδίου (effective potential/mean field) SOMF.¹⁹⁶ Τα μητροστοιχεία D_{SOC} της συνιστώσας SOC του τανυστή \tilde{D} υπολογίστηκαν τόσο με τη μέθοδο των Pederson-Khanna,¹⁹⁷ όσο και με τη μέθοδο των συζευγμένων εξισώσεων διαταραχών¹⁹⁸ (coupled-perturbed equations). Στο Παράρτημα δίνονται τα ενδεικτικά input files για τη διεξαγωγή υπολογισμών των παραμέτρων ZFS (Orca input files 06 έως 09).

§8.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΜΟΡΦΩΜΕΡΩΝ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ [Mn(AC4Ph)₂] ΣΤΙΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΜΗΛΕΝΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

§8.4.1. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία στο επίπεδο BP86/TZVP θα αναφέρεται στο εξής ως **A** και η κρυσταλλική δομή ως **1**.¹⁹⁹ Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 8.2. Η προκύπτουσα δομή είναι ένα διαταραγμένο οκτάεδρο και συμφωνεί αρκετά καλά με την πειραματική κρυσταλλική δομή. Τα μήκη δεσμών αναπαράγονται με μεγάλη ακρίβεια και ορισμένες μόνο γωνίες δεσμών διαφέρουν από τις αντίστοιχες κρυσταλλικές λιγότερο από 12°. Επιπλέον, ο φαινολικός δακτύλιος της 4-φαινυλ-2-ακετυλ-πυριδινό θειοσεμικαρβαζόνης είναι ελαφρώς εκτός του επιπέδου του υπόλοιπου ανιόντος, δηλαδή οι διέδρες γωνίες C(19)-N(21)-C(23)-C(24) και C(51)-N(53)-C(55)-C(56) έχουν τιμή ίση με -174.6° (λόγω της C_2 συμμετρίας), ενώ στην κρυσταλλική φάση έχουν την τιμή -180.0°. Αυτή η διαφορά στην τιμή των εν λόγω διεδρων γωνιών μπορεί να αποδοθεί στην εσωτερική περιστροφή του άξονα των δεσμών N(21)-C(23) και N(53)-C(55), αντίστοιχα. Τέλος, οι διέδρες γωνίες C(19)-N(18)-N(17)-C(12) και C(51)-N(50)-N(49)-C(44) έχουν τιμή ίση με -172.3° στη δομή **A**, εν αντιθέσει με την τιμή -176.3° της

στερεής κατάστασης, λόγω της περιστροφής γύρω από τους δεσμούς N(18)-N(17) και N(50)-N(49), αντίστοιχα. Όλες οι αποκλίσεις της δομής **A** από την **1** μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι οι π - π αλληλεπιδράσεις και οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου που υφίστανται στην κρυσταλλική φάση, δεν συμπεριλαμβάνονται στους θεωρητικούς υπολογισμούς, οι οποίοι διεξάγονται στην αέρια φάση.

Τα πειραματικά φάσματα EPR προσομοιώθηκαν εισάγοντας κατανομές των παραμέτρων *D* και *E*. Αυτές οι κατανομές μπορούν να συσχετιστούν με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του συστήματος, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να σχετιστούν με κατανομές συγκεκριμένων γεωμετρικών παραμέτρων. Ύστερα από προσεκτικότερη μελέτη της δομής του **A**, έγινε προφανές ότι οι δίεδρες γωνίες C(19)-N(18)-N(17)-C(12) και C(51)-N(50)-N(49)-C(44), οι οποίες στη συνέχεια θα συμβολίζονται ως δ , θα μπορούσαν να μεταβάλλονται μέσα σε διάλυμα, όπως γίνεται αντιληπτό από τα προαναφερθέντα, επηρεάζοντας σημαντικά τη σφαίρα ένταξης γύρω από το ιόν Mn^{2+} . Στη στερεή κατάσταση, αυτή η κίνηση παρεμποδίζεται από τους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου και το π - π στοίβαγμα. Ωστόσο, σε διάλυμα αυτές οι αλληλεπιδράσεις παύουν να υφίστανται και πολλαπλά διαμορφομερή μπορούν να υφίστανται. Κατά την ψύξη, είναι εύλογο να υποθέσουμε ότι ένα πλήθος αυτών των διαμορφώσεων αυτής της γεωμετρικής παραμέτρου παγιδεύονται.

Για αυτό το λόγο, μελετήσαμε δέκα επιπλέον διαμορφώσεις, οι οποίες προέκυψαν από τη μεταβολή της δίεδρης γωνίας δ κατά $\pm 5^\circ$ γύρω από το ολικό ελάχιστο των -172.3° . Η γωνία δ κρατήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των υπολογισμών στις τιμές -177.0° , -176.0° , -175.0° , -174.0° , -173.0° , -171.0° , -170.0° , -169.0° , -168.0° και -167.0° και βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα Gaussian 03, οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα τις δομές **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J** και **K** αντίστοιχα. Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι όλων των διαμορφομερών δίνονται επίσης στους Πίνακες 8.3, 8.4 και 8.5. Ενδεικτικό παράδειγμα ενός input file μερικής βελτιστοποίησης της γεωμετρίας δίνεται από το Gaussian input file 03 στο Παράρτημα. Όπως και στην περίπτωση του ελάχιστου, η δομή των διαμορφομερών βρίσκεται σε συμφωνία με το πείραμα, αν και διαφορές μπορούν να εντοπιστούν ιδιαίτερα στις τιμές

των διεδρων γωνιών, λόγω της έλλειψης των προαναφερθέντων φαινομένων που είναι παρόντα στη στερεή φάση.

Πριν προχωρήσουμε περισσότερο, είναι σημαντικό να ελέγξουμε εάν κάποιο από αυτά τα διαμορφομερή χαρακτηρίζεται από σημαντικά υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με την ενέργεια του βελτιστοποιημένου τοπικού ελάχιστου. Οι ηλεκτρονιακές ενέργειες των διαμορφομερών σε σχέση με αυτή του ελάχιστου **A** δίνονται στον Πίνακα 8.6, όπου παρατηρούμε ότι οι τιμές για τις δομές **B-K** διαφέρουν κατά λίγους μόνο cm^{-1} σε σχέση με αυτή της **A**, καταδεικνύοντας πως η αλληλομετατροπή μεταξύ των διαφορετικών διαμορφώσεων είναι εφικτή, αφού δεν υπάρχει σημαντικό περιστροφικό ενεργειακό φράγμα. Συνεπώς, σε θερμοκρασία δωματίου μία πλειάδα τέτοιων διαμορφώσεων σε διάλυμα είναι θερμικά προσβάσιμες. Αυτές οι διαμορφώσεις θεωρείται ότι μπορεί να παγιδευτούν εάν ψυχθούν γρήγορα σε κρυογενικές θερμοκρασίες. Τέλος, η ηλεκτρονιακή ενέργεια συναρτήσσει της απόλυτης τιμής της διεδρης γωνίας δ απεικονίζεται στο Σχήμα 8.6, και η γραφική παράσταση αυτού του τμήματος της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES) είναι μία ασύμμετρη παραβολή. Η ενέργεια αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό καθώς η απόλυτη τιμή της διεδρης γωνίας δ μειώνεται, πιθανόν λόγω της αυξημένης παραμόρφωσης (strain) που επιβάλλεται στα άτομα-δότες για να υιοθετήσουν τη συγκεκριμένη γεωμετρία.

§8.4.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ZFS

Ο υπολογισμός των παραμέτρων ZFS διεξήχθη όπως περιγράφηκε προηγουμένως και τα αποτελέσματα δίνονται στους Πίνακες 8.7, 8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12, 8.13 και 8.14, τόσο για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες **A-K**, όσο και για την κρυσταλλική δομή **1**. Ωστόσο, σε αυτή την παράγραφο θα αναφερθούμε μόνο στα αποτελέσματα των Πινάκων 8.7 και 8.8. Αντίστοιχα συμπεράσματα ισχύουν ωστόσο και για τα αποτελέσματα των υπολοίπων μεθοδολογιών υπολογισμού των παραμέτρων ZFS. Για το τοπικό ελάχιστο και τα δέκα διαμορφομερή, η μέση τιμή της D είναι -0.107 cm^{-1} με μέση απόκλιση ίση με 0.015 cm^{-1} . Το πρόσημο της D αναπαράγεται σωστά, αλλά η απόλυτη τιμή είναι κάπως μεγαλύτερη, τόσο από τις τιμές για τις διαμορφώσεις **A-K** όσο και από την πειραματική. Η θεωρητικά υπολογισμένη τιμή της D είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη

πειραματική (-0.095 cm^{-1}). Η συμφωνία μεταξύ της θεωρητικής και της πειραματικής τιμής της D δεν είναι χωρίς προηγούμενο. Παρόμοιες μελέτες έχουν διεξαχθεί για διάφορα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Mn^{2+} ²⁰⁰⁻²⁰⁴ και βρέθηκε ότι η μεθοδολογία που αφορά τους θεωρητικούς υπολογισμούς, η οποία ακολουθείται και στην παρούσα εργασία, οδηγεί στην εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί θεωρητικοί υπολογισμοί επί των κρυσταλλικών δομών, οι οποίοι αναπαρήγαγαν επιτυχώς τις παραμέτρους ZFS που υπολογίστηκαν από κονιορτοποιημένα, στερεά δείγματα συμπλόκων του Mn^{2+} . Στην παρούσα εργασία, παρατηρούμε ότι οι παράμετροι ZFS αναπαράγονται καλύτερα χρησιμοποιώντας τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες. Αυτό οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στο γεγονός πως οι πειραματικές τιμές υπολογίστηκαν από παγωμένα διαλύματα. Εδώ όμως δεν έχουμε μελετήσει κονιορτοποιημένα δείγματα του **1** και συνεπώς δεν έχουμε προσδιορίσει τη ZFS στη στερεή κατάσταση. Ωστόσο, διαφορές στις τιμές της ZFS μεταξύ της στερεής κατάστασης και παγωμένων διαλυμάτων έχουν παρατηρηθεί.²⁰³

Η μεταβολή της D καθώς και των επιμέρους συνεισφορών της, D_{SOC} και D_{SS} , συναρτήσει της διέδρης δ φαίνονται στα Σχήματα 8.7, 8.8 και 8.9, αντίστοιχα. Οι τιμές της D , επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με αυτές της ηλεκτρονιακής ενέργειας: η γραφική παράσταση $|D| = f(|\delta|)$ δεν είναι παραβολή, αλλά υπερβολή, το οποίο θα μπορούσε να σημαίνει ότι οι όροι D_{SOC} και D_{SS} δεν επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, μελετώντας τα Σχήματα 8.8 και 8.9, φαίνεται ότι η D_{SOC} ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με την D , ενώ η D_{SS} όχι. Επίσης, παρατηρούμε ότι καθώς η απόλυτη τιμή της δ μειώνεται, η D_{SOC} μειώνεται συνεχώς, ενώ η D_{SS} αυξάνεται μέχρι την τιμή του τοπικού ελάχιστου και στη συνέχεια πρακτικά σταθεροποιείται. Ένα τελευταίο σημείο που γίνεται αντιληπτό από τα Σχήματα 8.8 και 8.9, αλλά και από τους Πίνακες 8.7 και 8.8 είναι πως η μείωση της $|D|$ όσο η $|\delta|$ μειώνεται οφείλεται εξ ολοκλήρου στη μείωση της $|D_{\text{SOC}}|$, καθώς η σχετικά μικρή αύξηση της $|D_{\text{SS}}|$ δεν μπορεί να την αντισταθμίσει. Μελετώντας τους Πίνακες 8.7 και 8.8 πιο επισταμένα, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής όσον αφορά τη συνιστώσα λόγω SOC της D :

1. Οι τιμές της $D_{\text{SOC}, a \rightarrow a}$ για τις δομές **A-K** είναι αρνητικές, ενώ η αντίστοιχη για την **1** είναι θετική. Επίσης, στις βελτιστοποιημένες δομές, καθώς η $|\delta|$ μειώνεται, τόσο

αυξάνεται η απόλυτη τιμή της εν λόγω συνεισφοράς, που μεταβάλλεται από -0.025 cm^{-1} έως -0.076 cm^{-1} .

2. Οι τιμές της $D_{\text{SOC},\beta \rightarrow \beta}$ για όλες τις υπό μελέτη γεωμετρίες είναι αρνητικές. Ωστόσο, διαφέρουν σημαντικά στην απόλυτη τιμή τους, αφού για τις δομές **A-K**, η μέγιστη τιμή είναι -0.067 cm^{-1} και η ελάχιστη -0.085 cm^{-1} , η οποία διαφέρει σημαντικά από την -0.030 cm^{-1} τιμή της **1**.
3. Οι τιμές της $D_{\text{SOC},\alpha \rightarrow \beta}$ είναι αρνητικές για τις δομές που ελήφθησαν στο επίπεδο BP86/TZVP και θετική για την κρυσταλλική γεωμετρία. Οι τιμές των δομών **A-K** αυξάνονται σταδιακά από την ελάχιστη των $+0.007 \text{ cm}^{-1}$ και σταθεροποιούνται γύρω στους $+0.090 \text{ cm}^{-1}$, όσο η $|\delta|$ μειώνεται. Όμως, η τιμή των -0.142 cm^{-1} της **1** είναι πολύ μεγαλύτερη (κατ' απόλυτη τιμή) από όλες τις υπόλοιπες.
4. Οι τιμές της $D_{\text{SOC},\beta \rightarrow \alpha}$ είναι αρνητικές για τις βελτιστοποιημένες δομές και θετική για τις συντεταγμένες από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Με μείωση της $|\delta|$, οι τιμές αυξάνονται προοδευτικά από τους $+0.019 \text{ cm}^{-1}$ έως και τους $+0.039 \text{ cm}^{-1}$ για τις γεωμετρίες **A-K**, ενώ η αντίστοιχη για την **1** ισούται με -0.019 cm^{-1} .
5. Μία τελευταία παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι πως η μεγαλύτερη συνεισφορά κατ' απόλυτη τιμή στην D_{SOC} για τις δομές **A-F** οφείλεται στις διεγέρσεις τύπου $\beta \rightarrow \beta$, ενώ για τις δομές **G-K**, καθώς και την **1**, σε διεγέρσεις τύπου $\alpha \rightarrow \beta$.

Επίσης, από τους Πίνακες 8.7 και 8.8, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα για την παράμετρο D_{SS} :

1. Ο όρος ενός κέντρου (one-center term) έχει αρνητικές τιμές για όλες τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες και θετική για τις συντεταγμένες από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Για τις γεωμετρίες **A-K**, τα ολοκληρώματα λαμβάνουν τιμές από -0.043 cm^{-1} έως -0.090 cm^{-1} , η οποία διαμορφώνει κατά κύριο λόγο της εξάρτηση της D_{SS} από τη διεδρη γωνία δ και φαίνεται στο Σχήμα 8.9. Από την άλλη πλευρά, η τιμή για την **1** είναι $+0.016 \text{ cm}^{-1}$, η οποία είναι σημαντικά μικρότερη κατ' απόλυτη τιμή από τις αντίστοιχες για τις δομές **A-K**.
2. Ο όρος δύο κέντρων Coulomb (two-center Coulomb term) είναι αρνητικός για την κρυσταλλοδομή (-0.015 cm^{-1}), ενώ για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες

κυμαίνεται από -0.005 cm^{-1} έως $+0.005 \text{ cm}^{-1}$, για τις οποίες έχει μικρή σημασία. Αντιθέτως, ο όρος δύο κέντρων ανταλλαγής (two-center exchange term) ισούται με μηδέν για όλες τις υπό μελέτη γεωμετρίες, ενώ ο υβριδικός όρος δύο κέντρων (two-center hybrid term) παρουσιάζουν συμπεριφορά παρόμοια με τους όρους δύο κέντρων Coulomb: έχει τιμή ίση με -0.059 cm^{-1} , καθιστώντας τον την πιο σημαντική συνεισφορά στις αλληλεπιδράσεις SS για την **1**, ενώ έχει τιμή που μεταβάλλεται από -0.023 cm^{-1} έως $+0.020 \text{ cm}^{-1}$ για τις δομές **A-K**, όντας η δεύτερη σε μέγεθος συμβολή στα φαινόμενα SS.

3. Ο όρος τριών κέντρων Coulomb (three-center Coulomb term) είναι θετικός ($+0.022 \text{ cm}^{-1}$) για τη στερεή κατάσταση, ενώ παίρνει τιμές από $+0.008 \text{ cm}^{-1}$ έως -0.009 cm^{-1} για τις γεωμετρίες που προέκυψαν από υπολογισμούς αέριας φάσης. Εν αντιθέσει, ο όρος τριών κέντρων ανταλλαγής (three-center exchange term) παραμένει πρακτικά σταθερός για όλες τις πιθανές γεωμετρίες και ισούται με μηδέν για τις δομές **1** και **B-D** και με $+0.001 \text{ cm}^{-1}$ για τις δομές **A** και **E-K**. Τέλος, ο όρος τεσσάρων κέντρων (four-center term) είναι επίσης πρακτικά αμετάβλητος και ισούται με μηδέν για τις γεωμετρίες **A-K** και με -0.001 cm^{-1} για τη δομή **1**.
4. Οι τιμές των όρων δύο κέντρων Coulomb και των υβριδικών όρων δύο κέντρων διέρχονται από ένα ελάχιστο. Επίσης, οι τιμές των όρων τριών κέντρων Coulomb διέρχονται από ένα μέγιστο. Και στις τρεις περιπτώσεις το στάσιμο σημείο (μέγιστο ή ελάχιστο) εντοπίζεται για απόλυτες τιμές της δίδερης γωνίας δ μεταξύ των δομών **F** ($\delta = -173.0^\circ$) και **A** ($\delta = -172.3^\circ$).

Για τις δομές **A** και **C-K**, οι αλληλεπιδράσεις SS αποτελούν την κύρια συνεισφορά στη ZFS, επιβεβαιώνοντας έτσι τα αποτελέσματα που αναφέρουν πως η σύζευξη spin-spin δε θα πρέπει να αγνοείται,²⁰¹ καθώς αποτελεί σημαντική συνιστώσα του τανυστή (tensor) ZFS, ενώ για την κρυσταλλική γεωμετρία **1** και τη δομή **B** (της οποίας η τιμή της δίδερης γωνίας δ πλησιάζει περισσότερο αυτή της στερεής κατάστασης), τα φαινόμενα SOC κυριαρχούν. Ο όρος D_{SS} έχει το ίδιο πρόσημο με την παράμετρο D και η κυρίαρχη συνεισφορά οφείλεται στον όρο ενός κέντρου για τις βελτιστοποιημένες δομές **A-K**, το οποίο επιβεβαιώνει αυτό που έχει δείχθει στο άρθρο της Duboc *et al.*²⁰¹ για άλλες μονοπυρηνικές ενώσεις του Mn^{2+} . Η συνεισφορά SOC στη συνολική τιμή της D είναι αρκετά σημαντική, αλλά δεν είναι το κυρίαρχο χαρακτηριστικό για την πλειοψηφία των

υπό μελέτη δομών, όπως προαναφέραμε. Παρατηρούμε πως οι τιμές των όρων $D_{\text{SOC}, a \rightarrow a}$ και $D_{\text{SOC}, \beta \rightarrow \beta}$ (δηλαδή για διεγέρσεις κατά τις οποίες η βασική και οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν την ίδια πολλαπλότητα) έχουν το ίδιο πρόσημο, ενώ οι αντίστοιχες των όρων $D_{\text{SOC}, a \rightarrow \beta}$ και $D_{\text{SOC}, \beta \rightarrow a}$ έχουν το αντίθετο πρόσημο για τις γεωμετρίες **A-K**. Μία τελευταία παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι πως η μεταβολή των μητροστοιχείων για τις διεγέρσεις $a \rightarrow a$ και $a \rightarrow \beta$ μεταβάλλονται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από τα στοιχεία των διεγέρσεων $\beta \rightarrow \beta$ και $\beta \rightarrow a$. Για όλες τις διαμορφώσεις, οι θεωρητικά υπολογισμένες τιμές της παραμέτρου E και του λόγου E/D είναι αρνητικές και μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές. Αποκλίσεις στις τιμές των E και E/D έχουν επίσης διαπιστωθεί από τους Zein *et al.*²⁰³

Η ανάλυση των φασμάτων EPR δείχνει ότι η παράμετρος $|D|$ έχει μία διασπορά της τάξης του 0.01 cm^{-1} γύρω από μία μέση τιμή της τάξης του 0.1 cm^{-1} . Οι θεωρητικοί υπολογισμοί δείχνουν πως μία τέτοια κατανομή μπορεί να αναπαραχθεί εάν θεωρήσουμε διαφορετικές διαμορφώσεις του μορίου οι οποίες διαφέρουν κατά μερικούς μόνο cm^{-1} από την ενέργεια της γεωμετρίας του τοπικού ελάχιστου. Παρόμοιοι συσχετισμοί πραγματοποιήθηκαν πρόσφατα στην περίπτωση ενός τετρα-ενταγμένου συμπλόκου υψηλού spin του Fe(II) ,²⁰⁵ το οποίο μελετήθηκε με φασματοσκοπία Mössbauer και η κατανομή του τανυστή υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων του ^{57}Fe συσχετίστηκε με μικρές μεταβολές ($\sim 0.5^\circ$) σε μία γωνία στρέψης φ του συμπλόκου.

Στην παρούσα εργασία, προσδιορίσαμε τις παραμέτρους ZFS ενός μονοπυρηνικού συμπλόκου του Mn^{2+} σε παγωμένα διαλύματα μέσω φασματοσκοπίας EPR σε διάφορες συχνότητες. Η απόλυτη τιμή της παραμέτρου D απαντάται εντός του αναμενόμενου εύρους για εξα-ενταγμένα σύμπλοκα του Mn^{2+} ($S = 5/2$). Οι πειραματικές τιμές συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες θεωρητικές που ελήφθησαν μέσω υπολογισμών DFT, και βρέθηκαν σε πολύ καλή μεταξύ τους συμφωνία. Τα φάσματα EPR υποδεικνύουν την παρουσία κατανομών και εμείς δείξαμε ότι θεωρητικοί υπολογισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κατανοήσουμε τέτοιου είδους συμπεριφορές, που συνδέονται με δομικές μεταβολές του συμπλόκου. Κατανομές των παραμέτρων έχουν παρατηρηθεί ακόμη και σε περιπτώσεις παραμαγνητικών ιόντων σε μονοκρυστάλλους.²⁰⁶ Άλλοι μηχανισμοί που μπορούν να οδηγήσουν σε διεύρυνση των απορροφήσεων EPR είναι οι

διαμοριακές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις.²⁰⁷ Πιο συστηματικές μελέτες χρειάζονται ώστε να μπορέσουμε να διαχωρίσουμε ποσοτικά τη συνεισφορά κάθε μηχανισμού στο σχήμα της γραμμής των φασμάτων EPR.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $[Mn(EDTA)(H_2O)]^{2-}$ ΣΤΙΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

§9.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EthyeleneDiamineTetraAcetic acid, EDTA) ή αλλιώς εδετικό οξύ (edetic acid) είναι το πιο χαρακτηριστικό μέλος μίας σειράς ενώσεων, οι οποίες γενικά ονομάζονται πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα και χαρακτηρίζονται από την εξαιρετική τους ικανότητα να συμπλέκονται με τα μεταλλικά ιόντα. Το EDTA παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1935 από τον χημικό Ferdinand Munz, με σκοπό να παρασκευαστεί ένα μόριο, το οποίο να έχει την ικανότητα να δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με μεταλλοϊόντα, ώστε να αντικαταστήσει το κιτρικό οξύ, το οποίο μέχρι τότε χρησιμοποιούνταν ευρέως για την αποσκλήρυνση του νερού. Το εύρος των εφαρμογών μίας τέτοιας ένωσης αποδείχθηκε τελικά ότι θα ήταν τεράστιο.

Το EDTA είναι ένα τετραπρωτικό οξύ (H_4EDTA). Ωστόσο μόνο σε πολύ χαμηλές τιμές pH ($pH < 0$), απαντάται με τη μορφή H_4EDTA , ενώ για $pH > 12$ απαντάται η αποπρωτονιωμένη μορφή $EDTA^{4-}$. Στις ενδιάμεσες τιμές, υπάρχουν δύο ή τρεις μορφές του EDTA σε ισορροπία. Στη συνέχεια του κεφαλαίου, με το συμβολισμό EDTA, θα αναφερόμαστε στο τετραανιόν, $EDTA^{4-}$.

Η ιδιότητα που έκανε το EDTA να ξεχωρίσει είναι η ικανότητα του να δίνει σύμπλοκα με σχεδόν όλα τα μεταλλικά ιόντα σε αναλογία 1:1, ανεξάρτητα από το φορτίο του κατιόντος. Είναι ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης, ο οποίος προσδένεται στο κατιόν με τα δύο άτομα αζώτου των αμινομάδων και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου των καρβοξυλικών ανιόντων, όπως για παράδειγμα με ιόντα Co^{2+} , Co^{3+} .^{208,209} Τα σύμπλοκα αυτά έχουν αρκετή στερική τάση λόγω της διαταραγμένης οκταεδρικής γεωμετρίας τους. Επίσης, έχουν αναφερθεί σύμπλοκα όπου το EDTA δρα ως πενταδοντικός υποκαταστάτης και στην έκτη θέση της σφαίρας ένταξης υπάρχει ένα μόριο νερού, π.χ. Ni^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ,²¹⁰⁻²¹⁴ καθώς και επτα-ενταγμένα σύμπλοκα, όπου το EDTA δρα ως

εξαιρητικός υποκαταστάτης και ένα επιπλέον μόριο νερού βρίσκεται στη σφαίρα ένταξης, π.χ. Ti^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} .²¹⁵⁻²¹⁸

Το EDTA χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών: στη βιομηχανία, στην ιατρική, αλλά και στην ποσοτική χημική ανάλυση. Στη βιομηχανία, χρησιμοποιείται για να απομονώσει τα μεταλλικά ιόντα σε υδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα, στη βιομηχανία υφασμάτων, δεν επιτρέπει σε μεταλλοϊόντα να μεταβάλλουν τις χρωστικές των υφασμάτων, ενώ στη χαρτοβιομηχανία, το EDTA δεν επιτρέπει στα ιόντα Mn^{2+} να δράσουν καταλυτικά στη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιείται στη λεύκανση του πολτού χωρίς τη χρήση χλωρίου. Στην ιατρική, το EDTA χρησιμοποιείται ως συμπλεκτικό αντιδραστήριο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τον οργανισμό σε περίπτωση δηλητηρίασης. Επίσης, λόγω της Τέλος, το EDTA είναι εξαιρετικά χρήσιμο για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλοϊόντων μέσω συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων.

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα περιγράψουμε το θεωρητικό προσδιορισμό των παραμέτρων της φασματοσκοπίας EPR για μία σειρά επταενταγμένων συμπλόκων του Mn^{2+} . Για την ακρίβεια, για τη σειρά συμπλόκων $Z_2^x[Mn(EDTA)(H_2O)]_x \cdot yH_2O$, όπου Z είναι τα κατιόντα Li^+ , $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, Na^+ και NH_4^+ , x ο αριθμός οξείδωσης του αντισταθμιστικού ιόντος, και y ο αριθμός ενυδάτωσης του άλατος (ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 1 και 6), ελήφθησαν τα φάσματα EPR και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί των τιμών των σταθερών D και E/D , με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της γεωμετρίας στις φασματοσκοπικές παραμέτρους. Οι υπό μελέτη ενώσεις συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά στο εργαστήριο του Dr. Roland Meier στο Πανεπιστήμιο Erlangen, Γερμανία.

Φάσματα EPR καταγράφηκαν από στερεά δείγματα σκόνης των αλάτων καταγράφηκαν σε μικροκυματική ζώνη X (9.4 GHz, $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$) με δύο διευθύνσεις ταλάντωσης των μικροκυμάτων ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (dual mode), κάθετα και παράλληλα. Καταγράφηκαν επίσης φάσματα σε μικροκυματική ζώνη Q (34 GHz, $\sim 1.1 \text{ cm}^{-1}$) και σε θερμοκρασία δωματίου. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζουμε τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς και τις θεωρητικές προσομοιώσεις των φασμάτων EPR που καταγράφηκαν στη ζώνη X (κάθετα και παράλληλα) και στη

ζώνη Q (κάθετος τρόπος) από το άλας Mg^{2+} με βάση τη Χαμιλτωνειανή (9.1), η οποία δίνεται παρακάτω. Δεδομένου ότι στα φάσματα οι αναμενόμενες διασχίσεις των γραμμών από τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις εκλείπουν, ο όρος υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης δεν ελήφθη υπ' όψιν στους θεωρητικούς υπολογισμούς. Η επίδραση του όρου υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης ενσωματώθηκε στο φαινομενικό εύρος L της κάθε γραμμής απορρόφησης.

Τα φάσματα αποτελούνται από πολλά σήματα τα οποία εκτείνονται σε μεγάλη περιοχή μαγνητικών πεδίων. Η συμπεριφορά αυτή είναι συμβατή με αυτή που αναμένεται για το ιόν Mn^{2+} ($S = 5/2$) για το οποίο η παράμετρος D του όρου ZFS είναι συγκρίσιμη με την ενέργεια μικροκυμάτων στη ζώνη X. Η σχετική Χαμιλτωνειανή του spin που περιγράφει ενώσεις του Mn^{2+} δίνεται από τη σχέση:⁷⁷

$$H = D \left[S_z^2 - \frac{35}{12} \right] + E (S_x^2 - S_y^2) + \tilde{A}S + \beta B \tilde{g} S . \quad (9.1)$$

Στην σχέση (9.1), $S = 5/2$, D και E είναι παράμετροι ZFS, \tilde{A} είναι ο τανυστής υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης του πυρήνα ^{55}Mn ($I = 5/2$) και \tilde{g} είναι ο τανυστής που χαρακτηρίζει την αλληλεπίδραση Zeeman. Για ένα ιόν Mn^{2+} , οι τανυστές \tilde{A} και \tilde{g} είναι ισοτροπικοί.

Παρατηρούμε ότι και τα τρία άλατα δείχνουν χαρακτηριστικά σήματα σε σχετικά χαμηλές τιμές του μαγνητικού πεδίου. Για να παρατηρηθούν σήματα σε αυτόν τον τρόπο ταλάντωσης πρέπει το ηλεκτρονιακό σύστημα να ικανοποιεί συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Στην περίπτωση συστήματος $S = 5/2$ όπως η δικιά μας, τέτοια σήματα αναμένονται από μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων οι οποίες δεν είναι εκφυλισμένες σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο. Παράλληλα, απαιτείται η ενεργειακή απόσταση μεταξύ των καταστάσεων αυτών σε μηδενικό πεδίο να είναι της τάξης της μικροκυματικής ενέργειας. Για συστήματα όπου $S = 5/2$, οι αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων αυτών είναι της τάξης του $2D$ και $6D$. Με βάση τα φάσματα του Σχήματος 9.1, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα υπό μελέτη άλατα χαρακτηρίζονται από τιμές της παραμέτρου D της τάξης $0.05-0.20 \text{ cm}^{-1}$. Στην περίπτωση που η μικροκυματική ενέργεια είναι μεγαλύτερη από τον όρο D , τα φάσματα EPR αναμένεται να είναι απλούστερα, δηλαδή στην περιοχή Q τα φάσματα είναι απλούστερα.

Λόγω της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης μεταξύ του ηλεκτρονιακού και του πυρηνικού spin, κάθε μετάβαση EPR θα χαρακτηρίζεται από διάσπαση των γραμμών οδηγώντας σε πιο περίπλοκα σήματα. Στα φάσματα από τα στερεά δείγματα των αλάτων δε διακρίνονται χαρακτηριστικές μεταβάσεις λόγω υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων, το οποίο οφείλεται στην ύπαρξη φαινομένων διαπλάτυνσης που απορρέουν από κατανομές των παραμέτρων D και E/D της εξίσωσης (9.1) αλλά και από ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών ιόντων Mn^{2+} , δεδομένου ότι στη στερεά φάση τα γειτονικά ιόντα βρίσκονται σε σχετικά μικρές αποστάσεις.

Παρατηρούμε ότι όλα τα φάσματα μπορούν να αναπαραχθούν ικανοποιητικά με ένα κοινό σύνολο παραμέτρων οι οποίες είναι $|D| = 0.095 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.05$ και $g = 2.0$. Το εύρος των απορροφήσεων διαμορφώνεται από τις κατανομές στις παραμέτρους D και E/D , τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις και τις ενδεχόμενες ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων, τα οποία έχουν ενσωματωθεί σε ένα φαινομενικό εσωτερικό εύρος ίσο με 32.0 mT.

Τα φάσματα για όλα τα συστήματα και σε όλες τις μεθόδους είναι αρκετά παρόμοια, το οποίο υποδηλώνει ότι η τιμή της κρίσιμης παραμέτρου ZFS $|D|$ πρέπει να είναι παρόμοια σε όλα τα συστήματα ($|D| \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Οι μικρές διαφοροποιήσεις των φασμάτων που παρατηρούνται από σύστημα σε σύστημα οφείλονται σε μικρές διακυμάνσεις των τιμών D και E/D , οι οποίες μπορούν να δικαιολογηθούν λαμβάνοντας υπ' όψιν τις διαφορές στην πρώτη σφαίρα ένταξης του ιόντος Mn^{2+} .

Επίσης, μελετήθηκαν παγωμένα διαλύματα των αλάτων Mn-EDTA σε διάφορα μέσα. Σε αμιγώς υδατικό διάλυμα, το φάσμα χαρακτηρίζεται από φαρδιά σήματα σε μεγάλη περιοχή μαγνητικών πεδίων, το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε αμιγώς υδατικά διαλύματα η διαδικασία διαλύσεως/παγώματος οδηγεί στη δημιουργία συσσωμάτων με αποτέλεσμα τα φάσματα EPR να μοιάζουν με αυτά που λαμβάνονται από στερεά δείγματα. Η κατάσταση δεν αλλάζει αν χρησιμοποιηθούν διαλύματα σε μικρότερες συγκεντρώσεις των αλάτων. Για να μελετηθεί το ιόν του Mn^{2+} χωρίς τις επιπλοκές αυτές, τα άλατα διαλύθηκαν σε μείγματα H_2O και $MeOH$. Τα φάσματα τώρα χαρακτηρίζονται από σήματα τα οποία παρουσιάζουν σαφώς περισσότερες λεπτομέρειες σε σύγκριση με τα αμιγώς υδατικά, ιδιαιτέρως ως προς τα χαρακτηριστικά πολυγραμμικά σήματα λόγω της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης. Τέλος, τα φάσματα από τα άλατα με τα

διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα είναι σε γενικές γραμμές παρόμοια, το οποίο μας οδηγεί στο να αποδώσουμε τα φάσματα σε απομονωμένες μονάδες $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, όπως φαίνεται από το Σχήμα 9.2. Επίσης, το άλας με αντισταθμιστικό ιόν το NH_4^+ μελετήθηκε με φασματοσκοπία διπλού τρόπου (dual mode EPR) στη μικροκυματική ζώνη X σε μείγμα 60% H_2O / 40% MeOH , φάσμα το οποίο δίνεται στο Σχήμα 9.3, μαζί με τις αντίστοιχες προσομοιώσεις, που εξήχθησαν με βάση τη Χαμιλτωνειανή (9.1) για $S = 5/2$, $|D| = 0.082 \text{ cm}^{-1}$, $E/D=0.08$, $A = 250 \text{ MHz}$ ($8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), $g = 2.0$, $\sigma_D = 0.018 \text{ cm}^{-1}$ και $\sigma_{E/D} = 0.03$. Παρατηρούμε ότι με τις παραμέτρους αυτές τα φάσματα αναπαράγονται αρκετά ικανοποιητικά, αν και τα φάσματα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα λόγω των κατανομών στις παραμέτρους D και E/D . Στην παρούσα μελέτη θεωρούμε ότι η διασπορά των παραμέτρων αυτών ακολουθεί κατανομή τύπου Gauss. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών φασμάτων μπορεί να οφείλονται στο γεγονός ότι η προσέγγιση αυτή δεν είναι απολύτως σωστή, ωστόσο, αυτό το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποιοτική εκτίμηση της συμπεριφοράς των δειγμάτων. Η διασπορά των παραμέτρων D (~22 %) και E/D (~38 %) μπορεί να οφείλεται σε δύο παράγοντες. Στη μία περίπτωση, το κρυσταλλικό περιβάλλον γύρω από το ιόν Mn^{2+} στο σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ χαρακτηρίζεται από σχετική ανομοιογένεια, η οποία οδηγεί σε διασπορά των τιμών D και E/D . Εναλλακτικά, είναι πιθανόν η διαδικασία διαλύσεως/παγώματος στο διάλυμα αυτό να μην αίρει τελείως την τάση συσσωματώσεων όπως αυτές παρατηρούνται και στα αμιγώς υδατικά διαλύματα. Έτσι οι διαπλάτυνσεις στα φάσματα μπορεί να οφείλονται σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις λόγω των συσσωμάτων αυτών.

§9.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Μέρος των κβαντομηχανικών υπολογισμών πραγματοποιήθηκε με το πακέτο προγραμμάτων Gaussian 03, χρησιμοποιώντας μεθόδους DFT. Βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα υβριδικό συναρτησιοειδές, το B3LYP, και ένα αμιγές συναρτησιοειδές, το BP86, σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης TZVP του Ahlrichs. Η βελτιστοποίηση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/TZVP είχε ως αποτέλεσμα τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία **1**, ενώ η βελτιστοποίηση στο επίπεδο BP86/TZVP συνέκλινε στις συντεταγμένες της δομής **2**, με συμμετρία C_2 , όπου ο άξονας

C_2 διέρχεται από το ιόν του Mn^{2+} . Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί αρμονικών συχνοτήτων στις γεωμετρίες **1** και **2**, στα επίπεδα B3LYP/TZVP και BP86/TZVP, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν αυστηρά κριτήρια κατά τη διάρκεια των υπολογισμών SCF και βελτιστοποίησης γεωμετρίας. Λόγω της κατάστασης υψηλού spin ($S = 5/2$), πραγματοποιήθηκαν μη περιορισμένοι υπολογισμοί ανοικτής στοιβάδας.

Οι υπολογισμοί της ZFS πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο προγραμμάτων Orca επί των βελτιστοποιημένων γεωμετριών **1** και **2**, καθώς και επί των κρυσταλλικών δομών του άλατος με Li^+ **3**, με Mg^{2+} **4**, με Na^+ **5** και με NH_4^+ **6**. Για την επίλυση των μη περιορισμένων εξισώσεων SCF, τα συναρτησιοειδή B3LYP και BP86 χρησιμοποιήθηκαν μαζί με το σύνολο βάσης aug-TZVP, το οποίο είναι ενσωματωμένο στο Orca· δηλαδή πραγματοποιήθηκαν ενεργειακοί υπολογισμοί στα επίπεδα θεωρίας B3LYP/aug-TZVP και BP86/aug-TZVP. Το πλέγμα υπολογισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας τέθηκε ίσο με 5 για τα άτομα των κύριων ομάδων του Περιοδικού Πίνακα και ίσο με 7 για το μαγγάνιο, βάσει του συμβολισμού του Orca. Ως αρχή του gauge επιλέχθηκε το κέντρο του ηλεκτρικού φορτίου.

Στον υπολογισμό των παραμέτρων ZFS, ελήφθησαν υπ' όψιν δύο ειδών συνεισφορές: οι αλληλεπιδράσεις spin-spin, SS, χρησιμοποιώντας την άμεση πυκνότητα spin, καθώς και οι όροι SOC, οι οποίοι υπολογίστηκαν με τη μέθοδο SOMF. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Pederson-Khanna, τη μέθοδο CP, αλλά και τη μέθοδο των «οιωνεί»-περιορισμένων τροχιακών (Quasi-Restricted Orbitals, QRO).¹⁰¹ Στο Παράρτημα, δίνονται ενδεικτικά αρχεία για τον υπολογισμό των στοιχείων D_{SOC} με τη μέθοδο QRO (Orca input files 10 έως 11).

§9.3. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΡΜΟΝΙΚΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία αναπαρίσταται στο Σχήμα 9.4 και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 9.1. Ως μέτρο σύγκρισης των θεωρητικών γεωμετριών με την κρυσταλλική δομή επιλέχθηκε τυχαία αυτή του άλατος με το Li^+ , **3**. Στην ακόλουθη ανάλυση, θα αναφερόμαστε στη βελτιστοποιημένη δομή **2** στο BP86/TZVP επίπεδο θεωρίας, αφού τα αμιγή συναρτησιοειδή συνήθως αναπαράγουν

καλύτερα τις πειραματικές γεωμετρίες. Το εν λόγω σύμπλοκο είναι επτα-ενταγμένο, το οποίο δεν είναι και τόσο συνηθισμένο, όσον αφορά τα σύμπλοκα του EDTA. Επίσης, η προκύπτουσα γεωμετρία δεν είναι αυτή που αναμένεται συνήθως για επτα-ενταγμένα σύμπλοκα, δηλαδή η πενταγωνική διπυραμίδα, αλλά είναι ένας κλωβός του EDTA που περικλείει το κατιόν Mn^{2+} και αντιδιαμετρικά βρίσκεται ένα μόριο νερού. Τα τέσσερα άτομα οξυγόνου του EDTA που ανήκουν στη σφαίρα ένταξης του Mn^{2+} σχηματίζουν κατά προσέγγιση ένα τετράγωνο, και η διεδρική γωνία O(2)-O(13)-O(32)-O(26) έχει τιμή ίση με -27.0° . Τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στις διαγωνίους, δηλαδή τα ζεύγη O(2), O(32) και O(13), O(26), ισαπέχουν από το Mn^{2+} στα 2.275 Å και 2.253 Å, αντιστοίχως, λόγω της συμμετρίας C_2 . Το ζεύγος O(2), O(32) βρίσκεται ψηλότερα, ενώ το ζεύγος O(13), O(26) βρίσκεται χαμηλότερα από το ιόν Mn^{2+} . Τα άτομα αζώτου του EDTA επίσης ισαπέχουν από το ιόν Mn^{2+} στα 2.393 Å και σχηματίζουν σχεδόν ισοσκελή τρίγωνα με τα γειτονικά τους άτομα οξυγόνου. Το άτομο οξυγόνου που προέρχεται από το νερό βρίσκεται κάθετα ως προς το επίπεδο που σχηματίζουν τα οξυγόνα του EDTA, επί του z-άξονα, ο οποίος συμπίπτει με τον C_2 άξονα, και σε απόσταση 2.232 Å από το Mn^{2+} . Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.1, τα θεωρητικά αποτελέσματα βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις δομές από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X, θεωρώντας ότι παραμορφώσεις της κρυσταλλικής κατάστασης δε λαμβάνονται υπ' όψιν στους θεωρητικούς υπολογισμούς που διεξάγονται στην αέρια φάση. Τέλος, θα πρέπει να σχολιάσουμε ότι μία δομή με C_{2v} συμμετρία, όπου εκτός από τον άξονα C_2 , θα υπήρχαν επίσης και δύο κάθετα επίπεδα σ_v και σ_v' και όλα τα άτομα-δότες οξυγόνου από το EDTA θα ήταν ισοδύναμα, μελετήθηκε θεωρητικά και βρέθηκε υψηλότερη ενεργειακά από τις δομές **1** και **2**, και ο δονητικός χαρακτηρισμός αυτής της δομής έδωσε 6 φανταστικές συχνότητες.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι αρμονικές δονητικές συχνότητες υπολογίστηκαν, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα οι δύο από τους συνολικά 102 κανονικούς τρόπους δόνησης να χαρακτηριστούν από φανταστικές ιδιοτιμές. Τα ιδιοδιανύσματα αυτών των δύο δονήσεων περιγράφουν την κίνηση του H_2O εκτός της θέσεως ισορροπίας. Πιο συγκεκριμένα, η δόνηση με συχνότητα $457i\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε παλλόμενη δόνηση κάμψης (wagging) του νερού, ενώ αυτή με ιδιοτιμή στα $152i\text{ cm}^{-1}$ σε δόνηση κάμψης λικνιζόμενη (rocking). Συνέπεια αυτού ήταν ο επακόλουθος

υπολογισμός μίας περαιτέρω δομής συμμετρίας C_1 , η οποία ήταν εξα-ενταγμένη και το νερό δεν ήταν στη σφαίρα ένταξης του ιόντος Mn^{2+} , αλλά συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου με δύο άτομα οξυγόνου του EDTA. Αν και αυτή η δομή βρίσκεται χαμηλότερα ενεργειακά από τις **1** και **2** και χαρακτηρίζεται από δονήσεις με πραγματικές συχνότητες, δεν συμφωνεί με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και χαρακτηρίζεται ως υπολογιστικό «κατασκευάσμα» (computational artifact). Οι δύο δονήσεις με φανταστικές συχνότητες των δομών **1** και **2** είναι επίσης προφανώς υπολογιστικά «κατασκευάσματα» και μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι η δομή των εν λόγω συμπλόκων δεν είναι η συνήθης για επτα-ενταγμένες γεωμετρίες και δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί επαρκώς από την επιλεγθείσα μέθοδο.

Οι υπόλοιπες συχνότητες συμφωνούν αρκετά καλά με το πειραματικό φάσμα IR. Το κατιόν Mn^{2+} συμμετέχει σε πολύ λίγες από τις παρατηρούμενες δονήσεις, οι οποίες όλες βρίσκονται στη χαμηλότερη περιοχή (δακτυλικό αποτύπωμα-fingerprint region) του φάσματος, όπως είναι αναμενόμενο. Οι δονήσεις τάσης της καρβονυλικής ομάδας βρίσκονται στην περιοχή των $1613-1640\text{ cm}^{-1}$, ενώ οι δονήσεις τάσης των δεσμών $C(sp^3)-H$ στην περιοχή $2807-3013\text{ cm}^{-1}$ του φάσματος. Τέλος, οι τρεις δονήσεις του νερού ταυτοποιήθηκαν ως εξής: η ψαλιδοειδής συμμετρική κάμψη (scissoring) στους 1449 cm^{-1} , η συμμετρική δόνηση τάσης (stretching) στους 3676 cm^{-1} και η ασύμμετρη δόνηση έκτασης (stretching) στους 3837 cm^{-1} .

§9.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ZFS ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ $MN(II)$ ΜΕ ΤΟ EDTA

Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, ενεργειακοί υπολογισμοί μηδενικού σημείου πρέπει να προηγηθούν των υπολογισμών ZFS, έτσι ώστε να ληφθεί η κυματοσυνάρτηση μηδενικής τάξης. Επειδή στην παρούσα εργασία μελετώνται ανιόντα, θεωρήθηκε καλύτερο να χρησιμοποιηθεί ένα πιο «διαχεόμενο» (diffuse) σύνολο βάσης από το TZVP που χρησιμοποιήθηκε στις βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας, έτσι ώστε να διευκολυνθεί ο απεντοπισμός της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας του δι-ανιόντος. Ως αποτέλεσμα, χρησιμοποιήθηκε το σύνολο βάσης aug-TZVP που είναι διαθέσιμο στο Orca, με τα συναρτησιοειδή B3LYP και BP86. Πιο συγκεκριμένα, για τα άτομα C, N και

Ο, μία συνάρτηση τύπου s , μία συνάρτηση τύπου p και μία συνάρτηση τύπου d από το σύνολο βάσης cc-pVDZ του Dunning²¹⁹ προστέθηκαν σε αυτές που υπήρχαν ήδη στο σύνολο TZVP, ενώ για τα άτομα H προστέθηκαν αντίστοιχα μία συνάρτηση τύπου s και μία συνάρτηση τύπου p από το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Προκαταρκτικοί υπολογισμοί με τη χρήση αποκλειστικά του συνόλου βάσης TZVP έδωσαν αποτελέσματα χαμηλότερης ποιότητας όσον αφορά την τιμή της παραμέτρου D . Επιπλέον, η χρήση του συνόλου βάσης CP'PPP' για το Mn και του συνόλου aug-TZVP για τα υπόλοιπα άτομα έδωσε αποτελέσματα αντίστοιχης ποιότητας με αυτά που ελήφθησαν από τους υπολογισμούς με το σύνολο TZVP. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.2, η βελτιστοποιημένη δομή, ανεξαρτήτως της επιλογής συναρτησιοειδούς, είναι το πιο σταθερό ενεργειακά ιόν, ακολουθούμενο από τις αντίστοιχες γεωμετρίες για τα ιόντα Li^+ , NH_4^+ , Na^+ και Mg^{2+} .

Υπολογισμοί των παραμέτρων ZFS για μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Mn^{2+} με πληθώρα υποκαταστατών αναφέρθηκαν πρόσφατα στη βιβλιογραφία, όπου τα άτομα-δότες των υποκαταστατών ήταν άζωτο, οξυγόνο, αλογόνα και θείο, και σε ποικιλία γεωμετριών, δηλαδή τετρα-, πεντα-, εξα- και επτα-ενταγμένα περιβάλλοντα. Στις ακόλουθες παραγράφους, θα αναφερθούμε σύντομα στα κυριότερα σημεία των μέχρι στιγμής άρθρων στη βιβλιογραφία, σχετικών με τη μελέτη βάσει DFT των παραμέτρων ZFS.

Στην εργασία των Duboc *et al.*²⁰⁰ μελετώνται εξα-ενταγμένα, δι-αλογονούχα μονοπυρηνικά σύμπλοκα υψηλού spin του Mn^{2+} με τον υποκαταστάτη tra, του τύπου $[\text{Mn}(\text{tra})\text{X}_2]$ (όπου ως tra αναφέρεται η τρις-2-πικολαμίνη και X τα ιόντα Cl^- , Br^- και I^-). Όλα τα σύμπλοκα υιοθετούν τη διαμόρφωση cis, η οποία επιβάλλεται από τον υποκαταστάτη tra. Η σφαίρα ένταξης γύρω από κατιόν Mn^{2+} είναι του τύπου N_4X_2 . Συνοψίζοντας τα κύρια αποτελέσματα αυτής της εργασίας, στον υπολογισμό των παραμέτρων ZFS των συμπλόκων $[\text{Mn}(\text{tra})\text{X}_2]$ περιλαμβάνονται τα φαινόμενα SOC και SS. Το πρόσημο της παραμέτρου D προβλέπεται ορθά. Η απόλυτη τιμή της D υπερεκτιμάται στους θεωρητικούς υπολογισμούς, ωστόσο η διαφορά με την πειραματική τιμή μειώνεται καθώς η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου αυξάνεται. Τα φαινόμενα SOC είναι η κύρια συνεισφορά στην τιμή της D , αλλά με τη μείωση του ατομικού αριθμού του αλογόνου, μειώνεται αντίστοιχα και η συνεισφορά SOC στην D , ενώ η

συνεισφορά SS παραμένει σταθερή. Τα φαινόμενα SOC των αλογόνων κυριαρχούν επί της D , το οποίο δικαιολογεί την παρατηρούμενη τάση στην απόλυτη τιμή της D , καθώς με αύξηση του ατομικού αριθμού, τα σχετικιστικά φαινόμενα και συνεπώς η SOC γίνονται όλο και πιο σημαντικά. Κατασκευάστηκαν θεωρητικά μοντέλα των συμπλόκων $[\text{Mn}(\text{tra})\text{X}_2]$, όπου ο υποκαταστάτης tra αντικαταστάθηκε από τέσσερα μόρια NH_3 , αλλά η σφαίρα ένταξης γύρω από το ιόν Mn^{2+} παρέμεινε N_4X_2 . Η μελέτη της παραμέτρου ZFS των άμινο συμπλόκων επιβεβαίωσε ότι τα φαινόμενα SOC είναι η κύρια συνεισφορά στην D . Όταν και οι δύο αλογονούχοι υποκαταστάτες είναι οι ίδιοι, τα *trans* σύμπλοκα έχουν μεγαλύτερες τιμές $|D|$ από τις αντίστοιχες των *cis*. Όταν η γεωμετρία παραμένει σταθερή (*cis* ή *trans*) αλλά αλλάζει το αλογόνο, τότε με μείωση του ατομικού αριθμού του αλογόνου, τα φαινόμενα SOC και συνεπώς η $|D|$ μειώνονται.

Στην εργασία των Zein *et al.*²⁰³ διερευνήθηκαν οι παράμετροι ZFS μονοπυρηνικών συμπλόκων υψηλού spin του Mn^{2+} . Τα εξα-ενταγμένα σύμπλοκα που περιλαμβάνονται σε αυτή την εργασία είναι αυτά που μελετήθηκαν στο άρθρο των Duboc *et al.*²⁰⁰ Τα τετρα-ενταγμένα σύμπλοκα είναι του τύπου $[\text{Mn}(\text{OPPh}_3)_2\text{X}_2]$ (όπου OPPh_3 είναι το οξειδίο της τριφαινυλ-φωσφίνης και X είναι κάποιο από τα αλογονοειδή Cl^- , Br^- και I^-), όπου η σφαίρα ένταξης είναι του τύπου N_4X_2 , ωστόσο τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν είναι ελλιπή, ώστε να γίνει ενδελεχής ανάλυση των αποτελεσμάτων. Τα υπόλοιπα σύμπλοκα που περιελήφθησαν στην εν λόγω εργασία είναι πεντα-ενταγμένα του τύπου $[\text{MnLX}_2]$ (όπου L είναι ένας τριδοντικός υποκαταστάτης με άτομα-δότες τρία άτομα αζώτου, κάποιος από τους ακόλουθους: terpy {2,2':6'',2''-τερπυριδίνη}, Br-terpy {4'-βρωμο-terpy}, Me_2N -terpy {4'-N,N-διμεθυλαμινο-terpy}, *t*Bu-terpy {4,4',4''-τρι-tert-βουτυλ-terpy}, tolyl-terpy {4'-(4-μεθυλφαινυλ)-terpy}, mesityl-terpy {4'-(1,3,5-τριμεθυλφαινυλ)-terpy}, EtO-terpy {4'-αιθοξυ-terpy}, και dpya {διπυριδο[4,3-*b*;5,6-*b*]ακριδίνη}, και X είναι κάποιο από τα ανιόντα Cl^- , Br^- , I^- , N_3^- ή NCS^-), δηλαδή η σφαίρα ένταξης είναι N_3X_2 . Στους υπολογισμούς των παραμέτρων ZFS αυτών των πεντα-ενταγμένων συμπλόκων, το πρόσημο της D αναπαράγεται ορθά, αλλά, όπως και για τα εξα-ενταγμένα σύμπλοκα, η απόλυτη τιμή της D υπερεκτιμάται. Η συνεισφορά των φαινομένων SOC είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των φαινομένων SS, αλλά όταν ο υποκαταστάτης X είναι ένα από τα ιόντα Br^- ή I^- , η διαφορά είναι πολύ μεγαλύτερη από όταν ο X είναι ένα ανιόν εκ των Cl^- , N_3^- ή NCS^- .

Στο άρθρο των Duboc *et al.*²⁰¹ υπολογίστηκαν οι παράμετροι ZFS τριών νέων μονοπυρηνικών, εξα-ενταγμένων συμπλόκων υψηλού spin του Mn^{2+} , καθώς και θεωρητικών μοντέλων πεντα- και εξα-ενταγμένων συμπλόκων, των οποίων η σφαίρα ένταξης αποτελείται από άτομα N ή/και O. Τα τρία υπαρκτά σύμπλοκα των οποίων μελετώνται τα φάσματα EPR είναι τα $[Mn(trpa)(NCS)_2]$, $[Mn(tBu_3-terpy)_2](PF_6)_2$ και $[Mn(terpy)_2]I_2$, που έχουν σφαίρα ένταξης με τύπο N_6 . Σε αυτές τις τρεις περιπτώσεις, εν αντιθέσει με την προηγούμενη μελέτη των Duboc *et al.*,²⁰⁰ η συνεισφορά $|D_{SS}|$ είναι μεγαλύτερη από την $|D_{SOC}|$, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην απουσία αλογονοιδόντων στη σφαίρα ένταξης του Mn^{II} . Για να μελετηθούν επαρκέστερα οι παρατηρούμενες τάσεις της παραμέτρου D , κατασκευάστηκαν μοντέλα του τύπου $[Mn(NH_3)_x(H_2O)_y]^{2+}$, όπου το άθροισμα $x+y$ μπορεί να έχει είτε την τιμή 5 είτε την τιμή 6. Επίσης, μελετήθηκαν θεωρητικά και οι ενώσεις $[Mn(NH_3)_5(X)]^+$, όπου X είναι το ιόν OH^- ή το ιόν Cl^- . Στα πεντα-ενταγμένα σύμπλοκα και το ιόν $[Mn(NH_3)_5(Cl)]^+$, βρέθηκε πως η συνεισφορά $|D_{SOC}|$ είναι μεγαλύτερη από την $|D_{SS}|$, ενώ στα εξα-ενταγμένα σύμπλοκα, στις υπαρκτές ενώσεις και την περίπτωση του $[Mn(NH_3)_5(OH)]^+$ διαπιστώθηκε το ακριβώς αντίθετο. Στις ενώσεις $[Mn(trpa)(NCS)_2]$, $[Mn(tBu_3-terpy)_2](PF_6)_2$ και $[Mn(terpy)_2]I_2$, το πρόσημο της D δεν αναπαριστάται με μεγάλη ακρίβεια και η απόλυτη τιμή της D υπερεκτιμάται στις περισσότερες περιπτώσεις.

Τέλος, στο άρθρο των Hureau *et al.*,²⁰² μελετήθηκαν επτά σύμπλοκα του Mn^{2+} , έξι με αριθμό ένταξης έξι και ένα με αριθμό ένταξης επτά, και αναφέρονται στη συνέχεια: $[(L_5^2)MnCl](PF_6)$ (A.E. 6), $[(L_5^3)MnCl](PF_6)$ (A.E. 6), $[(L_5^2)Mn(H_2O)](BPh_4)_2$ (A.E. 6), $[(L_5^3)Mn(H_2O)](BPh_4)_2$ (A.E. 6), *cis*- $[(L_4^2)MnCl_2]$ (A.E. 6), $[(L_4^3)MnCl(H_2O)](ClO_4)$ (A.E. 6) και $[(L_6^2)Mn(H_2O)](ClO_4)_2$ (A.E. 7). Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: L_5^2 *N*-μεθυλ-*N,N',N'*-τρις(2-πυριδυλμεθυλ)αιθάνιο-1,2-διαμίνη, L_5^3 *N*-μεθυλ-*N,N',N'*-τρις(2-πυριδυλμεθυλ)προπάνιο-1,3-διαμίνη, L_4^2 *N,N'*-διμεθυλ-*N,N'*-δισ(2-πυριδυλμεθυλ)αιθάνιο-1,2-διαμίνη, L_4^3 *N,N'*-διμεθυλ-*N,N'*-δισ(2-πυριδυλμεθυλ)προπάνιο-1,2-διαμίνη και L_6^2 *N,N,N',N'*-τετρα(2-πυριδυλμεθυλ)αιθάνιο-1,2-διαμίνη. Και σε αυτό το άρθρο, επιβεβαιώνονται ευρήματα προηγούμενων μελετών, όπου οι συνεισφορές SS και SOC είναι συγκρίσιμες σε μέγεθος. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί δεν αναπαρήγαγαν με ιδιαίτερη επιτυχία τα πειραματικά αποτελέσματα, ωστόσο, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία μελετήθηκε ένα επτα-ενταγμένο σύμπλοκο του Mn^{2+} ως προς τις

παραμέτρους EPR, το οποίο μας έδωσε το κίνητρο να συνεχίσουμε τη μελέτη των συμπλόκων με το συγκεκριμένο αριθμό ένταξης.

Οι υπολογισμοί των παραμέτρων ZFS διεξήχθησαν με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω και τα αποτελέσματα δίνονται μαζί με τα αντίστοιχα πειραματικά στους Πίνακες 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7 και 9.8. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι στους πίνακες θα αναφέρονται δύο είδη πειραματικών αποτελεσμάτων: αυτά που αναφέρονται στα στερεά άλατα και αυτά που αναφέρονται στα παγωμένα διαλύματα, με δεδομένο ότι τα φάσματα για τα διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα μοιάζουν, όταν αναφέρονται σε δείγματα που βρίσκονται στην ίδια φάση. Ωστόσο, πριν προχωρήσουμε στην περαιτέρω ανάλυση των πινάκων, θα πρέπει να αναφερθούμε εν συντομία στην ορολογία που βρίσκεται μέσα σε αυτούς. Τα στοιχεία D_{SS} υπολογίστηκαν βάσει της σχέσης (5.29), ενώ τα στοιχεία D_{SOC} βάσει των σχέσεων (5.30), (5.31) και (5.32). Πιο συγκεκριμένα, οι όροι $D_{SOC,\alpha \rightarrow \alpha}$ και $D_{SOC,\beta \rightarrow \beta}$ προκύπτουν από τη σχέση (5.30), ο όρος $D_{SOC,\alpha \rightarrow \beta}$ από τη σχέση (5.31) και ο όρος $D_{SOC,\beta \rightarrow \alpha}$ από τη σχέση (5.32).

Στον Πίνακα 9.3, δίνονται τα αποτελέσματα για το B3LYP/aug-TZVP επίπεδο θεωρίας, όπου τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο CP. Αρχικά, παρατηρούμε την πολύ καλή συμφωνία μεταξύ της πειραματικής τιμής για το διάλυμα και της θεωρητικής τιμής που υπολογίστηκε επί της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας. Οι υπολογισμοί επί των κρυσταλλικών δομών συμφωνούν σε μικρότερο βαθμό με τα πειραματικά δεδομένα, το οποίο εν μέρει μπορεί να αποδοθεί στο ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν αναφέρονται επακριβώς σε όλες τις διαθέσιμες γεωμετρίες της στερεάς κατάστασης επί των οποίων διεξήχθησαν οι υπολογισμοί. Επίσης, παρατηρούμε πως η θεωρία δεν αναπαραγάγει σωστά την τιμή του λόγου E/D , όπως έχει επιβεβαιωθεί και από άλλες μελέτες^{202,203} το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις πολύ μικρές τιμές των παραμέτρων D και E το οποίο έχει ως συνέπεια τη μεγάλη απροσδιοριστία της τιμής του λόγου E/D . Οι θεωρητικοί υπολογισμοί προβλέπουν αρνητικό πρόσημο για την παράμετρο D στο διάλυμα, και θετικό στα στερεά δείγματα, πλην αυτό του Mg^{2+} , όπου όμως η παράμετρος E/D έχει τιμή μεγαλύτερη του 0.2 και το πρόσημο δεν έχει ιδιαίτερη σημασία.²⁰² Ωστόσο, με δεδομένο το γεγονός ότι δεν είναι διαθέσιμο από το πείραμα, δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι για το το πρόσημο της παραμέτρου D . Επίσης, γενικώς παρατηρούμε πως κατ' απόλυτη τιμή η συνεισφορά της D_{SOC} είναι μεγαλύτερη

από αυτήν της D_{SS} για όλες τις δομές πλην αυτής του Mg^{2+} . Κυρίαρχη συνεισφορά στην παράμετρο D_{SOC} είναι αυτή του όρου $\beta \rightarrow \alpha$, ενώ αντίστοιχα για την παράμετρο D_{SS} κυρίαρχες συνεισφορές είναι 1-κέντρου, 2-κέντρων-Coulomb, 2-κέντρων-Υβριδικά και 3-κέντρων-Coulomb.

Συνεχίζοντας με τον Πίνακα 9.4, όπου δίνονται τα αποτελέσματα για το B3LYP/aug-TZVP επίπεδο θεωρίας, όπου τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο PK, παρατηρούμε ότι έχουν μικρότερες οι απόλυτες τιμές της D σε σχέση με τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.3, καθώς και ότι δεν έχει υπολογιστεί με ακρίβεια η παράμετρος E/D . Το πρόσημο της D υπολογίστηκε αρνητικό για τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία και θετικό για τις δομές από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η συνεισφορά της D_{SOC} είναι κατ' απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτήν της D_{SS} για όλες τις δομές πλην αυτής του Mg^{2+} . Και με αυτή τη μεθοδολογία, κυρίαρχη συνεισφορά στην παράμετρο D_{SOC} είναι αυτή του όρου $\beta \rightarrow \alpha$, ενώ αντίστοιχα για την παράμετρο D_{SS} κυρίαρχες συνεισφορές είναι 1-κέντρου, 2-κέντρων-Coulomb, 2-κέντρων-Υβριδικά και 3-κέντρων-Coulomb.

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.5 στο B3LYP/aug-TZVP επίπεδο θεωρίας, όπου τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο QRO, είναι παρόμοια με αυτά του Πίνακα 9.4. Οι απόλυτες τιμές της D είναι μικρότερες από αυτές της μεθόδου CP και αντίστοιχες με αυτές της μεθόδου PK. Ωστόσο, εδώ προβλέπεται θετικό πρόσημο της D , τόσο για τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία, όσο και για τις γεωμετρίες των αλάτων. Η παράμετρος E/D δεν προβλέπεται με ορθότητα και εδώ. Η συνεισφορά της D_{SOC} είναι κατ' απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτήν της D_{SS} για όλες τις δομές πλην αυτής του Na^+ . Και εδώ, κυρίαρχη συνεισφορά στην παράμετρο D_{SOC} είναι αυτή του όρου $\beta \rightarrow \alpha$, ενώ αντίστοιχα για την παράμετρο D_{SS} κυρίαρχες συνεισφορές είναι 1-κέντρου, 2-κέντρων-Coulomb, 2-κέντρων-Υβριδικά και 3-κέντρων-Coulomb.

Στον Πίνακα 9.6, όπου έχουμε αλλαγή συναρτησιοειδούς, παρατηρούμε πως ελαττώθηκαν ακόμη περισσότερο οι απόλυτες τιμές της παραμέτρου D , καθώς και πως για μία ακόμη φορά δεν υπολογίστηκε ορθά η παράμετρος E/D . Το πρόσημο της D υπολογίζεται ως αρνητικό για όλες τις δομές πλην του Mg^{2+} . Για όλες τις δομές, προβλέπεται πως η απόλυτη τιμή της D_{SOC} είναι μεγαλύτερη από αυτήν της D_{SS} . Στην

παράμετρο D_{SOC} συνεισφέρουν κυρίως οι όροι $\alpha \rightarrow \beta$ και $\beta \rightarrow \alpha$, ενώ στην παράμετρο D_{SS} συνεισφέρουν οι όροι 1-κέντρου, 2-κέντρων-Coulomb, 2-κέντρων-Υβριδικά και 3-κέντρων-Coulomb.

Στον Πίνακα 9.7, οι θεωρητικές τιμές είναι ακόμη μικρότερες κατ' απόλυτη τιμή σε σχέση με αυτές του Πίνακα 9.6, το οποίο σημαίνει ότι έχουμε ακόμη μεγαλύτερες αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές. Για ακόμη μία φορά, δεν προβλέπεται με ακρίβεια ο λόγος E/D . Το πρόσημο της D είναι αρνητικό για τη βελτιστοποιημένη δομή, καθώς και αυτές των αλάτων με Mg^{2+} και NH_4^+ , και θετικό για τις δομές των αλάτων με Li^+ και Na^+ . Η απόλυτη τιμή της D_{SOC} είναι μεγαλύτερη από αυτήν της D_{SS} για όλες τις γεωμετρίες, πλην αυτής του Mg^{2+} . Όπως και στον Πίνακα 9.6, στην παράμετρο D_{SOC} συνεισφέρουν κυρίως οι όροι $\alpha \rightarrow \beta$ και $\beta \rightarrow \alpha$, ενώ στην παράμετρο D_{SS} συνεισφέρουν οι όροι 1-κέντρου, 2-κέντρων-Coulomb, 2-κέντρων-Υβριδικά και 3-κέντρων-Coulomb.

Τέλος, στον Πίνακα 9.8, παρατηρούμε πως οι προβλεπόμενες τιμές της D έχουν τις μεγαλύτερες απόλυτες τιμές σε σχέση με τα αποτελέσματα των Πινάκων 9.6 και 9.7, και συνεπώς συμφωνούν καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα, αν και σε αυτή την περίπτωση δεν υπολογίζεται με ακρίβεια η τιμή της παραμέτρου E/D . Το πρόσημο της D υπολογίζεται αρνητικό για όλες τις δομές πλην αυτής του NH_4^+ . Σε όλες τις περιπτώσεις, η απόλυτη τιμή της D_{SOC} είναι μεγαλύτερη από αυτήν της D_{SS} . Οι όροι $\alpha \rightarrow \beta$ και $\beta \rightarrow \alpha$ κυριαρχούν στην τιμή της D_{SOC} , ενώ οι όροι 1-κέντρου, 2-κέντρων-Coulomb, 2-κέντρων-Υβριδικά και 3-κέντρων-Coulomb κυριαρχούν στην τιμή της D_{SS} .

Σε πρώτη φάση, χρήσιμο θα ήταν να αναφέρουμε κάποια συγκριτικά στοιχεία για τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των παραμέτρων ZFS. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί πως οι μέθοδοι QRO και PK δίνουν συγκρίσιμα αποτελέσματα εάν χρησιμοποιηθεί η ίδια προσέγγιση του τελεστή SOC, αν και έχουν κάποιες βασικές διαφορές.²²⁰ Στη συνέχεια, σε ένα άρθρο των Zein *et al.*,²⁰⁴ συγκρίθηκαν οι μέθοδοι CP και PK, καθώς και τα συναρτησιοειδή B3LYP και BP86 για την έγκυρη πρόβλεψη των παραμέτρων ZFS, όπου διαπιστώθηκε πως η μέθοδος CP υπερτερεί της PK και πως το συναρτησιοειδές B3LYP δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, τόσο ως προς την απόλυτη τιμή όσο και ως προς το πρόσημο, σε σχέση με το BP86. Με

βάση τις παραπάνω μελέτες και τις ελλείψεις των πειραματικών μας μετρήσεων, προτείνουμε ως προς πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.3.

Εν κατακλείδι, θα μπορούσαμε επίσης να αναφέρουμε ως ένα πρώτο συμπέρασμα από τη μελέτη μας πως οι τιμές των παραμέτρων ZFS για τα επτα-ενταγμένα σύμπλοκα υψηλού spin του Mn^{2+} ανήκουν στο ίδιο εύρος με αυτές των εξα-ενταγμένων συμπλόκων υψηλού spin του Mn^{2+} . Ένα άλλο συμπέρασμα στη μελέτη του συστήματος Mn-EDTA είναι ότι βρήκαμε, τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά, ότι η τιμή της παραμέτρου $|D|$ για επτα-ενταγμένο σύμπλοκο του Mn^{2+} είναι της τάξης του 0.1 cm^{-1} , ίσως και μικρότερη. Τέτοιας τάξης είναι και η τιμή για την πλειοψηφία των εξα-ενταγμένων συμπλόκων Mn^{2+} με άτομα-δότες O και N. Συνεπώς, δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την παράμετρο $|D|$ για να διακρίνουμε αν, σε κάποια ένωση για την οποία δεν γνωρίζουμε εκ των προτέρων τη δομή, το ιόν Mn^{2+} είναι έχει αριθμό ένταξης έξι ή επτά. Τέτοιες περιπτώσεις έχουμε π.χ. στην περίπτωση μεταλλο-πρωτεϊνών όπου ο αριθμός ένταξης ενός ιόντος μετάλλου μετάπτωσης είναι σημαντικός για την κατανόηση της λειτουργίας του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, προκύπτει ότι τα θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των μονο- ή δι-πυρηνικών συμπλόκων του Mn^{2+} και του Fe^{3+} αποδίδουν σε ικανοποιητικό βαθμό την περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη ενώσεων και πιστεύουμε πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την πρόβλεψη των φασματοσκοπικών παραμέτρων αντιστοίχων ενώσεων.

Τα γενικότερα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα διατριβή είναι τα εξής:

1. Τα υβριδικά συναρτησιοειδή, π.χ. B3LYP, γενικότερα αποδίδουν καλύτερα στην αναπαραγωγή των πειραματικών τιμών των παραμέτρων των φασματοσκοπιών EPR και Mössbauer, καθώς και των τιμών των σταθερών μαγνητικής αλληλεπίδρασης Heisenberg.
2. Είναι απαραίτητη η χρήση συνόλου βάσης μεγέθους triple zeta για την ακριβή περιγραφή των ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τα ηλεκτρόνια σθένους (μαγνητική αλληλεπίδραση, ZFS). Ωστόσο, στην περίπτωση που μελετώνται που αφορούν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια (ισομερής μετατόπιση), πρέπει να γίνεται χρήση ευέλικτων στην περιοχή του πυρήνα συνόλων βάσης.
3. Για τον υπολογισμό ιδιοτήτων που ελήφθησαν από στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούμε τις κρυσταλλικές δομές, ενώ για τη μελέτη ιδιοτήτων διαλυμάτων είναι καλύτερο να χρησιμοποιούμε συντεταγμένες που προήλθαν από βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας.
4. Η βέλτιστη καμπύλη βαθμονόμησης στο Κεφάλαιο 6, ελήφθη στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/TZVP+CP'PPP', επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα 1 και 2.
5. Με βάση τα αποτελέσματα των Κεφαλαίων 8 και 9, η βέλτιστη τεχνική υπολογισμού της παραμέτρου D είναι η μέθοδος CP, τόσο για την τιμή όσο και για το πρόσημο. Απαραίτητος είναι επίσης ο υπολογισμός της συνεισφοράς του φαινομένου SS. Ωστόσο, ο υπολογισμός της παραμέτρου E/D δε δίνει ακριβή αποτελέσματα.

Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα μας καταδεικνύουν την αποτελεσματικότητα των επιλεγθέντων μεθόδων τόσο για την ποιοτική όσο και για την ποσοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων συμπλόκων μεταπτωσητικών στοιχείων. Σαφώς, υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης ως προς το αριθμητικό σκέλος των υπολογισμών σε κάποιες παραμέτρους, τα οποία όμως μπορούν να βελτιωθούν με την χρήση νέων συναρτησιοειδών, καλύτερων συνόλων βάσης, βελτίωση των προσεγγίσεων των διαφόρων τελεστών, καθώς και φυσικά με τη συγγραφή πιο αποτελεσματικών υπολογιστικών προγραμμάτων, τα οποία σταδιακά θα εμφανίζονται στη διεθνή βιβλιογραφία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κβαντομηχανική Μελέτη των Ιδιοτήτων Πολυπυρηνικών Μοριακών Μαγνητικών Υλικών με Βάση Μέταλλα Μετάπτωσης

Τα μοριακά μαγνητικά υλικά ανακαλύφθηκαν στο τέλος του 20^{ου} αιώνα, ύστερα από συγκερασμένες προσπάθειες φυσικών και χημικών. Οι μονομοριακοί μαγνήτες, SMMs, είναι ακόμη σε πολύ πρώιμο στάδιο ώστε να έχουν κάποια τεχνολογική εφαρμογή σήμερα. Ωστόσο, καθώς συντίθενται νέα μοριακά μαγνητικά υλικά, τα οποία θα εμφανίζουν τις ιδιότητες των κλασικών μαγνητών σε ολοένα αυξανόμενες θερμοκρασίες, τόσο αυξάνονται οι πιθανές εφαρμογές των SMMs, οι οποίες περιλαμβάνουν τους κβαντικούς υπολογιστές, την αποθήκευση δεδομένων και τη μαγνητική ψύξη. Πιο συγκεκριμένα, οι SMMs πιστεύεται ότι θα αποτελέσουν στο μέλλον κυρίαρχη κατηγορία υλικών για την αποθήκευση και την επεξεργασία ψηφιακών δεδομένων, διότι υπερτερούν σε σχέση με τους συμβατικούς μαγνήτες λόγω της διαλυτότητάς τους σε οργανικούς διαλύτες, της υψηλής κρυσταλλικότητάς τους, του ομοιόμορφου μεγέθους τους και της σταθερότητάς τους στον αέρα.

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη πολυπυρηνικών μαγνητικών υλικών με βάση μέταλλα μετάπτωσης, χρησιμοποιώντας κβαντομηχανικές μεθόδους. Στόχος είναι η ανάπτυξη μεθοδολογίας και η θεωρητική μελέτη ενώσεων, που θα χρησιμεύσουν ως μοντέλα στην κατανόηση των ιδιοτήτων μοριακών μαγνητών και ως οδηγοί για τη σύνθεσή τους.

Αρχικά, μελετήθηκαν τα σύμπλοκα ιόντα $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, όπου O_2CR είναι καρβοξυλικό ιόν ($\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CCl}_3, \text{H}, \text{CH}_2\text{F}$) και phen η 1,10-φαινανθρολίνη. Εξετάστηκε η επίδραση του υποκαταστάτη R σε διάφορες παραμέτρους που σχετίζονται με τις μαγνητικές ιδιότητες. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα πειραματικά, τα οποία έχουν εξαχθεί από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και φασματοσκοπίας Mössbauer.

Στη συνέχεια, μελετήσαμε τέσσερα διαφορετικά άλατα του EDTA με το ιόν Mn^{2+} $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})], \text{Na}_2[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})], \text{Mg}[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$ και $\text{Li}_2[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\}$. Κρυσταλλογραφικές μελέτες δείχνουν ότι και στα τέσσερα άλατα

εμφανίζονται μικρές αλλά σημαντικές δομικές διαφορές γύρω από το ιόν Mn^{2+} . Οι διαφορές αυτές αντικατοπτρίζονται και στις παραμέτρους φασματοσκοπίας EPR και πιο συγκεκριμένα στον τανυστή ZFS. Προσδιορίστηκε ο τανυστής ZFS με θεωρητικές μεθόδους και συγκρίθηκε με τα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος, μελετήθηκε το σύμπλοκο του Mn^{2+} με τη 4-φαινυλο-2-ακετυλοπυριδινό θειοσεμικαρβαζόνη (HAc4Ph), το οποίο έχει τύπο $[Mn(Ac4Ph)_2]$. Διερευνήθηκε ο ρόλος της μεταβολής της τιμής μίας δίεδρης γωνίας στην κατανομή των τιμών των παραμέτρων της φασματοσκοπίας EPR.

ABSTRACT

Quantum Mechanical Study of the Properties of Multinuclear Molecular Magnetic Materials based on Transition Metals

Molecular magnetic materials were discovered in the late 20th century, after combined efforts of both physicists and chemists. Single-molecule magnets, SMMs, are still in quite a premature stage to have a specific technological application nowadays. However, as new molecular magnetic materials are synthesized, which will behave as classical magnets in continuously growing temperatures, the possible SMMs applications are increasing, including quantum computing, data storage and magnetic refrigeration. In particular, SMMs are believed they will be the dominant material for processing and storing digital data compared to conventional magnets, since they are highly crystalline, have a uniform size, are more soluble to organic solvents and aren't air-oxidized.

The aim of this Ph.D. Thesis is to study multinuclear magnetic materials based on transition metals via quantum mechanical methods. Our goal is to develop proper methodology and to theoretically study compounds that will serve as models in the understanding of molecular magnet properties and as guides for their syntheses.

Initially, the $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ clusters were studied, where O_2CR^- is the carboxylate anion, R stands for CMe_3 , CCl_3 , H, CH_2F and phen for 1,10-phenanthroline. The effect of the R carboxylate substituent on magnetic properties was investigated. The results of our calculations were compared to the corresponding experimental ones that were derived from magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectroscopy.

Subsequently, we studied four different Mn^{2+} -EDTA salts, i.e. $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Mg}[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$ και $\text{Li}_2[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$. X-ray diffraction studies revealed that in all four salts, there were small but significant structural differences around Mn^{2+} , which also are reflected upon EPR parameters, especially ZFS tensor values. D values were calculated theoretically and compared to experimental data. Finally, the $[\text{Mn}(\text{Ac}_4\text{Ph})_2]$ complex was

investigated, where a dihedral angle value was allowed to vary, so as to demonstrate its effect upon the D value distribution.

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1.1. Ταξινόμηση της συμπεριφοράς των υλικών εντός μαγνητικού πεδίου.⁷

Κατηγορία υλικού	Η χ εξαρτάται από το Ω ;	Η χ εξαρτάται από τη θερμοκρασία;	Τιμή και πρόσημο της χ	Υστέρηση;	Προέλευση;
Διαμαγνητικό	Όχι	Όχι	Μικρή και αρνητική ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Όχι	Κίνηση του ηλεκτρικού φορτίου
Παραμαγνητικό	Όχι	Ναι	Μικρή και θετική ($0-10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Όχι	Τροχιακή στροφορμή
Σιδηρομαγνητικό	Ναι	Ναι	Μεγάλη και θετική ($0-10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Ναι	↑↑ διπολική σύζευξη
Αντισιδηρομαγνητικό	Ναι	Ναι	Μικρή και θετική ($0-10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Ναι	↑↓ διπολική σύζευξη
Σιδηριμαγνητικό	Ναι	Ναι	Μεγάλη και θετική ($0-10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Ναι	↑↑↓ διπολική σύζευξη

Πίνακας 6.1. Η οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου και το spin των 21 ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.

Σύμπλοκο του Fe	Οξειδωτική κατάσταση του Fe	Spin του συμπλόκου
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+2	2
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+3	$\frac{1}{2}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+2	0
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	+6	1
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	0	0
$[\text{FeCl}_4]^-$	+3	$\frac{5}{2}$
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	+2	2
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	+3	$\frac{5}{2}$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	+3	$\frac{5}{2}$
$[\text{FeBr}_4]^{2-}$	+2	2
$[\text{FeBr}_4]^-$	+3	$\frac{5}{2}$
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+2	2
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	+2	0
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	+2	0
$[\text{Fe}(\text{tptz})_3]^{2+}$	+2	0
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	+2	2
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	+3	$\frac{5}{2}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	+3	$\frac{5}{2}$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	+2	2
$[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	+4	2
$[\text{Fe}(\text{tptz})\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$	+2	2

Πίνακας 6.2. Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe των 21 ενώσεων που επιλέχθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/TZVP.

Σύμπλοκο του Fe	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe	Ισομερής μετατόπιση στους 78 K ως προς πηγή πηνίου $\alpha\text{-Fe}$ σε θερμοκρασία δωματίου
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11,579.733971953	+1.416
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	11,583.242212736	-0.004
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	11,582.418040769	-0.016
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	11,587.134787563	-0.786
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	11,583.949197020	-0.067
$[\text{FeCl}_4]^-$	11,583.063505583	+0.290
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	11,580.950371701	+0.860
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	11,582.205377157	+0.540
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	11,582.145482869	+0.540
$[\text{FeBr}_4]^{2-}$	11,581.083184268	+0.870
$[\text{FeBr}_4]^-$	11,582.966220414	+0.360
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	11,580.490423177	+1.120
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ α	11,581.707836977	+0.341
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ β	11,581.818343175	+0.325
$[\text{Fe}(\text{tptz})_3]^{2+}$ γ	11,581.937028672	+0.260
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	11,579.671048958	+1.270
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	11,581.689065055	+0.570
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	11,582.130102501	+0.560
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	11,580.945336765	+0.668
$[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,582.506511262	+0.380
$[\text{Fe}(\text{tptz})\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$	11,580.015496128	+1.270

α phen = 1,10-φαινανθρολίνη

β bpy = 2,2'-διπυριδίνη

γ tptz = 2,4,6-τρι(πυριδιν-2-υλ)-1,3,5-τριαζίνη

Πίνακας 6.3. Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe των 21 ενώσεων που επιλέχθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

Σύμπλοκο του Fe	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe	Ισομερής μετατόπιση στους 78 K ως προς πηγή πηνίου α -Fe σε θερμοκρασία δωματίου
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11,814.315153535	+1.416
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	11,817.556868253	-0.004
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	11,816.844945680	-0.016
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	11,820.176215051	-0.786
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	11,818.026518166	-0.067
$[\text{FeCl}_4]^-$	11,816.792801776	+0.290
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	11,815.049011580	+0.860
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	11,816.060070670	+0.540
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	11,816.132851368	+0.540
$[\text{FeBr}_4]^{2-}$	11,815.209391315	+0.870
$[\text{FeBr}_4]^-$	11,816.776616850	+0.360
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	11,814.886601786	+1.120
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ $^{\alpha}$	11,816.393152348	+0.341
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ $^{\beta}$	11,816.473378294	+0.325
$[\text{Fe}(\text{tptz})_3]^{2+}$ $^{\gamma}$	11,816.575020481	+0.260
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	11,814.484823218	+1.270
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	11,816.251351970	+0.570
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	11,816.225976914	+0.560
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	11,815.347116142	+0.668
$[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,816.615729760	+0.380
$[\text{Fe}(\text{tptz})\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$	11,814.708842033	+1.270

$^{\alpha}$ phen = 1,10-φαινανθρολίνη

$^{\beta}$ bpy = 2,2'-διπυριδίνη

$^{\gamma}$ tptz = 2,4,6-τρι(πυριδιν-2-υλ)-1,3,5-τριαζίνη

Πίνακας 6.4. Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe των 21 ενώσεων που επιλέχθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης στο επίπεδο θεωρίας BPW91/TZVP.

Σύμπλοκο του Fe	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe	Ισομερής μετατόπιση στους 78 K ως προς πηγή πηνίου α -Fe σε θερμοκρασία δωματίου
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11,579.235085327	+1.416
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	11,582.713819117	-0.004
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	11,582.317432859	-0.016
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	11,585.641104032	-0.786
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	11,583.473557724	-0.067
$[\text{FeCl}_4]^-$	11,582.090920242	+0.290
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	11,580.389220492	+0.860
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	11,581.208820449	+0.540
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	11,581.137375465	+0.540
$[\text{FeBr}_4]^{2-}$	11,580.489859435	+0.870
$[\text{FeBr}_4]^-$	11,581.987324053	+0.360
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	11,580.022985039	+1.120
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ α	11,581.536221842	+0.341
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ β	11,581.650731039	+0.325
$[\text{Fe}(\text{tptz})_3]^{2+}$ γ	11,581.823865901	+0.260
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	11,579.296582415	+1.270
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	11,580.592250115	+0.570
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	11,581.112443583	+0.560
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	11,580.705364267	+0.668
$[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,581.592056940	+0.380
$[\text{Fe}(\text{tptz})\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$	11,579.835636765	+1.270

α phen = 1,10-φαινανθρολίνη

β bpy = 2,2'-διπυριδίνη

γ tptz = 2,4,6-τρι(πυριδιν-2-υλ)-1,3,5-τριαζίνη

Πίνακας 6.5. Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe των 21 ενώσεων που επιλέχθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης στο επίπεδο θεωρίας BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Σύμπλοκο του Fe	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα του ^{57}Fe	Ισομερής μετατόπιση στους 78 K ως προς πηγή πηνίου α -Fe σε θερμοκρασία δωματίου
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11,821.429327798	+1.416
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	11,824.719947537	-0.004
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	11,824.400573753	-0.016
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	11,826.449849052	-0.786
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	11,825.163107175	-0.067
$[\text{FeCl}_4]^-$	11,823.518536648	+0.290
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	11,822.091484570	+0.860
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	11,822.767767238	+0.540
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	11,822.833095815	+0.540
$[\text{FeBr}_4]^{2-}$	11,822.233322945	+0.870
$[\text{FeBr}_4]^-$	11,823.499095789	+0.360
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	11,822.020039553	+1.120
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+ \alpha}$	11,823.834825701	+0.341
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+ \beta}$	11,823.915248306	+0.325
$[\text{Fe}(\text{tptz})_3]^{2+ \gamma}$	11,824.056983981	+0.260
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	11,821.746151785	+1.270
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	11,822.907323159	+0.570
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	11,822.934252778	+0.560
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	11,822.694480917	+0.668
$[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,823.405140673	+0.380
$[\text{Fe}(\text{tptz})\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$	11,822.117470816	+1.270

$^{\alpha}$ phen = 1,10-φαινανθρολίνη

$^{\beta}$ bpy = 2,2'-διπυριδίνη

$^{\gamma}$ tptz = 2,4,6-τρι(πυριδιν-2-υλ)-1,3,5-τριαζίνη

Πίνακας 6.6. Παράμετροι των καμπυλών βαθμονόμησης για τα 4 επίπεδα θεωρίας.

Επίπεδο θεωρίας	a (a.u. ³ mm s ⁻¹)		b (mm s ⁻¹)		R ²
	Τιμή	Τυπικό σφάλμα	Τιμή	Τυπικό σφάλμα	
A	-0.296	0.025	+1.399	0.084	0.878
B	-0.376	0.021	+1.353	0.055	0.940
C	-0.346	0.019	+1.335	0.053	0.943
D	-0.407	0.023	+1.438	0.060	0.938

Πίνακας 7.1. Τιμές της σταθεράς ισοτροπικής μαγνητικής αλληλεπίδρασης J_{12} (σε cm⁻¹) για τα διάφορα επίπεδα θεωρίας και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

R	Επίπεδο θεωρίας				Πείραμα
	A	B	C	D	
H	-129	-129	-308	-309	-129
CCl ₃	-135	-136	-309	-310	-153
CH ₂ F	-136	-136	-314	-314	-116
CMe ₃	-133	-133	-310	-310	-140

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 7.2. Οι πυκνότητες του spin για R = H για όλα τα διαθέσιμα επίπεδα θεωρίας. Η αρίθμηση των ατόμων δίνεται στο Σχήμα 7.1. Ως θετική πυκνότητα του spin ορίζουμε τα α ηλεκτρόνια, ενώ ως αρνητική τα β ηλεκτρόνια.

Άτομο	Επίπεδο θεωρίας			
	A	B	C	D
O(1)	+0.009	+0.009	+0.004	+0.004
Fe(2)	+4.158	+4.191	+3.661	+3.680
Fe(3)	-4.161	-4.194	-3.657	-3.677
C(4)	0.000	0.000	0.000	0.000
O(6)	-0.093	-0.087	-0.075	-0.070
O(7)	+0.079	+0.074	+0.064	+0.059
H(10)	0.000	0.000	0.000	0.000
C(5)	-0.002	-0.001	-0.002	-0.002
O(8)	+0.064	+0.060	+0.044	+0.040
O(9)	-0.063	-0.059	-0.045	-0.042
H(11)	+0.000	0.000	0.000	0.000
N(12)	-0.068	-0.057	-0.041	-0.031
N(25)	-0.043	-0.036	-0.009	-0.004
N(34)	+0.070	+0.058	+0.042	+0.032
N(47)	+0.044	+0.037	+0.011	+0.006
O(56)	-0.031	+0.036	-0.027	-0.026
O(59)	+0.039	-0.029	+0.035	+0.033

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 7.3. Οι πυκνότητες του spin για $R = CCl_3$ για όλα τα διαθέσιμα επίπεδα θεωρίας. Η αρίθμηση των ατόμων δίνεται στο Σχήμα 7.2. Ως θετική πυκνότητα του spin ορίζουμε τα α ηλεκτρόνια, ενώ ως αρνητική τα β ηλεκτρόνια.

Άτομο	Επίπεδο θεωρίας			
	A	B	C	D
O(1)	+0.010	0.009	+0.007	+0.007
Fe(2)	+4.157	+4.186	+3.677	+3.690
Fe(3)	-4.164	-4.191	-3.676	-3.688
C(4)	-0.004	-0.005	-0.005	-0.005
O(6)	+0.064	+0.058	+0.051	+0.046
O(7)	-0.067	-0.061	-0.063	-0.057
C(10)	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001
Cl(12)	-0.002	-0.002	-0.003	-0.003
Cl(13)	0.000	0.000	-0.001	-0.001
Cl(14)	+0.002	+0.002	+0.001	+0.002
C(5)	+0.002	+0.002	+0.003	+0.003
O(8)	-0.060	-0.056	-0.041	-0.037
O(9)	+0.057	+0.053	+0.040	+0.036
C(11)	0.000	-0.001	0.000	0.000
Cl(15)	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001
Cl(16)	+0.001	+0.001	+0.002	+0.002
Cl(17)	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001
N(18)	+0.073	+0.061	+0.047	+0.035
N(31)	+0.039	+0.032	+0.009	+0.003
N(40)	-0.071	-0.060	-0.046	-0.036
N(53)	-0.044	-0.036	-0.011	-0.005
O(62)	+0.043	+0.039	+0.039	+0.036
O(65)	-0.037	-0.034	-0.033	-0.031

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 7.4. Οι πυκνότητες του spin για R = CH₂F για όλα τα διαθέσιμα επίπεδα θεωρίας. Η αρίθμηση των ατόμων δίνεται στο Σχήμα 7.3. Ως θετική πυκνότητα του spin ορίζουμε τα α ηλεκτρόνια, ενώ ως αρνητική τα β ηλεκτρόνια.

Άτομο	Επίπεδο θεωρίας			
	A	B	C	D
O(1)	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006
Fe(2)	+4.159	+4.189	+3.669	3.687
Fe(3)	-4.154	-4.185	-3.662	-3.681
C(4)	0.000	0.000	0.000	0.000
O(6)	+0.075	+0.070	+0.054	0.050
O(7)	-0.067	-0.062	-0.053	-0.049
C(10)	-0.001	-0.001	-0.002	-0.002
F(12)	+0.002	+0.002	+0.002	0.002
H(13)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(14)	0.000	0.000	0.000	0.000
C(5)	-0.001	-0.002	-0.002	-0.001
O(8)	-0.074	-0.069	-0.054	-0.049
O(9)	+0.075	+0.070	+0.061	0.056
C(11)	+0.001	+0.001	+0.001	0.002
F(15)	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
H(16)	+0.001	+0.001	+0.001	0.001
H(17)	+0.001	+0.001	+0.001	0.001
N(18)	+0.040	+0.003	+0.010	0.005
N(31)	+0.066	+0.056	+0.042	0.034
N(40)	-0.071	-0.060	-0.047	-0.039
N(53)	-0.041	-0.034	-0.011	-0.006
O(62)	+0.030	+0.027	+0.025	0.023
O(65)	-0.034	-0.031	-0.028	-0.027

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 7.5. Οι πυκνότητες του spin για $R = CMe_3$ για όλα τα διαθέσιμα επίπεδα θεωρίας. Η αριθμηση των ατόμων δίνεται στο Σχήμα 7.4. Ως θετική πυκνότητα του spin ορίζουμε τα α ηλεκτρόνια, ενώ ως αρνητική τα β ηλεκτρόνια.

Άτομο	Επίπεδο θεωρίας			
	A	B	C	D
O(1)	0.005	+0.005	+0.006	+0.006
Fe(2)	4.154	+4.180	+3.676	+3.689
Fe(3)	-4.155	-4.184	-3.678	-3.695
C(4)	0.003	+0.003	+0.003	+0.003
O(6)	0.081	+0.074	+0.073	+0.067
O(7)	-0.081	-0.075	-0.056	-0.052
C(10)	0.000	0.000	+0.001	+0.001
C(12)	0.001	+0.001	+0.001	+0.001
C(13)	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
C(14)	0.000	0.000	+0.001	+0.001
H(18)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(19)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(20)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(21)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(22)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(23)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(24)	0.000	0.000	0.000	+0.001
H(25)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(26)	0.000	0.000	0.000	-0.001
C(5)	-0.002	0.000	-0.003	-0.002
O(8)	0.079	+0.073	+0.055	+0.050
O(9)	-0.080	-0.074	-0.071	-0.065
C(11)	0.001	+0.001	0.000	0.000
C(15)	0.001	+0.001	0.000	+0.001
C(16)	0.000	0.000	0.000	-0.001
C(17)	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002
H(27)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(28)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(29)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(30)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(31)	0.000	0.000	0.000	+0.001

H(32)	0.000	0.000	0.000	-0.001
H(33)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(34)	0.000	0.000	0.000	0.000
H(35)	0.000	0.000	0.000	0.000
N(36)	0.040	+0.033	+0.011	+0.006
N(49)	0.061	+0.052	+0.040	+0.033
N(58)	-0.039	-0.032	-0.010	-0.006
N(71)	-0.061	-0.052	-0.039	-0.032
O(80)	0.028	+0.026	+0.021	+0.020
O(83)	-0.036	-0.033	-0.031	-0.029

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 7.6. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα ^{57}Fe για τους διάφορους υποκαταστάτες R σε όλα τα επίπεδα θεωρίας.

R	Πυρήνας	Επίπεδο θεωρίας			
		A	B	C	D
H	Fe(2)	11582.295893552	11816.613101786	11581.238000529	11823.277449323
	Fe(3)	11582.325054050	11816.633609307	11581.275435530	11823.296409529
	Μέσος όρος	11582.310473801	11816.623355547	11581.256718030	11823.286929426
CCl ₃	Fe(2)	11582.240637412	11816.582551032	11581.183262547	11823.277975992
	Fe(3)	11582.242555518	11816.582648908	11581.183268086	11823.275424499
	Μέσος όρος	11582.241596465	11816.582599970	11581.183265317	11823.276700246
CH ₂ F	Fe(2)	11582.255790241	11816.590594629	11581.203290130	11823.290122326
	Fe(3)	11582.263517045	11816.585354561	11581.208192570	11823.282173806
	Μέσος όρος	11582.259653643	11816.587974595	11581.205741350	11823.286148066
CMe ₃	Fe(2)	11582.247741949	11816.576297318	11581.197450609	11823.277449323
	Fe(3)	11582.257336390	11816.591805296	11581.210477789	11823.296409529
	Μέσος όρος	11582.252539170	11816.584051307	11581.203964199	11823.286929426

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 7.7. Η τιμή της ισομερούς μετατόπισης όπως προβλέφθηκε θεωρητικά για όλους τους πιθανούς υποκαταστάτες R με τις αντίστοιχες πειραματικές.

	H	CCl ₃	CH ₂ F	CMe ₃
B3LYP/TZVP	0.419	0.439	0.434	0.436
B3LYP/TZVP+CP'PPP'	0.367	0.382	0.380	0.381
BPW91/TZVP	0.554	0.580	0.572	0.572
BPW91/TZVP+CP'PPP'	0.494	0.511	0.508	0.507
Πείραμα	0.515	0.505	0.530	0.506

Πίνακας 7.8. Η τετραπολική διάσπαση για τους διάφορους υποκαταστάτες R σε όλα τα επίπεδα θεωρίας.

R	Πυρήνας	Επίπεδο θεωρίας				Πείραμα
		A	B	C	D	
H	Fe(2)	-1.542	-1.727	+1.433	+1.676	1.750
	Fe(3)	-1.504	-1.682	+1.429	+1.672	
	Μέσος όρος	-1.523	-1.705	+1.431	+1.674	
CCl ₃	Fe(2)	-1.532	-1.727	+1.416	+1.649	1.812
	Fe(3)	-1.638	-1.838	+1.417	+1.652	
	Μέσος όρος	-1.585	-1.783	+1.417	+1.651	
CH ₂ F	Fe(2)	-1.590	-1.779	+1.400	+1.633	1.780
	Fe(3)	-1.573	-1.762	+1.407	+1.636	
	Μέσος όρος	-1.582	-1.771	+1.404	+1.635	
CMe ₃	Fe(2)	-1.533	-1.695	+1.325	+1.523	1.608
	Fe(3)	-1.350	-1.524	+1.149	+1.338	
	Μέσος όρος	-1.442	-1.610	+1.237	+1.431	

A: B3LYP/TZVP.

B: B3LYP/TZVP+CP'PPP'.

C: BPW91/TZVP.

D: BPW91/TZVP+CP'PPP'.

Πίνακας 8.1. Παράμετροι EPR που προσδιορίστηκαν από προσομοιώσεις των φασμάτων των Σχημάτων 8.2 και 8.3.

Παράμετρος	Τιμή
D (cm ⁻¹)	-0.095
σ_D (cm ⁻¹)	0.010
E/D	0.15
$\sigma_{E/D}$	0.04
g	1.999
A (cm ⁻¹)	7.8×10^{-3}

Πίνακας 8.2. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι (μήκη δεσμών σε Å και γωνίες σε °) για το τοπικό ελάχιστο στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZVP, μαζί με τις διαθέσιμες πειραματικές τιμές.

Γεωμετρική παράμετρος ^α	Θεωρητικές τιμές	Πειραματικές τιμές ^β
	A	1
Mn(1)–N(2)	2.299	2.261
Mn(1)–N(17)	2.262	2.252
Mn(1)–S(20)	2.496	2.510
N(2)–Mn(1)–N(17)	71.3	71.4
N(2)–Mn(1)–S(20)	148.1	147.3
N(2)–Mn(1)–N(34)	92.1	92.7
N(2)–Mn(1)–N(49)	93.6	101.7
N(2)–Mn(1)–S(52)	93.8	91.9
N(17)–Mn(1)–S(20)	77.0	76.0
N(17)–Mn(1)–N(49)	158.6	170.4
N(17)–Mn(1)–S(52)	118.0	110.4
S(20)–Mn(1)–S(52)	97.6	101.3
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(17)	–178.1	–179.9
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(20)	174.5	–176.2
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(34)	–85.0	–78.5
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(49)	–13.6	–6.9
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(52)	63.6	69.2
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(2)	–6.3	–5.5
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(20)	169.6	176.5
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(34)	–97.3	–94.4
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(49)	–53.3	–50.9
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(52)	77.9	79.5
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(2)	12.3	–6.1
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(17)	5.0	–2.5
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(34)	–87.8	–104.1
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(49)	–158.6	–175.0
C(19)–S(20)–Mn(1)–S(52)	122.1	106.0
C(19)–N(21)–C(23)–C(24)	–174.6	–180.0
C(19)–N(18)–N(17)–C(12)	–172.3	–176.3

^α Λόγω της C_2 συμμετρίας, προκύπτουν οι εξής αντιστοιχίες μεταξύ των ατόμων: N(2)↔N(34), C(3)↔C(35), C(12)↔C(44), N(17)↔N(49), N(18)↔N(50), C(19)↔C(51), S(20)↔S(52), N(21)↔N(53).

Πίνακας 8.3. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι (μήκη δεσμών σε Å και γωνίες σε °) για τα περιστροφικά διαμορφωμερή **B-E** στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZVP.

Γεωμετρική παράμετρος	Θεωρητικές τιμές			
	B	C	D	E
Mn(1)–N(2)	2.305	2.304	2.303	2.301
Mn(1)–N(17)	2.258	2.258	2.260	2.261
Mn(1)–S(20)	2.491	2.492	2.493	2.494
N(2)–Mn(1)–N(17)	71.1	71.2	71.2	71.3
N(2)–Mn(1)–S(20)	148.3	148.3	148.3	148.2
N(2)–Mn(1)–N(34)	89.5	90.0	90.5	91.0
N(2)–Mn(1)–N(49)	95.0	94.6	94.3	94.0
N(2)–Mn(1)–S(52)	93.3	93.4	93.5	93.6
N(17)–Mn(1)–S(20)	77.1	77.1	77.1	77.0
N(17)–Mn(1)–N(49)	160.8	160.3	159.8	159.3
N(17)–Mn(1)–S(52)	115.9	116.3	116.8	117.3
S(20)–Mn(1)–S(52)	100.5	99.9	99.3	98.6
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(17)	–179.4	–178.9	–178.6	–178.3
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(20)	–179.5	179.5	178.3	176.8
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(34)	–84.0	–84.0	–84.2	–84.5
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(49)	–13.0	–12.9	–13.0	–13.2
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(52)	64.4	64.4	64.3	64.0
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(2)	–4.4	–4.9	–5.4	–5.7
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(20)	175.5	174.2	172.9	171.7
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(34)	–92.2	–93.3	–94.4	–95.5
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(49)	–49.7	–50.6	–51.4	–52.1
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(52)	80.0	79.4	78.9	78.6
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(2)	1.5	3.7	6.0	8.5
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(17)	1.3	2.1	3.0	3.8
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(34)	–93.0	–91.8	–90.6	–89.4
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(49)	–163.6	–162.5	–161.3	–160.2
C(19)–S(20)–Mn(1)–S(52)	115.7	117.1	118.5	120.0
C(19)–N(21)–C(23)–C(24)	–177.7	–177.0	–176.1	–175.2
C(19)–N(18)–N(17)–C(12)	–177.0	–176.0	–175.0	–174.0

Πίνακας 8.4. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι (μήκη δεσμών σε Å και γωνίες σε °) για τα περιστροφικά διαμορφωμερή **F-H** στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZVP.

Γεωμετρική παράμετρος	Θεωρητικές τιμές		
	F	G	H
Mn(1)–N(2)	2.300	2.298	2.297
Mn(1)–N(17)	2.261	2.261	2.261
Mn(1)–S(20)	2.495	2.497	2.498
N(2)–Mn(1)–N(17)	71.3	71.4	71.4
N(2)–Mn(1)–S(20)	148.1	147.9	147.7
N(2)–Mn(1)–N(34)	91.6	92.8	93.4
N(2)–Mn(1)–N(49)	93.7	93.4	93.2
N(2)–Mn(1)–S(52)	93.7	93.9	94.0
N(17)–Mn(1)–S(20)	77.0	76.9	76.9
N(17)–Mn(1)–N(49)	158.9	158.2	157.9
N(17)–Mn(1)–S(52)	117.7	118.5	118.9
S(20)–Mn(1)–S(52)	98.0	96.9	96.3
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(17)	–178.2	–177.9	–177.7
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(20)	175.5	172.8	171.6
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(34)	–84.8	–85.3	–85.5
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(49)	–13.4	–13.8	–13.9
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(52)	63.8	63.3	63.1
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(2)	–6.1	–6.8	–7.1
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(20)	170.5	168.2	167.0
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(34)	–96.5	–98.6	–99.7
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(49)	–52.8	–54.2	–55.0
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(52)	78.2	77.4	77.0
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(2)	10.7	14.9	16.9
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(17)	4.5	5.8	6.4
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(34)	–88.4	–86.7	–85.9
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(49)	–159.3	–157.6	–156.9
C(19)–S(20)–Mn(1)–S(52)	121.3	123.6	124.7
C(19)–N(21)–C(23)–C(24)	–174.8	–174.3	–174.2
C(19)–N(18)–N(17)–C(12)	–173.0	–171.0	–170.0

Πίνακας 8.5. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι (μήκη δεσμών σε Å και γωνίες σε °) για τα περιστροφικά διαμορφωμερή **I-K** στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZVP.

Γεωμετρική παράμετρος	Θεωρητικές τιμές		
	I	J	K
Mn(1)–N(2)	2.296	2.295	2.294
Mn(1)–N(17)	2.261	2.261	2.261
Mn(1)–S(20)	2.500	2.501	2.502
N(2)–Mn(1)–N(17)	71.4	71.4	71.5
N(2)–Mn(1)–S(20)	147.5	147.3	147.0
N(2)–Mn(1)–N(34)	94.1	94.7	95.4
N(2)–Mn(1)–N(49)	93.1	92.9	92.8
N(2)–Mn(1)–S(52)	94.1	94.1	94.2
N(17)–Mn(1)–S(20)	76.8	76.7	76.7
N(17)–Mn(1)–N(49)	157.5	157.2	156.9
N(17)–Mn(1)–S(52)	119.3	119.7	120.1
S(20)–Mn(1)–S(52)	95.7	95.2	94.6
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(17)	–177.6	–177.4	–177.3
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(20)	170.2	168.8	167.5
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(34)	–85.7	–86.0	–86.2
C(3)–N(2)–Mn(1)–N(49)	–14.2	–14.4	–14.5
C(3)–N(2)–Mn(1)–S(52)	62.8	62.5	62.3
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(2)	–7.4	–7.7	–8.0
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(20)	165.8	164.7	163.5
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(34)	–100.7	–101.8	–102.8
C(12)–N(17)–Mn(1)–N(49)	–55.6	–56.3	–57.0
C(12)–N(17)–Mn(1)–S(52)	76.6	76.3	75.9
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(2)	19.1	21.2	23.3
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(17)	7.1	7.8	8.4
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(34)	–85.1	–84.2	–83.4
C(19)–S(20)–Mn(1)–N(49)	–156.0	–155.2	–154.4
C(19)–S(20)–Mn(1)–S(52)	126.0	127.2	128.3
C(19)–N(21)–C(23)–C(24)	–174.0	–173.9	–173.8
C(19)–N(18)–N(17)–C(12)	–169.0	–168.0	–167.0

Πίνακας 8.6. Διαφορές στην ηλεκτρονιακή ενέργεια μεταξύ του ελαχίστου **A** και των διαμορφομερών του **B-K**, όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZVP με το πρόγραμμα Gaussian 03.

Δομή	Τιμή της δίδερης γωνίας δ	Ενεργειακή διαφορά (cm^{-1})
Διαμορφομερές B	-177.0°	36.2
Διαμορφομερές C	-176.0°	24.4
Διαμορφομερές D	-175.0°	14.0
Διαμορφομερές E	-174.0°	6.0
Διαμορφομερές F	-173.0°	1.2
Τοπικό ελάχιστο A	-172.3°	0.0
Διαμορφομερές G	-171.0°	3.1
Διαμορφομερές H	-170.0°	9.9
Διαμορφομερές I	-169.0°	21.0
Διαμορφομερές J	-168.0°	35.9
Διαμορφομερές K	-167.0°	54.6

Πίνακας 8.7. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για το ελάχιστο **A** και τα διαμορφομερή **B-F** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση SOMF του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο CP.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	A	B	C	D	E	F
D^a	-0.103	-0.136	-0.126	-0.118	-0.111	-0.106
D_{SOC}^a	-0.028	-0.073	-0.061	-0.050	-0.041	-0.034
$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.061	-0.025	-0.032	-0.039	-0.046	-0.053
$\beta \rightarrow \beta$	-0.085	-0.074	-0.078	-0.081	-0.083	-0.084
$\alpha \rightarrow \beta$	+0.084	+0.007	+0.027	+0.045	+0.060	+0.072
$\beta \rightarrow \alpha$	+0.034	+0.019	+0.022	+0.025	+0.028	+0.031
D_{SS}^a	-0.075	-0.063	-0.065	-0.068	-0.070	-0.072
1-κέντρου	-0.075	-0.043	-0.048	-0.054	-0.059	-0.065
2-κέντρων-Coulomb	+0.001	-0.005	-0.004	-0.003	-0.001	0.000
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	+0.001	-0.023	-0.020	-0.016	-0.012	-0.007
3-κέντρων-Coulomb	-0.002	+0.008	+0.007	+0.005	+0.003	+0.001
3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.001	0.000	0.000	0.000	+0.001	+0.001
4-κέντρων	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.001	-0.009	-0.006	-0.003	-0.001	-0.003
$ E/D $	0.008	0.064	0.047	0.026	0.009	0.024

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.8. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για την κρυσταλλική δομή **1** και τα διαμορφομερή **G-K** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση SOMF του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο CP.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	1	G	H	I	J	K
D^a	-0.181	-0.099	-0.096	-0.093	-0.092	-0.091
D_{SOC}^a	-0.145	-0.023	-0.020	-0.017	-0.016	-0.017
$\alpha \rightarrow \alpha$	+0.040	-0.064	-0.069	-0.073	-0.075	-0.076
$\beta \rightarrow \beta$	-0.030	-0.084	-0.082	-0.079	-0.074	-0.067
$\alpha \rightarrow \beta$	-0.142	+0.090	+0.094	+0.097	+0.095	+0.089
$\beta \rightarrow \alpha$	-0.013	+0.035	+0.037	+0.038	+0.039	+0.038
D_{SS}^a	-0.037	-0.076	-0.076	-0.076	-0.076	-0.074
1-κέντρου	+0.016	-0.076	-0.081	-0.085	-0.088	-0.090
2-κέντρων-Coulomb	-0.015	+0.002	+0.002	+0.003	+0.004	+0.005
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	-0.059	+0.002	+0.006	+0.011	+0.016	+0.020
3-κέντρων-Coulomb	+0.022	-0.003	-0.004	-0.006	-0.008	-0.009
3-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001
4-κέντρων	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.006	-0.007	-0.009	-0.011	-0.013	-0.015
$ E/D $	0.032	0.070	0.092	0.118	0.141	0.160

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.9. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για το ελάχιστο **A** και τα διαμορφομερή **B-F** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση SOMF του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο PK.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	A	B	C	D	E	F
D^a	-0.097	-0.124	-0.117	-0.110	-0.104	-0.100
D_{SOC}^a	-0.023	-0.060	-0.051	-0.042	-0.035	-0.028
$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.059	-0.027	-0.033	-0.040	-0.046	-0.051
$\beta \rightarrow \beta$	-0.085	-0.075	-0.078	-0.081	-0.083	-0.084
$\alpha \rightarrow \beta$	+0.065	+0.009	+0.023	+0.036	+0.047	+0.056
$\beta \rightarrow \alpha$	+0.056	+0.033	+0.038	+0.042	+0.047	+0.050
D_{SS}^a	-0.074	-0.064	-0.066	-0.068	-0.070	-0.071
1-κέντρου	-0.074	-0.045	-0.049	-0.054	-0.059	-0.064
2-κέντρων-Coulomb	+0.001	-0.004	-0.004	-0.003	-0.002	-0.001
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	0.000	-0.022	-0.019	-0.016	-0.012	-0.008
3-κέντρων-Coulomb	-0.001	+0.008	+0.006	+0.005	+0.003	+0.001
3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.001	0.000	0.000	0.000	+0.001	+0.001
4-κέντρων	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.001	-0.008	-0.005	-0.003	~0.000	-0.002
$ E/D $	0.002	0.066	0.050	0.029	0.004	0.019

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.10. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για την κρυσταλλική δομή **1** και τα διαμορφομερή **G-K** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση SOMF του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο PK.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	1	G	H	I	J	K
D^a	-0.161	-0.093	-0.090	-0.087	-0.085	-0.083
D_{SOC}^a	-0.124	-0.019	-0.015	-0.011	-0.009	-0.008
$\alpha \rightarrow \alpha$	+0.039	-0.061	-0.066	-0.070	-0.073	-0.075
$\beta \rightarrow \beta$	-0.030	-0.084	-0.083	-0.081	-0.078	-0.074
$\alpha \rightarrow \beta$	-0.112	+0.070	+0.074	+0.077	+0.078	+0.076
$\beta \rightarrow \alpha$	-0.020	+0.057	+0.060	+0.062	-0.064	+0.065
D_{SS}^a	-0.037	-0.074	-0.075	-0.076	-0.075	-0.075
1-κέντρου	+0.016	-0.073	-0.078	-0.082	-0.085	-0.088
2-κέντρων-Coulomb	-0.015	+0.001	+0.002	+0.002	+0.003	+0.004
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	-0.059	0.000	+0.004	+0.008	+0.012	+0.016
3-κέντρων-Coulomb	+0.022	-0.002	-0.003	-0.005	-0.006	-0.007
3-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001
4-κέντρων	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.003	-0.006	-0.008	-0.010	-0.012	-0.014
$ E/D $	0.017	0.066	0.089	0.117	0.145	0.170

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.11. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για το ελάχιστο **A** και τα διαμορφομερή **B-F** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Z_{eff} του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο CP.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	A	B	C	D	E	F
D^a	-0.110	-0.142	-0.133	-0.125	-0.119	-0.113
D_{SOC}^a	-0.039	-0.082	-0.072	-0.062	-0.053	-0.046
$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.012	+0.002	0.000	-0.002	-0.005	-0.007
$\beta \rightarrow \beta$	-0.040	-0.045	-0.045	-0.044	-0.043	-0.042
$\alpha \rightarrow \beta$	+0.007	-0.042	-0.030	-0.019	-0.009	-0.001
$\beta \rightarrow \alpha$	+0.006	+0.002	+0.003	+0.003	+0.004	+0.004
D_{SS}^a	-0.070	-0.059	-0.061	-0.063	-0.065	-0.067
1-κέντρου	-0.067	-0.039	-0.043	-0.047	-0.052	-0.057
2-κέντρων-Coulomb	-0.001	-0.006	-0.005	-0.004	-0.003	-0.002
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	-0.004	-0.024	-0.022	-0.019	-0.015	-0.012
3-κέντρων-Coulomb	+0.001	+0.010	+0.009	+0.007	+0.005	+0.004
3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	+0.001
4-κέντρων	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	~0.000	-0.006	-0.007	-0.004	-0.001	-0.002
$ E/D $	0.001	0.069	0.054	0.034	0.011	0.011

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.12. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για την κρυσταλλική δομή **1** και τα διαμορφομερή **G-K** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Z_{eff} του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο CP.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	1	G	H	I	J	K
D^a	-0.185	-0.105	-0.102	-0.098	-0.095	-0.093
D_{SOC}^a	-0.149	-0.035	-0.030	-0.025	-0.022	-0.019
$\alpha \rightarrow \alpha$	+0.021	-0.013	-0.016	-0.018	-0.021	-0.024
$\beta \rightarrow \beta$	-0.044	-0.039	-0.037	-0.035	-0.032	-0.029
$\alpha \rightarrow \beta$	-0.124	+0.012	+0.016	+0.021	+0.024	+0.025
$\beta \rightarrow \alpha$	-0.003	+0.006	+0.007	+0.008	+0.009	+0.010
D_{SS}^a	-0.035	-0.071	-0.072	-0.073	-0.074	-0.074
1-κέντρου	+0.018	-0.067	-0.072	-0.076	-0.080	-0.084
2-κέντρων-Coulomb	-0.015	0.000	0.000	+0.001	+0.002	+0.003
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	-0.060	-0.004	0.000	+0.004	+0.008	+0.011
3-κέντρων-Coulomb	+0.022	+0.001	0.000	-0.002	-0.003	-0.005
3-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001
4-κέντρων	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.007	-0.005	-0.008	-0.010	-0.011	-0.015
$ E/D $	0.036	0.055	0.078	0.104	0.130	0.154

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.13. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για το ελάχιστο **A** και τα διαμορφομερή **B-F** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Z_{eff} του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο PK.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	A	B	C	D	E	F
D^a	-0.107	-0.132	-0.125	-0.119	-0.114	-0.110
D_{SOC}^a	-0.036	-0.068	-0.061	-0.053	-0.047	-0.042
$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.012	-0.001	-0.003	-0.005	-0.007	-0.009
$\beta \rightarrow \beta$	-0.040	-0.045	-0.045	-0.044	-0.043	-0.042
$\alpha \rightarrow \beta$	+0.006	-0.028	-0.019	-0.012	-0.005	+0.001
$\beta \rightarrow \alpha$	+0.010	+0.006	+0.006	+0.006	+0.007	+0.008
D_{SS}^a	-0.071	-0.063	-0.065	-0.066	-0.067	-0.068
1-κέντρου	-0.068	-0.044	-0.047	-0.051	-0.055	-0.059
2-κέντρων-Coulomb	0.000	-0.005	-0.004	-0.003	-0.002	-0.002
2-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	-0.004	-0.022	-0.020	-0.017	-0.014	-0.011
3-κέντρων-Coulomb	+0.001	+0.008	+0.007	+0.006	+0.004	+0.003
3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.001	0.000	0.000	0.000	+0.001	+0.001
4-κέντρων	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.005	-0.013	-0.011	-0.008	-0.006	-0.004
$ E/D $	0.053	0.102	0.090	0.074	0.055	0.036

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 8.14. Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων ZFS για την κρυσταλλική δομή **1** και τα διαμορφομερή **G-K** χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Z_{eff} του τελεστή SOC και υπολογίζοντας τα στοιχεία D_{SOC} με τη μέθοδο PK.

Παράμετροι ZFS	Θεωρητικές τιμές					
	1	G	H	I	J	K
D^a	-0.162	-0.104	-0.101	-0.097	-0.094	-0.092
D_{SOC}^a	-0.124	-0.033	-0.029	-0.025	-0.022	-0.019
$\alpha \rightarrow \alpha$	+0.019	-0.013	-0.015	-0.017	-0.019	-0.021
$\beta \rightarrow \beta$	-0.045	-0.039	-0.038	-0.036	-0.034	-0.032
$\alpha \rightarrow \beta$	-0.095	+0.009	+0.013	+0.016	+0.018	+0.020
$\beta \rightarrow \alpha$	-0.004	+0.010	+0.011	+0.012	+0.013	+0.014
D_{SS}^a	-0.038	-0.071	-0.072	-0.072	-0.072	-0.073
1-κέντρου	+0.014	-0.067	-0.071	-0.074	-0.077	-0.080
2-κέντρων-Coulomb	-0.015	0.000	0.000	+0.001	+0.001	+0.002
2-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-κέντρων-Υβριδικά	-0.059	-0.004	-0.001	+0.002	+0.005	+0.008
3-κέντρων-Coulomb	+0.021	+0.001	0.000	-0.001	-0.002	-0.003
3-κέντρων-Ανταλλαγής	0.000	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001
4-κέντρων	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E^a	-0.007	-0.001	-0.002	-0.004	-0.006	-0.008
$ E/D $	0.041	~0.000	0.019	0.043	0.066	0.090

^a Οι τιμές δίνονται σε cm^{-1} .

Πίνακας 9.1. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι στα επίπεδα θεωρίας B3LYP/TZVP και BP86/TZVP, μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές του άλατος με Li⁺ (τα μήκη δεσμών δίνονται σε Å και οι γωνίες σε °).

Γεωμετρική παράμετρος	1	2	3
Mn(1)-O(2)	2.264	2.275	2.319
Mn(1)-N(8)	2.433	2.393	2.372
Mn(1)-O(13)	2.246	2.253	2.189
Mn(1)-O(34)	2.238	2.232	2.170
O(2)-Mn(1)-N(8)	70.4	71.1	68.7
O(2)-Mn(1)-O(13)	98.9	99.8	99.9
O(2)-Mn(1)-O(34)	76.6	75.3	79.1
N(8)-Mn(1)-O(13)	71.1	71.8	73.1
N(8)-Mn(1)-O(34)	142.2	141.6	142.2
O(13)-Mn(1)-O(34)	96.9	96.7	94.2
O(2)-O(13)-O(32)-O(26)	-25.8	-27.0	-23.2
N(8)-C(15)-C(18)-N(21)	54.8	55.2	55.6

Πίνακας 9.2. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι στα επίπεδα θεωρίας B3LYP/TZVP και BP86/TZVP, μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές όλων των συμπλόκων (τα μήκη δεσμών δίνονται σε Å και οι γωνίες σε °).

Επίπεδο θεωρίας	Δομή	Ενέργεια (hartree)
B3LYP/aug-TZVP	1	-2327.77308
	3	-2327.64167
	4	-2327.56948
	5	-2327.56966
	6	-2327.62261
BP86/aug-TZVP	2	-2328.00967
	3	-2327.85980
	4	-2327.78525
	5	-2327.78596
	6	-2327.84092

Πίνακας 9.3. Θεωρητικές και πειραματικές τιμές (σε cm^{-1}) των παραμέτρων ZFS στο επίπεδο B3LYP/aug-TZVP για τις δομές **1**, **3**, **4**, **5** και **6**. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο CP.

Παράμετροι ZFS		1	3	4	5	6
Θεωρητικές τιμές	D	-0.076	+0.076	-0.037	+0.114	+0.071
	D_{SOC}	-0.082	+0.057	-0.001	+0.082	+0.065
	$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.052	-0.029	+0.057	-0.045	-0.059
	$\beta \rightarrow \beta$	-0.047	-0.023	+0.058	-0.034	-0.053
	$\alpha \rightarrow \beta$	-0.013	+0.093	-0.077	+0.136	+0.143
	$\beta \rightarrow \alpha$	+0.030	+0.016	-0.040	+0.025	+0.035
	D_{SS}	+0.006	+0.019	-0.035	+0.031	+0.006
	1-κέντρου	+0.005	+0.037	-0.017	-0.178	-0.077
	2-κέντρων-Coulomb	+0.140	+0.206	+0.038	+0.073	+0.033
	2-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.008	-0.013	-0.004	-0.006	-0.004
	2-κέντρων-Υβριδικά	+0.016	+0.006	-0.019	+0.232	+0.097
	3-κέντρων-Coulomb	-0.158	-0.241	-0.041	-0.100	-0.039
	3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.002	+0.002	+0.003	+0.001	-0.001
	4-κέντρων	+0.009	+0.022	+0.004	+0.010	-0.002
	E	-0.020	+0.010	-0.010	+0.005	+0.002
$ E/D $	0.264	0.142	0.288	0.044	0.035	
Πείραμα	$ D $	0.082	0.095			
	$ E/D $	0.08	0.05			

Πίνακας 9.4. Θεωρητικές και πειραματικές τιμές (σε cm^{-1}) των παραμέτρων ZFS στο επίπεδο B3LYP/aug-TZVP για τις δομές **1**, **3**, **4**, **5** και **6**. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο PK.

Παράμετροι ZFS		1	3	4	5	6
Θεωρητικές τιμές	D	-0.053	+0.069	+0.051	+0.104	+0.066
	D_{SOC}	-0.060	+0.048	+0.004	+0.072	+0.059
	$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.045	-0.037	-0.093	-0.045	-0.059
	$\beta \rightarrow \beta$	-0.041	-0.031	-0.080	-0.034	-0.052
	$\alpha \rightarrow \beta$	-0.018	+0.081	+0.083	+0.109	+0.113
	$\beta \rightarrow \alpha$	+0.044	+0.035	+0.094	+0.042	+0.057
	D_{SS}	+0.007	+0.021	+0.047	+0.031	+0.007
	1-κέντρου	+0.009	+0.023	-0.087	-0.179	-0.079
	2-κέντρων-Coulomb	+0.155	+0.199	+0.016	+0.073	+0.032
	2-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.009	-0.013	-0.005	-0.006	-0.004
	2-κέντρων-Υβριδικά	+0.014	+0.023	+0.161	+0.232	+0.100
	3-κέντρων-Coulomb	-0.176	-0.234	-0.035	-0.100	-0.039
	3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.003	+0.002	+0.001	+0.001	-0.001
	4-κέντρων	+0.012	+0.021	-0.003	+0.010	-0.002
	E	-0.016	+0.010	+0.015	+0.003	+0.003
$ E/D $	0.307	0.153	0.294	0.028	0.054	
Πείραμα	D	0.082	0.095			
	$ E/D $	0.08	0.05			

Πίνακας 9.5. Θεωρητικές και πειραματικές τιμές (σε cm^{-1}) των παραμέτρων ZFS στο επίπεδο B3LYP/aug-TZVP για τις δομές **1**, **3**, **4**, **5** και **6**. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο QRO.

Παράμετροι ZFS		1	3	4	5	6
Θεωρητικές τιμές	D	+0.056	+0.065	+0.119	+0.055	+0.050
	D_{SOC}	+0.052	+0.045	+0.072	+0.026	+0.044
	$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.001	-0.001	-0.001	-0.003	-0.001
	$\beta \rightarrow \beta$	+0.003	+0.003	+0.006	+0.002	+0.003
	$\alpha \rightarrow \beta$	-0.002	-0.004	-0.005	-0.006	-0.003
	$\beta \rightarrow \alpha$	+0.052	+0.047	+0.072	+0.034	+0.045
	D_{SS}	+0.004	+0.021	+0.047	+0.029	+0.006
	1-κέντρου	-0.036	-0.079	-0.093	-0.183	-0.085
	2-κέντρων- Coulomb	+0.068	+0.118	+0.009	+0.062	+0.022
	2-κέντρων- Ανταλλαγής	-0.005	-0.007	-0.005	-0.004	-0.003
	2-κέντρων- Υβριδικά	+0.051	+0.122	+0.166	+0.233	+0.104
	3-κέντρων- Coulomb	-0.074	-0.147	-0.028	-0.088	-0.028
	3-κέντρων- Ανταλλαγής	+0.001	+0.001	+0.001	+0.001	-0.002
	4-κέντρων	-0.001	+0.012	-0.003	+0.009	-0.003
	E	+0.012	+0.020	+0.024	+0.006	+0.003
$ E/D $	0.205	0.304	0.200	0.101	0.062	
Πείραμα	D	0.082	0.095			
	$ E/D $	0.08	0.05			

Πίνακας 9.6. Θεωρητικές και πειραματικές τιμές (σε cm^{-1}) των παραμέτρων ZFS στο επίπεδο BP86/aug-TZVP για τις δομές **2**, **3**, **4**, **5** και **6**. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο CP.

Παράμετροι ZFS		2	3	4	5	6
Θεωρητικές τιμές	D	-0.043	-0.043	+0.041	-0.017	-0.050
	D_{SOC}	-0.044	-0.065	+0.051	-0.048	-0.053
	$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.068	-0.058	+0.040	-0.042	-0.056
	$\beta \rightarrow \beta$	-0.063	-0.051	+0.020	-0.032	-0.050
	$\alpha \rightarrow \beta$	+0.047	+0.008	+0.008	+0.002	+0.020
	$\beta \rightarrow \alpha$	+0.041	+0.035	-0.018	+0.025	+0.034
	D_{SS}	+0.001	+0.022	-0.010	+0.030	+0.004
	1-κέντρου	-0.213	-0.286	+0.399	-0.430	-0.230
	2-κέντρων-Coulomb	+0.117	+0.175	-0.102	+0.102	+0.065
	2-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.007	-0.009	+0.010	-0.005	-0.006
	2-κέντρων-Υβριδικά	+0.247	+0.358	-0.460	+0.502	+0.268
	3-κέντρων-Coulomb	-0.146	-0.234	+0.149	-0.155	-0.089
	3-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.002	0.000	-0.006	0.000	-0.002
	4-κέντρων	+0.004	+0.018	0.000	+0.016	-0.002
	E	-0.007	-0.011	+0.004	-0.005	-0.007
$ E/D $	0.180	0.261	0.097	0.318	0.132	
Πείραμα	D	0.082	0.095			
	$ E/D $	0.08	0.05			

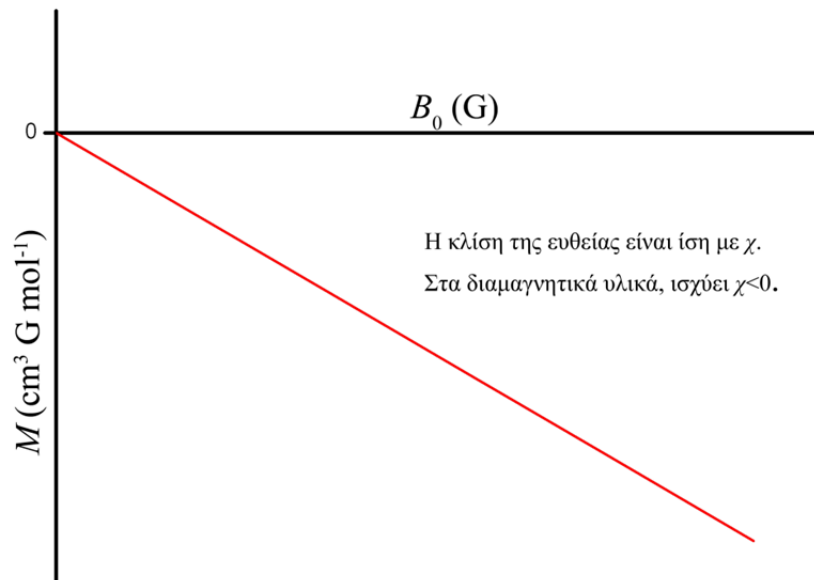
Πίνακας 9.7. Θεωρητικές και πειραματικές τιμές (σε cm^{-1}) των παραμέτρων ZFS στο επίπεδο BP86/aug-TZVP για τις δομές **2**, **3**, **4**, **5** και **6**. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο PK.

Παράμετροι ZFS		2	3	4	5	6
Θεωρητικές τιμές	D	-0.025	+0.027	-0.033	+0.006	-0.031
	D_{SOC}	-0.026	+0.030	+0.004	+0.010	-0.032
	$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.067	+0.020	+0.054	+0.028	-0.055
	$\beta \rightarrow \beta$	-0.062	+0.006	+0.059	+0.018	-0.051
	$\alpha \rightarrow \beta$	+0.036	+0.019	-0.042	-0.014	+0.018
	$\beta \rightarrow \alpha$	+0.067	-0.015	-0.066	-0.023	+0.056
	D_{SS}	+0.001	-0.002	-0.037	-0.004	+0.001
	1-κέντρου	-0.210	+0.402	-0.002	+0.204	-0.213
	2-κέντρων-Coulomb	+0.131	-0.243	+0.084	-0.011	+0.079
	2-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.007	+0.011	-0.008	0.000	-0.007
	2-κέντρων-Υβριδικά	+0.245	-0.460	-0.036	-0.227	+0.248
	3-κέντρων-Coulomb	-0.163	+0.308	-0.088	+0.029	-0.105
	3-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.002	+0.001	+0.003	+0.006	-0.002
	4-κέντρων	+0.007	-0.022	+0.009	-0.004	0.000
	E	-0.007	+0.006	-0.007	+0.001	-0.006
$ E/D $	0.285	0.196	0.211	0.146	0.199	
Πείραμα	D	0.082	0.095			
	$ E/D $	0.08	0.05			

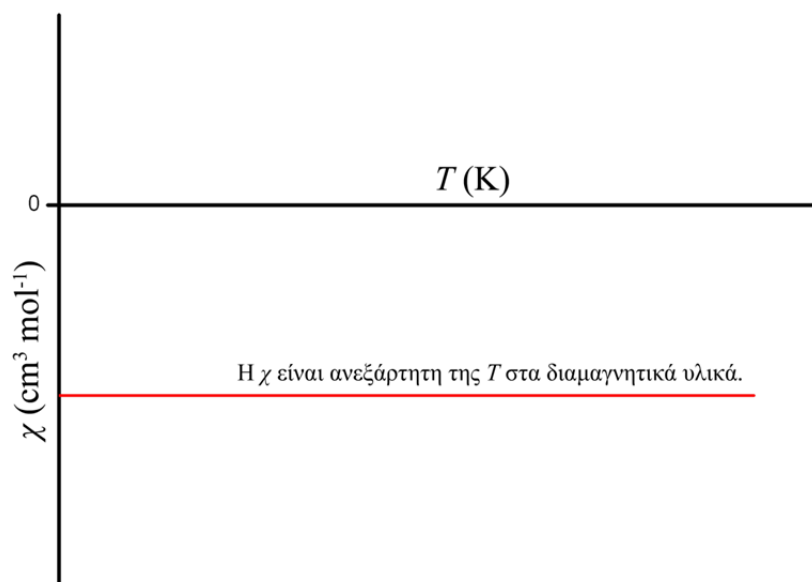
Πίνακας 9.8. Θεωρητικές και πειραματικές τιμές (σε cm^{-1}) των παραμέτρων ZFS στο επίπεδο BP86/aug-TZVP για τις δομές **2**, **3**, **4**, **5** και **6**. Τα στοιχεία D_{SOC} υπολογίστηκαν με τη μέθοδο QRO.

Παράμετροι ZFS		2	3	4	5	6
Θεωρητικές τιμές	D	-0.057	-0.061	-0.094	-0.032	+0.041
	D_{SOC}	-0.064	-0.049	-0.057	-0.036	+0.056
	$\alpha \rightarrow \alpha$	-0.003	-0.006	-0.011	-0.007	+0.004
	$\beta \rightarrow \beta$	+0.001	+0.001	-0.003	+0.002	-0.002
	$\alpha \rightarrow \beta$	-0.013	-0.012	+0.008	-0.012	+0.027
	$\beta \rightarrow \alpha$	-0.048	-0.033	-0.051	-0.019	+0.026
	D_{SS}	+0.007	-0.012	-0.037	+0.004	-0.015
	1-κέντρου	-0.277	-0.091	-0.003	-0.155	+0.067
	2-κέντρων-Coulomb	+0.131	+0.191	+0.088	+0.101	-0.066
	2-κέντρων-Ανταλλαγής	-0.006	-0.010	-0.008	-0.005	+0.007
	2-κέντρων-Υβριδικά	+0.302	+0.103	-0.034	+0.190	-0.102
	3-κέντρων-Coulomb	-0.151	-0.228	-0.092	-0.130	+0.103
	3-κέντρων-Ανταλλαγής	+0.001	-0.002	+0.003	-0.010	0.000
	4-κέντρων	+0.006	+0.026	+0.009	+0.014	-0.024
	E	-0.003	~0.000	-0.016	-0.005	+0.011
$ E/D $	0.052	0.001	0.167	0.148	0.277	
Πείραμα	D	0.082	0.095			
	$ E/D $	0.08	0.05			

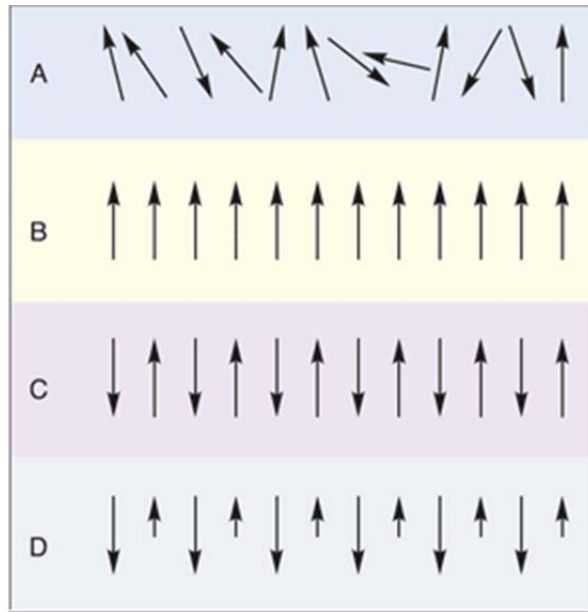
ΣΧΗΜΑΤΑ



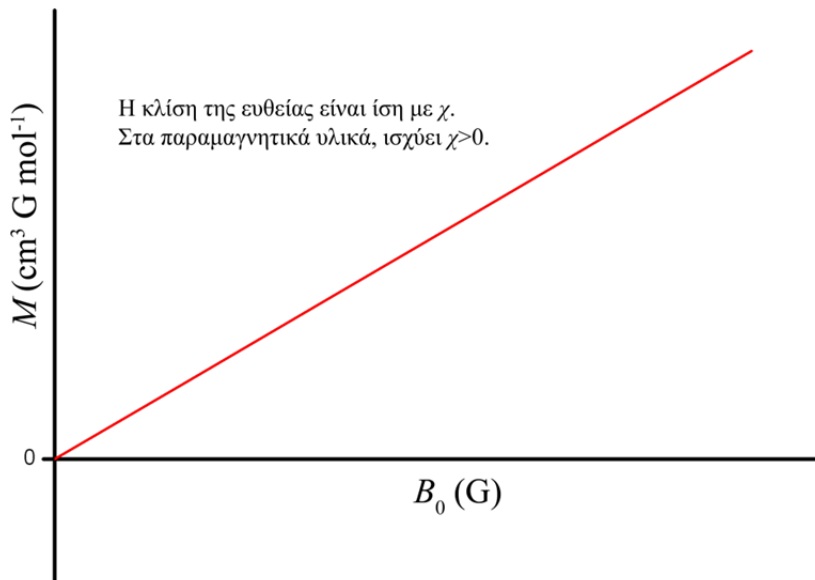
Σχήμα 1.1. Γραφική παράσταση της εξάρτησης της μαγνήτισης από την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου στα διαμαγνητικά υλικά.



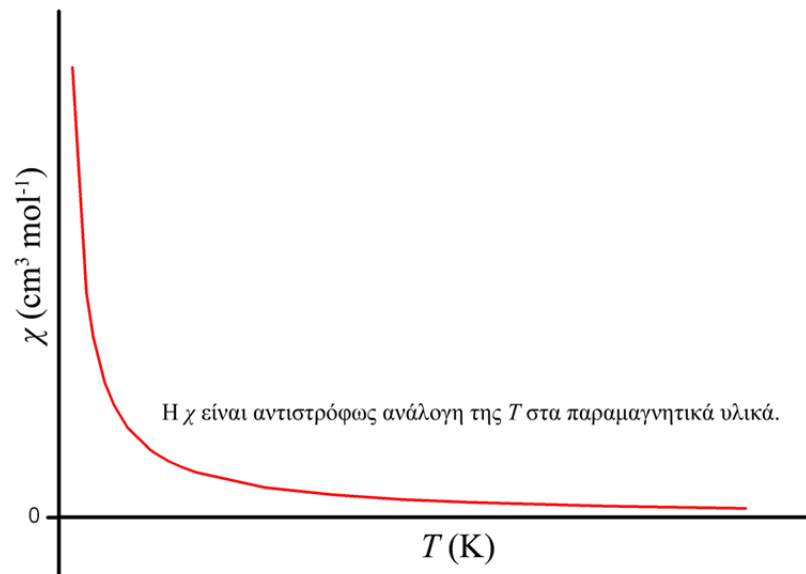
Σχήμα 1.2. Γραφική παράσταση της εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας από τη θερμοκρασία στα διαμαγνητικά υλικά.



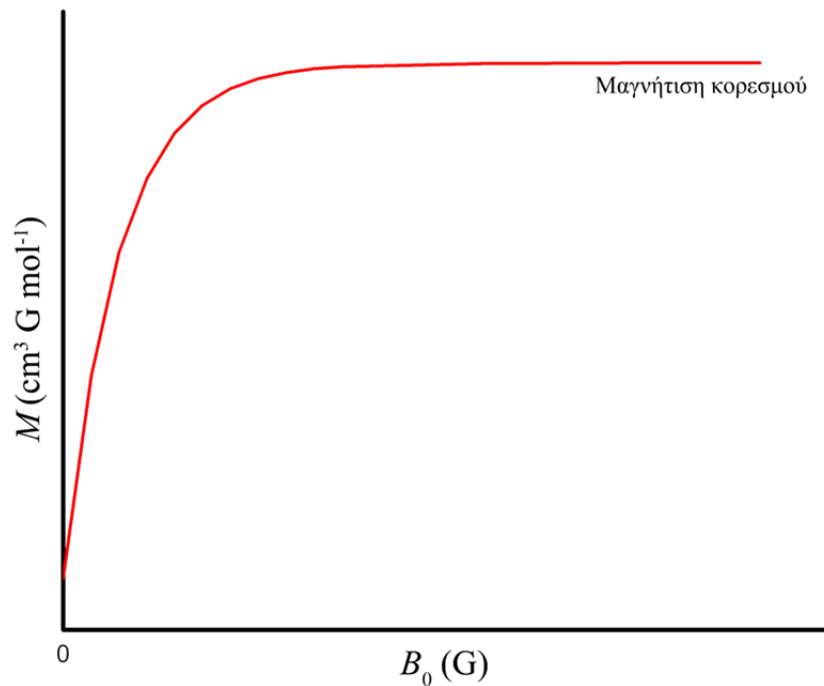
Σχήμα 1.3. Είδη μαγνητισμού: (A). Παραμαγνητισμός. (B) Σιδηρομαγνητισμός. (C). Αντισιδηρομαγνητισμός. (D). Σιδηριμαγνητισμός.



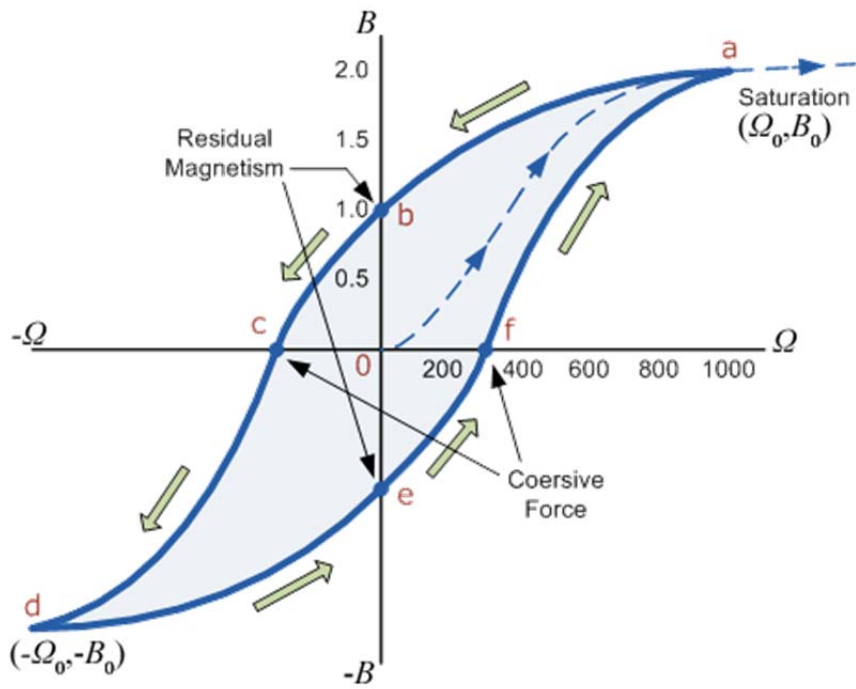
Σχήμα 1.4. Γραφική παράσταση της εξάρτησης της μαγνήτισης από την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου στα παραμαγνητικά υλικά.



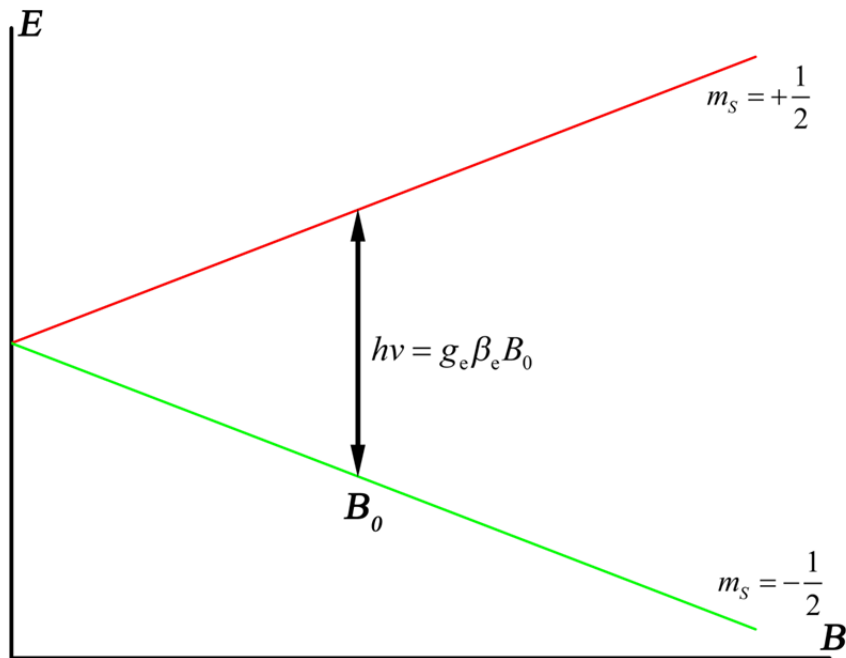
Σχήμα 1.5. Γραφική παράσταση της εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας από τη θερμοκρασία στα παραμαγνητικά υλικά.



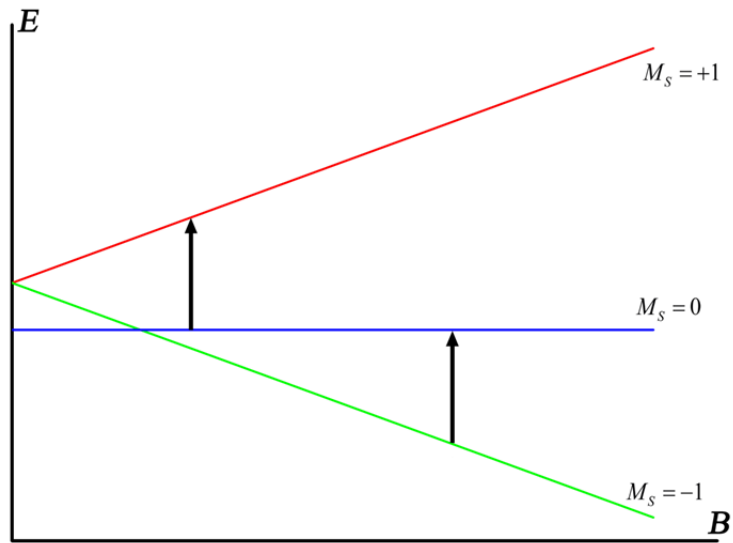
Σχήμα 1.6. Γραφική παράσταση της εξάρτησης της μαγνήτισης από την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου στα σιδηρομαγνητικά υλικά.



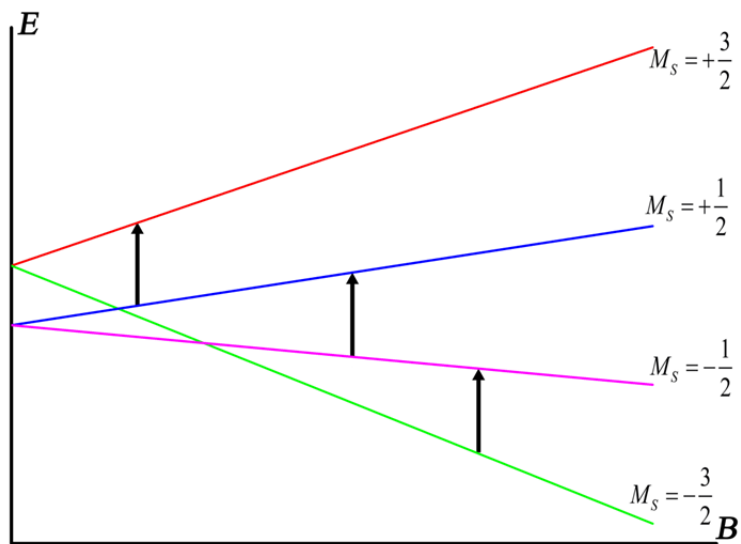
Σχήμα 1.7. Γραφική παράσταση του ολικού μαγνητικού πεδίου B από το μαγνητίζον πεδίο Ω σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό.



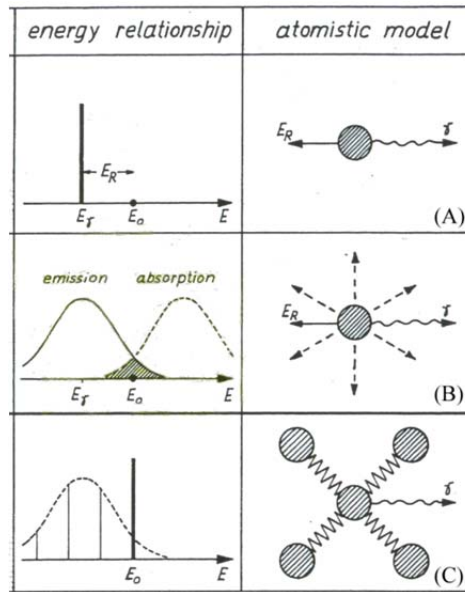
Σχήμα 2.1. Το φαινόμενο Zeeman και η μετάπτωση EPR για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



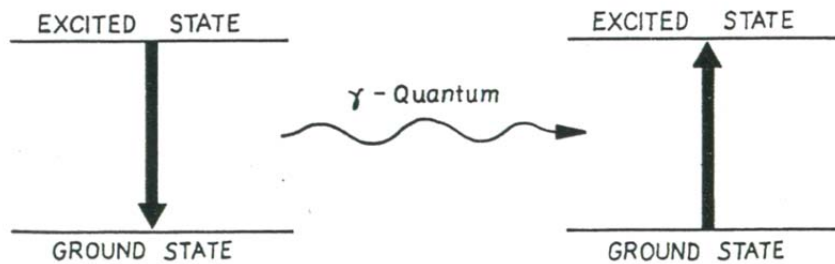
Σχήμα 2.2. Η επίδραση της διάσπασης μηδενικού πεδίου, ZFS, στις τιμές του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου για τις οποίες λαμβάνει χώρα η μετάβαση $\Delta M_S = 1$ σε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε τριπλή κατάσταση.



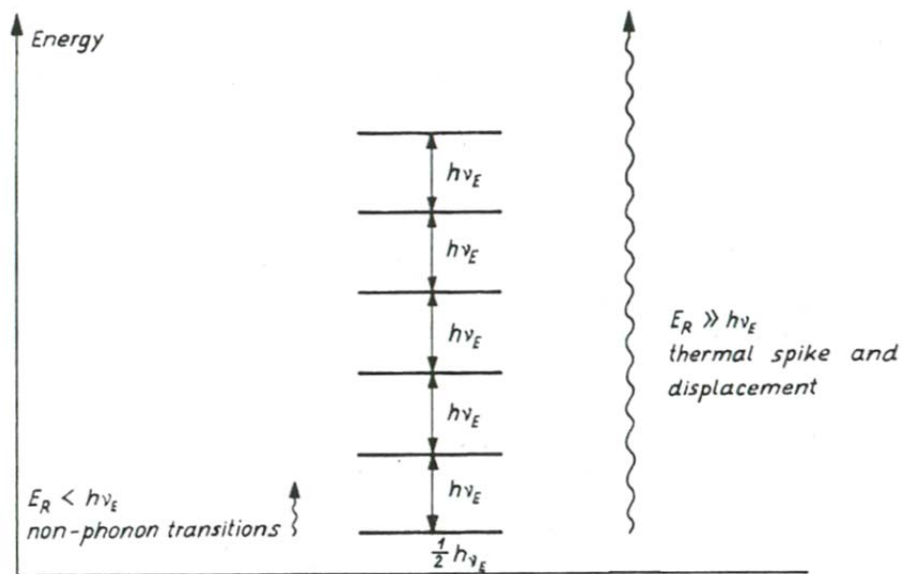
Σχήμα 2.3. Η επίδραση της διάσπασης μηδενικού πεδίου, ZFS, στις τιμές του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου για τις οποίες λαμβάνει χώρα η μετάβαση $\Delta M_S = 1$ σε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε τετραπλή κατάσταση.



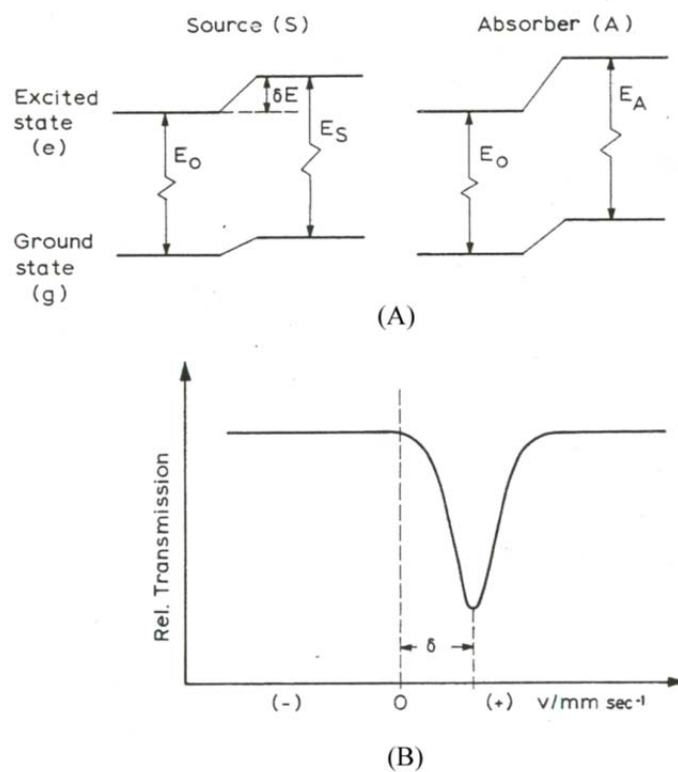
Σχήμα 3.1. Ενεργειακές κατανομές και τα αντίστοιχα ατομικά μοντέλα που συνδέονται με τη φασματοσκοπία Mössbauer: (A). Ελεύθερος και ακίνητος πυρήνας που εκπέμπει φωτόνιο- γ . (B). Ελεύθερος πυρήνας που εκπέμπει φωτόνιο- γ , καθώς κινείται με ταχύτητα \vec{v} . (C). Πυρήνες στη στερεά κατάσταση, όπου μπορεί να υπάρξει εκπομπή φωτονίου- γ χωρίς ανάκρουση (φαινόμενο Mössbauer).



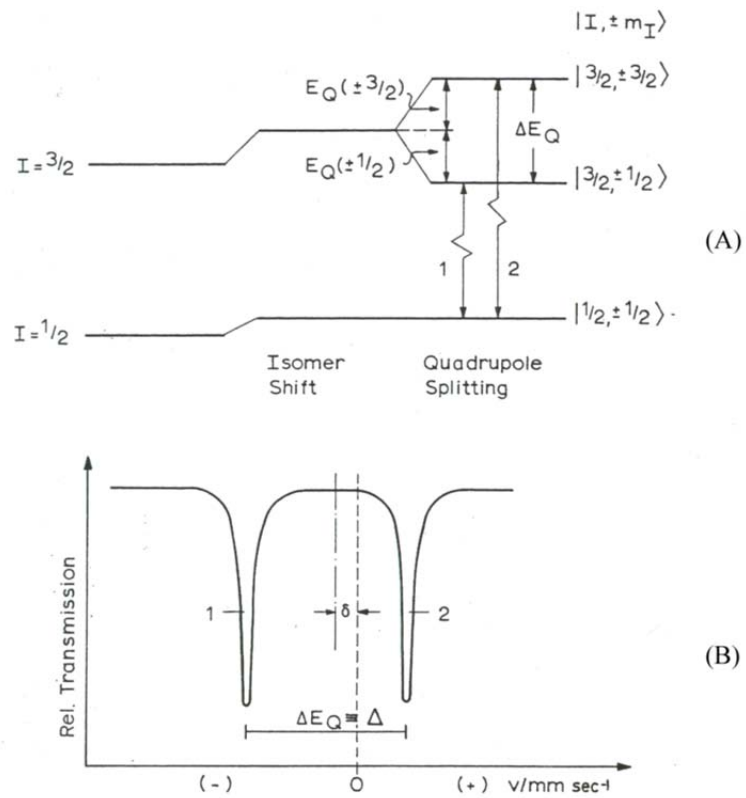
Σχήμα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση των μεταβάσεων πυρηνικού συντονισμού μεταξύ των διηγεμένων και βασικών καταστάσεων δύο πυρήνων.



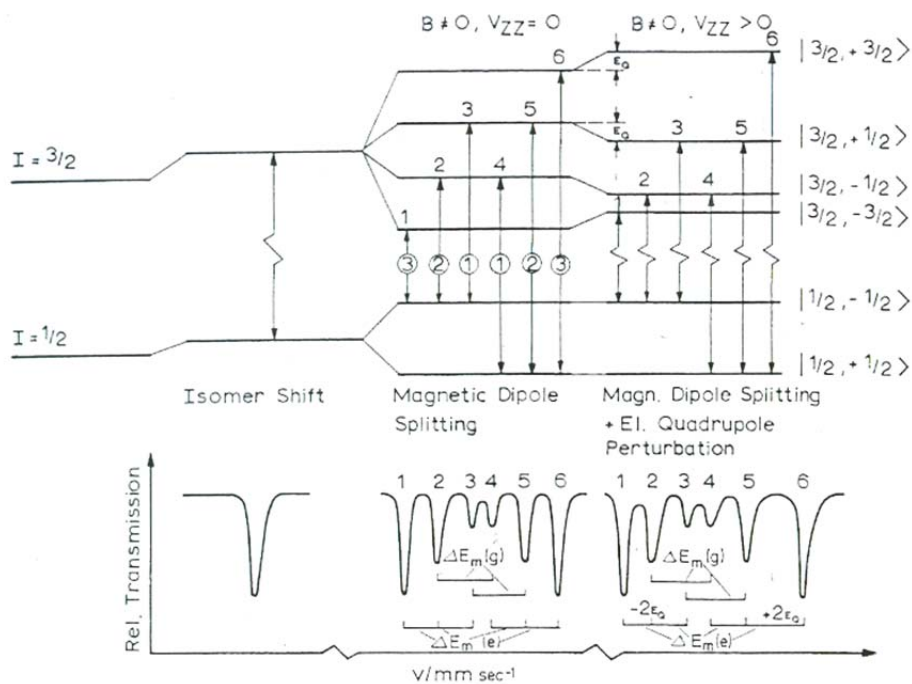
Σχήμα 3.3. Τα ενεργειακά επίπεδα ενός στερεού Einstein που απέχουν $h\nu_E$ μεταξύ τους. Σχηματικά, δύο περιπτώσεις αναπαριστώνται. Στα αριστερά, όπου η ενέργεια ανάκρουσης E_R είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια $h\nu_E$, τα άτομα είτε μετατοπίζονται από τη θέση τους στο πλέγμα είτε καταλαμβάνουν υψηλά δονητικά επίπεδα λόγω της μεγάλης θερμικής τους ενέργειας (thermal spikes). Στα δεξιά, όπου η ενέργεια ανάκρουσης E_R είναι μικρότερη από την ενέργεια $h\nu_E$, λαμβάνουν χώρα μη φωνονικές μεταβάσεις.



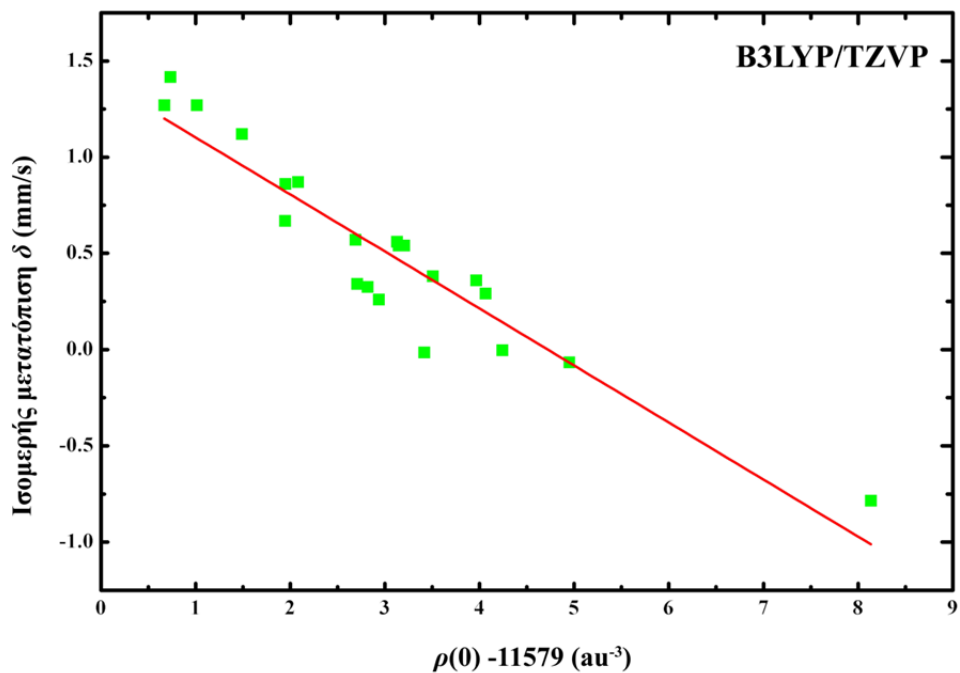
Σχήμα 3.4. (A). Προέλευση της ισομερούς μετατόπισης. Η ηλεκτρική μονοπολική αλληλεπίδραση μετατοπίζει τα πυρηνικά ενεργειακά επίπεδα χωρίς να αίρει τον εκφυλισμό τους. (B). Το προκύπτον φάσμα Mössbauer.



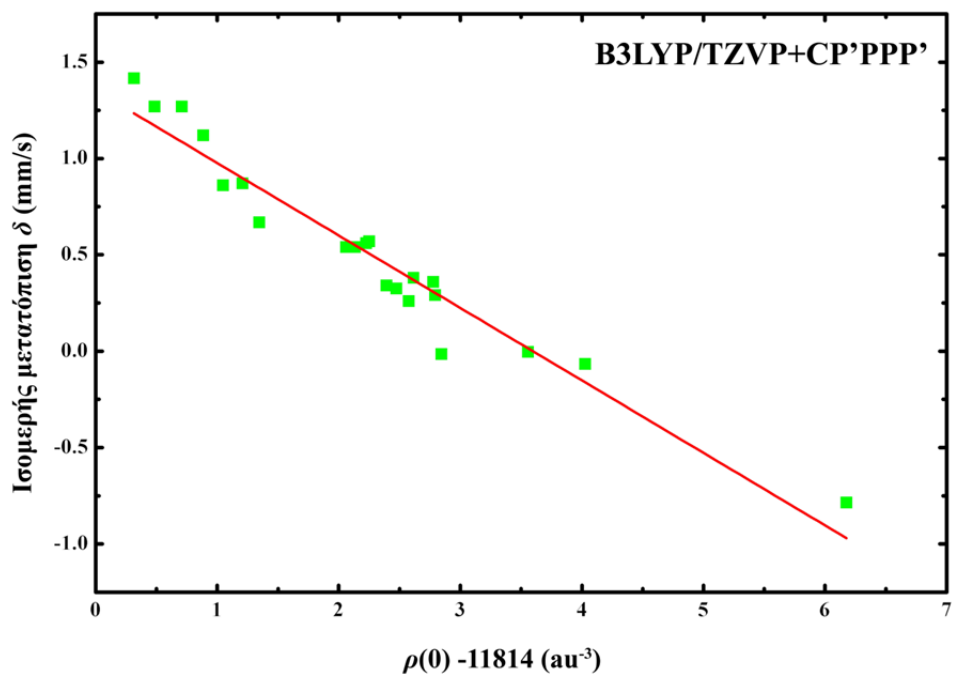
Σχήμα 3.5. (Α). Τετραπολική διάσπαση για ένα πυρήνα με spin $I = \frac{3}{2}$ στη διεγερμένη κατάσταση, όπως ^{57}Fe , ^{119}Sn , το οποίο διασπάται σε δύο υπο-επίπεδα λόγω της ηλεκτρικής τετραπολικής αλληλεπίδρασης. (Β). Το προκύπτον φάσμα Mössbauer.



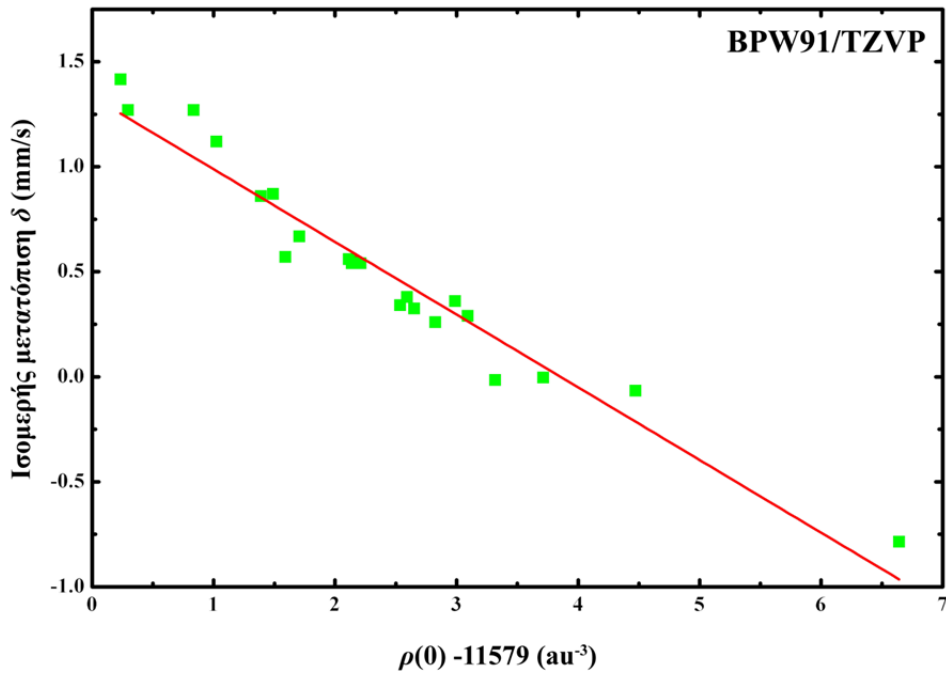
Σχήμα 3.6. Μαγνητική διπολική διάσπαση χωρίς ($B \neq 0, V_{zz} = 0$) και με ηλεκτρική τετραπολική διαταραχή ($B \neq 0, V_{zz} \neq 0$), καθώς και το προκύπτον φάσμα Mössbauer. Η διάσπαση για τη βασική κατάσταση είναι ίση με $\Delta E_m(g) = g_g \beta_N B$ και η διάσπαση για τη διηγευμένη κατάσταση είναι ίση με $\Delta E_m(e) = g_e \beta_N B$.



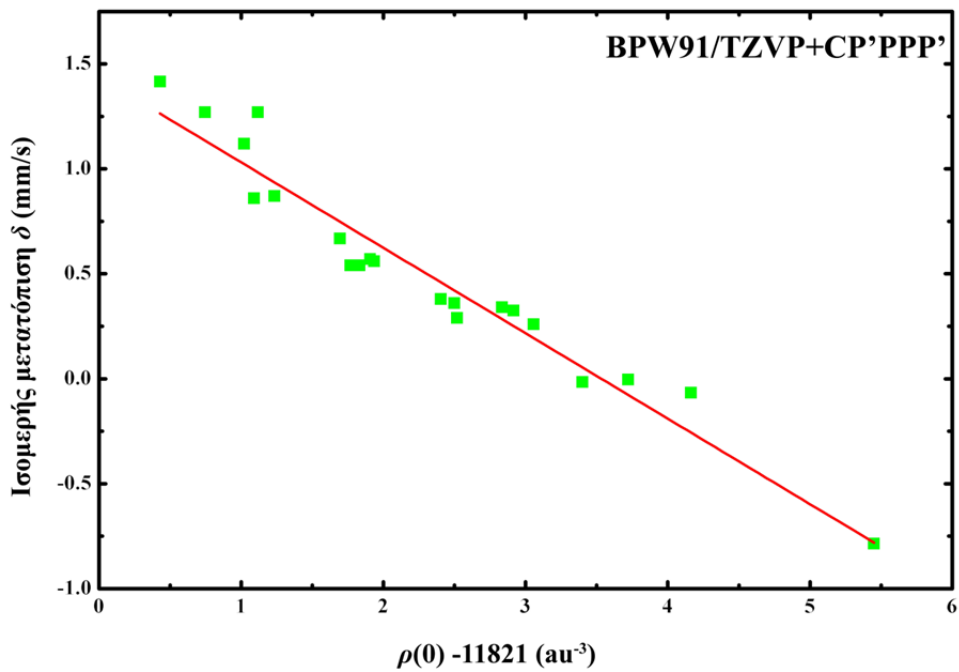
Σχήμα 6.1. Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ισομερούς μετατόπισης στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/TZVP.



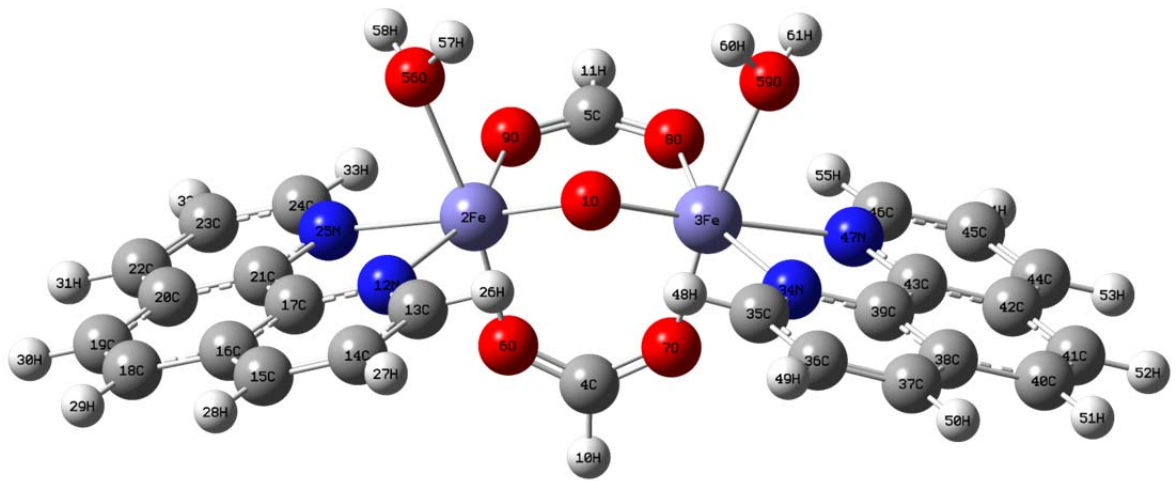
Σχήμα 6.2. Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ισομερούς μετατόπισης στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/TZVP+CP'PPP'.



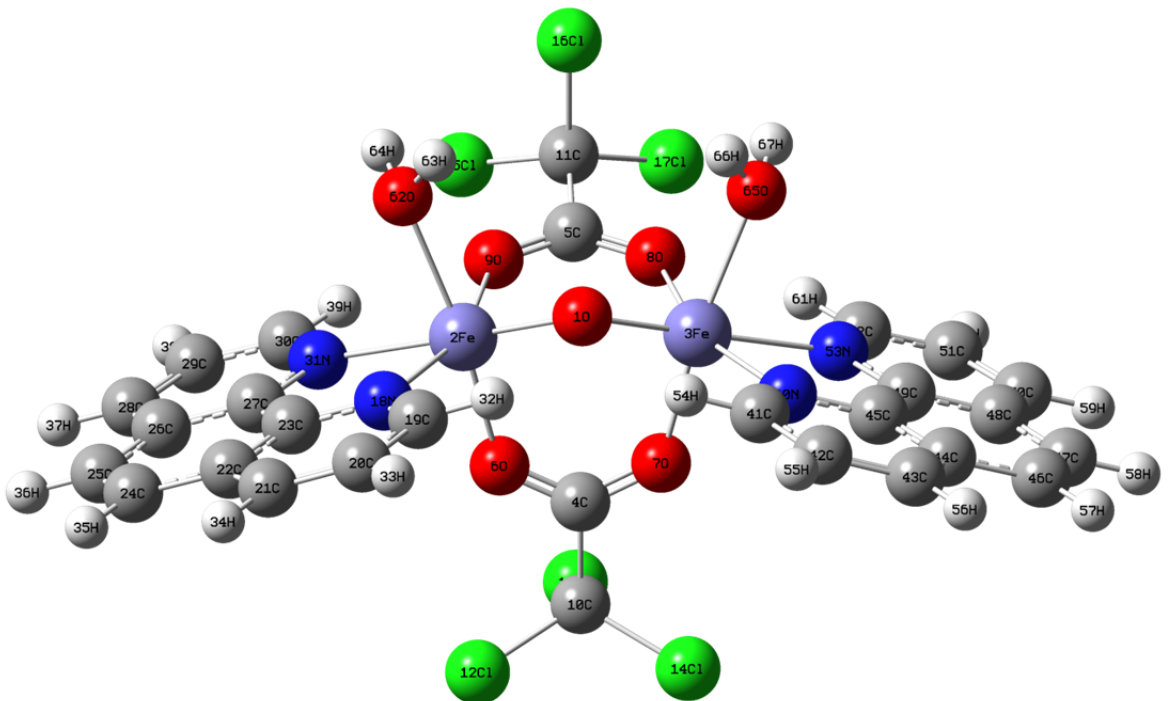
Σχήμα 6.3. Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ισομερούς μετατόπισης στο επίπεδο θεωρίας BPW91/TZVP.



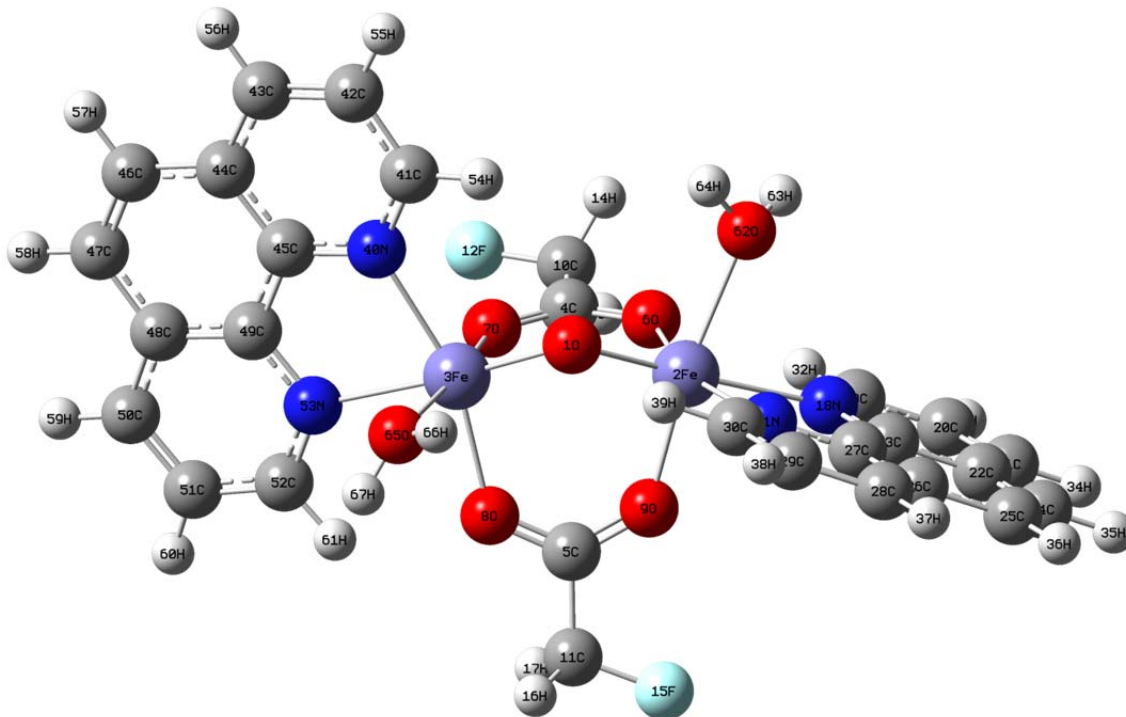
Σχήμα 6.4. Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ισομερούς μετατόπισης στο επίπεδο θεωρίας BPW91/TZVP+CP'PPP'.



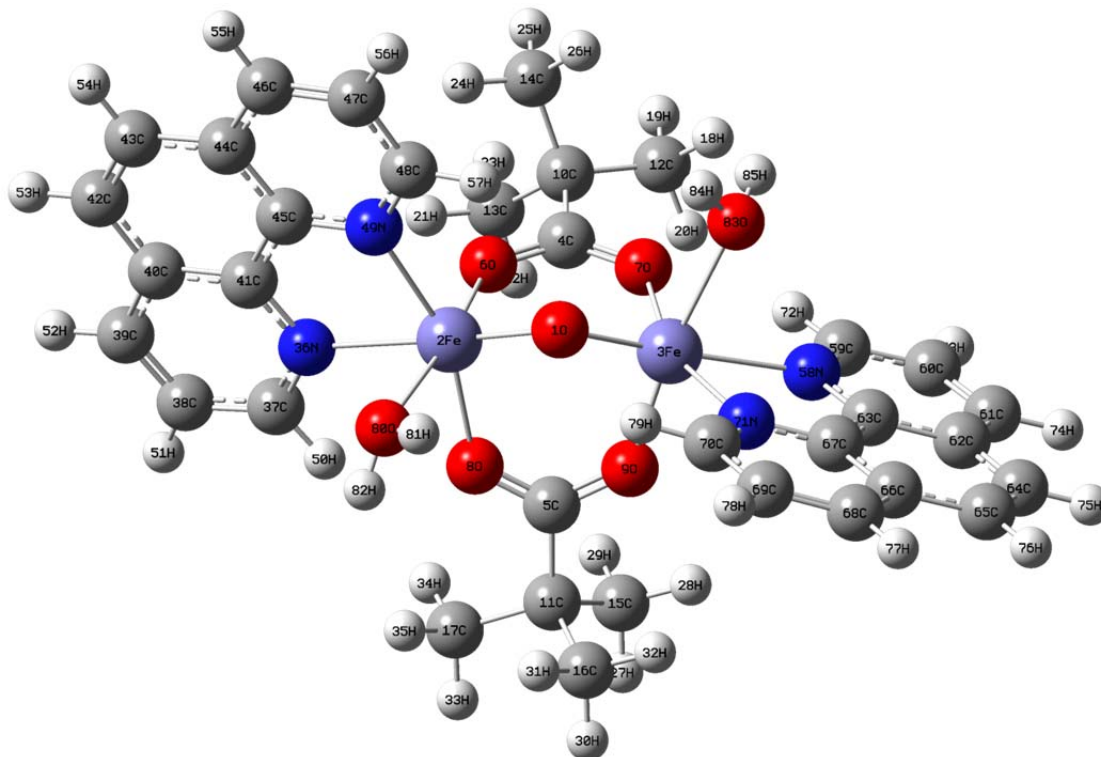
Σχήμα 7.1. Δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HCOO})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.



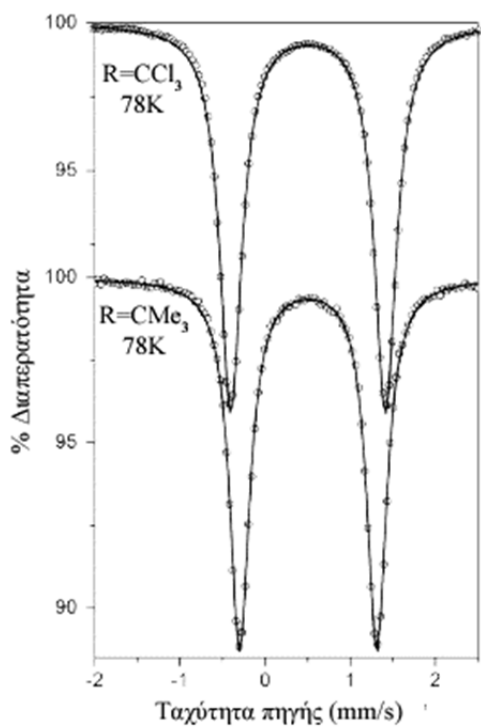
Σχήμα 7.2. Δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.



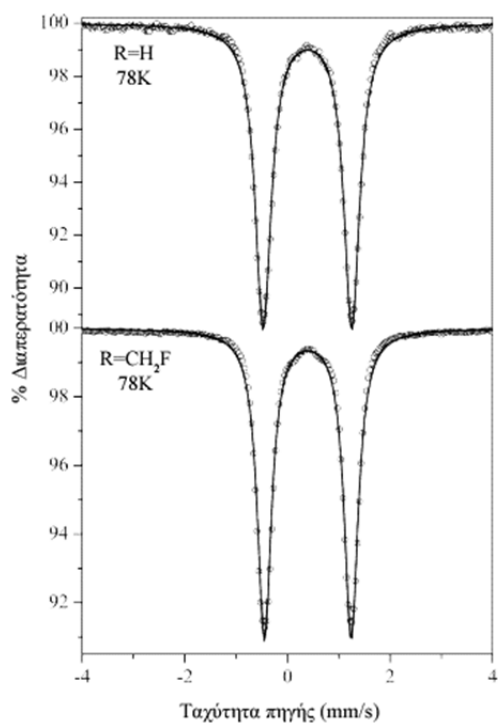
Σχήμα 7.3. Δομή του συμπλόκου ιόντος $[Fe_2O(CH_2FCOO)_2(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$.



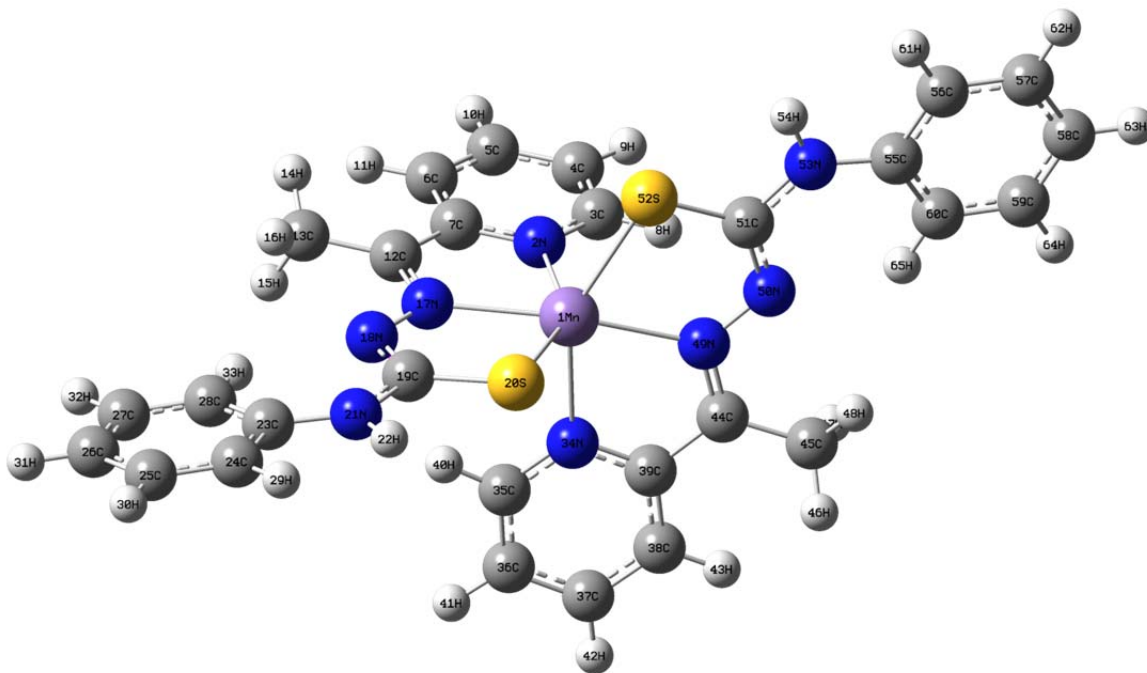
Σχήμα 7.4. Δομή του συμπλόκου ιόντος $[Fe_2O(CMe_3COO)_2(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$.



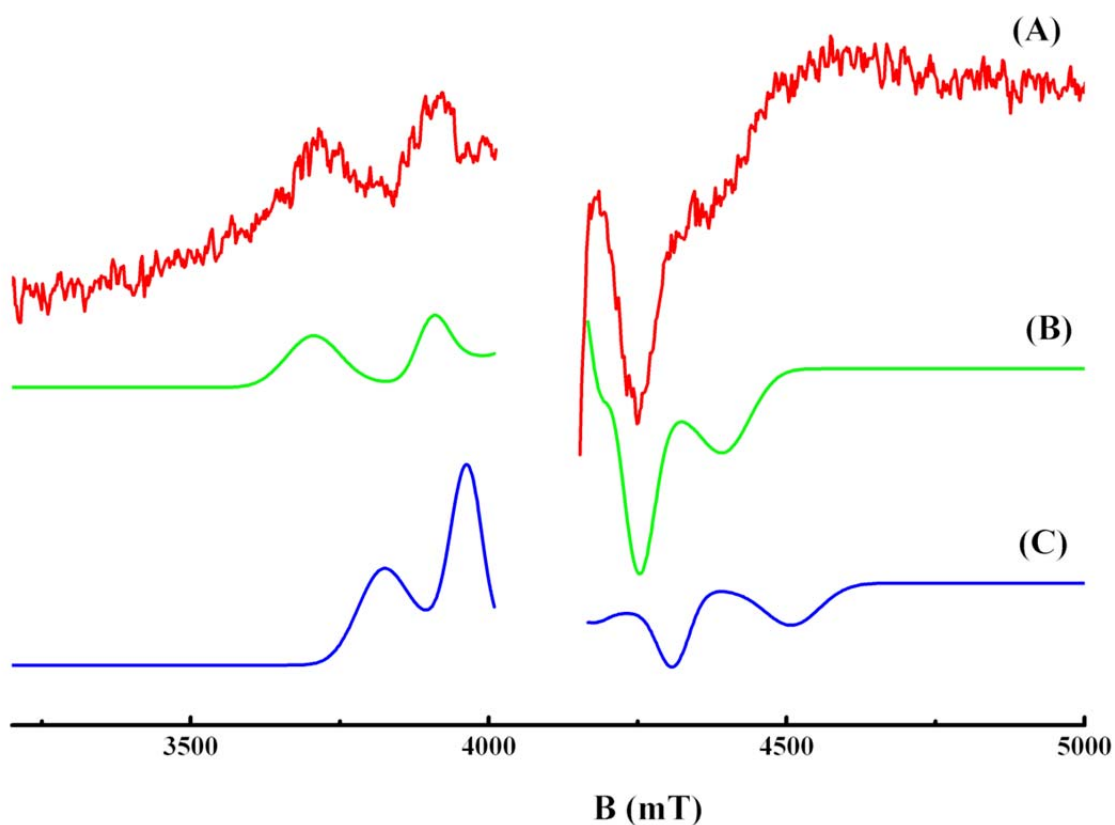
Σχήμα 7.5. Τα φάσματα Mössbauer στους 78 K των συμπλόκων όπου $R = \text{CCl}_3$ και $R = \text{CMe}_3$.



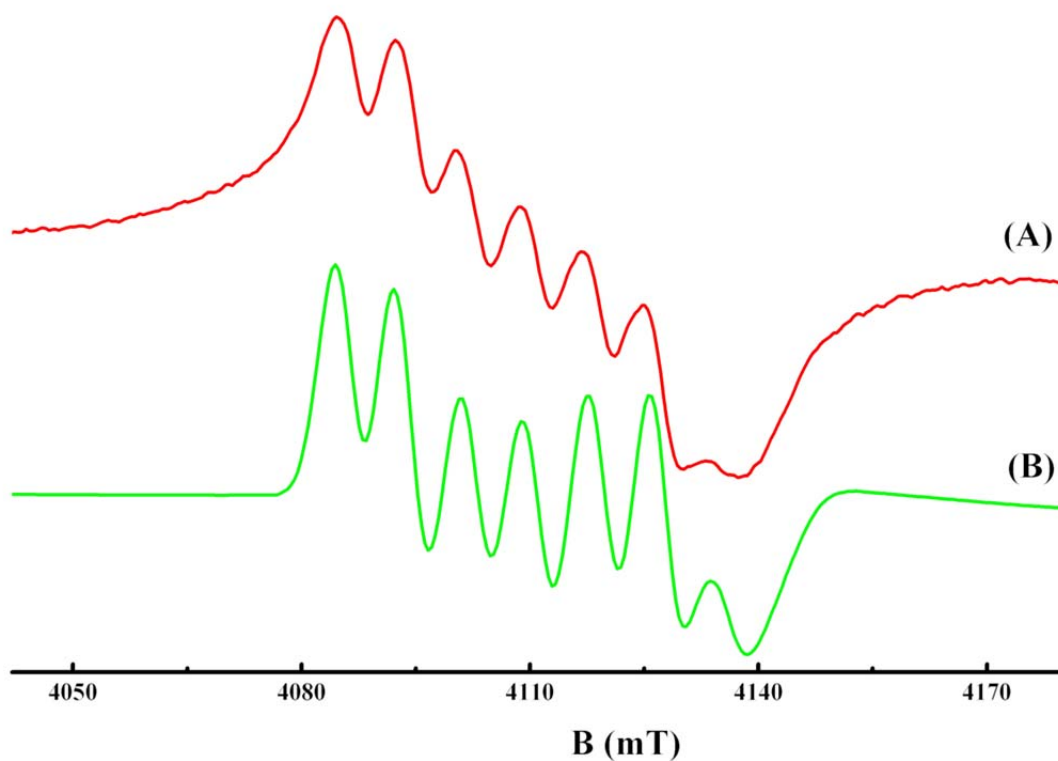
Σχήμα 7.6. Τα φάσματα Mössbauer στους 78 K των συμπλόκων όπου $R = \text{H}$ και $R = \text{CH}_2\text{F}$.



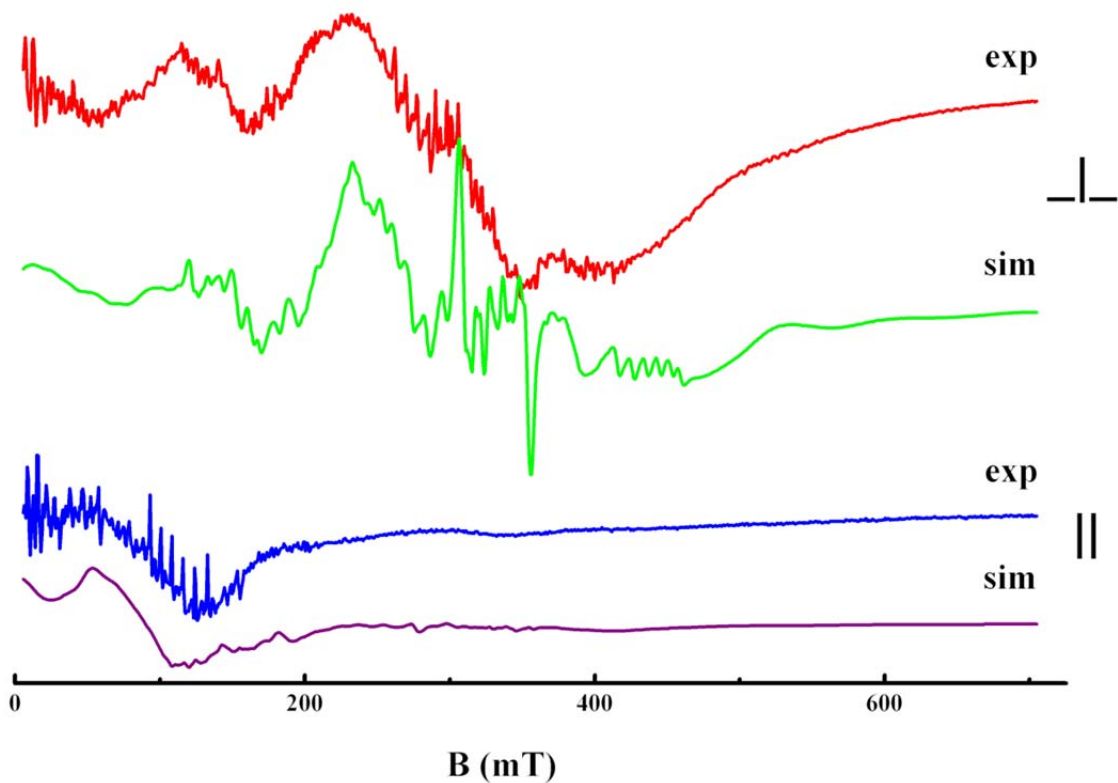
Σχήμα 8.1. Δομή του συμπλόκου ιόντος $[Mn(Ac_4Ph)_2]$.



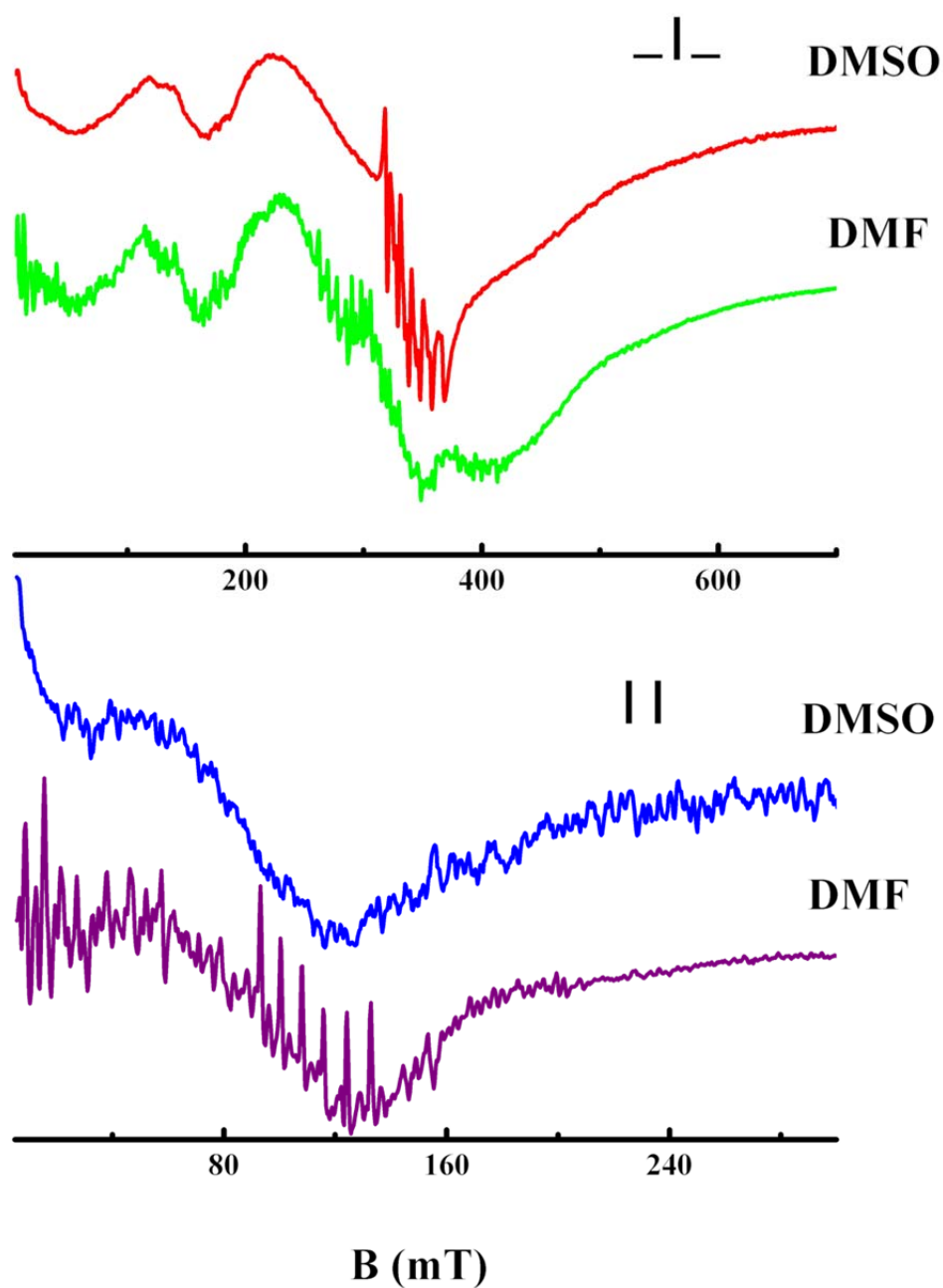
Σχήμα 8.2. (A) Πειραματικό φάσμα EPR. (B) και (C) Προσομοιώσεις φασμάτων EPR. Συνθήκες: Πεδίο 115 GHz, παγωμένο διάλυμα του $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$ σε DMF. Τα φάσματα προσομοίωσης υπολογίζονται βάσει της εξίσωσης (8.1) όπου $D = -0.095 \text{ cm}^{-1}$ (B) ή $D = +0.095 \text{ cm}^{-1}$ (C), $E/D = 0.15$, $A = 7.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.999$, $\sigma_D = 0.01 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{E/D} = 0.04$ και $\sigma_B = 2 \text{ mT}$.



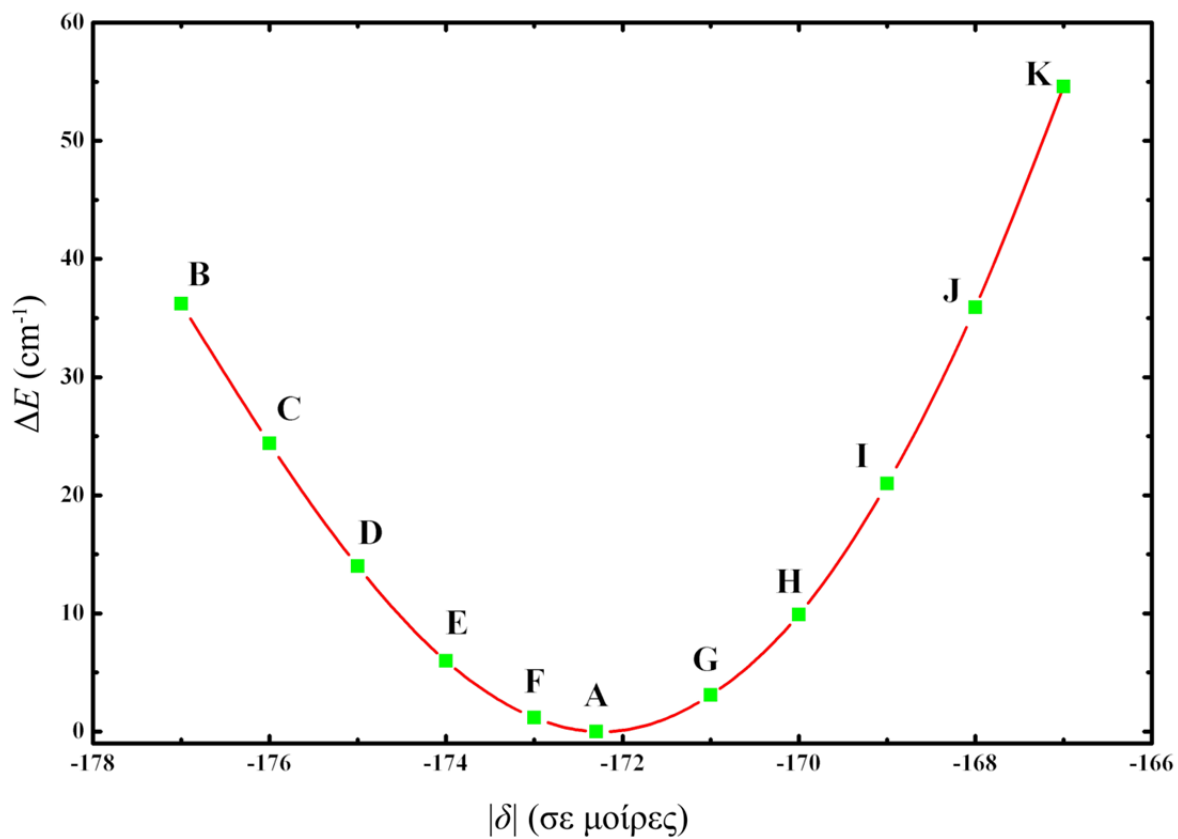
Σχήμα 8.3. (A) Πειραματικό φάσμα EPR. (B) Προσομοίωση φάσματος EPR. Συνθήκες: Πεδίο 115 GHz, παγωμένο διάλυμα του $[\text{Mn}(\text{Ac4Ph})_2]$ σε DMF. Το φάσμα προσομοίωσης υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης (8.1) όπου $D = -0.095 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.15$, $A = 7.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.999$, $\sigma_D = 0.01 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{E/D} = 0.04$ και $\sigma_B = 2 \text{ mT}$.



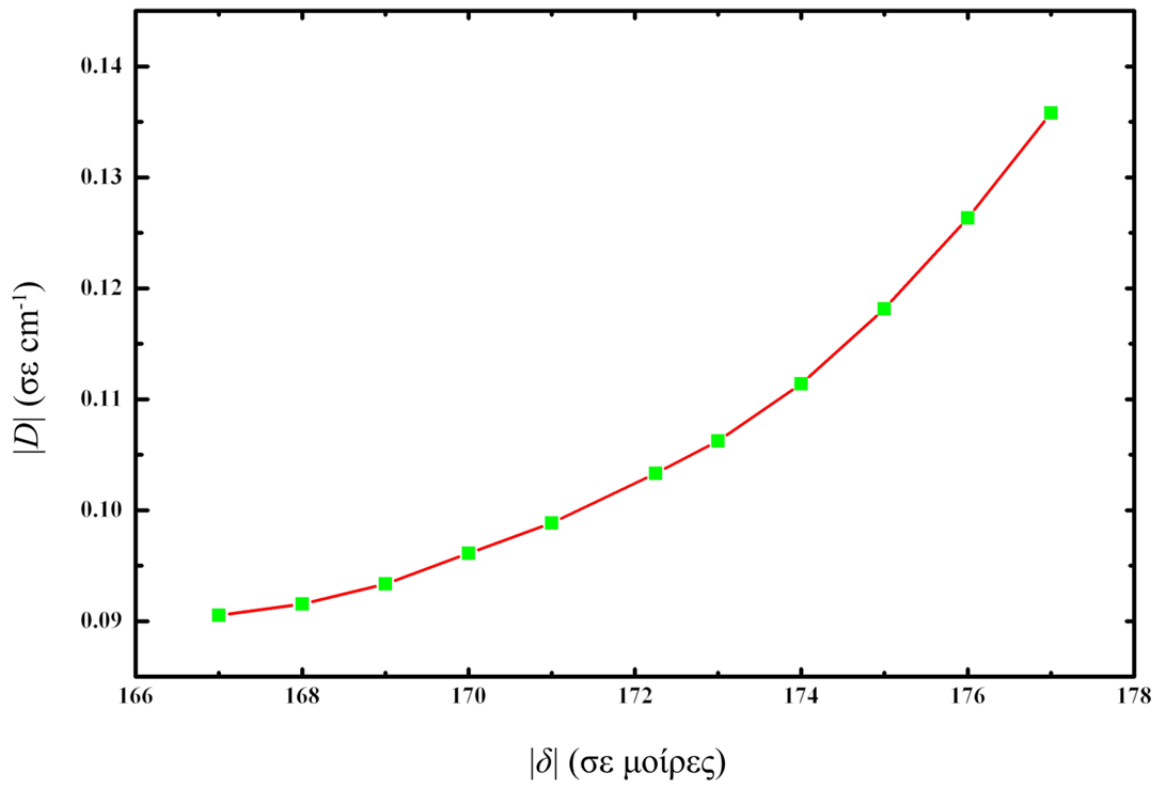
Σχήμα 8.4. Φάσματα διπλής σάρωσης στην περιοχή X σε παγωμένο διάλυμα του $[\text{Mn}(\text{Ac}_4\text{Ph})_2]$ με διαλύτη DMF. Οι προσομοιώσεις των φασμάτων ελήφθησαν με τις παραμέτρους του Πίνακα 8.1. Συνθήκες: $T = 10 \text{ K}$, διαμόρφωση πλάτους (modulation amplitude) 1.0 mT , μικροκυμματική ισχύς 2.2 mW , κάθετο πεδίο 9.59 GHz , παράλληλο πεδίο 9.31 GHz .



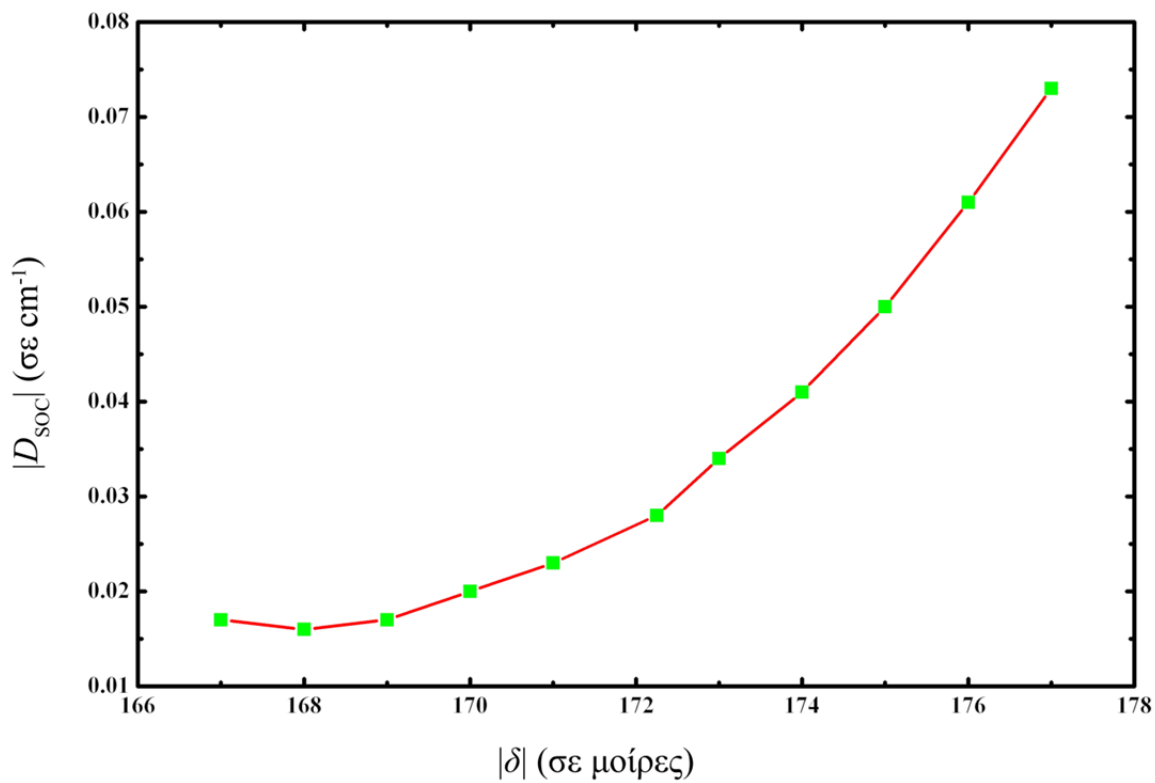
Σχήμα 8.5. Φάσματα διπλής σάρωσης στην περιοχή X σε παγωμένο διάλυμα του $[\text{Mn}(\text{Ac}_4\text{Ph})_2]$ με διαλύτη DMF. Οι προσομοιώσεις των φασμάτων ελήφθησαν με τις παραμέτρους του Πίνακα 8.1. Συνθήκες: $T = 10 \text{ K}$, διαμόρφωση πλάτους (modulation amplitude) 1.0 mT , μικροκυμματική ισχύς 2.2 mW , κάθετο πεδίο 9.59 GHz (DMF), κάθετο πεδίο 9.60 GHz (DMSO), παράλληλο πεδίο 9.31 GHz (DMF), παράλληλο πεδίο 9.32 GHz (DMSO).



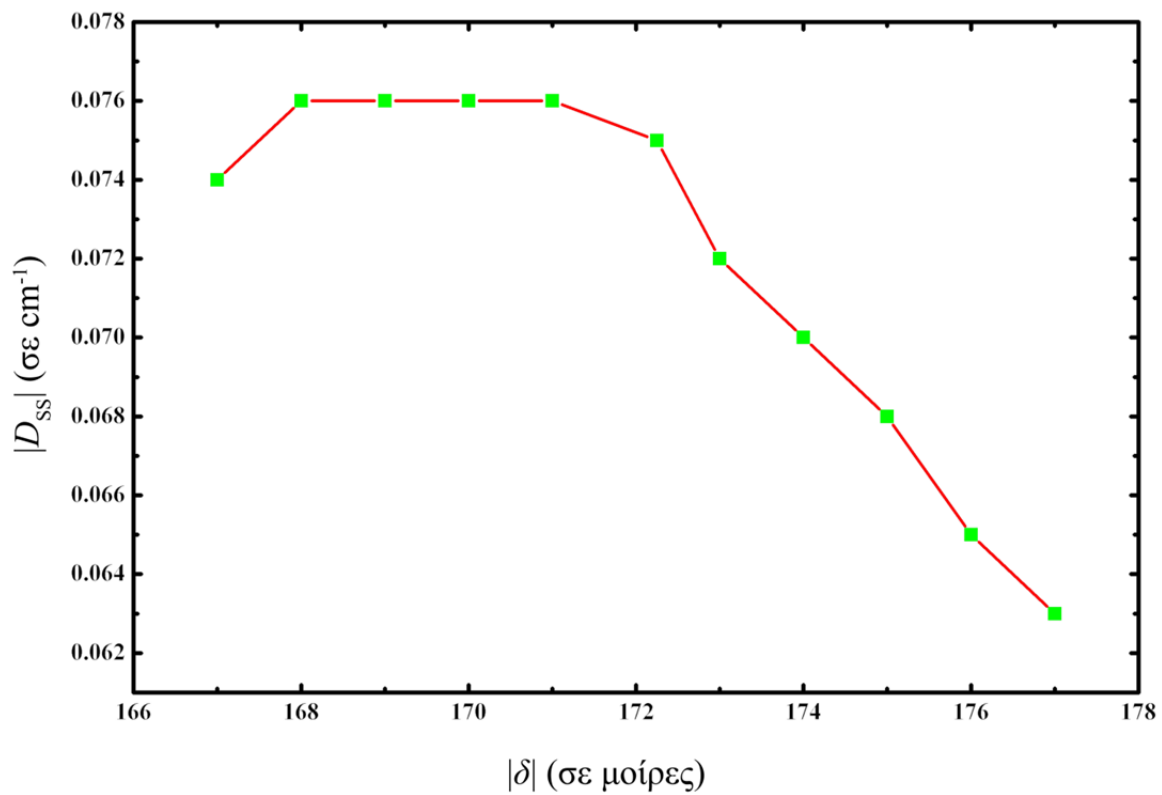
Σχήμα 8.6. Γραφική παράσταση της διαφοράς στην ηλεκτρονιακή ενέργεια ΔE (σε cm^{-1}) μεταξύ του τοπικού ελάχιστου **A** και των περιστροφικών διαμορφομερών του **B-K**, συναρτήσει της απόλυτης τιμής της δίδερης γωνίας δ (σε μοίρες).



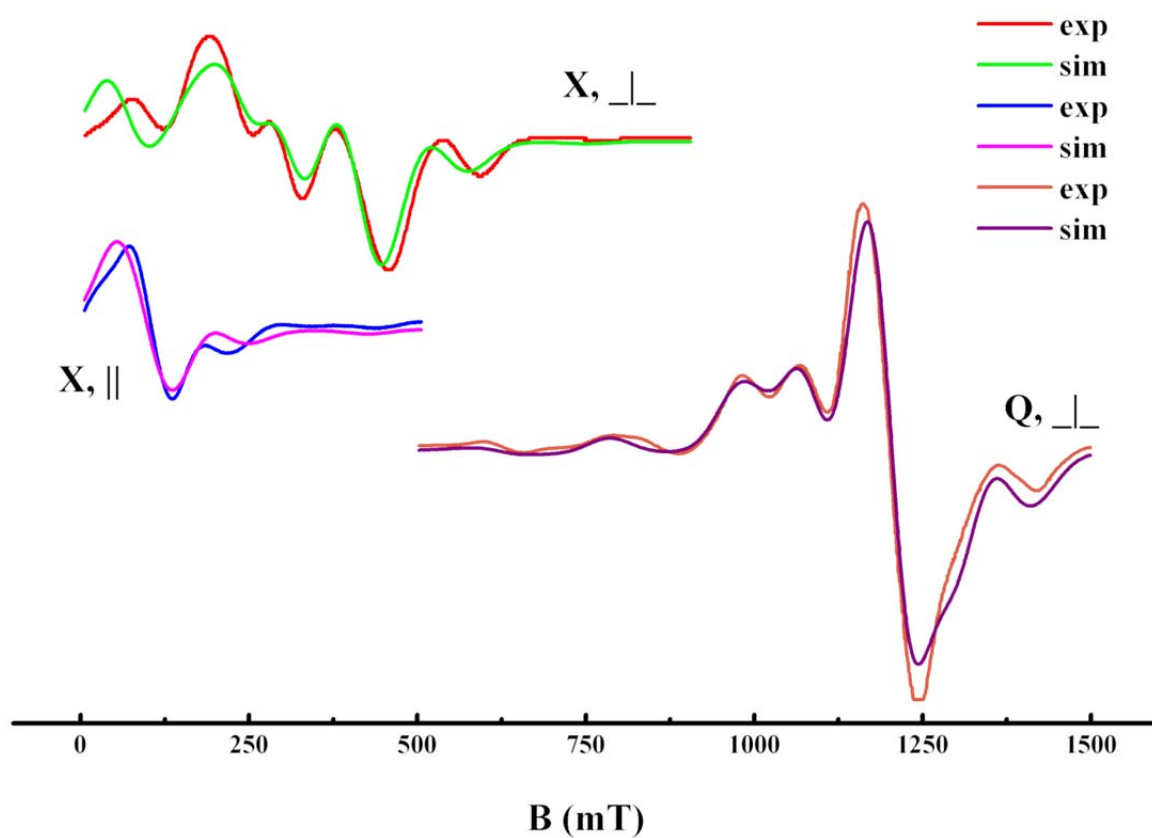
Σχήμα 8.7. Γραφική παράσταση της απόλυτης τιμής της παραμέτρου D (σε cm^{-1}) συναρτήσει της απόλυτης τιμής της δίδερης γωνίας δ (σε μοίρες) για το τοπικό ελάχιστο **A** και τα περιστροφικά διαμορφωμερή του **B-K**.



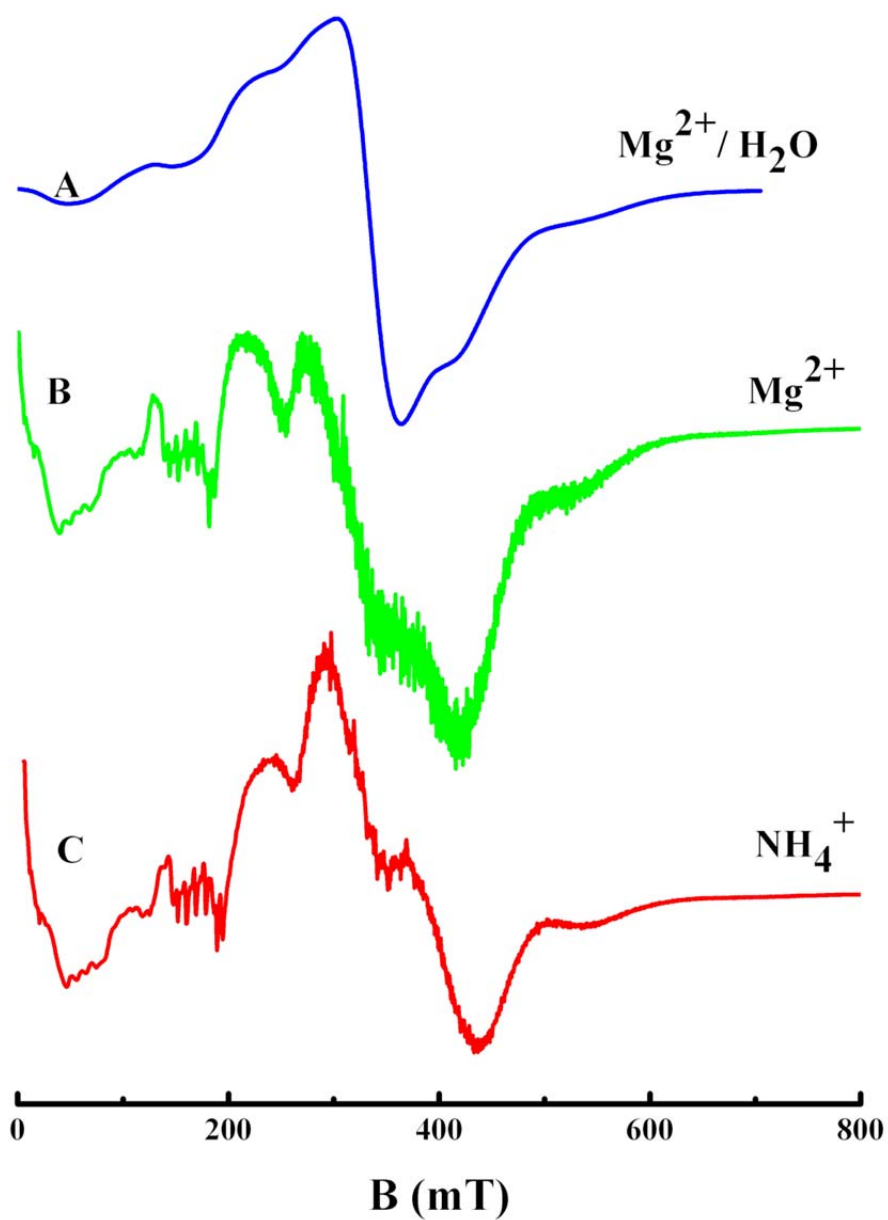
Σχήμα 8.8. Γραφική παράσταση της απόλυτης τιμής της παραμέτρου D_{SOC} (σε cm^{-1}) συναρτήσει της απόλυτης τιμής της δίδερης γωνίας δ (σε μοίρες) για το τοπικό ελάχιστο **A** και τα περιστροφικά διαμορφωμερή του **B-K**.



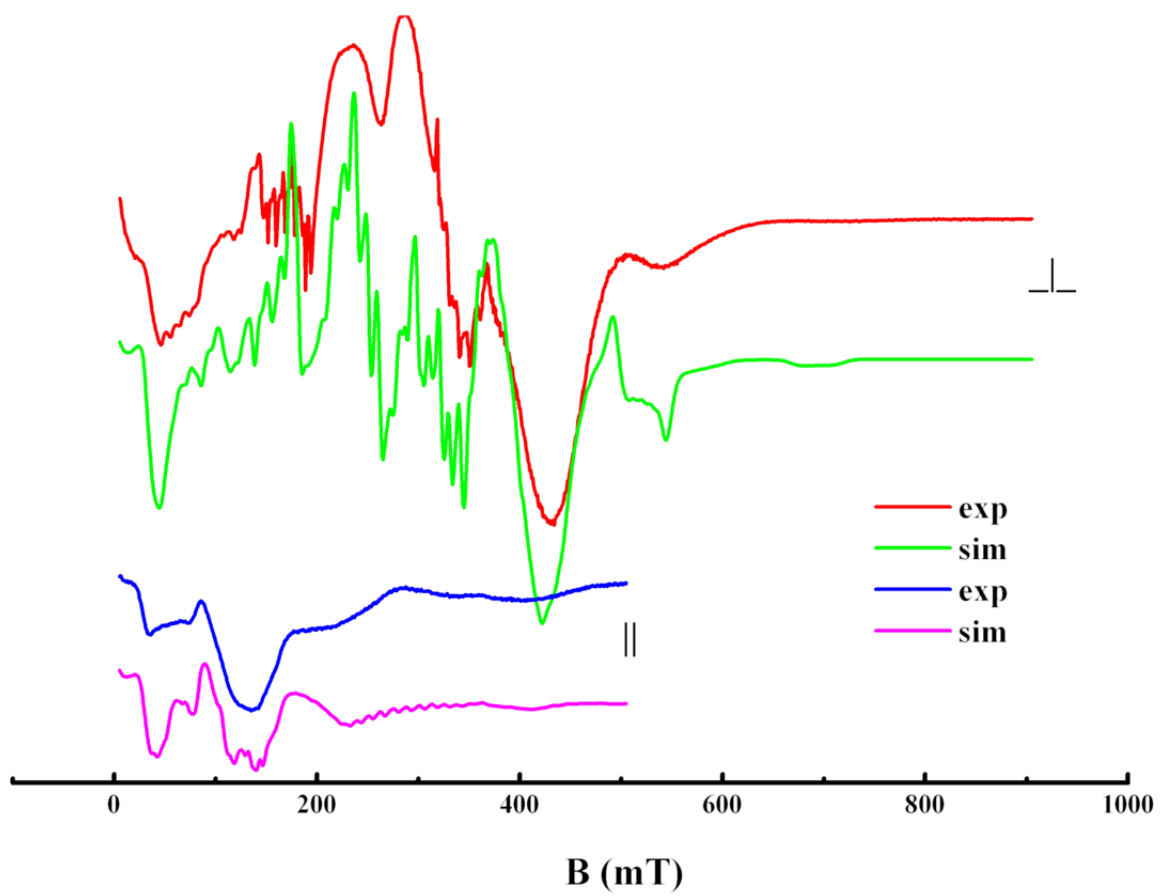
Σχήμα 8.9. Γραφική παράσταση της απόλυτης τιμής της παραμέτρου D_{SS} (σε cm^{-1}) συναρτήσει της απόλυτης τιμής της διεδρης γωνίας δ (σε μοίρες) για το τοπικό ελάχιστο **A** και τα περιστροφικά διαμορφωμερή του **B-K**.



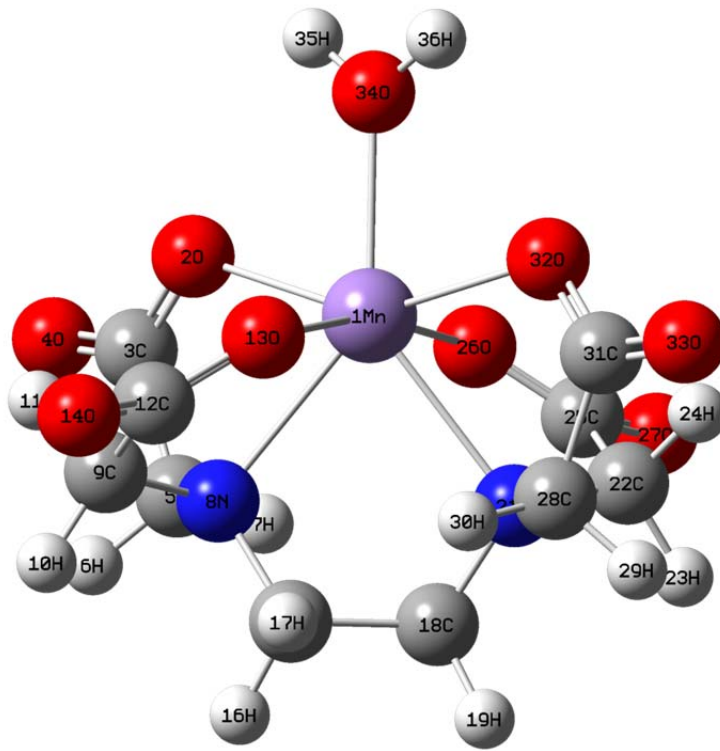
Σχήμα 9.1. Φάσματα EPR από στερεό δείγμα σκόνης του άλατος με Mg^{2+} στη μικροκυματική ζώνη X (κάθετος και παράλληλος τρόπος) και στη ζώνη Q (κάθετος τρόπος) στους 293 K.



Σχήμα 9.2. Φάσματα EPR από παγωμένα διαλύματα αλάτων του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. (A) Mg^{2+} σε H_2O , (B) Mg^{2+} σε 60% H_2O / 40% MeOH , και (C) NH_4^+ σε 60% H_2O / 40% MeOH .



Φάσμα 9.3. Φάσματα διπλού τρόπου EPR από παγωμένο διάλυμα NH_4^+ σε 60% H_2O / 40% MeOH.



Σχήμα 9.4. Βελτιστοποιημένη δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Θα πρέπει να σημειωθεί πως έχουν αφαιρεθεί κάποιες κενές γραμμές από τα αρχεία, οι οποίες ωστόσο είναι απαραίτητες για να «τρέξει» σωστά το πρόγραμμα.

Gaussian input file 01:

```
% nproc=2
% mem=200MW
% chk=fe-II-cl-4a
# p b3lyp/tzvp 5d 7f scf=(maxcycle=1024,save) geom=(distance,angle,dihedral)
# opt=(gdiis,tight,maxcycle=100) int=ultrafine test ginput pop=full
Fe(II), S=2, high-spin, tetra-chloro complex, geometry optimisation, D2d symmetry, weak Jahn-Teller
distortion
-2 5
Fe1
Cl2 1 B1
Cl3 1 B2 2 A1
Cl4 1 B3 2 A2 3 D1
Cl5 1 B4 2 A3 3 D2
B1      2.15000000
B2      2.15000000
B3      2.15000000
B4      2.15000000
A1      118.00000000
A2      105.38265330
A3      105.38265330
D1      117.25019162
D2      -117.25019162
```

Gaussian input file 02:

```
% nproc=2
% mem=200MW
% chk=fe-II-cl-4a-freq
# p b3lyp/tzvp 5d 7f scf=(maxcycle=1024,save,tight) guess=read int=ultrafine test ginput pop=full
```

```
# geom=(checkpoint,distance,angle,dihedral) freq
Fe(II), S=2, high-spin, tetra-chloro complex, frequencies calculation, D2d symmetry, weak Jahn-Teller
distortion
-2 5
```

Gaussian input file 03:

```
% nproc=4
% mem=400MW
% chk=mn-complex-opt-1
# p bp86/tzvp 5d 7f scf=(tight,maxcycle=1024,save) test
# geom=(modredundant,distance,angle,dihedral) ginput pop=full
# opt=(gdiis,modredundant,tight,maxcycle=300) int=ultrafine
Mn(II), high-spin (S=5/2) six-coordinated complex with two tridentate ligands,
{di-[4-phenyl-2-acetylpyridine-thiosemicarbazone]manganese(II)},
distorted octahedral, centrosymmetric structure, C2 symmetry, geometry optimisation,
C(19)-N(18)-N(17)-C(12) and C(51)-N(50)-N(49)-C(44) dihedral angle values set at -174 degrees
```

0 6

Mn1	0.00000000	-0.00000000	0.11709989
N2	1.62080139	-0.33511299	-1.47833238
C3	1.86881844	-1.50941919	-2.07394730
C4	2.86465112	-1.68391171	-3.03858804
C5	3.63493844	-0.57260559	-3.39518770
C6	3.39215146	0.65252108	-2.77760003
C7	2.37420206	0.75350819	-1.80512025
H8	1.23953862	-2.34399763	-1.75364374
H9	3.02718558	-2.66332030	-3.48985858
H10	4.42083688	-0.65925719	-4.14863934
H11	3.97998783	1.52883217	-3.04969958
C12	2.06308552	2.00661927	-1.11158618
C13	2.88266045	3.24707737	-1.32502473
H14	3.93435061	3.01060550	-1.53589030
H15	2.49462736	3.84618925	-2.16725197
H16	2.82856969	3.87587964	-0.42706616
N17	1.02048350	1.97408442	-0.30253611
N18	0.67380548	3.13890097	0.29446489
C19	-0.30787339	3.01770693	1.19737773
S20	-1.09553251	1.55152195	1.73213186

N21	-0.74915221	4.16693689	1.81969419
H22	-1.45691305	3.96652262	2.52476188
C23	-0.40947615	5.52561226	1.69281622
C24	-1.01535426	6.41316095	2.61000654
C25	-0.75407556	7.78054452	2.55575614
C26	0.11675110	8.29755421	1.58806254
C27	0.71568893	7.42052984	0.67816837
C28	0.46224299	6.04609804	0.71638495
H29	-1.69303475	6.01843186	3.37283641
H30	-1.23348447	8.44604956	3.27707900
H31	0.32389556	9.36844984	1.54598221
H32	1.39560350	7.80889953	-0.08404464
H33	0.92701398	5.36174503	0.01104351
N34	-1.62080139	0.33511299	-1.47833238
C35	-1.86881844	1.50941919	-2.07394730
C36	-2.86465112	1.68391171	-3.03858804
C37	-3.63493844	0.57260559	-3.39518770
C38	-3.39215146	-0.65252108	-2.77760003
C39	-2.37420206	-0.75350819	-1.80512025
H40	-1.23953862	2.34399763	-1.75364374
H41	-3.02718558	2.66332030	-3.48985858
H42	-4.42083688	0.65925719	-4.14863934
H43	-3.97998783	-1.52883217	-3.04969958
C44	-2.06308552	-2.00661927	-1.11158618
C45	-2.88266045	-3.24707737	-1.32502473
H46	-3.93435061	-3.01060550	-1.53589030
H47	-2.49462736	-3.84618925	-2.16725197
H48	-2.82856969	-3.87587964	-0.42706616
N49	-1.02048350	-1.97408442	-0.30253611
N50	-0.67380548	-3.13890097	0.29446489
C51	0.30787339	-3.01770693	1.19737773
S52	1.09553251	-1.55152195	1.73213186
N53	0.74915221	-4.16693689	1.81969419
H54	1.45691305	-3.96652262	2.52476188
C55	0.40947615	-5.52561226	1.69281622
C56	1.01535426	-6.41316095	2.61000654
C57	0.75407556	-7.78054452	2.55575614
C58	-0.11675110	-8.29755421	1.58806254

C59	-0.71568893	-7.42052984	0.67816837
C60	-0.46224299	-6.04609804	0.71638495
H61	1.69303475	-6.01843186	3.37283641
H62	1.23348447	-8.44604956	3.27707900
H63	-0.32389556	-9.36844984	1.54598221
H64	-1.39560350	-7.80889953	-0.08404464
H65	-0.92701398	-5.36174503	0.01104351
D 19 18 17 12	-174.00000	F	
D 51 50 49 44	-174.00000	F	

Orca input file 01:

```
# [FeCl4]2- Mossbauer parameters calculation
! UKS B3LYP/G TZVP TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv
%method SpecialGridAtoms 26
  SpecialGridIntAcc 7
end
%rel SOCType 3
  SOCFlags 1,3,3,1
end
* xyz -2 5
# Cartesian coordinates from Gaussian03-job fe-II-cl-4a
Fe  0.000000  0.000000  0.000000
Cl  0.000000  1.933653  1.454357
Cl  0.000000 -1.933653  1.454357
Cl -1.933653  0.000000 -1.454357
Cl  1.933653  0.000000 -1.454357
*
%epnmmr origin centerofelcharge
  nuclei = all fe { fgrad, rho }
  printlevel 4
end
```

Orca input file 02:

```
# [FeCl4]2- Mossbauer parameters calculation
! UKS B3LYP/G TZVP TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv
```

```

%method SpecialGridAtoms 26
  SpecialGridIntAcc 7
end
%basis NewGTO Fe "CP(PPP)" end
end
%rel SOCType 3
  SOCFlags 1,3,3,1
end
* xyz -2 5
# Cartesian coordinates from Gaussian03-job fe-II-cl-4a
Fe 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 1.933653 1.454357
Cl 0.000000 -1.933653 1.454357
Cl -1.933653 0.000000 -1.454357
Cl 1.933653 0.000000 -1.454357
*
%epnmr origin centerofelcharge
  nuclei = all fe { fgrad, rho }
  printlevel 4
end

```

Orca input file 03:

```

# {Fe2O(HCOO)2(phen)2(H2O)2}2+ high-spin state SCF calculation
! UKS B3LYP/G TZVP TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv XYZFile
%scf MaxIter 2000
  ConvCheckMode = 0
end
%method SpecialGridAtoms 26
  SpecialGridIntAcc 7
end
* xyz +2 11
# Cartesian coordinates from XRD structure
Fe 7.07303 2.33920 2.61159
O 6.79417 3.15652 4.18285
Fe 5.98271 2.27306 5.51076
O 5.29331 1.37294 2.36344

```

C	4.50202	1.01622	3.25871
O	4.64001	1.15436	4.48873
H	3.65690	0.56772	2.92377
O	7.94237	0.67748	3.43136
C	7.90317	0.24601	4.60032
O	7.26177	0.70776	5.56997
H	8.32685	-0.56772	4.79277
N	8.96691	3.23695	2.17469
C	9.59777	4.12827	2.92747
C	10.85966	4.62313	2.57403
C	11.45502	4.21154	1.44153
C	10.80228	3.30318	0.59771
C	9.54649	2.84144	1.01037
C	11.34599	2.82346	-0.63842
C	10.66227	1.96431	-1.41377
C	9.36751	1.45715	-1.01962
C	8.82461	1.90092	0.20540
C	8.63645	0.53650	-1.74316
C	7.43280	0.09273	-1.26944
C	6.95271	0.57245	-0.04071
N	7.62853	1.46850	0.67506
H	9.19549	4.52284	3.75649
H	11.14410	5.10948	3.07181
H	12.25263	4.54176	1.23983
H	12.18365	3.16977	-0.94375
H	11.12940	1.50446	-2.27610
H	8.80064	0.19870	-2.53517
H	6.93366	-0.54880	-1.72095
H	6.05858	0.30278	0.38860
N	6.95156	3.28426	7.13419
C	7.88963	4.20113	7.03371
C	8.47735	4.81900	8.14585
C	8.06512	4.45755	9.38938
C	7.05535	3.49716	9.54852
C	6.52472	2.92944	8.38457
C	6.52171	3.07988	10.81611
C	5.54802	2.17626	10.89938
C	4.97292	1.57353	9.72987


```

C  5.47532  1.95769  8.47154
C  3.95960  0.62260  9.74097
C  3.49960  0.09367  8.57146
C  4.06472  0.51663  7.35384
N  5.02195  1.43065  7.30480
H  8.23366  4.47553  6.25465
H  9.17782  5.44065  7.93860
H  8.39648  4.84454  10.01114
H  6.96480  3.43471  11.54705
H  5.23994  1.90186  11.65808
H  3.53361  0.38794  10.52928
H  2.87892 -0.63395  8.53075
H  3.83966  0.16085  6.49522
O  6.17891  3.88320  1.48039
H  5.79722  4.24844  2.01703
H  5.68300  3.67126  0.81422
O  4.39785  3.72992  5.56997
H  4.54570  4.23898  4.92230
H  3.76784  3.48202  5.51446

```

*

Orca input file 04:

```

# {Fe2O(HCOO)2(phen)2(H2O)2}2+ J magnetic coupling constant calculation
! UKS B3LYP/G TZVP TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid VerySlowConv XYZFile
%scf MaxIter 2000
  Guess MORead
  MOInp  "h-guess.gbwn"
  FlipSpin 2
  FinalMs 0
end
%method SpecialGridAtoms 26
  SpecialGridIntAcc 7
end
* xyz +2 11
# Cartesian coordinates from XRD structure
Fe 7.07303 2.33920 2.61159
O 6.79417 3.15652 4.18285

```

Fe	5.98271	2.27306	5.51076
O	5.29331	1.37294	2.36344
C	4.50202	1.01622	3.25871
O	4.64001	1.15436	4.48873
H	3.65690	0.56772	2.92377
O	7.94237	0.67748	3.43136
C	7.90317	0.24601	4.60032
O	7.26177	0.70776	5.56997
H	8.32685	-0.56772	4.79277
N	8.96691	3.23695	2.17469
C	9.59777	4.12827	2.92747
C	10.85966	4.62313	2.57403
C	11.45502	4.21154	1.44153
C	10.80228	3.30318	0.59771
C	9.54649	2.84144	1.01037
C	11.34599	2.82346	-0.63842
C	10.66227	1.96431	-1.41377
C	9.36751	1.45715	-1.01962
C	8.82461	1.90092	0.20540
C	8.63645	0.53650	-1.74316
C	7.43280	0.09273	-1.26944
C	6.95271	0.57245	-0.04071
N	7.62853	1.46850	0.67506
H	9.19549	4.52284	3.75649
H	11.14410	5.10948	3.07181
H	12.25263	4.54176	1.23983
H	12.18365	3.16977	-0.94375
H	11.12940	1.50446	-2.27610
H	8.80064	0.19870	-2.53517
H	6.93366	-0.54880	-1.72095
H	6.05858	0.30278	0.38860
N	6.95156	3.28426	7.13419
C	7.88963	4.20113	7.03371
C	8.47735	4.81900	8.14585
C	8.06512	4.45755	9.38938
C	7.05535	3.49716	9.54852
C	6.52472	2.92944	8.38457
C	6.52171	3.07988	10.81611

C	5.54802	2.17626	10.89938
C	4.97292	1.57353	9.72987
C	5.47532	1.95769	8.47154
C	3.95960	0.62260	9.74097
C	3.49960	0.09367	8.57146
C	4.06472	0.51663	7.35384
N	5.02195	1.43065	7.30480
H	8.23366	4.47553	6.25465
H	9.17782	5.44065	7.93860
H	8.39648	4.84454	10.01114
H	6.96480	3.43471	11.54705
H	5.23994	1.90186	11.65808
H	3.53361	0.38794	10.52928
H	2.87892	-0.63395	8.53075
H	3.83966	0.16085	6.49522
O	6.17891	3.88320	1.48039
H	5.79722	4.24844	2.01703
H	5.68300	3.67126	0.81422
O	4.39785	3.72992	5.56997
H	4.54570	4.23898	4.92230
H	3.76784	3.48202	5.51446

*

Orca input file 05:

```
# {Fe2O(HCOO)2(phen)2(H2O)2}2+ Mossbauer parameters calculation
! UKS B3LYP/G TZVP TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv XYZFile
%scf MaxIter 2000
  Guess MORead
  MOInp "h-mossbauer-guess.gbwn"
end
%method SpecialGridAtoms 26
  SpecialGridIntAcc 7
end
%rel SOCType 3
  SOCFlags 1,3,3,1
end
* xyz +2 1
```

Cartesian coordinates from XRD structure

Fe	7.07303	2.33920	2.61159
O	6.79417	3.15652	4.18285
Fe	5.98271	2.27306	5.51076
O	5.29331	1.37294	2.36344
C	4.50202	1.01622	3.25871
O	4.64001	1.15436	4.48873
H	3.65690	0.56772	2.92377
O	7.94237	0.67748	3.43136
C	7.90317	0.24601	4.60032
O	7.26177	0.70776	5.56997
H	8.32685	-0.56772	4.79277
N	8.96691	3.23695	2.17469
C	9.59777	4.12827	2.92747
C	10.85966	4.62313	2.57403
C	11.45502	4.21154	1.44153
C	10.80228	3.30318	0.59771
C	9.54649	2.84144	1.01037
C	11.34599	2.82346	-0.63842
C	10.66227	1.96431	-1.41377
C	9.36751	1.45715	-1.01962
C	8.82461	1.90092	0.20540
C	8.63645	0.53650	-1.74316
C	7.43280	0.09273	-1.26944
C	6.95271	0.57245	-0.04071
N	7.62853	1.46850	0.67506
H	9.19549	4.52284	3.75649
H	11.14410	5.10948	3.07181
H	12.25263	4.54176	1.23983
H	12.18365	3.16977	-0.94375
H	11.12940	1.50446	-2.27610
H	8.80064	0.19870	-2.53517
H	6.93366	-0.54880	-1.72095
H	6.05858	0.30278	0.38860
N	6.95156	3.28426	7.13419
C	7.88963	4.20113	7.03371
C	8.47735	4.81900	8.14585
C	8.06512	4.45755	9.38938

```

C  7.05535  3.49716  9.54852
C  6.52472  2.92944  8.38457
C  6.52171  3.07988  10.81611
C  5.54802  2.17626  10.89938
C  4.97292  1.57353  9.72987
C  5.47532  1.95769  8.47154
C  3.95960  0.62260  9.74097
C  3.49960  0.09367  8.57146
C  4.06472  0.51663  7.35384
N  5.02195  1.43065  7.30480
H  8.23366  4.47553  6.25465
H  9.17782  5.44065  7.93860
H  8.39648  4.84454  10.01114
H  6.96480  3.43471  11.54705
H  5.23994  1.90186  11.65808
H  3.53361  0.38794  10.52928
H  2.87892 -0.63395  8.53075
H  3.83966  0.16085  6.49522
O  6.17891  3.88320  1.48039
H  5.79722  4.24844  2.01703
H  5.68300  3.67126  0.81422
O  4.39785  3.72992  5.56997
H  4.54570  4.23898  4.92230
H  3.76784  3.48202  5.51446

```

*

```

%epnmr origin centerofelcharge
  nuclei = all fe { fgrad, rho }
  printlevel 4
end

```

Orca input file 06:

```

# [Mn(Ac4Ph)2] ZFS-tensor calculation
! UKS TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv XYZFile
%scf MaxIter 2000
  ConvCheckMode = 0
  end
%method Exchange X_B88

```

```

Correlation    C_P86
SpecialGridAtoms 25
SpecialGridIntAcc 7
end
%basis Basis TZVP
end
%rel SOCType 0
end
* xyz 0 6
# The optimised coordinates come from the Gaussian job "mn-complex", BP86/TZVP
# The 6-coordinated complex (charge=0,high-spin,S=5/2) is of C2 symmetry
Mn    0.000000000000    0.000000000000    0.110864004258
N     1.643071371941   -0.197337737972   -1.485709177715
C     1.988654329507   -1.346029015334   -2.082655027532
C     3.007225146176   -1.438344862832   -3.034839211143
C     3.693842653111   -0.269137337956   -3.376916995409
C     3.349266833694    0.930517010230   -2.757730751716
C     2.314225801626    0.947801037867   -1.798289270480
H     1.421695958463   -2.228273312622   -1.773927682136
H     3.250688029521   -2.400037026721   -3.487804822457
H     4.493640537249   -0.291127745049   -4.120336909207
H     3.871070518333    1.850930474329   -3.018636584773
C     1.898399058323    2.169705971000   -1.103948930744
C     2.622347404723    3.470774056078   -1.301722815413
H     3.691769697471    3.317244972144   -1.499714932962
H     2.199971381134    4.042304085315   -2.146592099140
H     2.508379626603    4.089070706117   -0.402074095738
N     0.851183261813    2.052774284590   -0.308772258170
N     0.407958047764    3.184381372455    0.288228831641
C    -0.547114447781    2.979290046360    1.204421224425
S    -1.191728873027    1.450482254555    1.755134037185
N    -1.082807959369    4.086931278309    1.828038556473
H    -1.760448892757    3.826768252069    2.543111380806
C    -0.869354629621    5.470138228203    1.691463234621
C    -1.541476943391    6.303748645074    2.613099536305
C    -1.405956130390    7.688890132807    2.550140889021
C    -0.597981382562    8.277794511785    1.569102208993
C     0.066368896585    7.454071781669    0.654812503578

```

C	-0.060917143895	6.062539986850	0.701661776558
H	-2.170811596639	5.853089302290	3.386284680451
H	-1.934504260998	8.311846263285	3.275124478066
H	-0.489332159426	9.362828195702	1.520169450141
H	0.698513022248	7.898604606875	-0.117760947783
H	0.454966906611	5.419568702563	-0.007075490510
N	-1.643071371941	0.197337737972	-1.485709177715
C	-1.988654329507	1.346029015334	-2.082655027532
C	-3.007225146176	1.438344862832	-3.034839211143
C	-3.693842653111	0.269137337956	-3.376916995410
C	-3.349266833694	-0.930517010230	-2.757730751716
C	-2.314225801626	-0.947801037867	-1.798289270480
H	-1.421695958463	2.228273312622	-1.773927682137
H	-3.250688029520	2.400037026721	-3.487804822458
H	-4.493640537248	0.291127745049	-4.120336909208
H	-3.871070518332	-1.850930474329	-3.018636584773
C	-1.898399058323	-2.169705971000	-1.103948930744
C	-2.622347404723	-3.470774056078	-1.301722815413
H	-3.691769697470	-3.317244972144	-1.499714932963
H	-2.199971381134	-4.042304085315	-2.146592099140
H	-2.508379626602	-4.089070706117	-0.402074095739
N	-0.851183261813	-2.052774284590	-0.308772258170
N	-0.407958047764	-3.184381372455	0.288228831641
C	0.547114447781	-2.979290046360	1.204421224425
S	1.191728873026	-1.450482254555	1.755134037185
N	1.082807959368	-4.086931278309	1.828038556473
H	1.760448892757	-3.826768252069	2.543111380806
C	0.869354629621	-5.470138228202	1.691463234621
C	1.541476943390	-6.303748645074	2.613099536305
C	1.405956130390	-7.688890132807	2.550140889021
C	0.597981382562	-8.277794511785	1.569102208993
C	-0.066368896585	-7.454071781669	0.654812503578
C	0.060917143895	-6.062539986850	0.701661776558
H	2.170811596639	-5.853089302290	3.386284680451
H	1.934504260998	-8.311846263285	3.275124478066
H	0.489332159426	-9.362828195702	1.520169450141
H	-0.698513022248	-7.898604606875	-0.117760947783
H	-0.454966906611	-5.419568702563	-0.007075490511

```

*
%epnmmr Origin   CenterOfElCharge
  EWin   -300,300
  Tol     1e-6
  DTensor  ssandso
  DSOC    PK
  DSS     DIRECT
  PrintLevel 4
end

```

Orca input file 07:

```

# [Mn(Ac4Ph)2] ZFS-tensor calculation
! UKS TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv XYZFile
%scf  MaxIter 2000
      ConvCheckMode = 0
end

%method Exchange   X_B88
      Correlation   C_P86
      SpecialGridAtoms 25
      SpecialGridIntAcc 7
end

%basis Basis TZVP
end

%rel  SOCType 0
end

* xyz 0 6
# The optimised coordinates come from the Gaussian job "mn-complex", BP86/TZVP
# The 6-coordinated complex (charge=0,high-spin,S=5/2) is of C2 symmetry
Mn   0.000000000000   0.000000000000   0.110864004258
N    1.643071371941  -0.197337737972  -1.485709177715
C    1.988654329507  -1.346029015334  -2.082655027532
C    3.007225146176  -1.438344862832  -3.034839211143
C    3.693842653111  -0.269137337956  -3.376916995409
C    3.349266833694   0.930517010230  -2.757730751716
C    2.314225801626   0.947801037867  -1.798289270480
H    1.421695958463  -2.228273312622  -1.773927682136

```


H	3.250688029521	-2.400037026721	-3.487804822457
H	4.493640537249	-0.291127745049	-4.120336909207
H	3.871070518333	1.850930474329	-3.018636584773
C	1.898399058323	2.169705971000	-1.103948930744
C	2.622347404723	3.470774056078	-1.301722815413
H	3.691769697471	3.317244972144	-1.499714932962
H	2.199971381134	4.042304085315	-2.146592099140
H	2.508379626603	4.089070706117	-0.402074095738
N	0.851183261813	2.052774284590	-0.308772258170
N	0.407958047764	3.184381372455	0.288228831641
C	-0.547114447781	2.979290046360	1.204421224425
S	-1.191728873027	1.450482254555	1.755134037185
N	-1.082807959369	4.086931278309	1.828038556473
H	-1.760448892757	3.826768252069	2.543111380806
C	-0.869354629621	5.470138228203	1.691463234621
C	-1.541476943391	6.303748645074	2.613099536305
C	-1.405956130390	7.688890132807	2.550140889021
C	-0.597981382562	8.277794511785	1.569102208993
C	0.066368896585	7.454071781669	0.654812503578
C	-0.060917143895	6.062539986850	0.701661776558
H	-2.170811596639	5.853089302290	3.386284680451
H	-1.934504260998	8.311846263285	3.275124478066
H	-0.489332159426	9.362828195702	1.520169450141
H	0.698513022248	7.898604606875	-0.117760947783
H	0.454966906611	5.419568702563	-0.007075490510
N	-1.643071371941	0.197337737972	-1.485709177715
C	-1.988654329507	1.346029015334	-2.082655027532
C	-3.007225146176	1.438344862832	-3.034839211143
C	-3.693842653111	0.269137337956	-3.376916995410
C	-3.349266833694	-0.930517010230	-2.757730751716
C	-2.314225801626	-0.947801037867	-1.798289270480
H	-1.421695958463	2.228273312622	-1.773927682137
H	-3.250688029520	2.400037026721	-3.487804822458
H	-4.493640537248	0.291127745049	-4.120336909208
H	-3.871070518332	-1.850930474329	-3.018636584773
C	-1.898399058323	-2.169705971000	-1.103948930744
C	-2.622347404723	-3.470774056078	-1.301722815413
H	-3.691769697470	-3.317244972144	-1.499714932963

H	-2.199971381134	-4.042304085315	-2.146592099140
H	-2.508379626602	-4.089070706117	-0.402074095739
N	-0.851183261813	-2.052774284590	-0.308772258170
N	-0.407958047764	-3.184381372455	0.288228831641
C	0.547114447781	-2.979290046360	1.204421224425
S	1.191728873026	-1.450482254555	1.755134037185
N	1.082807959368	-4.086931278309	1.828038556473
H	1.760448892757	-3.826768252069	2.543111380806
C	0.869354629621	-5.470138228202	1.691463234621
C	1.541476943390	-6.303748645074	2.613099536305
C	1.405956130390	-7.688890132807	2.550140889021
C	0.597981382562	-8.277794511785	1.569102208993
C	-0.066368896585	-7.454071781669	0.654812503578
C	0.060917143895	-6.062539986850	0.701661776558
H	2.170811596639	-5.853089302290	3.386284680451
H	1.934504260998	-8.311846263285	3.275124478066
H	0.489332159426	-9.362828195702	1.520169450141
H	-0.698513022248	-7.898604606875	-0.117760947783
H	-0.454966906611	-5.419568702563	-0.007075490511

*

```
%epnmmr Origin CenterOfElCharge
  EWin -300,300
  Tol 1e-6
  DTensor ssandso
  DSOC CP
  DSS DIRECT
  PrintLevel 4
  end
```

Orca input file 08:

```
# [Mn(Ac4Ph)2] ZFS-tensor calculation
! UKS TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv XYZFile
%scf MaxIter 2000
  ConvCheckMode = 0
  end
%method Exchange X_B88
  Correlation C_P86
```

```

SpecialGridAtoms 25
SpecialGridIntAcc 7
end
%basis Basis TZVP
end
%rel SOCType 3
SOCFlags 1,3,3,1
end
* xyz 0 6
# The optimised coordinates come from the Gaussian job "mn-complex", BP86/TZVP
# The 6-coordinated complex (charge=0,high-spin,S=5/2) is of C2 symmetry
Mn    0.000000000000    0.000000000000    0.110864004258
N     1.643071371941   -0.197337737972   -1.485709177715
C     1.988654329507   -1.346029015334   -2.082655027532
C     3.007225146176   -1.438344862832   -3.034839211143
C     3.693842653111   -0.269137337956   -3.376916995409
C     3.349266833694    0.930517010230   -2.757730751716
C     2.314225801626    0.947801037867   -1.798289270480
H     1.421695958463   -2.228273312622   -1.773927682136
H     3.250688029521   -2.400037026721   -3.487804822457
H     4.493640537249   -0.291127745049   -4.120336909207
H     3.871070518333    1.850930474329   -3.018636584773
C     1.898399058323    2.169705971000   -1.103948930744
C     2.622347404723    3.470774056078   -1.301722815413
H     3.691769697471    3.317244972144   -1.499714932962
H     2.199971381134    4.042304085315   -2.146592099140
H     2.508379626603    4.089070706117   -0.402074095738
N     0.851183261813    2.052774284590   -0.308772258170
N     0.407958047764    3.184381372455    0.288228831641
C    -0.547114447781    2.979290046360    1.204421224425
S    -1.191728873027    1.450482254555    1.755134037185
N    -1.082807959369    4.086931278309    1.828038556473
H    -1.760448892757    3.826768252069    2.543111380806
C    -0.869354629621    5.470138228203    1.691463234621
C    -1.541476943391    6.303748645074    2.613099536305
C    -1.405956130390    7.688890132807    2.550140889021
C    -0.597981382562    8.277794511785    1.569102208993
C     0.066368896585    7.454071781669    0.654812503578

```

C	-0.060917143895	6.062539986850	0.701661776558
H	-2.170811596639	5.853089302290	3.386284680451
H	-1.934504260998	8.311846263285	3.275124478066
H	-0.489332159426	9.362828195702	1.520169450141
H	0.698513022248	7.898604606875	-0.117760947783
H	0.454966906611	5.419568702563	-0.007075490510
N	-1.643071371941	0.197337737972	-1.485709177715
C	-1.988654329507	1.346029015334	-2.082655027532
C	-3.007225146176	1.438344862832	-3.034839211143
C	-3.693842653111	0.269137337956	-3.376916995410
C	-3.349266833694	-0.930517010230	-2.757730751716
C	-2.314225801626	-0.947801037867	-1.798289270480
H	-1.421695958463	2.228273312622	-1.773927682137
H	-3.250688029520	2.400037026721	-3.487804822458
H	-4.493640537248	0.291127745049	-4.120336909208
H	-3.871070518332	-1.850930474329	-3.018636584773
C	-1.898399058323	-2.169705971000	-1.103948930744
C	-2.622347404723	-3.470774056078	-1.301722815413
H	-3.691769697470	-3.317244972144	-1.499714932963
H	-2.199971381134	-4.042304085315	-2.146592099140
H	-2.508379626602	-4.089070706117	-0.402074095739
N	-0.851183261813	-2.052774284590	-0.308772258170
N	-0.407958047764	-3.184381372455	0.288228831641
C	0.547114447781	-2.979290046360	1.204421224425
S	1.191728873026	-1.450482254555	1.755134037185
N	1.082807959368	-4.086931278309	1.828038556473
H	1.760448892757	-3.826768252069	2.543111380806
C	0.869354629621	-5.470138228202	1.691463234621
C	1.541476943390	-6.303748645074	2.613099536305
C	1.405956130390	-7.688890132807	2.550140889021
C	0.597981382562	-8.277794511785	1.569102208993
C	-0.066368896585	-7.454071781669	0.654812503578
C	0.060917143895	-6.062539986850	0.701661776558
H	2.170811596639	-5.853089302290	3.386284680451
H	1.934504260998	-8.311846263285	3.275124478066
H	0.489332159426	-9.362828195702	1.520169450141
H	-0.698513022248	-7.898604606875	-0.117760947783
H	-0.454966906611	-5.419568702563	-0.007075490511

```

*
%epnrmr Origin   CenterOfElCharge
  EWin   -300,300
  Tol     1e-6
  DTensor  ssandso
  DSOC    PK
  DSS     DIRECT
  PrintLevel 4
end

```

Orca input file 09:

```

# [Mn(Ac4Ph)2] ZFS-tensor calculation
! UKS TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv XYZFile
%scf  MaxIter 2000
      ConvCheckMode = 0
      end
%method Exchange   X_B88
      Correlation   C_P86
      SpecialGridAtoms 25
      SpecialGridIntAcc 7
      end
%basis Basis TZVP
      end
%rel  SOCType 3
      SOCFlags 1,3,3,1
      end
* xyz 0 6
# The optimised coordinates come from the Gaussian job "mn-complex", BP86/TZVP
# The 6-coordinated complex (charge=0,high-spin,S=5/2) is of C2 symmetry
Mn   0.000000000000   0.000000000000   0.110864004258
N    1.643071371941  -0.197337737972  -1.485709177715
C    1.988654329507  -1.346029015334  -2.082655027532
C    3.007225146176  -1.438344862832  -3.034839211143
C    3.693842653111  -0.269137337956  -3.376916995409
C    3.349266833694   0.930517010230  -2.757730751716
C    2.314225801626   0.947801037867  -1.798289270480
H    1.421695958463  -2.228273312622  -1.773927682136

```

H	3.250688029521	-2.400037026721	-3.487804822457
H	4.493640537249	-0.291127745049	-4.120336909207
H	3.871070518333	1.850930474329	-3.018636584773
C	1.898399058323	2.169705971000	-1.103948930744
C	2.622347404723	3.470774056078	-1.301722815413
H	3.691769697471	3.317244972144	-1.499714932962
H	2.199971381134	4.042304085315	-2.146592099140
H	2.508379626603	4.089070706117	-0.402074095738
N	0.851183261813	2.052774284590	-0.308772258170
N	0.407958047764	3.184381372455	0.288228831641
C	-0.547114447781	2.979290046360	1.204421224425
S	-1.191728873027	1.450482254555	1.755134037185
N	-1.082807959369	4.086931278309	1.828038556473
H	-1.760448892757	3.826768252069	2.543111380806
C	-0.869354629621	5.470138228203	1.691463234621
C	-1.541476943391	6.303748645074	2.613099536305
C	-1.405956130390	7.688890132807	2.550140889021
C	-0.597981382562	8.277794511785	1.569102208993
C	0.066368896585	7.454071781669	0.654812503578
C	-0.060917143895	6.062539986850	0.701661776558
H	-2.170811596639	5.853089302290	3.386284680451
H	-1.934504260998	8.311846263285	3.275124478066
H	-0.489332159426	9.362828195702	1.520169450141
H	0.698513022248	7.898604606875	-0.117760947783
H	0.454966906611	5.419568702563	-0.007075490510
N	-1.643071371941	0.197337737972	-1.485709177715
C	-1.988654329507	1.346029015334	-2.082655027532
C	-3.007225146176	1.438344862832	-3.034839211143
C	-3.693842653111	0.269137337956	-3.376916995410
C	-3.349266833694	-0.930517010230	-2.757730751716
C	-2.314225801626	-0.947801037867	-1.798289270480
H	-1.421695958463	2.228273312622	-1.773927682137
H	-3.250688029520	2.400037026721	-3.487804822458
H	-4.493640537248	0.291127745049	-4.120336909208
H	-3.871070518332	-1.850930474329	-3.018636584773
C	-1.898399058323	-2.169705971000	-1.103948930744
C	-2.622347404723	-3.470774056078	-1.301722815413
H	-3.691769697470	-3.317244972144	-1.499714932963

H	-2.199971381134	-4.042304085315	-2.146592099140
H	-2.508379626602	-4.089070706117	-0.402074095739
N	-0.851183261813	-2.052774284590	-0.308772258170
N	-0.407958047764	-3.184381372455	0.288228831641
C	0.547114447781	-2.979290046360	1.204421224425
S	1.191728873026	-1.450482254555	1.755134037185
N	1.082807959368	-4.086931278309	1.828038556473
H	1.760448892757	-3.826768252069	2.543111380806
C	0.869354629621	-5.470138228202	1.691463234621
C	1.541476943390	-6.303748645074	2.613099536305
C	1.405956130390	-7.688890132807	2.550140889021
C	0.597981382562	-8.277794511785	1.569102208993
C	-0.066368896585	-7.454071781669	0.654812503578
C	0.060917143895	-6.062539986850	0.701661776558
H	2.170811596639	-5.853089302290	3.386284680451
H	1.934504260998	-8.311846263285	3.275124478066
H	0.489332159426	-9.362828195702	1.520169450141
H	-0.698513022248	-7.898604606875	-0.117760947783
H	-0.454966906611	-5.419568702563	-0.007075490511

*

```
%epnmr Origin CenterOfElCharge
  EWin -300,300
  Tol 1e-6
  DTensor ssandso
  DSOC CP
  DSS DIRECT
  PrintLevel 4
end
```

Orca input file 10:

```
# [Mn(edta)(H2O)]2- Optimised anion ZFS-tensor calculation
! UKS B3LYP/G aug-TZVP TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv NRSCF XYZFile
%scf MaxIter 2000
  ConvCheckMode = 0
end
%method SpecialGridAtoms 25
  SpecialGridIntAcc 7
```

```

end
%rel  SOCType 3
      SOCFlags 1,3,3,1
end
* xyz -2 6
# The Cartesian coordinates from Gaussian03 job "mn-edta-h2o-opt", B3LYP/TZVP
# The structure is characterised by 2 imaginary frequencies
# The 7-coordinated complex di-anion (S=5/2) is of C2 symmetry
Mn   0.000000000000   0.000000000000   0.747743728278
O    2.022030672059  -0.872161426080   1.271873241044
C    2.707785065994  -1.399512504307   0.341494381871
O    3.715336440662  -2.113598209129   0.447882613807
C    2.203507203450  -1.106645170320  -1.108478725307
H    3.062159612317  -1.138187988311  -1.795970149263
H    1.524278034876  -1.921195688332  -1.369194539320
N    1.482212067005   0.166370128513  -1.174506672464
C    2.353223688891   1.319109574569  -0.917201912387
H    2.828119455607   1.688838187676  -1.837371639839
H    3.149264996606   1.006938261098  -0.240507028944
C    1.614604731279   2.486253553158  -0.210620126122
O    0.605611966408   2.146343268964   0.479136880308
O    2.093894494852   3.622308904971  -0.357179494809
C    0.656959416491   0.391212210886  -2.360610761785
H    1.205096710046   0.151202250800  -3.290554792898
H    0.435719780058   1.459682514225  -2.398740362180
C   -0.656959416491  -0.391212210886  -2.360610761785
H   -1.205096710046  -0.151202250800  -3.290554792898
H   -0.435719780058  -1.459682514225  -2.398740362180
N   -1.482212067005  -0.166370128513  -1.174506672464
C   -2.353223688891  -1.319109574569  -0.917201912387
H   -2.828119455607  -1.688838187676  -1.837371639839
H   -3.149264996606  -1.006938261098  -0.240507028944
C   -1.614604731279  -2.486253553158  -0.210620126122
O   -0.605611966408  -2.146343268964   0.479136880308
O   -2.093894494852  -3.622308904971  -0.357179494809
C   -2.203507203450   1.106645170320  -1.108478725307
H   -3.062159612317   1.138187988311  -1.795970149263
H   -1.524278034876   1.921195688332  -1.369194539320

```



```

C   -2.707785065994   1.399512504307   0.341494381871
O   -2.022030672059   0.872161426080   1.271873241044
O   -3.715336440662   2.113598209129   0.447882613807
O    0.000000000000   0.000000000000   2.985724325298
H    0.708499741026  -0.376609732611   3.513502962891
H   -0.708499741026   0.376609732611   3.513502962891

```

*

```
%epnmr Origin   CenterOfElCharge
```

```
  EWin   -1000,1000
```

```
  Tol    1e-6
```

```
  DTensor ssandso
```

```
  DSOC   QRO
```

```
  DSS    DIRECT
```

```
  PrintLevel 4
```

```
end
```

Orca input file 11:

```
# [Mn(edta)(H2O)]2- Optimised anion ZFS-tensor calculation
```

```
! UKS TightSCF Direct Grid5 NoFinalGrid SlowConv NRSCF XYZFile
```

```
%scf MaxIter 2000
```

```
  ConvCheckMode = 0
```

```
end
```

```
%method Exchange   X_B88
```

```
  Correlation   C_P86
```

```
  SpecialGridAtoms 25
```

```
  SpecialGridIntAcc 7
```

```
end
```

```
%basis Basis aug_TZVP
```

```
end
```

```
%rel SOCType 3
```

```
  SOCFlags 1,3,3,1
```

```
end
```

```
* xyz -2 6
```

```
# The Cartesian coordinates from Gaussian03 job "mn-edta-h2o-opt", BP86/TZVP
```

```
# The structure is characterised by 2 imaginary frequencies
```

```
# The 7-coordinated complex di-anion (S=5/2) is of C2 symmetry
```

```
Mn   0.000000000000   0.000000000000   0.711335295289
```

O	2.022904055635	-0.865065224749	1.289005403746
C	2.715197810219	-1.402776275234	0.352857940115
O	3.733128097738	-2.120285985556	0.464364430106
C	2.200572247400	-1.117870949516	-1.102672516525
H	3.060176703301	-1.153571584996	-1.805044495042
H	1.506537168961	-1.936314360037	-1.353792274840
N	1.478372343097	0.161975295239	-1.163591195609
C	2.357559400753	1.315741345359	-0.905105934936
H	2.861639836177	1.669433714408	-1.828571568723
H	3.138879909756	0.998236855553	-0.198449816787
C	1.602905566168	2.499594128329	-0.229166769530
O	0.568926717327	2.164108083962	0.448795221096
O	2.089357118636	3.644171077913	-0.378592691770
C	0.656114510657	0.395736898533	-2.357593782027
H	1.213642896072	0.165239137284	-3.296234603169
H	0.429294662998	1.473861387007	-2.382167091616
C	-0.656114510657	-0.395736898533	-2.357593782027
H	-1.213642896072	-0.165239137284	-3.296234603169
H	-0.429294662998	-1.473861387007	-2.382167091616
N	-1.478372343097	-0.161975295239	-1.163591195609
C	-2.357559400753	-1.315741345359	-0.905105934936
H	-2.861639836177	-1.669433714408	-1.828571568723
H	-3.138879909756	-0.998236855553	-0.198449816787
C	-1.602905566168	-2.499594128329	-0.229166769530
O	-0.568926717327	-2.164108083962	0.448795221096
O	-2.089357118636	-3.644171077913	-0.378592691770
C	-2.200572247400	1.117870949516	-1.102672516525
H	-3.060176703301	1.153571584996	-1.805044495042
H	-1.506537168961	1.936314360037	-1.353792274840
C	-2.715197810219	1.402776275234	0.352857940115
O	-2.022904055635	0.865065224749	1.289005403746
O	-3.733128097738	2.120285985556	0.464364430106
O	0.000000000000	0.000000000000	2.943428680263
H	0.718324670495	-0.371968550667	3.478265658690
H	-0.718324670495	0.371968550667	3.478265658690

*

%eprnmr Origin CenterOfElCharge

EWin -1000,1000

```
Tol 1e-6
DTensor ssandso
DSOC QRO
DSS DIRECT
PrintLevel 4
end
```

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Mattis, D. C. *The Theory of Magnetism Made Simple: An Introduction to Physical Concepts and to Some Useful Mathematical Methods*; World Scientific Publishing Company: Hackensack, New Jersey, U.S.A., 2006.
- (2) Einstein, A.; Haas, W. J. d. *Deutsche Physikalische Gesellschaft* **1915**, *17*, 152.
- (3) Richardson, O. W. *Physical Review (Series I)* **1908**, *26*, 248.
- (4) Barnett, S. J. *Physical Review (Series II)* **1915**, *6*, 239.
- (5) Serway, R. A.; Jewett, J. W. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*; 8th ed.; Brooks/Cole Cengage Learning: Belmont, 2010.
- (6) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley VCH, 1993.
- (7) Figgis, B. N.; Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and its Applications*; Wiley-VCH: New York, 2000.
- (8) Herzer, G. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1992**, *112*, 258.
- (9) Shull, R. D.; McMichael, R. D.; Ritter, J. J. *Nanostruct. Mater.* **1993**, *2*, 205.
- (10) Chen, P.; Du, Y.-W. *Chinese J. Phys.* **2001**, *39*, 357.
- (11) Willet, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. In *NATO Advanced Study Institute*; Reidel Publishing: Castiglione della Pescaia, Italy, 1983.
- (12) Bimberg, D.; Grundman, M.; Ledentsov, N. N. *Quantum dots heterostructures*; John Wiley & Sons: New York, USA, 1999.
- (13) Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2117.
- (14) Rosemberg, B.; Camp, L. V.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H. *Nature* **1969**, *222*, 385.
- (15) Lis, T. *Acta Crystallographica Section B* **1980**, *36*, 2042.
- (16) Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1162.
- (17) Cadour, O.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Larsen, F. K.; Overgaard, J.; Barra, A.-L.; Teat, S. J.; Timco, G. A.; Winipenny, R. E. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 5196.
- (18) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press, Inc.: New York, USA, 2006.
- (19) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Prescimone, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6547.
- (20) Wieghardt, K.; Pohl, K.; Jibril, I.; Huttner, G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 77.
- (21) Wemple, M. W.; Tsai, H. L.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 2025.
- (22) Milios, C. J.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2008**, 1809.
- (23) Ritter, S. K. *Chemical and Engineering News* **2004**, *82*, 29.
- (24) Eaton, G. R.; Eaton, S. S.; Salikhov, K. M. *Foundations of Modern EPR*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 1998.
- (25) Bleaney, B.; Ingram, D. J. E. *Nature* **1949**, *164*, 116.
- (26) Zeeman, P. *Philosophical Magazine Series 5* **1897**, *43*, 226.

- (27) Zeeman, P. *Philosophical Magazine Series 5* **1897**, 44, 55.
- (28) Russell, H. N.; Saunders, F. A. *Astrophysics Journal* **1925**, 61, 38.
- (29) Atherton, N. M. *Electron spin resonance: theory and applications*; Ellis Horwood Ltd: Chichester, 1973.
- (30) Kramers, H. A. *Quantum Mechanics*; North-Holland: Amsterdam, 1957.
- (31) Mössbauer, R. L. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1958**, 151, 124.
- (32) *Mössbauer Spectroscopy*; Gonser, U., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York: Saarbrücken, 1975; Vol. 5.
- (33) Heisenberg, W. K. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1927**, 43, 172.
- (34) Schrödinger, E. *Physical Review* **1926**, 28, 1049.
- (35) Schrödinger, E. *Annalen der Physik* **1926**, 734.
- (36) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Macmillan Publishing Co., Inc.: New York, 1982.
- (37) Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Annalen der Physik* **1927**, 84, 457.
- (38) Bose, S. N. *Zeitschrift für Physik* **1924**, 26, 178.
- (39) Dirac, P. A. M. *Proceedings of the Royal Society, Series A* **1926**, 112, 661.
- (40) Fermi, E. *Rend. Lincei* **1926**, 3, 145.
- (41) Pauli, W. *Z. Physik* **1925**, 31, 373.
- (42) Hartree, D. R. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, 24, 89.
- (43) Fock, V. *Z. Physik* **1930**, 61, 126.
- (44) Fock, V. *Z. Physik* **1930**, 62, 795.
- (45) Slater, J. C. *Physical Review* **1929**, 34, 1293.
- (46) Slater, J. C. *Physical Review* **1930**, 35, 509.
- (47) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (48) Fermi, E. *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602.
- (49) Thomas, L. H. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, 23, 542.
- (50) Slater, J. C. *Physical Review* **1951**, 81, 385.
- (51) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review (Series II)* **1964**, 136, 864.
- (52) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, 140, A1133.
- (53) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (54) Parr, R. G.; Yang, W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 46, 701.
- (55) Bloch, F. *Z. Physik* **1929**, 57, 545.
- (56) Dirac, P. A. M. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1930**, 26, 376.
- (57) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58, 1200.
- (58) Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, 38, 3098.
- (59) Filatov, M.; Thiel, W. *Molecular Physics* **1997**, 91, 847.
- (60) Perdew, J. P. *Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation*; Akademie Verlag: Berlin, 1991.
- (61) Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. *Derivation of a Generalized Gradient Approximation: the PW91 density functional*; Plenum Press: New York, 1998.
- (62) Laming, G. J.; Ternath, V.; Handy, N. C. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, 8765.
- (63) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1986**, 84, 4524.

- (64) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800.
- (65) Lacks, D. J.; Gordon, R. G. *Physical Review A* **1993**, *47*, 4681.
- (66) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865.
- (67) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1396.
- (68) Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822.
- (69) Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, *34*, 7406.
- (70) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244.
- (71) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- (72) Colle, R.; Salvetti, D. *Theoretica Chimica Acta* **1975**, *37*, 329.
- (73) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*.
- (74) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- (75) Stevens, P. J.; Devlin, J. F.; Frisch, C. F. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623.
- (76) Abragam, A.; Pryce, M. H. L. *Proceedings of the Royal Society of London A* **1951**, *205*, 135.
- (77) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* Oxford, 1970.
- (78) Griffith, J. H. E.; Owen, J. *Proceedings of the Royal Society of London A* **1954**, *226*, 96.
- (79) Griffith, J. S. *Molec. Phys.* **1959**, *3*, 79.
- (80) Harriman, J. E. *Theoretical foundations of electron spin resonance*; Academic Press: New York, 1978.
- (81) McWeeny, R. *Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 1717.
- (82) McWeeny, R.; Diercksen, G. H. F. *Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 4852.
- (83) McWeeny, R. *Spins in Chemistry*; Academic Press: New York, 1970.
- (84) McWeeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*; Academic Press: London, 1992.
- (85) Neese, F.; Solomon, E. I. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*; Miller, J. S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003, p ix+485.
- (86) Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*; 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 1983.
- (87) Bethe, H.; Salpeter, E. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*; Springer: Berlin, 1957.
- (88) Tanudji, C. C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*; Wiley: Paris, 1977; Vol. 2.
- (89) Breit, G. *Physical Review (Series II)* **1929**, *34*, 553.
- (90) Breit, G. *Physical Review (Series II)* **1930**, *36*, 383.
- (91) Breit, G. *Physical Review (Series II)* **1932**, *39*, 616.
- (92) Slater, J. C. *The Quantum Theory of Atomic Structure*; McGraw-Hill: New York, 1960; Vol. II.
- (93) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 10768.
- (94) Koseki, S.; Gordon, M. S.; Schmidt, M. W.; Matsunaga, N. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 12764.
- (95) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 10430.
- (96) Hess, B. A.; Marian, C. M. In *Computational Molecular Spectroscopy*; Jensen, P., Bunker, P. R., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000.

- (97) Löwdin, P.-O. *Journal of Mathematical Physics* **1962**, 3, 969.
- (98) Löwdin, P.-O. *Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics*; Wiley: New York, 1966.
- (99) Wybourne, B. G. *Journal of Chemical Physics* **1968**, 48, 2596.
- (100) Barthelat, J. C.; Durand, P. *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity. Studies in Physical and Theoretical Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, 1992; Vol. 77.
- (101) Neese, F.; Solomon, E. I. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 6568.
- (102) Kramers, H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **1930**, 33, 959.
- (103) Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1926**, 38, 411.
- (104) Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. London A* **1929**, 123, 714.
- (105) Vleck, J. H. v. *The theory of electric and magnetic susceptibility*; Oxford University Press: Oxford, 1932.
- (106) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*; 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- (107) Berry, J. F.; Bill, E.; Bothe, E.; George, S. D.; Mienert, B.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Science* **2006**, 312, 1937.
- (108) Chanda, A.; Popescu, D.-L.; Oliveira, F. T. d.; Bominaar, E. L.; Ryabov, A. D.; Münck, E.; Collins, T. J. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, 100, 606.
- (109) Kaizer, J.; Klinker, E. J.; Oh, N. Y.; Rohde, J.-U.; Song, W. J.; Stubna, A.; Kim, J.; Münck, E.; Nam, W.; Lawrence Que, J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 472.
- (110) Kumar, D.; Hirao, H.; Que, L.; Shaik, S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 8026.
- (111) Cummins, C. C.; Schrock, R. R. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 395.
- (112) Betley, T. A.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 6252.
- (113) Jensen, M. P.; Costas, M.; Ho, R. Y. N.; Kaizer, J.; Payeras, A. M. i.; Münck, E.; Lawrence Que, J.; Rohde, J.-U.; Stubna, A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10512.
- (114) Slep, L. D.; Mijovilovich, A.; Meyer-Klaucke, W.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Bothe, E.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 15554.
- (115) Thomas, C. M.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 4956.
- (116) Meyer, K.; Bill, E.; Mienert, B.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 4859.
- (117) Grapperhaus, C. A.; Mienert, B.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorganic Chemistry* **200**, 39.
- (118) Bläs, R.; Guilin, J.; Bominaar, E. L.; Grodzicki, M.; Marathe, V. R.; Trautwein, A. X. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **1987**, 20, 5627.
- (119) Paulsen, H.; Kröckel, M.; Grodzicki, M.; Bill, E.; Trautwein, A. X.; Leigh, G. J.; Solver, J. *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 6244.
- (120) Lougear, A.; Grodzicki, M.; Bertolodi, C.; Trautwein, A. X.; Steiner, K.; Amthauer, G. *Phys Chem Miner* **1999**, 27, 258.
- (121) Grodzicki, M.; Flint, H.; Winkler, H.; Walker, A.; Trautwein, A. X. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 4202.

- (122) Polan, J. R.; Wright, J. L.; Christensen, K. A.; Walker, F. A.; Flint, H.; Winkler, H.; Grodzicki, M.; Trautwein, A. X. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5272.
- (123) Kuramochi, H.; Noodleman, L.; Case, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11442.
- (124) Lovell, T.; Li, J.; Liu, T.; Case, D. A.; Noodleman, L. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12392.
- (125) Lovell, T.; Han, W. G.; Liu, T.; Noodleman, L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5890.
- (126) Havlin, R. H.; Godbout, N.; Salzmann, R.; Wojdelski, M.; Arnold, W.; Schulz, C. E.; Oldfield, E. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 3114.
- (127) Godbout, N.; Havlin, R. H.; Salzmann, R.; Debrunner, P. G.; Oldfield, E. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 2342.
- (128) Godbout, N.; Sanders, L. K.; Salzmann, R.; Havlin, R. H.; Wojdelski, M.; Oldfield, E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3829.
- (129) Salzmann, R.; Kaupp, M.; McMahan, M. T.; Oldfield, E. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4771.
- (130) Salzmann, R.; McMahan, M. T.; Godbout, N.; Sanders, L. K.; Wojdelski, M.; Oldfield, E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3818.
- (131) McMahan, M. T.; deDios, A. C.; Godbout, N.; Salzmann, R.; Laws, D. D.; Le, H.; Havlin, R. H.; Oldfield, E. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4784.
- (132) Sinnecker, S.; Slep, L. D.; Bill, E.; Neese, F. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2245.
- (133) Han, W.-G.; Liu, T.; Lovell, T.; Noodleman, L. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1292.
- (134) Vrajmasu, V. V.; Bominaar, E. L.; Meyer, J.; Münck, E. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6358.
- (135) Watson, R. E. *Physical Review* **1960**, *118*, 1036.
- (136) Walker, L. R.; Wertheim, G. K.; Jaccarino, V. *Physical Review Letters* **1961**, *6*, 98.
- (137) Ruby, S. L.; Shenoy, G. K. *Physical Review* **1969**, *186*, 326.
- (138) Mann, J. B. *Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 841.
- (139) Desclaux, J. P. *Comp Phys Commun* **1975**, *9*, 31.
- (140) Desclaux, J. P. *At. Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.
- (141) Trautwein, A. X.; Harris, F. E. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *30*, 45.
- (142) Trautwein, A. X.; Harris, F. E.; Freeman, A. J.; Desclaux, J. P. *Physical Review B* **1975**, *11*, 4101.
- (143) Reschke, R.; Trautwein, A. X. *Physical Review B* **1977**, *15*, 2708.
- (144) Reschke, R.; Trautwein, A. X. *J Phys Chem Solids* **1977**, *38*, 837.
- (145) Sanchez, J. P.; Friedt, J. M.; Trautwein, A. X.; Reschke, R. *Physical Review B* **1979**, *19*, 365.
- (146) Marathe, V. R.; Trautwein, A. X. In *Advances in Mössbauer Spectroscopy*; Thosar, B. V., Srivasta, J. K., Iyengar, P. K., Bhargava, S. C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1985, p 398.
- (147) Nieuwport, W. C.; Post, D.; Duijnen, P. T. v. *Physical Review B* **1978**, *17*, 91.
- (148) Bominaar, E. L.; Guilin, J.; Marathe, V. R.; Sawaryn, A.; Trautwein, A. X. *Hyperfine Interactions* **1988**, *40*, 111.

- (149) Bominaar, E. L.; Guilin, J.; Sawaryn, A.; Trautwein, A. X. *Physical Review B* **1989**, *39*, 72.
- (150) Siqueira, M. L. D.; Larsson, S.; Connolly, W. D. *J Phys Chem Solids* **1975**, *36*, 1419.
- (151) Guenzburger, D.; Esquivel, D. M. S.; Danon, J. *Physical Review B* **1978**, *18*, 4561.
- (152) Neese, F. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *337*, 181.
- (153) Zhang, Y.; Mao, J.; Oldfield, E. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7829.
- (154) Vrajmasu, V. V.; Münck, E.; Bominaar, E. L. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5974.
- (155) Varnek, V. A.; Kryuchkova, N. A.; Bushuev, M. B. *Journal of Structural Chemistry* **2006**, *47*, 1177.
- (156) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Revision D.01 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
- (157) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829.
- (158) Neese, F.; Version 2.6 - Revision 35 ed.; University of Bonn: Bonn, 2008, p An Ab Initio.
- (159) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*; Chapman and Hall Ltd.: London, 1971.
- (160) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66.
- (161) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2003**, *42*, 268.
- (162) Friedman, J. R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 3830.
- (163) Thomas, L.; Lioni, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature* **1996**, *383*, 145.
- (164) Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcade, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Nature* **2002**, *416*, 406.
- (165) Lippard, S. J.; Berg, J. M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*; University Science Book: Mill Valley, CA, 1994.
- (166) Mukhopadhyay, S.; Mandal, S. K.; Bhaduri, S.; Armstrong, W. H. *Chem Rev* **2004**, *104*, 3981.
- (167) Zhang, X.; Furutachi, H.; Fujinami, S.; Nagamoto, S.; Maeda, Y.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T.; Suzuki, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 826.

- (168) Kurtz, D. M. *Chem Rev* **1990**, *90*, 585.
- (169) Cavallini, M.; Gomez-Segura, J.; Ruiz-Molina, D.; Massi, M.; Albonetti, C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Biscarini, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2005**, *44*, 888.
- (170) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789.
- (171) Legros, J.; Bolm, C. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 1086.
- (172) Avenier, F.; Dubois, L.; Dubourdeaux, P.; Latour, J.-M. *Chemical Communications* **2005**, *2005*, 480.
- (173) Bénisvy, L.; Chottard, J.-C.; Marrot, J.; Li, Y. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 999.
- (174) Boudalis, A. K.; Sanakis, Y.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Terzis, A. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1391.
- (175) Boudalis, A. K.; Sanakis, Y.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 39.
- (176) Donald M. Kurtz, J. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 585.
- (177) Yamaguchi, K.; Takahara, Y.; Fueno, T. In *Applied Quantum Chemistry*; Smith, V. H., Ed.; Reidel: Dordrecht, 1986, p 155.
- (178) al, T. S. e. *Chemical Physics Letters* **2000**, *319*, 223.
- (179) Chen, Z.; Xu, Z.; Zhang, L.; Yan, F.; Lin, Z. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 9710.
- (180) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Journal of Computational Chemistry* **1999**, *20*, 1391.
- (181) Bachler, V.; Chaudhuri, P.; Wiegardt, K. *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 404.
- (182) Rodriguez, J. H.; McCusker, J. K. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 6253.
- (183) Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12586.
- (184) Zhang, Y.-Q.; Luo, C.-L.; Yu, Z. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, *102*, 165.
- (185) Yoon, J.; Solomon, E. I. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8076.
- (186) Rudra, I.; Wu, Q.; Voorhis, T. V. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 024103.
- (187) Ali, M. E.; Datta, S. N. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, *775*, 19.
- (188) Atanasov, M.; Comba, P.; Daul, C. A. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 13332.
- (189) Orio, M.; Pantazis, D. A.; Petrenko, T.; Neese, F. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 7251.
- (190) Pantazis, D. A.; Orio, M.; Petrenko, T.; Zein, S.; Bill, E.; Lubitz, W.; Messinger, J.; Neese, F. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 5108.
- (191) Pantazis, D. A.; Orio, M.; Petrenko, T.; Zein, S.; Lubitz, W.; Messinger, J.; Neese, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 6788.
- (192) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 1297.
- (193) Kovala-Demertzi, D.; Gangadharmath, U.; Demertzis, M. A.; Sanakis, Y. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 619.
- (194) Chakraborty, P.; Chandra, S. K.; Chakravorty, A. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5349.

- (195) Gahan, L. R.; Grillo, V. A.; Hambley, T. W.; Hanson, G. R.; Hawkins, C. J.; Proudfoot, E. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Wang, D. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1039.
- (196) Heß, B. A.; Marian, C. M.; Wahlgren, U.; Gropen, O. *Chemical Physics Letters* **1996**, *251*, 365.
- (197) Pederson, M. R.; Khanna, S. K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 9566.
- (198) Neese, F. *Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 164112 (9 pages).
- (199) Tzima, T. D.; Sioros, G.; Duboc, C.; Kovala-Demertzi, D.; Melissas, V. S.; Sanakis, Y. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3257.
- (200) Duboc, C.; Phoeung, T.; Zein, S.; Pécaut, J.; Collomb, M.-N.; Neese, F. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4905.
- (201) Duboc, C.; Collomb, M.-N.; Pécaut, J.; Deronzier, A.; Neese, F. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 6498.
- (202) Hureau, C.; Groni, S.; Guillot, R.; Blondin, G.; Duboc, C.; Anxolabéhère-Mallart, E. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9238.
- (203) Zein, S.; Duboc, C.; Lubitz, W.; Neese, F. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 134.
- (204) Zein, S.; Neese, F. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7976.
- (205) Stoian, S. A.; Smith, J. M.; Holland, P. L.; Münck, E.; Bominaar, E. L. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8687.
- (206) Piligkos, S.; Lause, I.; Morgenstjerne, A.; Weihe, H. *Molecular Physics* **2007**, *105*, 2025.
- (207) Golombeck, A. P.; Hendrich, M. P. *J Magn Res* **2003**, *165*, 33.
- (208) Weakliem, H. A.; Hoard, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 549.
- (209) McCandlish, E. F. K.; Michael, T. K.; Neal, J. A.; Lingafelter, E. C. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 1383.
- (210) Smith, G. S.; Hoard, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 556.
- (211) Coronado, E.; Drillon, M.; Fuertes, A.; Beltran, D.; Mosset, A.; Galy, J. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 900.
- (212) Okazaki, H.; Tomioka, K.; Yoneda, H. *Inorganica Chimica Acta* **1983**, *74*, 169.
- (213) Stephens, F. S. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 1723.
- (214) Hoard, J. L.; Kennard, C. H. L.; Smith, G. S. *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 1316.
- (215) Jr., J. P. F.; Kristine, F. J.; Mazany, A. M.; Moyer, T. J.; Shepherd, R. E. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 1857.
- (216) Richards, S.; Pedersen, B.; Silverton, J. V.; Hoard, J. L. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 27.
- (217) Lind, M. D.; Hamor, M. J.; Hamor, T. A.; Hoard, J. L. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 34.
- (218) Zubkowski, J. D.; Perry, D. L.; Valente, E. J.; Lott, S. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 6409.
- (219) Jr., T. H. D. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007.
- (220) Neese, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10213.