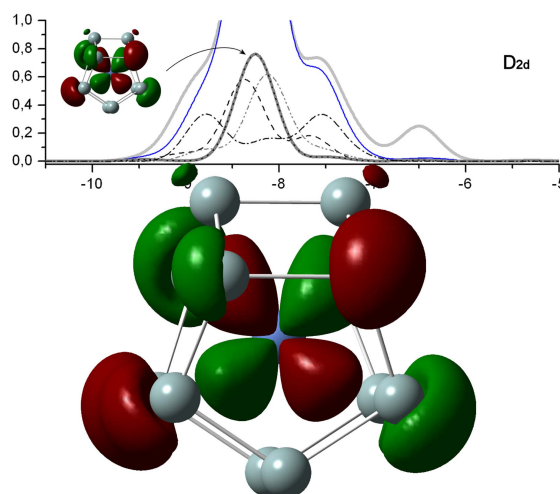


Θεωρητική Μελέτη Συσσωματώσεων Ημιαγωγών. Συσσωματώματα Si με Ενσωματωμένα Μέταλλα Μετάπτωσης

Εμμανουήλ Ν. Κουκάρας
Α.Μ.: 198

Ειδική Ερευνητική Εργασία



Πανεπιστήμιο Πατρών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Φυσικής
Πάτρα

Επιβλέπων: Καθηγητής Αριστείδης Δ. Ζδέτσος

(Ιούνιος 2006)

Αυτή η Ειδική Ερευνητική Εργασία στοιχειοθετήθηκε με το πρόγραμμα \LaTeX (διανομή MiKTeX). Χρησιμοποιήθηκε το τυπογραφικό πρότυπο `vpp_thesis` του Βασίλη Πλαγιανάκου και η προσαρμογή στα ελληνικά `auto-greek` του Κώστα Μπλέκου. Η συγγραφή έγινε με τη βοήθεια των προγραμμάτων `WinEdt` και `LEd` (στο λειτουργικό σύστημα `Microsoft Windows XP`) και `vim` (στο λειτουργικό σύστημα `Suse Linux`). Η τελική ηλεκτρονική μορφή `Portable Document Format (PDF)` δημιουργήθηκε με το πρόγραμμα `PDF \LaTeX` ενώ κατά την συγγραφή χρησιμοποιήθηκε το `PDF \LaTeX` . Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τα προγράμματα `TURBOMOLE 5.6`, `GAUSSIAN-03` και `PC-GAMESS 6.4` και σε λιγότερο βαθμό το πρόγραμμα `NWCHEM`. Οι γραφικές παραστάσεις έγιναν με τη βοήθεια των προγραμμάτων `Origin 7.5` και `MATHEMATICA 5.2`, και η επεξεργασία των σχημάτων με τα προγράμματα `Jasc Paint Shop Pro`, `Ipe` και `Gimp`.

Στο εξώφυλλο απεικονίζονται ένα φουλερενοειδές στερεοϊσομερές του συσσωματώματος $\text{Ni}@Si_{12}$ με συμμετρία D_{2d} και το μοριακό τροχιακό του με την ισχυρότερη δεσμική αλληλεπίδραση d -τροχιακών (συγκεκριμένα d_{xz} και d_{yz}) του Ni με τα Si. Από τη παρούσα εργασία προκύπτει ότι το ισομερές αυτό είναι η θεμελιώδης κατάσταση του $\text{Ni}@Si_{12}$.

Στους γονείς μου

Περίληψη

It is doubted whether a man ever brings his faculties to bear
with their full force on a subject until he writes upon it.

---*Marcus Tullius Cicero (106-43 BC)*

Στη παρούσα εργασία γίνεται μελέτη των δομικών, ηλεκτρονικών και δονητικών ιδιοτήτων συσσωματωμάτων πυριτίου τα οποία περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης. Ο λόγος που μελετώνται τέτοια συστήματα είναι επειδή παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα συσσωμάτωμα καθαρά πυριτίου ενώ οι δομές που φτιάχνουν είναι τύπου κλωβού (cage-like). Οι ιδιότητες αυτές είναι επιθυμητές για τη χρήση τους ως βασικές δομικές μονάδες για νανοφασικά υλικά όπως νανοσωλήνες πυριτίου.

Η εργασία χωρίζεται σε τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται βασικές θεωρητικές έννοιες και μέθοδοι της μοριακής φυσικής και κβαντικής χημείας. Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούνται στο δεύτερο μέρος της εργασίας όπου παρουσιάζεται μελέτη συσσωματωμάτων πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης. Η μελέτη γίνεται για συσσωμάτωμα δώδεκα ατόμων πυριτίου και για το μέταλλο μετάπτωσης Ni (νικέλιο). Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στην υπολογιστική μονάδα παράλληλης επεξεργασίας τύπου συστοιχίας Beowulf, Moly. Η σχεδίαση και υλοποίηση του υπολογιστικού αυτού συστήματος παρουσιάζεται στο τρίτο μέρος της εργασίας.

Μέρος της εργασίας αυτής παρουσιάστηκε στο διεθνές συνέδριο ICCMSE 2005 (International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering) και έχει δημοσιευθεί στο επιστημονικό περιοδικό LSCCS (Lecture Series on Computer and Computational Sciences). Η πλήρης εργασία που αφορά το συσσωμάτωμα Ni@Si₁₂ έχει δημοσιευθεί στο επιστημονικό περιοδικό *Physical Review B (Phys. Rev. B 73, 235417 (2006))*.

Η διάρθρωση των κεφαλαίων έχει ως εξής, στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται οι βασικοί ορισμοί και θεωρητικές έννοιες των μεθόδων της κβαντικής χημείας. Παρουσιάζονται οι προσεγγίσεις Born-Oppenheimer και Hartree-Fock καθώς και σύνολα βάσεων. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται μέθοδοι υψηλότερης τάξης (θεωρώντας την Hartree-Fock ως μηδενικής τάξης) οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρονική συσχέτιση. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται η *αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (Configuration Interaction, CI)*, η θεωρία διαταραχών *Møller-Plesset (MP)* καθώς και η *θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)*. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η θεωρία ομάδων με γνώμονα τη μοριακή συμμετρία και η εφαρμογή της στους υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής. Το τέταρτο κεφάλαιο αποτελεί την παρουσίαση της μελέτης των συσσωματωμάτων πυριτίου με ενσωματωμένο μέταλλο μετάπτωσης. Η εργασία τελειώνει με το πέμπτο κεφάλαιο στο οποίο παρουσιάζεται η υλοποίηση της παράλληλης υπολογιστικής μονάδας Moly.

Στα Παραρτήματα Α και Β παραθέτουμε τις σχετικές εργασίες που προέκυψαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας, συγκεκριμένα μια που παρουσιάστηκε στο διεθνές συνέδριο ICCMSE 2005 καθώς και μια που δημοσιεύτηκε στο περιοδικό *Physical Review B*. Στο Παράρτημα C παραθέτουμε τον πηγαίο κώδικα του προγράμματος με το οποίο έγιναν οι υπολογισμοί των διαγραμμάτων DOS, PDOS και COOP.

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία ήρθε σε πέρας με τη βοήθεια και στήριξη πολλών ανθρώπων. Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Αριστείδη Ζδέτση για την ουσιαστική καθοδήγησή του καθώς και το ενδιαφέρον που έδειξε για τη δημιουργία της κατάλληλης υλικοτεχνικής υποδομής, δίχως της οποίας η έρευνα της παρούσας εργασίας δεν θα ήταν εφικτή. Ένα μεγάλο ευχαριστώ απευθύνω και στον διδάκτορα κ. Χρήστο Γαρουφαλή για τις πραγματικά πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις του και για το χρόνο που πάντα εύρισκε να μου αφιερώσει. Ευχαριστώ επίσης και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής μου, τους καθηγητές κ.κ. Ευγενία Μυτιληναίου και Ανδρέα Τερζή.

Η παρούσα εργασία στηρίχθηκε οικονομικά από το πρόγραμμα Βασικής Έρευνας «Κ. Καραθεοδωρή 2003» της Επιτροπής Ερευνών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Εμμανουήλ Ν. Κουκάρας

Πάτρα, 2006.

Περιεχόμενα

Περίληψη	v
Ευχαριστίες	vii
I Ηλεκτρονική δομή της ύλης	1
1 Υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής	3
1.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer	3
1.2 Αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις	5
1.3 Θεωρία Μεταβολών	7
1.4 Η προσέγγιση Hartree-Fock	7
1.4.1 Εξισώσεις Hartree-Fock	9
1.4.2 Εξισώσεις Roothaan	10
1.4.3 Εξισώσεις Pople-Nesbet	13
1.5 Σύνολα βάσης	15
2 Ηλεκτρονική συσχέτιση	19
2.1 Αλληλεπίδραση διαμορφώσεων	19
2.2 Multiconfiguration μέθοδοι	22
2.3 Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset	23
2.4 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας	28
2.4.1 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn	29
2.4.2 Μέθοδος Kohn-Sham	32
2.4.3 Μέθοδοι τοπικής πυκνότητας - LDA	35
2.4.4 Μέθοδοι γενικευμένης βαθμίδας - GGA	37
2.4.5 Υβριδικές μέθοδοι	39
3 Θεωρία Ομάδων και Μοριακή Συμμετρία	43
3.1 Διεργασίες συμμετρίας	43
3.2 Στοιχεία θεωρίας ομάδων	44
3.3 Ομάδες σημείου	46
3.3.1 Διαδικασία εύρεσης ομάδας σημείου	48
3.4 Αναπαραστάσεις ομάδων σημείου	49
3.4.1 Αναγωγίσιμες και μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις	51
3.4.2 Τα Θεωρήματα ορθογωνιότητας	52
3.4.3 Πίνακες χαρακτήρων	53
3.4.4 Ανάλυση αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων και ευθύ γινόμενο	55
3.5 Εφαρμογές της μοριακής συμμετρίας	56
3.5.1 Διπολική ροπή	57
3.5.2 Οπτική ενεργότητα	57
3.5.3 Εκφυλισμός ενεργειακών καταστάσεων	57
3.5.4 Ολοκληρώματα ενέργειας	58
3.5.5 Ηλεκτρονικές μεταβάσεις	59

3.5.6	Φάσματα IR και Raman	60
II	Συσσωματώματα πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης	63
4	Συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού	65
4.1	Εισαγωγή	65
4.1.1	Συσσωματώματα πυριτίου και μέταλλα μετάπτωσης	66
4.1.2	Βασικοί δομικοί λίθοι	66
4.2	Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών	67
4.3	Αποτελέσματα	69
4.3.1	Τα ισομερή	69
4.3.2	Κατανομή μηκών δεσμού	72
4.3.3	Ενέργεια ενσωμάτωσης	73
4.3.4	Πυκνότητα καταστάσεων	74
4.3.5	IR και Raman φάσματα	78
4.3.6	Μέσο μεταφοράς φορτίου	80
4.4	Συμπεράσματα	81
4.5	Θεωρητικό συμπλήρωμα	82
4.5.1	Φράγμα Schottky	82
4.5.2	Μεταφορά φορτίου	85
4.5.3	Διαγράμματα DOS, PDOS και COOP	88
III	Υλοποίηση υπολογιστικού συστήματος παράλληλης επεξεργασίας τύπου συστοιχίας Beowulf	93
5	Συστοιχίες υπολογιστών τύπου Beowulf	95
5.1	Ιστορικά στοιχεία	95
5.2	Σχεδίαση και υλοποίηση της Moly	96
5.3	Ρυθμίσεις της συστοιχίας	98
5.3.1	Δίκτυο	98
5.3.2	NFS και accounts	99
5.3.3	rsh και ssh	100
5.3.4	MPI	100
5.4	Συμπληρωματικές πληροφορίες	101
5.4.1	Συνήθειες όροι	101
A	Εργασία ICCMSE 2005	103
B	Εργασία Physical Review B	109
C	Κώδικας C του προγράμματος COOPNISI	121
	Βιβλιογραφία	129
	Ευρετήριο	134

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Προσέγγιση συναρτήσεων Slater με συναρτήσεις STO-NG	16
2.1	Σύγκριση PES από <i>ab initio</i> μεθόδους	27
2.2	Σύγκριση PES κοντά στο ελάχιστο, από <i>ab initio</i> μεθόδους	27
3.1	Διαδικασία πέντε βημάτων για τον χαρακτηρισμό της συμμετρίας των μορίων.	50
4.1	Σχηματισμός νανοσωλήνα πυριτίου συμμετρίας C_{5v} που περιβάλλει αλυσίδα ατόμων Ni. Εικόνα από [61].	67
4.2	Τα ισομερή του συσσωματώματος Ni@Si ₁₂ χαμηλότερης ενέργειας, όπως αυτά προκύπτουν από υπολογισμούς με DFT.	70
4.3	Διαγράμματα κατανομής δεσμών Si-Si για τα δυναμικά σταθερά ισομερή C_s , D_{2d} , “Chair”, C_{2v} triplet και C_{2v} , καθώς και για το ισομερές C_{5v} FK.	73
4.4	Ενεργειακά διαγράμματα και διαγράμματα ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS, PDOS).	76
4.5	Διαγράμματα μερικής πυκνότητας καταστάσεων (PDOS) της συνεισφοράς του Ni στις καταστάσεις και οι προβολές των Ni d-καταστάσεων.	76
4.6	Διαγράμματα Crystal Orbital Overlap Population (COOP) της επικάλυψης των Ni τροχιακών με αυτά όλων των Si, για επιλεγμένα ισομερή του Ni@Si ₁₂	77
4.7	Υπέρυθρα και Raman φάσματα των τριών ενεργειακά χαμηλότερων ισομερών του Ni@Si ₁₂	78
4.8	Δημιουργία φράγματος Schottky κατά τον σχηματισμό της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (M-S), οπότε και επέρχεται εξίσωση των επιπέδων Fermi	83
4.9	Τομή του μοντέλου μιας διεπιφάνειας M-S όπως χρησιμοποιείται στη θεωρία πόλωσης δεσμού.	84
4.10	Υψηλής ανάλυσης εικόνα από TEM (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) της τομής πραγματικής διεπιφάνειας Ni-Si.	86
4.11	Διάγραμμα ρεύματος-τάσης, στους 190K, επιφανειών NiSi ₂ που προέκυψαν από επιταξία με μοριακές δέσμες σε υπόστρωμα Si. Τα μετρούμενα ύψη των φραγμάτων Schottky εξαρτώνται από τον σχετικό προσανατολισμών των επιπέδων	86
5.1	Η συστοιχία τύπου Beowulf, Marylou4. Στην 66 ^η θέση της top500 λίστας, αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με gigabit ethernet δικτύωση.	96
5.2	Διάγραμμα διασύνδεσης της συστοιχίας τύπου Beowulf, Moly	98

Κατάλογος Πινάκων

1.1	Σημειογραφία ολοκληρωμάτων ενός και δύο ηλεκτρονίων	10
3.1	Πίνακας πολλαπλασιασμού ομάδας	45
3.2	Πίνακας πολλαπλασιασμού δύο υποομάδων	46
3.3	Σύνοψη ομάδων συμμετρίας	49
3.4	Στοιχειώδης και συμπυκνόμενος πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v}	54
3.5	Πλήρης πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{4v}	54
3.6	Παραδείγματα ευθέων γινομένων της ομάδας σημείου D_3	56
4.1	Ενεργειακές ιδιότητες ισομερών του $Ni@Si_{12}$, Ενέργεια συνοχής BE (binding energy) ανά άτομο, ενεργειακό χάσμα (HOMO-LUMO), Ενέργεια Ενσωμάτωσης (embedding energy) $EE, EE2$	71
4.2	Κυρίαρχες IR και Raman συχνότητες, Raman activities και IR intensities.	79
4.3	Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του $Ni@Si_{12}$	80

Μέρος I

Ηλεκτρονική δομή της ύλης

Υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής

...I fell into a reverie and lo, the atoms were gamboling before my eyes
 ...I saw how, frequently, two small ones united to form a pair;
 how a larger one embraced two smaller ones;
 how still larger ones kept hold of three or even four of the smaller.
 This was the origin of the structure theory.

---Friedrich Kekule von Stradonitz (1829-1896)

Η κατανόηση και πρόβλεψη του τρόπου που συγκροτούνται τα μόρια από άτομα καθώς και οι ιδιότητες (ηλεκτρονικές, οπτικές, δομικές, κ.α.) των μοριακών συστημάτων αποτελεί τον κύριο στόχο της μοριακής κβαντικής μηχανικής (κβαντικής χημείας). Ο τρόπος που επιτυγχάνεται αυτό είναι με την επίλυση της μη σχετικιστικής, χρονοανεξάρτητη εξίσωσης Schrödinger απ' όπου προκύπτει η ηλεκτρονική δομή των μορίων.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες, μέθοδοι και συμβολισμοί της μοριακής κβαντικής μηχανικής (κατά άλλους κβαντικής χημείας). Γίνεται αναφορά σε έννοιες όπως τα ατομικά και μοριακά τροχιακά, σύνολα βάσεων, κβαντομηχανικοί τελεστές κ.α. Παρουσιάζονται επίσης οι βασικές προσεγγίσεις και μέθοδοι επίλυσης προβλημάτων, όπως η προσέγγιση Born-Oppenheimer και η μέθοδος Hartree-Fock, στις οποίες βασίζονται πολλές από τις πιο προχωρημένες μέθοδοι που συναντώνται στο επόμενο κεφάλαιο.

Η σημειογραφία που θα χρησιμοποιήσουμε στα δύο πρώτα κεφάλαια έχει ως εξής: τα χωρικά μοριακά τροχιακά έχουν λατινικούς δείκτες (i, j, k, \dots) και συμβολίζονται με ψ . Αυτά συνήθως αναπτύσσονται πάνω σε χωρικά ατομικά τροχιακά που συμβολίζονται με ϕ με ελληνικούς δείκτες (μ, ν, λ, \dots). Μοριακά spin-τροχιακά συμβολίζονται με χ και έχουν δείκτες a, b, c, \dots όταν είναι κατειλημμένο και r, s, t, \dots όταν είναι μη κατειλημμένο. Οι πολυηλεκτρονικοί τελεστές συμβολίζονται με κεφαλαίους καλλιγραφικούς χαρακτήρες (για παράδειγμα, η Hamiltonian είναι \mathcal{H}), ενώ οι μονοηλεκτρονικοί τελεστές συμβολίζονται με πεζούς λατινικούς χαρακτήρες (για παράδειγμα, ο τελεστής Fock του ηλεκτρονίου-ένα είναι $f(1)$). Η ακριβής κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων συμβολίζεται με Φ ενώ η προσεγγιστικές κυματοσυναρτήσεις πολλών ηλεκτρονίων συμβολίζονται με Ψ (για παράδειγμα η θεμελιώδης Hartree-Fock κυματοσυνάρτηση είναι η Ψ_0 και η διπλά διεγερμένη κυματοσυνάρτηση είναι η Ψ_{ab}^{rs}). Οι ακριβείς και προσεγγιστικές ενέργειες συμβολίζονται με \mathcal{E} και E αντίστοιχα.

1.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Στα προβλήματα ηλεκτρονικής δομής οι εξισώσεις που καλείται κανείς να επιλύσει περιέχουν όρους που εξαρτώνται και από τις ηλεκτρονικές και από τις πυρηνικές κινήσεις. Η σύζευξη αυτή των κινήσεων είναι πηγή δυσκολίας. Η προσέγγιση Born-Oppenheimer είναι κεντρικής σημασίας στην κβαντική χημεία. Επειδή οι πυρήνες είναι πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια (ο λόγος των μαζών τους είναι μικρότερος από 1/1850), η κίνησή τους

είναι πολύ πιο αργή. Για τον λόγο αυτό μια καλή προσέγγιση είναι να θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται στο πεδίο που δημιουργούν ακίνητοι πυρήνες. Η προσέγγιση αυτή ονομάζεται προσέγγιση *Born-Oppenheimer* ή *προσέγγιση των πακτωμένων πυρήνων*. Αυτό που επιτυγχάνεται με την προσέγγιση αυτή είναι ο διαχωρισμός των ηλεκτρονικών και πυρηνικών κινήσεων και κατά συνέπεια την αποσύζευξη των εξισώσεων.

Θεωρώντας ως σταθερές τις πυρηνικές θέσεις, η εξίσωση του Schrödinger επιλύεται για τα ηλεκτρόνια εντός του στατικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργούν οι πυρήνες και για τη συγκεκριμένη διευθέτηση. Αλλάζοντας τη διευθέτηση των πυρήνων και επαναλαμβάνοντας τους υπολογισμούς προκύπτει άλλη λύση του ηλεκτρονικού προβλήματος. Από τις λύσεις αυτές προκύπτουν οι *επιφάνειες δυναμική ενέργειας* (potential energy surfaces). Η διαμόρφωση που αντιστοιχεί στη θέση ισορροπίας αναγνωρίζεται από το ελάχιστο της επιφάνειας αυτής (για διατομικό μόριο πρόκειται για καμπύλη).

Λόγω της κεντρικής σημασίας της προσέγγισης την παρουσιάζουμε λίγο αναλυτικότερα. Έστω σύστημα N ηλεκτρονίων και M πυρήνων. Η μη σχετικιστική χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger είναι

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle \quad (1.1)$$

με την πλήρη Hamiltonian \mathcal{H} του προβλήματος σε ατομικές μονάδες να είναι

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

όπου r_{ij} και R_{AB} οι αποστάσεις μεταξύ των i, j ηλεκτρονίων, και A, B πυρήνων αντίστοιχα.

Έχοντας θεωρήσει ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητη από αυτή των πυρήνων το πρόβλημα είναι διαχωρίσιμο και η συνολική κυματοσυνάρτηση μπορεί πλέον να γραφεί

$$|\Phi\rangle = |\Phi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\rangle |\Phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\})\rangle \quad (1.3)$$

όπου Φ_{elec} και Φ_{nucl} οι κυματοσυναρτήσεις που περιγράφουν την κίνηση των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η Φ_{elec} έχει *παραμετρική* εξάρτηση από τις πυρηνικές θέσεις.

Η Φ_{elec} αποτελεί λύση της εξίσωσης του Schrödinger με την ηλεκτρονική Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{elec}|\Phi_{elec}\rangle = \mathcal{E}_{elec}|\Phi_{elec}\rangle \quad (1.4)$$

όπου η ηλεκτρονική Hamiltonian είναι

$$\mathcal{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

η οποία προέρχεται από την ολική Hamiltonian (1.2) του προβλήματος θεωρώντας τον όρο της κινητικής ενέργειας των πυρήνων ως αμελητέο. Επίσης, ο τελευταίος όρος, δηλαδή των πυρηνικών απώσεων, θεωρείται ως σταθερά και κατά συνέπεια δεν επιδρά στα ιδιοδιανύσματα (παρά μόνον στις ιδιοτιμές).

Έχοντας βρει τις ενεργειακές ιδιοτιμές του ηλεκτρονικού προβλήματος, η συνολική ενέργεια προκύπτει προσθέτοντας τη σταθερή πυρηνική άπωση

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.6)$$

Οι εξισώσεις (1.3) έως (1.6) συνθέτουν το *ηλεκτρονικό πρόβλημα* και είναι αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον.

Από τη στιγμή που το ηλεκτρονικό πρόβλημα έχει λυθεί, το πρόβλημα των πυρηνικών κινήσεων μπορεί να λυθεί θεωρώντας ότι οι πυρήνες κινούνται στο μέσο δυναμικό που δημιουργούν τα ηλεκτρόνια. Συγκεκριμένα, στην Hamiltonian (1.2) προσεγγίζουμε τις ηλεκτρονικές συντεταγμένες με τις μέσες τιμές τους. Έτσι έχουμε

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{nucl} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\
&+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{1.7}
\end{aligned}$$

Οι λύσεις της πυρηνικής εξίσωσης Schrödinger,

$$\mathcal{H}_{nucl} |\Phi_{nucl}\rangle = \mathcal{E} |\Phi_{nucl}\rangle \tag{1.8}$$

δίνουν τις δονήσεις, περιστροφές και μεταφορές του μορίου,

$$|\Phi_{nucl}\rangle = |\Phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\})\rangle \tag{1.9}$$

ενώ \mathcal{E} είναι η προσέγγιση της Born-Oppenheimer για την ολική ενέργεια και περιλαμβάνει την ηλεκτρονική, δονητική, περιστροφική και μεταφορική ενέργεια.

Έλεγχος για αποκλίσεις από την προσέγγιση Born-Oppenheimer γίνεται εξετάζοντας την επίδραση του όρου

$$\mathcal{H}^{(1)} |\Phi_{elec}\rangle |\Phi_{nucl}\rangle = -\frac{1}{2} \sum_A \left\{ 2(\nabla_A |\Phi_{elec}\rangle)(\nabla_A |\Phi_{nucl}\rangle) + (\nabla_A^2 |\Phi_{elec}\rangle) |\Phi_{nucl}\rangle \right\} \tag{1.10}$$

ο οποίος είναι ο όρος που αμελούμε κατά τον πλήρη φορμαλισμό.

1.2 Αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις

Η ηλεκτρονική Hamiltonian (1.5) περιλαμβάνει μόνο χωρικές συντεταγμένες. Για να είναι πλήρης η περιγραφή ενός ηλεκτρονίου πρέπει να συμπεριληφθεί και το spin στην κυματοσυναρτηση. Έτσι, εκτός των τριών χωρικών συντεταγμένων \mathbf{r} χρησιμοποιείται και μια συντεταγμένη ω για το spin. Οι κυματοσυναρτήσεις γίνονται τελικά συναρτήσεις της συγκεντρωτική μεταβλητής $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$, δηλαδή $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. Επειδή όμως η Hamiltonian είναι ανεξάρτητη του spin, για να είναι χρήσιμη η παραπάνω προσθήκη κάνουμε χρήση της αρχής Pauli ή αρχής της αντισυμμετρικότητας, σύμφωνα με την οποία η ολική κυματοσυναρτηση (συμπεριλαμβανομένου του spin) πρέπει να είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή δύο οποιονδήποτε ηλεκτρονίων, δηλαδή ως προς την εναλλαγή της συντεταγμένης \mathbf{x}

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Συνέπεια της αρχής Pauli είναι η απαγορευτική αρχή του Pauli σύμφωνα με την οποία δύο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να βρίσκονται στην ίδια κατάσταση.

Η κατασκευή αντισυμμετρικών πολυηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων βασίζεται στην έννοια του τροχιακού. Ως τροχιακό (orbital) ορίζεται η κυματοσυναρτηση του ενός ηλεκτρονίου.

Στα όσα ακολουθούν γίνεται χρήση *μοριακών τροχιακών* (*molecular orbital*) για την περιγραφή ηλεκτρονίων μέσα σε μόρια. Για την πλήρη περιγραφή του ηλεκτρονίου πρέπει να μοριακό τροχιακό, $\chi(\mathbf{x})$, να συμπεριλαμβάνει το *χωρικό τροχιακό* (*spatial orbital*), $\psi(\mathbf{r})$, και μια συνάρτηση spin $\alpha(\omega), \beta(\omega)$, για spin up και spin down αντίστοιχα. Το μοριακό τροχιακό $\chi(\mathbf{x})$, δηλαδή, είναι ένα *spin-τροχιακό* (*spin orbital*). Από κάθε χωρικό τροχιακό $\psi(\mathbf{r})$ μπορεί να κατασκευαστούν δύο spin-τροχιακά, ένα με spin up και ένα με spin down:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ή} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

Ένας απλός τρόπος κατασκευής πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης είναι πολλαπλασιάζοντας τα spin-τροχιακά, δηλαδή σχηματίζοντας ένα *γινόμενο Hartree* (*Hartree product*)

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (1.11)$$

Τα γινόμενα Hartree αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις ενός προβλήματος ανεξάρτητων σωματιδίων (ηλεκτρονίων), όμως δεν λαμβάνουν υπόψη την αρχή αντισυμμετρίας.

Ο τρόπος που κατασκευάζονται αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις είναι με τις *ορίζουσες Slater*. Για σύστημα N ηλεκτρονίων η κανονικοποιημένη ορίζουσα Slater είναι:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

στο ανάπτυγμα της οποίας οι όροι είναι γινόμενα Hartree. Όταν δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το ίδιο spin-τροχιακό (δηλαδή όταν δύο στήλες είναι ίσες) η ορίζουσα μηδενίζεται. Επίσης, η εναλλαγή δύο στηλών αλλάζει το πρόσημο της ορίζουσας. Έτσι, η ορίζουσα Slater πληροί τις απαιτήσεις της αρχής αντισυμμετρίας και την απαγορευτική αρχή του Pauli.

Η σύντομη γραφή κανονικοποιημένων ορίζουσών Slater είναι

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_2) &= |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \\ &= |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

όπου στην τελευταία η διάταξη των συντεταγμένων θεωρείται πάντα ίδια. Έτσι

$$|\dots \chi_m \dots \chi_n \dots\rangle = -|\dots \chi_n \dots \chi_m \dots\rangle \quad (1.14)$$

Μεταβαίνοντας από τα γινόμενα Hartree στις ορίζουσες Slater εμφανίζονται φαινόμενα *ανταλλαγής* (*exchange*), τα οποία καλούνται έτσι επειδή πηγάζουν από την απαίτηση το $|\Psi|^2$ να παραμένει αναλλοίωτο με την ανταλλαγή θέσεων και spin μεταξύ δύο ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, η ορίζουσα Slater περιλαμβάνει *συσχετισμό ανταλλαγής* (*exchange correlation*), που σημαίνει ότι η κίνηση δύο ηλεκτρονίων με παράλληλα spins είναι συσχετισμένη. Ο συσχετισμός ανταλλαγής εμφανίζεται υπό τη μορφή σταυρωτών όρων κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας πιθανότητας για ηλεκτρόνια με ίδιο spin. Επειδή όμως η κίνηση ηλεκτρονίων με αντίθετα spins είναι ασυσχέτιστη, έχει επικρατήσει να λέγεται ότι κυματοσυνάρτηση μιας ορίζουσας είναι ασυσχέτιστη κυματοσυνάρτηση. Η πυκνότητα πιθανότητας δύο ηλεκτρονίων με ίδιο spin εμφανίζει κοιλότητα καθώς μειώνεται η απόσταση των δύο ηλεκτρονίων, και φτάνει στο μηδέν όταν μηδενιστεί η απόσταση. Έτσι λέμε ότι υπάρχει μια *οπή Fermi* (*Fermi hole*) γύρω από ένα ηλεκτρόνιο.

1.3 Θεωρία Μεταβολών

Μια πολύ σημαντική μέθοδος προσέγγισης της ενέργειας και των κυματοσυναρτήσεων ενός συστήματος βασίζεται στη *θεωρία μεταβολών* (*variation theory*).

Έστω ένα σύστημα που περιγράφεται από την Hamiltonian \mathcal{H} με ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης \mathcal{E}_0 . Αν $\psi_{\text{δοκ}}$ μια δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση τότε ο λόγος *Rayleigh* (*Rayleigh ratio*) ορίζεται ως

$$E = \frac{\int \psi_{\text{δοκ}}^* \mathcal{H} \psi_{\text{δοκ}} d\tau}{\int \psi_{\text{δοκ}}^* \psi_{\text{δοκ}} d\tau} \quad (1.15)$$

τότε σύμφωνα με το θεώρημα μεταβολών θα είναι

$$E \geq \mathcal{E}_0 \quad (1.16)$$

με την ισότητα να ισχύει όταν η δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση ταυτίζεται με την πραγματική κυματοσυνάρτηση θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος. Με άλλα λόγια, δοσμένης μιας κυματοσυνάρτησης η αναμενόμενη (μέση) τιμή της Hamiltonian αποτελεί άνω όριο της ακριβούς ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης.

Για την απόδειξη του θεωρήματος αναπτύσσουμε την δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση στις πραγματικές (αλλά άγνωστες) ιδιοσυναρτήσεις της Hamiltonian (οι οποίες σχηματίζουν πλήρη βάση)

$$\psi_{\text{δοκ}} = \sum_n c_n \psi_n \quad \text{όπου } \mathcal{H} \psi_n = \mathcal{E}_n \psi_n \quad (1.17)$$

τότε έχουμε για το ολοκλήρωμα

$$\begin{aligned} I &= \int \psi_{\text{δοκ}}^* (\mathcal{H} - \mathcal{E}_0) \psi_{\text{δοκ}} d\tau = \sum_{n,m} c_n^* c_m \int \psi_n^* (\mathcal{H} - \mathcal{E}_0) \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_0) \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_n c_n^* c_n (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0) \geq 0 \end{aligned}$$

όπου η τελευταία ανισότητα προκύπτει από το ότι $\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0 \geq 0$ και $|c_n|^2 \geq 0$. Συνεπώς το ολοκλήρωμα $I \geq 0$, άρα $E \geq \mathcal{E}_0$.

Η θεωρία μεταβολών χρησιμοποιείται στη παραγωγή των εξισώσεων Hartree-Fock.

1.4 Η προσέγγιση Hartree-Fock

Η προσέγγιση Hartree-Fock είναι κεντρικής σημασίας στην προσπάθεια επίλυσης προβλημάτων πολλών σωμάτων, όπως αυτά που αντιμετωπίζονται στη μοριακή φυσική (κβαντική χημεία). Η σπουδαιότητα της μεθόδου γίνεται ακόμα μεγαλύτερη αφού αποτελεί το πρώτο βήμα άλλων μεθόδων υψηλότερης ακρίβειας (post Hartree-Fock).

Ο παράγοντας που περιπλέκει κάθε υπολογισμό ηλεκτρονικής δομής είναι η παρουσία του όρου αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου r_{ij} στην ηλεκτρονική Hamiltonian (1.5). Στην προσέγγιση Hartree-Fock ο όρος αυτός αντιμετωπίζεται κατά μέσο τρόπο, δηλαδή αντί της ένα προς ένα αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται η *μέση αλληλεπίδραση* που δρα σε κάθε ηλεκτρόνιο από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια. Αυτό φαίνεται στις *εξισώσεις*

Hartree-Fock (που όπως θα δούμε προκύπτουν από τη θεωρία μεταβολών)

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (1.18)$$

όπου ο τελεστής *Fock*, $f(i)$, είναι ένας μονοηλεκτρονιακός τελεστής που δίνεται από

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + u^{HF}(i) \quad (1.19)$$

και $u^{HF}(i)$ το μέσο δυναμικό που δρα στο i -ιστό ηλεκτρόνιο λόγω της παρουσίας των άλλων ηλεκτρονίων.

Στην τελική του μορφή, ο τελεστής *Fock* γίνεται

$$f(i) = h(i) + \sum_b [\mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i)] \quad (1.20)$$

όπου η *core-Hamiltonian*, $h(i)$, και το δυναμικό *Hartree-Fock*, $u^{HF}(i)$, είναι

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.21)$$

$$u^{HF}(i) = \sum_b [\mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i)] \quad (1.22)$$

ενώ ο τελεστής *Coulomb* (*Coulomb operator*), $\mathcal{J}_b(i)$, και τελεστής *ανταλλαγής* (*exchange operator*), $\mathcal{K}_b(i)$, δίνονται από

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int \chi_b^*(2)r_{12}^{-1}\chi_b(2)d\mathbf{x}_2 \right] \chi_a(1) \quad (1.23)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int \chi_b^*(2)r_{12}^{-1}\chi_a(2)d\mathbf{x}_2 \right] \chi_b(1) \quad (1.24)$$

Ο τελεστής *Coulomb* λαμβάνει υπόψη την *Coulombic* άπωση των ηλεκτρονίων. Στο δυναμικό *Hartree-Fock* εμφανίζεται υπό τη μορφή αθροίσματος. Στο άθροισμα

$$u_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_2 \quad (1.25)$$

θεωρούμε ότι το ηλεκτρόνιο 2 καταλαμβάνει το χ_b . Το ηλεκτρικό δυναμικό r_{12}^{-1} , που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόνιο 1 από τη στιγμιαία θέση του ηλεκτρονίου 2, αντικαθίσταται με δυναμικό ενός-ηλεκτρονίου που λαμβάνεται από τη μέση αλληλεπίδραση r_{12}^{-1} των ηλεκτρονίων 1 και 2, πάνω σε όλες τις χωρικές και spin συντεταγμένες \mathbf{x}_2 του ηλεκτρονίου 2, και με συντελεστή βάρους την πιθανότητα $d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2$ ότι το ηλεκτρόνιο 2 καταλαμβάνει το στοιχείο $d\mathbf{x}_2$ στη θέση \mathbf{x}_2 . Αθροίζοντας σε όλα τα $b \neq a$ το αποτέλεσμα δίνει το ολικό μέσο δυναμικό που δρα στο ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει το χ_a , που προέρχεται από τα $N - 1$ ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα άλλα spin-τροχιακά.

Ο όρος ανταλλαγής δεν έχει κλασσικό ανάλογο αλλά είναι αποτέλεσμα της συσχέτισης των spin. Εν αντιθέσει με τον τελεστή *Coulomb* που είναι τοπικός, ο τελεστής ανταλλαγής είναι μη τοπικός, αφού το αποτέλεσμα της δράσης του $\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)$ στο $\chi_a(\mathbf{x}_1)$ εξαρτάται από την τιμή του χ_a σε όλο το χώρο και όχι μόνο στο \mathbf{x}_1 .

Κάθε spin-τροχιακό προκύπτει από την επίλυση των εξισώσεων *Hartree-Fock*, με τον αντίστοιχο τελεστή *Fock*, $f(i)$. Όμως, ο $f(i)$ εξαρτάται από τα spin-τροχιακά όλων των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να απαιτείται η γνώση της λύσης εκ των προτέρων. Προβλήματα

αυτού του τύπου επιλύονται με τη μέθοδο του *αυτοσυνεπούς πεδίου* (*self-consistent field, SCF*). Στις αυτοσυνεπείς διαδικασίες επιλέγεται δοκιμαστικό σύνολο spin-τροχιακών τα οποία χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του τελεστή Fock, εν συνεχεία επιλύονται οι εξισώσεις Hartree-Fock απ' όπου προκύπτει νέο σύνολο spin-τροχιακών, από τα οποία σχηματίζεται νέος τελεστής Fock, κ.ο.κ. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται μέχρι να ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης.

Ο τελεστής Fock εξαρτάται από N spin-τροχιακά. Από τη στιγμή που καθοριστεί, ο τελεστής Fock είναι ένας καλά ορισμένο Ερμητιανός τελεστής και ως τέτοιος έχει άπειρα ιδιοδιανύσματα. Πρακτικά επιλύεται το πρόβλημα για πεπερασμένο πλήθος M spin-τροχιακών. Από αυτά, τα N ενεργειακά χαμηλότερα ονομάζονται *κατειλημμένα τροχιακά* (*occupied orbitals*), και τα υπόλοιπα $M - N$ ονομάζονται *εικονικά τροχιακά* (*virtual orbitals*). Η ορίζουσα Slater που σχηματίζεται από τα κατειλημμένα τροχιακά είναι η Hartree-Fock κυματοσυνάρτηση θεμελιώδης κατάστασης και συμβολίζεται εδώ με Ψ_0 .

1.4.1 Εξισώσεις Hartree-Fock

Λόγω της σπουδαιότητας της προσέγγισης Hartree-Fock κρίνουμε σκόπιμο να παραθέσουμε τα βασικά βήματα που ενέχει η εξαγωγή των ολοκληρωδιαφορικών εξισώσεων Hartree-Fock. Εκτενής απόδειξη υπάρχει σε αρκετά βιβλία μοριακής φυσικής, η καλύτερη παρουσίαση όμως γίνεται (προσωπική προτίμηση του συγγραφέα του παρόντος) στο βιβλίο των Szabo και Ostlund [20], σελίδες 115-122.

Δοσμένης της ορίζουσας $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle$ η ενέργεια $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$ είναι συναρτησιακό των spin-τροχιακών χ_a . Οι εξισώσεις Hartree-Fock προκύπτουν ελαχιστοποιώντας την ενέργεια $E_0(\{\chi_a\})$ ως προς τα spin-τροχιακά και υπό τον δεσμό τα spin-τροχιακά να είναι ορθοκανονικά¹

$$\int \chi_a^*(1)\chi_b(1)d\mathbf{x}_1 = [a|b] = \delta_{ab} \quad (1.26)$$

δηλαδή οι δεσμοί είναι της μορφής

$$[a|b] - \delta_{ab} = 0 \quad (1.27)$$

Πολλαπλασιάζοντας την προηγούμενη με πολλαπλασιαστές Lagrange ε_{ba} σχηματίζουμε το συναρτησιακό $\mathcal{L}(\{\chi_a\})$ των spin-τροχιακών

$$\mathcal{L}(\{\chi_a\}) = E_0(\{\chi_a\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}([a|b] - \delta_{ab}) \quad (1.28)$$

όπου E_0 η αναμενόμενη τιμή της απλής ορίζουσας $|\Psi_0\rangle$

$$E_0(\{\chi_a\}) = \sum_{a=1}^N [\chi_a|h|\chi_a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{[\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]\} \quad (1.29)$$

Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας E_0 υπό τους δεσμούς αυτούς επιτυγχάνεται με την ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού \mathcal{L} , μεταβάλλοντας τα spin-τροχιακά κατά ένα μικρό ποσό,

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \quad (1.30)$$

¹Οι ορισμοί των συμβολισμών των ολοκληρωμάτων ενός και δύο ηλεκτρονίων δίνονται στον σχετικό πίνακα

και θέτοντας τη μεταβολή του \mathcal{L} ίση με μηδέν

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta[a|b] = 0 \quad (1.31)$$

Μετά από αρκετές πράξεις (θυμίζουμε ότι η μεταβολή συμπεριφέρεται ως διαφοράση $\delta[\chi_a|\chi_b] = [\delta\chi_a|\chi_b] + [\chi_a|\delta\chi_b]$) προκύπτει ότι

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (1.32)$$

η οποία, κάνοντας χρήση του τελεστή Fock, γίνεται

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle \quad (1.33)$$

Η μορφή αυτή δεν αποτελεί την κανονική μορφή εξίσωσης ιδιοτιμών (1.18). Αυτό προέρχεται από το γεγονός ότι το σύνολο των spin-τροχιακών δεν είναι μοναδικό. Είναι δυνατόν να ένα νέο σύνολο spin-τροχιακών, το καθένα γραμμικός συνδυασμός των παλιών, να δίνει την ίδια ενέργεια E_0 . Με κατάλληλο μοναδιαίο (unitary) μετασχηματισμό των spin-τροχιακών, $\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}$, προκύπτουν οι κανονικές εξισώσεις *Hartree-Fock (canonical Hartree-Fock equations)*

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (1.34)$$

λύσεις της οποίας είναι τα κανονικά spin-τροχιακά (*canonical spin-orbitals*).

Πίνακας 1.1: Σημειογραφία ολοκληρωμάτων ενός και δύο ηλεκτρονίων για spin (χ) και χωρικά (ψ) τροχιακά. Στη βιβλιογραφία ο συμβολισμός με [] συναντάται ως *συμβολισμός των χημικών*, εν αντιθέσει με $\langle \rangle$ που καλείται *συμβολισμός των φυσικών*.

SPIN ΤΡΟΧΙΑΚΑ

$$\begin{aligned} \langle i|h|j\rangle &= \langle i|h|j\rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \langle ij|kl\rangle &= \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) = [ik|jl] \\ [ij|kl] &= [\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_l(\mathbf{x}_2) = \langle ik|jl\rangle \\ \langle ij||kl\rangle &= \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) \end{aligned}$$

ΧΩΡΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

$$\begin{aligned} \langle i|h|j\rangle &= h_{ij} = \langle \psi_i | h | \psi_j \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \\ \langle ij|kl\rangle &= \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2) \\ J_{ij} &= (ii|jj) \quad \text{ολοκληρώματα Coulomb} \\ K_{ij} &= (ij|ji) \quad \text{ολοκληρώματα ανταλλαγής} \end{aligned}$$

1.4.2 Εξισώσεις Roothaan

Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός των κυματοσυναρτήσεων Hartree-Fock, για το οποίο όμως πρέπει να είναι καθορισμένη η γενική μορφή των spin-τροχιακών. Σε συστήματα με

άρτιο πλήθος ηλεκτρονίων συνηθίζεται να πραγματοποιούνται υπολογισμοί σε καταστάσεις με κλειστούς φλοιούς. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα να επιλεγούν spin-τροχιακά τα οποία έχουν (ανά ζεύγη) ίδιο χωρικό τροχιακό και διαφορετικό spin μέρος. Τροχιακά αυτού του τύπου ονομάζονται *περιορισμένα spin-τροχιακά (restricted spin orbitals)* και είναι της μορφής

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.35)$$

και οι περιορισμένες Hartree-Fock (*RHF, restricted Hartree-Fock*) θεμελιώδεις καταστάσεις κλειστού φλοιού τότε είναι

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \dots \psi_a\bar{\psi}_a \dots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (1.36)$$

όπου η σημειογραφία με την παύλα επιτρέπει αναφορά σε spin-τροχιακά χρησιμοποιώντας μόνο το χωρικό τους μέρος. Χωρικά τροχιακά χωρίς παύλα έχουν spin α ενώ με παύλα έχουν spin β . Έτσι, η εξίσωση Hartree-Fock $f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_a(\mathbf{x}_1)$ μπορεί να μετατραπεί σε χωρική εξίσωση ιδιοτιμών στην οποία τα χωρικά μοριακά τροχιακά $\{\psi_a|a = 1, 2, \dots, N/2\}$ έχουν διπλή κατάληψη.

Η διαδικασία είναι σχετικά απλή και περιλαμβάνει τον πολλαπλασιασμό της εξίσωσης Hartree-Fock με $\alpha^*(\omega_1)$, ολοκλήρωση της πάνω στα spin, χρήση της ορθοκανονικότητας² των spin, επανάληψη για τα β spin, και άθροιση των δύο αποτελεσμάτων.

Έχοντας εξαλείψει το spin, οι *εξισώσεις Hartree-Fock κλειστού φλοιού (closed shell Hartree-Fock)* γίνονται

$$f(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi(\mathbf{r}_1) \quad (1.37)$$

με τον τελεστή Fock κλειστού φλοιού να είναι

$$f(i) = h(i) + \sum_a^{N/2} [2J_a(i) - K_a(i)] \quad (1.38)$$

όπου οι *κλειστού φλοιού τελεστές Coulomb* και *ανταλλαγής* είναι

$$J_b(1)\psi_a(1) = \left[\int \psi_b^*(2)r_{12}^{-1}\psi_b(2)d\mathbf{r}_2 \right] \psi_a(1) \quad (1.39)$$

$$K_b(1)\psi_a(1) = \left[\int \psi_b^*(2)r_{12}^{-1}\psi_a(2)d\mathbf{r}_2 \right] \psi_b(1) \quad (1.40)$$

Οι εξισώσεις αυτές είναι ανάλογες αυτών των spin-τροχιακών με τη διαφορά του παράγοντα 2 που εμφανίζεται στον τελεστή Coulomb ενώ η άθροιση γίνεται πάνω στα $N/2$ κατειλημμένα χωρικά τροχιακά $\{\psi_a\}$.

Η ολοκληροδιαφορική εξίσωση (1.37) μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά μόνο για άτομα, λόγω της σφαιρικής συμμετρίας των spin-τροχιακών τους. Η συμβολή των Roothaan και Hall ήταν στο να δείξουν ότι αναπτύσσοντας τα μοριακά τροχιακά σε κατάλληλη χωρική βάση η ολοκληροδιαφορική εξίσωση μπορεί να μετατραπεί σε σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων που επιλύονται με συνήθεις μεθόδους πινάκων.

Έστω ένα σύνολο K γνωστών συναρτήσεων βάσης $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ στις οποίες

²Οι δύο spin συναρτήσεις είναι πλήρεις και ορθοκανονικές: $\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1$, και $\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0$

αναπτύσσουμε τα άγνωστα μοριακά τροχιακά

$$\psi_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.41)$$

Οι συναρτήσεις βάσης ϕ_{μ} συνήθως είναι ατομικά τροχιακά και το ανάπτυγμα καλείται *γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)*. Πρακτικά δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί πλήρες σύνολο $\{\phi_{\mu}\}$ οπότε οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σε πεπερασμένο σύνολο K συναρτήσεων βάσης. Όσο πληρέστερο είναι το σύνολο βάσης, τόσο πιο ακριβές είναι το ανάπτυγμα του μοριακού τροχιακού. Το πρόβλημα του υπολογισμού των μοριακών τροχιακών ανάγεται στον υπολογισμό των συντελεστών του αναπτύγματος. Αντικαθιστώντας το ανάπτυγμα στην εξίσωση Hartree-Fock έχουμε

$$f(1) \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (1.42)$$

η οποία, πολλαπλασιάζοντας με $\phi_{\mu}^*(1)$ και ολοκληρώνοντας, γίνεται

$$\sum_{\nu}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (1.43)$$

Η μορφή των εξισώσεων απλοποιείται ορίζοντας τον πίνακα επικάλυψης (*overlap matrix*) \mathbf{S} και τον πίνακα Fock (*Fock matrix*) \mathbf{F} με στοιχειά πίνακα

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (1.44)$$

και

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (1.45)$$

Οι πίνακες επικάλυψης και Fock είναι $K \times K$ Ερμητιανοί πίνακες και ως τέτοιοι διαγωνοποιούνται από έναν μοναδιαίο πίνακα. Οι ιδιοτιμές του πίνακα επικάλυψης είναι θετικές, συνεπώς είναι θετικά ορισμένος πίνακας.

Κάνοντας χρήση των πινάκων \mathbf{S} και \mathbf{F} καταλήγουμε στις εξισώσεις *Roothaan*

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (1.46)$$

όπου \mathbf{C} ο $K \times K$ τετραγωνικός πίνακας των συντελεστών του αναπτύγματος $C_{\mu i}$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{bmatrix} \quad (1.47)$$

και ϵ ο διαγώνιος πίνακας των ιδιοτιμών ενέργειας των τροχιακών

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & & \ddots & \\ & & & \epsilon_K \end{bmatrix} \quad (1.48)$$

Οι εξισώσεις (1.46) έχουν μη τετριμμένη λύση μόνο όταν πληρούται η χαρακτηριστική εξίσωση

$$\det|\mathbf{F} - \epsilon_a \mathbf{S}| = 0 \quad (1.49)$$

Η εξίσωση αυτή δεν επιλύεται απευθείας επειδή τα στοιχεία πίνακα $F_{\mu\nu}$ συμπεριλαμβάνουν ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής τα οποία εξαρτώνται από τις χωρικές κυματοσυναρτήσεις. Έτσι, γίνεται αναγκαία η χρήση αυτοσυνεπούς μεθόδου επίλυσης, όπου σε κάθε κύκλο προκύπτει ένα νέο σύνολο συντελεστών $C_{\mu i}$ έως ότου ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης.

1.4.3 Εξισώσεις Pople-Nesbet

Οι εξισώσεις Roothaan δίνουν για λύσεις κυματοσυναρτήσεις κλειστού φλοιού της μορφής

$$|\Psi_{RHF}\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots\rangle \quad (1.50)$$

Κυματοσυναρτήσεις αυτής της μορφής δεν μπορούν να αποτελούν λύσεις κάθε τύπου μορίου καθώς δεν έχουν όλα τα μόρια κλειστούς φλοιούς, ούτε όλες οι καταστάσεις είναι κλειστού φλοιού. Επίσης, η περιορισμένη Hartree-Fock (RHF) περιγραφή αποτυγχάνει σε μεγάλα μήκη δεσμών για μόρια όπως το H_2 που διαχωρίζονται σε είδη ανοιχτού φλοιού. Γενικεύοντας τα προηγούμενα αποτελέσματα είναι δυνατόν να προκύψουν λύσεις της μορφής:

$$|\Psi_{UHF}\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle \quad (1.51)$$

οι οποίες είναι μη περιορισμένες (*unrestricted*) ως προς το χωρικό μέρος των τροχιακών. Χρησιμοποιώντας μη περιορισμένα spin-τροχιακά προκύπτουν οι χωρικές εξισώσεις ιδιοτιμών της μη περιορισμένης Hartree-Fock (UHF, *unrestricted Hartree-Fock*) θεωρίας, με παρόμοιο τρόπο όπως στην RHF περίπτωση.

Μη περιορισμένα spin-τροχιακά είναι της μορφής

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.52)$$

δηλαδή ηλεκτρόνια με spin α περιγράφονται από ένα σύνολο χωρικών τροχιακών $\{\psi_j^\alpha | j = 1, 2, \dots, K\}$ και ηλεκτρόνια με spin β περιγράφονται από διαφορετικό σύνολο χωρικών τροχιακών $\{\psi_j^\beta | j = 1, 2, \dots, K\}$.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια με αυτή στην RHF περίπτωση, με τη διαφορά ότι ακολουθείται τόσο για τα spin α όσο και τα spin β . Έτσι προκύπτουν οι μη περιορισμένες εξισώσεις Hartree-Fock

$$\begin{aligned} f^\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \epsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \\ f^\beta(\mathbf{r}_1)\psi_j^\beta(\mathbf{r}_1) &= \epsilon_j^\beta \psi_j^\beta(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (1.53)$$

Οι μη περιορισμένοι χωρικοί τελεστές Fock που αντιστοιχούν στα α και β ηλεκτρόνια προκύπτει ότι είναι

$$f^\alpha(i) = h(i) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(i) - K_a^\alpha(i)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(i) \quad (1.54)$$

$$f^\beta(i) = h(i) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(i) - K_a^\beta(i)] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(i) \quad (1.55)$$

όπου οι μη περιορισμένοι τελεστές *Coulomb* και ανταλλαγής είναι

$$J_b^\alpha(1)\psi_a^\alpha(1) = \left[\int \psi_b^{\alpha*}(2)r_{12}^{-1}\psi_b^\alpha(2)d\mathbf{r}_2 \right] \psi_a^\alpha(1) \quad (1.56)$$

$$K_b^\alpha(1)\psi_a(1) = \left[\int \psi_b^{\alpha*}(2)r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(2)d\mathbf{r}_2 \right] \psi_b^\alpha(1) \quad (1.57)$$

Τα ηλεκτρόνια με spin α βλέπουν δυναμικό *Coulomb* J_a^α και δυναμικό ανταλλαγής K_a^α που προέρχονται από τα N^α ηλεκτρόνια με spin α , συν ένα δυναμικό *Coulomb* J_a^β που προέρχεται από τα $N^\beta = N - N^\alpha$ ηλεκτρόνια με spin β .

Από τις παραπάνω προκύπτει εύκολα ότι η ολική μη περιορισμένη ηλεκτρονική ενέργεια γράφεται

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} [J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}] + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} [J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}] + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (1.58)$$

όπου η κινητική ενέργεια και οι πυρηνικές έλξεις ενός ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει ένα μη περιορισμένο τροχιακό ψ_i^α ή ψ_i^β είναι

$$h_{ii}^\alpha = (\psi_i^\alpha | h | \psi_i^\alpha) \quad \text{ή} \quad h_{ii}^\beta = (\psi_i^\beta | h | \psi_i^\beta) \quad (1.59)$$

η αλληλεπίδραση *Coulomb* μεταξύ ενός ηλεκτρονίου στο ψ_i^α και ενός στο ψ_j^β είναι

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\alpha\beta} = (\psi_i^\alpha | J_j^\beta | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\beta | J_i^\alpha | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \psi_j^\beta) \quad (1.60)$$

η αλληλεπίδραση *Coulomb* μεταξύ ηλεκτρονίων με ίδιο spin είναι

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = (\psi_i^\alpha | J_j^\alpha | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\alpha | J_i^\alpha | \psi_j^\alpha) = (\psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_j^\alpha) \quad (1.61)$$

$$J_{ij}^{\beta\beta} = (\psi_i^\beta | J_j^\beta | \psi_i^\beta) = (\psi_j^\beta | J_i^\beta | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\beta \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \psi_j^\beta) \quad (1.62)$$

και η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ ηλεκτρονίων με παράλληλα spin είναι

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = (\psi_i^\alpha | K_j^\alpha | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\alpha | K_i^\alpha | \psi_j^\alpha) = (\psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_j^\alpha) \quad (1.63)$$

$$K_{ij}^{\beta\beta} = (\psi_i^\beta | K_j^\beta | \psi_i^\beta) = (\psi_j^\beta | K_i^\beta | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\beta \psi_j^\beta | \psi_j^\beta \psi_i^\beta) \quad (1.64)$$

Στην έκφραση της ολικής ηλεκτρονικής ενέργειας οι παράγοντες $\frac{1}{2}$ που εμφανίζονται αναιρούν τη διπλή άθροιση στα τροχιακά.

Όπως και στην περίπτωση των περιορισμένων εξισώσεων Hartree-Fock, έτσι και για την επίλυση των μη περιορισμένων εξισώσεων Hartree-Fock, για την επίλυσή τους απαιτείται η χρήση συνόλου βάσης έτσι ώστε να μετατραπούν οι ολοκληρωδιαφορικές εξισώσεις σε εξισώσεις πινάκων. Αναπτύσσοντας σε σύνολο βάσης της χωρικές κυματοσυναρτήσεις ψ_i^α και ψ_i^β προκύπτουν τελικά δύο εξισώσεις πινάκων γνωστές ως εξισώσεις *Pople-Nesbet*

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \epsilon^\alpha \quad (1.65)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \epsilon^\beta \quad (1.66)$$

οι οποίες είναι συζευγμένες, αφού οι πίνακες \mathbf{F}^α και \mathbf{F}^β εξαρτώνται και από τους δύο πίνακες \mathbf{C}^α , \mathbf{C}^β (αφού ο f^α εξαρτάται από τα J_a^α και J_a^β) και πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα.

1.5 Σύνολα βάσης

Η μετάβαση από τις ολοκληρωδιαφορικές εξισώσεις Hartree-Fock στις εξισώσεις Roothaan και Pople-Nesbet έγινε με την χρήση κατάλληλων συναρτήσεων βάσης στις οποίες αναπτύσσονται τα χωρικά μοριακά τροχιακά (1.41). Για να είναι η αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών ακριβής πρέπει η βάση να είναι άπειρη. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια που δίνει ένας υπολογισμός Hartree-Fock ονομάζεται *όριο Hartree-Fock (Hartree-Fock limit)*. Το όριο Hartree-Fock δεν αποτελεί την ακριβή ενέργεια του συστήματος αφού η μέθοδος δεν λαμβάνει υπόψη την ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Για να είναι υπολογιστικά εφικτός ο υπολογισμός η χρήση πεπερασμένης βάσης είναι επιβεβλημένη. Όμως, λόγω της μη πληρότητας των πεπερασμένων βάσεων ο υπολογισμός δεν είναι ακριβής και το σφάλμα που εισάγεται καλείται *σφάλμα περικοπής συνόλου βάσης (basis set truncation error)*. Η διαφορά του ορίου Hartree-Fock από την ενέργεια που δίνει ένας Hartree-Fock υπολογισμός αποτελεί μέτρο του σφάλματος περικοπής συνόλου βάσης.

Από μαθηματικής άποψης πολλά είδη συναρτήσεων μπορούν να αποτελέσουν συναρτήσεις βάσης ϕ_μ . Στην πράξη μόνο δύο είδη χρησιμοποιούνται, οι συναρτήσεις τύπου Slater (*Slater type orbital, STO*) και οι συναρτήσεις τύπου Gaussian (*Gaussian type orbital, GTO*). Η γενική μορφή των STOs σε σφαιρικές συντεταγμένες είναι

$$\phi_{n,l,m}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) = \phi_{n,l,m}^{STO}(\zeta, r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.67)$$

όπου Y_l^m σφαιρικές αρμονικές και N ο συντελεστής κανονικοποίησης του STO που δίνεται από

$$N = N_n^{STO}(\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (1.68)$$

Η γενική μορφή των GTO σε σφαιρικές συντεταγμένες είναι

$$\phi_{n,l,m}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) = \phi_{n,l,m}^{GTO}(\alpha, r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.69)$$

ενώ η καρτεσιανή μορφή τους, όπως προτάθηκε από τον Boys³ και που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς είναι

$$\phi_{n,k,l,m}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) = Nx^k y^l z^m e^{-\alpha r^2} \quad (1.70)$$

στην οποία οι ακέραιοι k, l, m δεν είναι κβαντικοί αριθμοί και όπου ο συντελεστής κανονικοποίησης, N , του GTO που δίνεται από

$$N = N_{k,l,m}^{GTO}(\alpha) = N_k(\alpha)N_l(\alpha)N_m(\alpha) \quad (1.71)$$

με

$$N_n(a) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (4\alpha)^{n/2} [(2n-1)!!]^{-1/2} \quad (1.72)$$

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(4\alpha)^{k+l+m}}{(2k-1)!!(2l-1)!!(2m-1)!!}} \quad (1.73)$$

Η γωνιακή εξάρτηση των GTOs δηλαδή μπορεί να προκύψει είτε χρησιμοποιώντας σφαιρικές αρμονικές είτε ισοδύναμα με την χρήση ακέραιων δυνάμεων καρτεσιανών συντεταγμένων.

³S.F. Boys, "Electronic wave functions I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system", *Proc. R. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950); βλέπε επίσης M. Dupuis, J. Rys, H.F. King, "Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions", *J. Chem. Phys.* **65** 111 (1976)

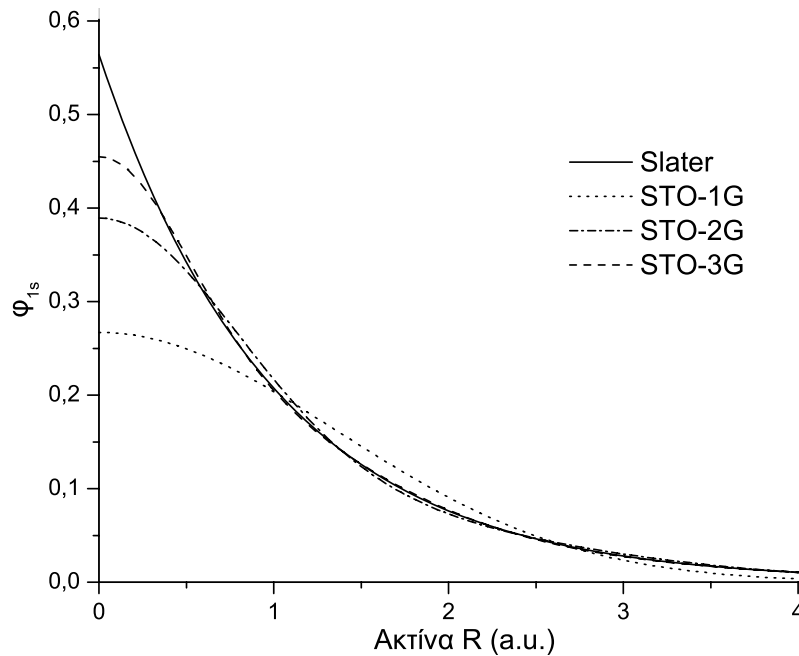
Στη μορφή που δίνονται εδώ το κέντρο είναι στην αρχή των αξόνων ενώ για τη μεταφορά του στη θέση \mathbf{r}_c αρκεί να μετασχηματιστούν οι συντεταγμένες ανάλογα, π.χ. $x \rightarrow (x - x_c)$, $\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{r} - \mathbf{r}_c)$ κ.ο.κ. Το όνομα των GTOs προέρχεται από το ακτινικό τους μέρος $e^{-\alpha r^2}$ που έχει τη μορφή συνάρτησης Gaussian.

Οι καρτεσιανές GTO με $m + k + l = 0$ καλούνται *Gaussian τύπου-s*, με $m + k + l = 1$ καλούνται *Gaussian τύπου-p*, με $m + k + l = 2$ καλούνται *Gaussian τύπου-d* κ.ο.κ. Εκ πρώτης όψης φαίνεται να υπάρχει πρόβλημα αφού για παράδειγμα σύμφωνα με τα παραπάνω υπάρχουν 6 τύπου-d GTOs αντί για 5. Η πέμπτη συνάρτηση έχει σφαιρική συμμετρία και συνήθως παραλείπεται χωρίς πρόβλημα αφού δεν έχουμε υποθέσει ότι οι βάσεις είναι ορθογώνιες.

Τα STOs χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως σύνολα βάσης επειδή παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων. Όμως, τα ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων με αυτές της συναρτήσεις φέρουν υψηλό υπολογιστικό κόστος. Για τον λόγο αυτό στην πράξη χρησιμοποιούνται GTOs. Επειδή τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων στη γενική τους μορφή είναι ολοκληρώματα τεσσάρων κέντρων χρησιμοποιώντας GTOs αυτά ανάγονται σε ολοκληρώματα δύο κέντρων (το γινόμενο δύο GTO με κέντρα A και B είναι GTO με κέντρο C ενδιάμεσο των A και B). Το υπολογιστικό όφελος είναι 4-5 τάξεις μεγέθους. Η μορφή των GTOs παρουσιάζει δύο σημαντικές διαφορές από αυτή των STOs, συγκεκριμένα για μεγάλες τιμές του r η συνάρτηση Gaussian $e^{-\alpha r^2}$ φθίνει πολύ πιο γρήγορα από την συνάρτηση Slater $e^{-\zeta r}$. Στο $r = 0$ η συνάρτηση Slater έχει πεπερασμένη κλίση (όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1) εν αντιθέσει με την συνάρτηση Gaussian της οποίας η κλίση είναι μηδέν

$$\left. \frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right|_{r=0} \neq 0 \quad (1.74)$$

$$\left. \frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right|_{r=0} = 0 \quad (1.75)$$



Σχήμα 1.1: Η 1s συνάρτηση Slater (με $\zeta = 1.0$) προσεγγίζεται διαδοχικά από συναρτήσεις STO-1G, STO-2G και STO-3G όπως προκύπτουν με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

Το πρόβλημα αυτό διορθώνεται μερικώς προσεγγίζοντας μια STO με πολλές GTO εκφρά-

ζοντας μια STO ως γραμμικό συνδυασμό από GTOs

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r}) \quad (1.76)$$

όπου ο γραμμικός συνδυασμός καλείται *συμπυκνωμένη συνάρτηση Gaussian (contracted Gaussian function)* και η ανάπτυξη γίνεται πάνω σε *πρωταρχικές συναρτήσεις Gaussian (primitive Gaussian functions)*. Εδώ ακολουθείται ο συμβολισμός $g_p \equiv \phi_p^{GTO}$ για τις πρωταρχικές συναρτήσεις Gaussian. L είναι το μέγεθος της συμπίκνωσης (*contraction length*), $d_{p\mu}$ είναι οι συντελεστές συμπίκνωσης (*contraction coefficients*) και $\alpha_{p\mu}$ είναι οι εκθέτες συμπίκνωσης (*contraction exponents*).

Η ανάπτυξη μιας STO πάνω σε N συναρτήσεις GTO συμβολίζεται με STO-NG, για παράδειγμα, όταν η ανάπτυξη γίνεται σε τρεις GTO η βάση καλείται STO-3G. Για τον καθορισμό του αναπτύγματος πρέπει να υπολογιστούν οι συντελεστές και εκθέτες συμπίκνωσης. Ο καθορισμός αρκεί να γίνει μια φορά για μια STO με $\zeta = 1.0$ οπότε για διαφορετικό ζ αρκεί μια αλλαγή κλίμακας της μορφής $\alpha = \alpha(\zeta = 1.0) \times \zeta^2$. Ο τρόπος που γίνεται αυτό είναι είτε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, ελαχιστοποιώντας το ολοκλήρωμα

$$I = \int d\mathbf{r} [\phi^{SF}(\zeta = 1.0, \mathbf{r}) - \phi^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO-LG}, \mathbf{r})]^2 \quad (1.77)$$

είτε μεγιστοποιώντας το ολοκλήρωμα επικάλυψης

$$S = \int d\mathbf{r} \phi^{SF}(\zeta = 1.0, \mathbf{r}) \phi^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO-LG}, \mathbf{r}) \quad (1.78)$$

όπου με ϕ^{SF} συμβολίζουμε την ϕ^{STO} χωρίς την σφαιρική αρμονική.

Μεγιστοποιώντας το ολοκλήρωμα επικάλυψης για την περίπτωση της 1s STO προκύπτουν οι συναρτήσεις που απεικονίζοντας το σχήμα (1.1)

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO-1G}) = g_{1s}(0.270950) \quad (1.79)$$

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO-2G}) = 0.679814g_{1s}(0.151623) + 0.430129g_{1s}(0.851819) \quad (1.80)$$

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, \text{STO-3G}) &= 0.444635g_{1s}(0.109818) + 0.535328g_{1s}(0.405771) \\ &+ 0.154329g_{1s}(2.22766) \end{aligned} \quad (1.81)$$

Το μόνο που μένει είναι να γίνει αλλαγή κλίμακας στους εκθέτες για κάθε περίπτωση, για παράδειγμα, η συνάρτηση βάσης 1s του υδρογόνου έχει $\zeta = 1.24$, συνεπώς η STO-3G γράφεται

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.24, \text{STO-3G}) &= 0.444635g_{1s}(0.168856) + 0.535328g_{1s}(0.623913) \\ &+ 0.154329g_{1s}(3.42525) \end{aligned} \quad (1.82)$$

Για μη συμπυκνωμένα σύνολα βάσης χρησιμοποιούνται παρενθέσεις, ενώ για συμπυκνωμένα σύνολα βάσης χρησιμοποιούνται αγκύλες. Έτσι, για παράδειγμα, στην STO-3G, ο συμβολισμός $(4s)/[2s]$ δηλώνει ότι τέσσερις πρωταρχικές GTO τύπου- s έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή δύο συναρτήσεων βάσης του ατομικού υδρογόνου. Όπως και σε άλλα σύνολα βάσης η πιο *διάχυτη (diffuse)* πρωταρχική (αυτή δηλαδή με τον μικρότερο εκθέτη α) παραμένει πρωταρχική και οι υπόλοιπες εμφανίζονται σε μια μόνο συμπυκνωμένη Gaussian. Με τον τρόπο αυτό, στο $(4s)/[2s]$ τρεις από τις πρωταρχικές χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό μιας συμπυκνωμένης Gaussian.

Η απλούστερη βάση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι ένα *σύνολο ελάχιστης βάσης (minimum basis set)* στο οποίο κάθε κατειλημμένο τροχιακό αναπαριστάνεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Έτσι, για παράδειγμα, για το άτομο του άνθρακα το σύνολο ελάχιστης

βάσης θα είναι $\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ (5 συναρτήσεις) και συμβολίζεται με $(2s, 1p)$ επειδή το σύνολο περιέχει δύο τύπου- s STOs και ένα σύνολο τύπου- p STOs. Για το μόριο HF το σύνολο ελάχιστης βάσης είναι $\{H : 1s, F : 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ και συμβολίζεται με $(2s1p/1s)$.

Σημαντική βελτίωση αποτελεί η χρήση δύο συναρτήσεων βάσης για κάθε κατειλημμένο μοριακό τροχιακό. Μια τέτοια βάση καλείται *σύνολο βάσης διπλού ζήτα* (*double-zeta basis set, DZ*) και ο όρος προέρχεται από την ύπαρξη δύο εκθετών ζ_1 και ζ_2 αφού χρησιμοποιούνται δύο STOs για κάθε συνάρτηση βάσης. Έτσι, για παράδειγμα, για το μόριο HF το σύνολο ελάχιστης βάσης είναι $\{H : 1s, 1s', F : 1s, 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p'_x, 2p_y, 2p'_y, 2p_z, 2p'_z\}$ και συμβολίζεται με $(4s2p/2s)$. Στα *σύνολα βάσης τριπλού ζήτα* (*triple-zeta basis set, TZ*) για κάθε μοριακό τροχιακό χρησιμοποιούνται τρεις συναρτήσεις βάσης.

Ένας συμβιβασμός μεταξύ των συνόλων ελάχιστης βάσης και των υψηλότερων απαιτήσεων DZ και TZ συνόλων βάσης είναι τα *σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους* (*split valence basis set, SV*). Οι εσωτερικοί φλοιοί συνεισφέρουν λίγο στις χημικές ιδιότητες των μορίων, έτσι, στα SV σύνολα βάσης τα τροχιακά σθένους αναπαριστώνται από δύο συναρτήσεις βάσης ενώ τα εσωτερικά τροχιακά αναπαριστώνται με μια συνάρτηση βάσης. Τα SV σύνολα βάσης συμβολίζονται με $l-mnG$ όπου οι ακέραιοι l, m, n δίνουν το πλήθος των πρωταρχικών GTO των εσωτερικών τροχιακών και των τροχιακών σθένους. Για παράδειγμα, στο σύνολο βάσης 3-21G τα εσωτερικά τροχιακά αναπαριστώνται με μια συμπυκνωμένης GTO αποτελούμενη από 3 πρωταρχικές GTOs. Η χρήση πολλών GTOs για την βάση των εσωτερικών τροχιακών γίνεται για να έχει το δυνατόν σωστότερη συμπεριφορά στο $r = 0$, όπου οι GTO παρουσιάζουν κύρτωση (cusp). Κάθε τροχιακό σθένους αναπαριστάται με δύο GTOs, η μία είναι συμπυκνωμένη αποτελούμενη από 2 πρωταρχικές GTOs και η άλλη μια (συνήθως diffuse) πρωταρχική GTO.

Μια ακόμα βελτίωση που μπορεί να γίνει στα σύνολα βάσης είναι η προσθήκη *συναρτήσεων πόλωσης* (*polarization functions*). Η σπουδαιότητα της προσθήκης αυτής μπορεί να γίνει κατανοητή με ένα απλό παράδειγμα. Η ακριβής κυματοσυνάρτηση ενός απομονωμένου ατόμου υδρογόνου είναι ένα τροχιακό $1s$. Όταν το άτομο υδρογόνου βρεθεί εντός ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου η πυκνότητα φορτίου ανακατανέμεται και γίνεται ασύμμετρη. Η απλούστερη λύση του προβλήματος αυτού είναι μια ανάμιξη $1s$ και τύπου- p τροχιακών. Παρόμοια επίδραση στο άτομο υδρογόνου ασκούν τα γειτονικά του, όταν αυτό βρίσκεται σε ένα μόριο. Έτσι, εισάγοντας συναρτήσεις πόλωσης διευκολύνεται η περιγραφή του φαινομένου. Στο σύνολο βάσης 6-31G* έχει γίνει προσθήκη μιας συνάρτησης πόλωσης τύπου- d στα βαριά άτομα ενώ στο 6-31G** το άτομο H έχει και αυτό συνάρτηση πόλωσης, τύπου- p .

Ηλεκτρονιακή συσχέτιση

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

---Paul Adrien Maurice Dirac - 1929 (1902-1984)

Η προσέγγιση Hartree-Fock καταφέρνει να δώσει αξιοσημείωτα αποτελέσματα σε ένα μεγάλο εύρος προβλημάτων. Ωστόσο, έχει αρκετούς περιορισμούς και κάποιες φορές αποτυγχάνει ακόμα και στην σωστή ποιοτική περιγραφή των ιδιοτήτων των συστημάτων. Άλλες φορές δίνει ποιοτικώς σωστά αποτελέσματα αλλά ανακριβή, όπως είναι οι *υπερεπιφάνειες ενέργειας* (*PES, potential energy surfaces*) συστημάτων σε φάση διαχωρισμού (dissociation). Το σημαντικότερο μειονέκτημα της προσέγγισης Hartree-Fock είναι ότι αποτελεί *προσέγγιση μέσου πεδίου*, δηλαδή δεν λαμβάνει υπόψη τις στιγμιαίες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων αλλά τις χειρίζεται με μέσο τρόπο. Αναφερόμαστε στην ανεπάρκεια αυτή της Hartree-Fock λέγοντας ότι δεν λαμβάνει υπόψη την *ηλεκτρονιακή συσχέτιση* (*electron correlation*). Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μέθοδοι που λαμβάνουν υπόψη τους με τον ένα ή άλλο τρόπο την ηλεκτρονιακή συσχέτιση.

2.1 Αλληλεπίδραση διαμορφώσεων

Η ενέργεια συσχετισμού (E_{corr}) ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ακριβούς μη σχετικιστικής ενέργειας του συστήματος (\mathcal{E}_0) από την ενέργεια Hartree-Fock (E_0), στο όριο του πλήρους συνόλου βάσης

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0 \quad (2.1)$$

Επειδή η ενέργεια Hartree-Fock αποτελεί άνω όριο της πραγματικής ενέργειας, η ενέργεια συσχετισμού είναι αρνητική. Η πιο απλή (εννοιολογικά, όχι υπολογιστικά) μέθοδος υπολογισμού της ενέργειας συσχετισμού είναι η *αλληλεπίδραση διαμορφώσεων* (*configuration interaction*). Η μέθοδος αυτή, στο όριο της πλήρους βάσης δίνει την ακριβή ενέργεια τόσο για τη θεμελιώδη κατάσταση όσο και για τις διεγερμένες των υπό μελέτη συστημάτων.

Έστω $|\Psi_0\rangle$ η Hartree-Fock ορίζουσα Slater που σχηματίζουν τα N κατειλημμένα spin-τροχιακά (θεωρούμε την RHF περίπτωση)

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.2)$$

η οποία, όπως έχουμε αναφέρει και αλλού, αποτελείται από τα N κατειλημμένα (ενεργειακά χαμηλότερα) spin-τροχιακά. Μια ορίζουσα που διαφέρει από την $|\Psi_0\rangle$ κατά N spin-τροχιακά

καλείται N -πλά διεγερμένη ορίζουσα (N -tuple excited determinant). Συγκεκριμένα, διεγείροντας ένα από τα ηλεκτρόνια αυτών των spin-τροχιακών σε κάποιο εικονικό spin-τροχιακό προκύπτει μια απλά διεγερμένη ορίζουσα (singly excited determinant)

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.3)$$

διεγείροντας δύο ηλεκτρόνια σε εικονικά τροχιακά προκύπτει διπλά διεγερμένη ορίζουσα

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_s \dots \chi_N\rangle \quad (2.4)$$

κ.ο.κ.

Οι γραμμικοί συνδυασμοί αυτών των οριζουσών, που αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις της Hamiltonian, καλούνται *συναρτήσεις-κατάστασης διαμορφώσεων (configuration state functions, CSF)* ή πιο συγκεκριμένα, μια συνάρτηση-κατάστασης διαμορφώσεων είναι ιδιοσυνάρτηση οποιουδήποτε τελεστή μετατίθεται με την Hamiltonian. Οι CSFs παρέχουν ακριβέστερη αναπαράσταση της κυματοσυνάρτησης θεμελιώδους κατάστασης (αλλά και διεγερμένων καταστάσεων).

Οι ακριβείς θεμελιώδεις ($|\Phi_0\rangle$) και διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να εκφραστούν ως γραμμικός συνδυασμός όλων των δυνατών οριζουσών Slater N -ηλεκτρονίων, που προκύπτουν από πλήρες σύνολο spin-τροχιακών¹

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\ & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu}|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

όπου οι περιορισμοί στους δείκτες άθροισης εξασφαλίζουν ότι κάθε διέγερση συμπεριλαμβάνεται μόνο μια φορά στο άθροισμα.

Πρακτικά δεν είναι δυνατόν να γίνει υπολογισμός με μια άπειρη βάση οριζουσών N -ηλεκτρονίων και με κάθε ορίζουσα να σχηματίζεται από άπειρο σύνολο spin-τροχιακών. Όμως, πολλές ορίζουσες μπορούν να παραλειφθούν με κριτήρια συμμετρίας αλλά και με βάση το spin των κυματοσυναρτήσεων (δεν αναμειγνύονται κυματοσυναρτήσεις διαφορετικού spin, με άλλα λόγια δεν συμπεριλαμβάνονται κυματοσυναρτήσεις με διαφορετικό πλήθος α και β ηλεκτρονίων). Μια εκτίμηση του πλήθους των οριζουσών που εμφανίζονται μπορεί να γίνει ως εξής: θεωρούμε $2K$ spin-τροχιακά εκ των οποίων τα N είναι κατειλημμένα στην $|\Psi_0\rangle$ και $2K - N$ μη κατειλημμένα. Μπορούμε να επιλέξουμε n spin-τροχιακά από τα κατειλημμένα στην $|\Psi_0\rangle$ με $\binom{N}{n}$ τρόπους και n spin-τροχιακά από τα $2K - N$ εικονικά spin-τροχιακά με $\binom{2K-N}{n}$ τρόπους. Έτσι, το πλήθος των n -πλά διεγερμένων οριζουσών είναι $\binom{N}{n}\binom{2K-N}{n}$. Για σύστημα 10 ηλεκτρονίων και 20 συναρτήσεις βάσης το πλήθος αυτό είναι της τάξης του 10^9 ορίζουσες.

Για ένα συγκεκριμένο μονοηλεκτρονιακό σύνολο βάσης εάν συμπεριληφθούν όλες οι ορίζουσες (της κατάλληλης συμμετρίας) τότε ο υπολογισμός ονομάζεται *πλήρης αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (full CI)*. Όταν χρησιμοποιείται ένα υποσύνολο των δυνατών οριζουσών ο υπολογισμός καλείται *περιορισμένη αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (limited CI, truncated CI)*. Η διαφορά της ενέργειας Hartree-Fock, E_0 , από την χαμηλότερη ενέργεια CI, (\mathcal{E}_0), έχοντας χρησιμοποιήσει το ίδιο σύνολο βάσης, καλείται *ενέργεια συσχετισμού συνόλου βάσης (basis set correlation energy)*, και αποτελεί την ακριβή ενέργεια συσχετισμού στον υπόχωρο που ορίζει η βάση. Όσο η βάση μεγαλώνει και γίνεται πληρέστερη, τόσο η ενέργεια συσχετισμού συνόλου βάσης πλησιάζει την ακριβή ενέργεια συσχετισμού. Οποιαδήποτε άλλη μέθοδος μπορεί να αξιολογηθεί συγκρίνοντας τα αποτελέσματά της με αυτά της πλήρους CI στο ίδιο

¹Απόδειξη δίνεται στο P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959)

σύνολο βάσης.

Ο υπολογισμός της ενέργειας γίνεται, όπως και στην περίπτωση της προσέγγισης Hartree-Fock, με τη μέθοδο των μεταβολών ελαχιστοποιώντας τον λόγο Rayleigh. Ως δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση χρησιμοποιείται το ανάπτυγμα (2.5) σε όλες τις ορίζουσες. Η αναπαράσταση της Hamiltonian στη βάση των οριζουσών καλείται *πίνακας πλήρους αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων (full CI matrix)*. Το σύνολο των εξισώσεων στις οποίες καταλήγουμε, υπό μορφή πινάκων γράφεται

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (2.6)$$

όπου \mathbf{C} ο πίνακας των συντελεστών του ανάπτυγματος και \mathbf{E} ο διαγώνιος πίνακας των ιδιοτιμών ενέργειας. Ο πίνακας επικάλυψης \mathbf{S} δεν εμφανίζεται αφού οι ορίζουσες Slater σχηματίζουν ορθοκανονική βάση ($S_{ij} = \delta_{ij}$). Διαγωνοποιώντας τον πίνακα \mathbf{H} προκύπτουν οι ιδιοσυναρτήσεις και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές τους.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ένα σημαντικό θεώρημα:

Θεώρημα 2.1 Θεώρημα Brillouin. *Οι απλά διεγερμένες ορίζουσες $|\Psi_a^r\rangle$ δεν αλληλεπιδρούν άμεσα με την ορίζουσα αναφοράς Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$, δηλαδή το στοιχείο πίνακα $\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_a^r\rangle = 0$.*

Για να εξετάσουμε τη δομή του πλήρη CI πίνακα γράφουμε το ανάπτυγμα (2.5) στη συμβολική μορφή

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \dots \quad (2.7)$$

όπου $|S\rangle$ αναπαριστά όρους απλών διεγέρσεων, $|D\rangle$ όρους διπλών διεγέρσεων κ.ο.κ. Με τον συμβολισμό αυτό ο πλήρης CI πίνακας γράφεται

$$\begin{bmatrix} \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle & 0 & \langle\Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S|\mathcal{H}|S\rangle & \langle S|\mathcal{H}|D\rangle & \langle S|\mathcal{H}|T\rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D|\mathcal{H}|D\rangle & \langle D|\mathcal{H}|T\rangle & \langle D|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots \\ & & & \langle T|\mathcal{H}|T\rangle & \langle T|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots \\ & & & & \langle Q|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots \\ & & & & & \vdots \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

όπου για παράδειγμα $\langle D|\mathcal{H}|Q\rangle \leftrightarrow \langle\Psi_{ab}^{rs}|\mathcal{H}|\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle$. Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ της HF θεμελιώδη κατάσταση και των απλών διεγέρσεων, όπως αναμένεται από το θεώρημα Brillouin. Επίσης, τα στοιχεία πίνακα της Hamiltonian μεταξύ οριζουσών που διαφέρουν πάνω από 2 spin-τροχιακά, είναι μηδέν. Έτσι δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ της HF θεμελιώδη κατάσταση και τριπλά ή τετραπλά διεγερμένων καταστάσεων. Σημειώνουμε ωστόσο ότι αν και δεν υπάρχει άμεση ανάμιξη των απλά διεγερμένων καταστάσεων με την $|\Psi_0\rangle$, υπάρχει έμμεση ανάμιξή τους αφού και οι δύο αλληλεπιδρούν με τις διπλά διεγερμένες. Έτσι, οι απλά διεγερμένες καταστάσεις έχουν μη μηδενική (αν και πολύ μικρή) επιρροή στην $|\Psi_0\rangle$.

Η περιορισμένη CI μέθοδος στην οποία γίνεται χρήση μόνο απλά και διπλά διεγερμένων οριζουσών καλείται *SDCI*, ενώ όταν χρησιμοποιούνται μόνο διπλά διεγερμένες ορίζουσες η τεχνική καλείται *DCI*. Πολύ ισχυρή τεχνική αλλά με σημαντικό υπολογιστικό κόστος είναι η *SDTQCI* στην οποία συμπεριλαμβάνονται ορίζουσες απλών, διπλών, τριπλών και τετραπλών διεγέρσεων. Επειδή οι τετραπλές διεγέρσεις μπορεί να είναι σημαντικές στον υπολογισμό της ενέργειας συσχέτισης, χρησιμοποιείται μια απλή σχέση για τον υπολογισμό της συμβολής τους, γνωστή ως *διόρθωση Davidson (Davidson correction)*:

$$\Delta E_Q = (1 - c_0^2)(E_{DCI} - E_{SCF}) \quad (2.9)$$

όπου E_{DCI} η ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης όπως προκύπτει από DCI υπολογισμό και c_0 ο συντελεστής της HF κυματοσυνάρτησης στο ανάπτυγμα της DCI κυματοσυνάρτησης (2.5).

Είναι σημαντικό να αναφερθούμε σε ένα πρόβλημα που ενέχουν οι περιορισμένες CI μέθοδοι. Στη χημεία είναι πολύ χρήσιμη η γνώση της σχετικής ενέργειας μορίων διαφορετικού μεγέθους. Για τον υπολογισμό της ενέργειας ΔE μια αντίδρασης



θα πρέπει η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί να δίνει ίδιας ποιότητας αποτελέσματα για μόρια με διαφορετικό πλήθος ηλεκτρονίων. Για να εξηγήσουμε τι σημαίνει «ίδιας ποιότητας» θεωρούμε δύο ίδια μη αλληλεπιδρώντα μόρια. Μια μέθοδος είναι *συνεπής ως προς το μέγεθος* (*size consistent*) αν το αποτέλεσμα που θα δώσει για το μη αλληλεπιδρών διμερές είναι το διπλάσιο αυτού που θα δώσει για το μονομερές. Γενικότερα, μια μέθοδος είναι *size consistent* όταν η ενέργεια του συστήματος πολλών σωμάτων, ακόμα και παρουσία αλληλεπιδράσεων, είναι ανάλογη του πλήθους, N , των σωμάτων στο όριο $N \rightarrow \infty$. Η Hartree-Fock είναι η απλούστερη *size consistent* μέθοδος. Η πλήρης CI είναι και αυτή *size consistent* αλλά η περιορισμένη CI δεν είναι. Η ανεπάρκεια αυτή των περιορισμένων CI μεθόδων μπορεί να γίνει κατανοητή θεωρώντας το απλό παράδειγμα δύο μη αλληλεπιδρώντων μορίων H_2 . Η ενέργεια που δίνει η DCI στο σύστημα των δύο μορίων δεν είναι το άθροισμα των ενεργειών που δίνει για το κάθε μόριο μόνο του. Για το κάθε μονομερές η DCI κυματοσυνάρτηση περιλαμβάνει (εξ' ορισμού) διπλές διεγέρσεις. Περιορίζοντας την κυματοσυνάρτηση του διμερούς μόνο σε διπλές διεγέρσεις αποκλείουμε την δυνατότητα και τα δύο μονομερή να είναι ταυτόχρονα διπλά διεγερμένα, αφού αυτό αναπαριστάνεται με την ύπαρξη τετραπλών διεγέρσεων στο διμερές.

Καθώς μεγαλώνει το υπό μελέτη σύστημα το πρόβλημα γίνεται όλο και πιο έντονο. Η ενέργεια συσχέτισης ανά πλήθος μορίων που επιστρέφει μια περιορισμένη CI μέθοδος μηδενίζεται για μακροσκοπικά συστήματα, δηλαδή, αν ${}^N E_{corr}(\text{truncCI})$ είναι η ενέργεια συσχέτισης που επιστρέφει μια περιορισμένη CI μέθοδος για ένα σύστημα N μορίων, τότε

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{{}^N E_{corr}(\text{truncCI})}{N} = 0 \quad (2.10)$$

και κατά συνέπεια, τέτοιες μέθοδοι είναι ακατάλληλες για συστήματα όπως κρύσταλλοι. Η πλήρης CI μέθοδος είναι πρακτικά εφαρμόσιμη σε συστήματα με λιγότερα των μερικών δεκάδων ηλεκτρονίων. Η σπουδαιότητά της έγκειται στο ότι αποτελεί σημείο αναφοράς για την εύρεση υπολογιστικά λιγότερο απαιτητικών μεθόδων που υπολογίζουν την ενέργεια συσχέτισης.

2.2 Multiconfiguration μέθοδοι

Στην αλληλεπίδραση διαμορφώσεων η ορίζουσα αναφοράς που χρησιμοποιείται σχηματίζεται από τα Hartree-Fock spin-τροχιακά. Τα τροχιακά αυτά δεν είναι απαραίτητα η καλύτερη επιλογή για έναν CI υπολογισμό. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας φυσικά τροχιακά (*natural orbitals*)² βελτιώνεται σημαντικά η σύγκλιση του CI αναπτύγματος.

Θεωρούμε μια κυματοσυνάρτηση πολλαπλών οριζουσών που συμπεριλαμβάνει λίγες μόνο διαμορφώσεις. Τα τροχιακά που θα δώσουν τα καλύτερα αποτελέσματα δεν μπορεί να είναι γνωστά πριν από τον υπολογισμό. Στην *multiconfiguration self-consistent field* (MCSCF) μέθοδο εκτός των συντελεστών του αναπτύγματος (2.5) βελτιστοποιούνται και οι συντελεστές του αναπτύγματος των spin-τροχιακών. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η MCSCF κυματοσυνάρτηση

²Τα φυσικά τροχιακά προκύπτουν από τα Hartree-Fock τροχιακά με κατάλληλο μοναδιαίο μετασχηματισμό, βλ. P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955); [20] σελ. 252-255

που είναι ένα μη πλήρες CI ανάπτυγμα

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (2.11)$$

όπου και οι συντελεστές c_I του αναπτύγματος και τα τροχιακά που περιέχονται στις $|\Psi_I\rangle$ είναι βελτιστοποιημένα. Υπολογισμοί αυτού του τύπου είναι υπολογιστικά πολύ απαιτητικοί, αλλά είναι πολύ σημαντικοί για διεγερμένες καταστάσεις.

Μια MCSCF μέθοδος είναι η *complete active-space self-consistent field (CASSCF)* μέθοδος. Στη μέθοδο αυτή, τα τροχιακά (τα οποία βελτιστοποιούνται και αυτά στον υπολογισμό) χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Τα *ανενεργά κατειλημμένα τροχιακά (inactive occupied orbitals)* που είναι τα ενεργειακά χαμηλότερα spin-τροχιακά και τα οποία έχουν διπλή κατάληψη σε όλες τις ορίζουσες.
- Τα *ανενεργά εικονικά τροχιακά (inactive virtual orbitals)* που είναι spin-τροχιακά πολύ υψηλής ενέργειας και τα οποία είναι μη κατειλημμένα σε όλες τις ορίζουσες.
- Τα *ενεργά τροχιακά (active orbitals)* που είναι ενεργειακά ενδιάμεσα των ανενεργών και εικονικών spin-τροχιακών.

Τα *ενεργά ηλεκτρόνια* είναι αυτά που δεν βρίσκονται στα διπλά κατειλημμένα ανενεργά τροχιακά. Τα CSF που περιλαμβάνονται στον CASSCF υπολογισμό είναι διαμορφώσεις που προκύπτουν από όλους τους δυνατούς τρόπους κατανομής των ενεργών ηλεκτρονίων στα ενεργά τροχιακά. Καθοριστική σημασία στην ποιότητα του υπολογισμού είναι η σωστή επιλογή των ενεργών τροχιακών (στη ουσία επιλογή του active space). Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι βάση ποιοτικής ανάλυσης με τη θεωρία μοριακών τροχιακών επιλέγοντας ηλεκτρόνια σθένους.

2.3 Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset

Η αλληλεπίδραση διαμορφώσεων παρέχει έναν πολύ συστηματικό τρόπο υπολογισμού της ενέργειας συσχετισμού. Ένα σημαντικό προτέρημα της μεθόδου είναι ότι βασίζεται στη θεωρία μεταβολών και συνεπώς η ενέργεια που προκύπτει αποτελεί άνω φράγμα της πραγματικής ενέργειας του συστήματος. Για μεγάλα συστήματα η πλήρης CI δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί λόγω του υψηλού υπολογιστικού κόστους, ενώ οι περιορισμένες CI μέθοδοι δεν είναι size consistent. Μια εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού της ενέργειας συσχετισμού είναι εφαρμόζοντας τη *θεωρία διαταραχών Rayleigh-Schrödinger (Rayleigh-Schrödinger perturbation theory, RSPT)*. Συγκεκριμένα, η μέθοδος είναι γνωστή ως *θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (Møller-Plesset perturbation theory, MPPT)*. Στην MPPT το ανάπτυγμα-διαταραχής της ενέργειας συσχετισμού προκύπτει από την RSPT επιλέγοντας για μηδενικής τάξης Hamiltonian \mathcal{H}_0 την Hartree-Fock Hamiltonian και ως διαταραχή \mathcal{V} την διαφορά της Hartree-Fock Hamiltonian από την ηλεκτρονική Hamiltonian, $\mathcal{H} - \mathcal{H}_0$. Η MPPT είναι size consistent σε κάθε της τάξη (δηλ. σε οποιονδήποτε όρο διακόψουμε το ανάπτυγμα) αλλά δεν βασίζεται στη μέθοδο μεταβολών και συνεπώς οι τιμές ενέργειας που δίνει δεν αποτελούν αναγκαστικά άνω όριο της πραγματικής ενέργειας. Ακολουθεί μια σύντομη παρουσίαση της RSPT καταλήγοντας στις γενικές εκφράσεις για τους όρους του αναπτύγματος της ενέργειας και εν συνεχεία ανάπτυξη της MPPT.

Έστω \mathcal{H} η Hamiltonian ενός συστήματος η οποία μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα μιας Hamiltonian \mathcal{H}_0 με γνωστά ιδιοδιανύσματα $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ και ιδιοτιμές $\mathcal{E}_i^{(0)}$, συν μια μικρή ποσότητα \mathcal{V} που καλείται διαταραχή

$$\mathcal{H}|\Phi_i\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V})|\Phi_i\rangle = \mathcal{E}_i|\Phi_i\rangle \quad (2.12)$$

όπου

$$\mathcal{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{ή} \quad \mathcal{H}_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle \quad (2.13)$$

Ακολουθείται μια διαδικασία με την οποία βελτιώνονται οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα της \mathcal{H}_0 ώστε να πλησιάζουν όλο και περισσότερο αυτά της \mathcal{H} . Για τον σκοπό αυτό εισάγεται μια παράμετρος τάξης (*order parameter*) λ με την βοήθεια της οποίας παρακολουθούνται οι όροι ίδιας τάξης

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V} \quad (2.14)$$

Αναπτύσσοντας τις ακριβείς ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα σε σειρά Taylor ως προς λ έχουμε

$$\mathcal{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (2.15a)$$

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.15b)$$

όπου $E_i^{(n)}$ η n -ιοστή τάξης διόρθωση στην ενέργεια. Στόχος είναι να βρεθεί έκφραση των ενεργειών n -ιοστής τάξης συναρτήσει των ενεργειών μηδενικής τάξης και των στοιχείων πίνακα της διαταραχής \mathcal{V} μεταξύ των αδιατάραχτων κυματοσυναρτήσεων, $\langle i|\mathcal{V}|j\rangle$.

Επιλέγουμε την κανονικοποίηση των $|\Phi_i\rangle$ έτσι ώστε $\langle i|\Phi_i\rangle = 1$. Τότε είναι

$$\langle i|\Phi_i\rangle = \langle i|i\rangle + \lambda\langle i|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle i|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots = 1 \quad (2.16)$$

η οποία ισχύει για κάθε λ , συνεπώς οι συντελεστές των λ^n είναι μηδέν

$$\langle i|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.17)$$

Αντικαθιστώντας τις (2.15) στην (2.12), έχουμε

$$\begin{aligned} & (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \left(|i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ &= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \left(|i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \dots \right) \end{aligned}$$

και εξισώνοντας τους συντελεστές των λ^n της αυτής τάξης, προκύπτουν οι εξής

$$\mathcal{H}_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle \quad (2.18a)$$

$$\mathcal{H}_0|\Psi_i^{(1)}\rangle + \mathcal{V}|i\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|i\rangle \quad (2.18b)$$

$$\mathcal{H}_0|\Psi_i^{(2)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|i\rangle \quad (2.18c)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0|\Psi_i^{(3)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(2)}\rangle \\ &+ E_i^{(2)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)}|i\rangle \end{aligned} \quad (2.18d)$$

Πολλαπλασιάζοντας με $\langle i|$ και χρησιμοποιώντας την σχέση ορθοκανονικότητας (2.17), προκύπτει

$$E_i^{(0)} = \langle i|\mathcal{H}|i\rangle \quad (2.19a)$$

$$E_i^{(1)} = \langle i|\mathcal{V}|i\rangle \quad (2.19b)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i|\mathcal{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (2.19c)$$

$$E_i^{(3)} = \langle i|\mathcal{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle \quad (2.19d)$$

Απομένει να επιλυθούν οι (2.18) για τα $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ και τον υπολογισμό της n -ιοστής τάξης ενέργειας από τις (2.19). Αναπτύσσουμε τις $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ στις $\{|n\rangle\}$ (ή αλλιώς, προβάλλουμε τις $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ στις $\{|n\rangle\}$)

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum'_n |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.20)$$

και πολλαπλασιάζουμε την (2.18b) με $\langle n |$

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \mathcal{V} | i \rangle \quad (2.21)$$

Χρησιμοποιώντας το ανάπτυγμα (2.20) στην (2.19c) και την παραπάνω εξίσωση προκύπτει η σχέση που δίνει την δεύτερης τάξης ενέργεια. Με τον ίδιο τρόπο προκύπτουν και οι τρίτης τάξης ενέργειες

$$E_i^{(2)} = \sum'_n \frac{\langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum'_n \frac{|\langle i | \mathcal{V} | n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.22a)$$

$$E_i^{(3)} = \sum'_{nm} \frac{\langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | m \rangle \langle m | \mathcal{V} | i \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \sum'_n \frac{|\langle i | \mathcal{V} | n \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad (2.22b)$$

όπου ο τόνος δηλώνει ότι η άθροιση δεν περιλαμβάνει τους όρους $i = n$ ή $i = m$.

Η MPPT αποτελεί εφαρμογή των παραπάνω όταν η Hamiltonian είναι η ηλεκτρονική Hamiltonian (1.5) και η διαταραχή είναι η διαφορά της Hartree-Fock Hamiltonian από την ηλεκτρονική Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} \quad (2.23)$$

όπου \mathcal{H}_0 η Hartree-Fock Hamiltonian

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + u^{HF}(i)] \quad (2.24)$$

και

$$\mathcal{V} = \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} - \mathcal{V}^{HF} = \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} - \sum_i u^{HF}(i) \quad (2.25)$$

ενώ η κυματοσυνάρτηση Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$ είναι ιδιοσυνάρτηση της \mathcal{H}_0

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_0\rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0\rangle \quad (2.26)$$

όπου

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a \quad (2.27)$$

η ενέργεια διαταραχής μηδενικής τάξης και ε_a οι ενέργειες των spin-τροχιακών.

Για τον υπολογισμό της ενέργειας διαταραχής πρώτης τάξης παρατηρούμε ότι το r_{ij}^{-1} είναι τελεστής δύο ηλεκτρονίων ενώ το δυναμικό Hartree-Fock $u^{HF}(i)$ είναι τελεστής ενός ηλεκτρονίου και χρησιμοποιούμε τους κανόνες³ για τα στοιχεία πινάκων τέτοιων τελεστών,

³ Πολύ καλή ανάπτυξη και σύνοψη των κανόνων υπολογισμού στοιχείων πίνακα τελεστών ενός και δύο ηλεκτρονίων υπάρχει στο βιβλίο των Szabo και Ostlund [20], σελ. 68-81

οπότε

$$\begin{aligned}
 E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \mathcal{V} | \Psi_0 \rangle \\
 &= \langle \Psi_0 | \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_i u^{HF}(i) | \Psi_0 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle - \sum_a \langle a | u^{HF} | a \rangle \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Έτσι, η ενέργεια Hartree-Fock είναι το άθροισμα της μηδενικής και πρώτης τάξης ενέργειες

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \tag{2.29}$$

συνεπώς η πρώτη διόρθωση στην ενέργεια Hartree-Fock γίνεται στη δεύτερη τάξη της θεωρίας διαταραχών.

Για τον υπολογισμό της δεύτερης τάξης ενέργειας από τη γενική σχέση (2.22a) της RSPT αρκεί να αναγνωρίσουμε την μορφή της $|n\rangle$. Χρησιμοποιώντας το θεώρημα Brillouin ($\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$) και ότι τριπλά διεγερμένες καταστάσεις δεν αναμιγνύονται με την θεμελιώδη (επειδή η διαταραχή είναι τύπου δύο-ηλεκτρονίων), μένουν οι διπλές διεγέρσεις της μορφής $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, και μετά από λίγες πράξεις προκύπτει

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_c - \varepsilon_d} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_c - \varepsilon_d} \tag{2.30}$$

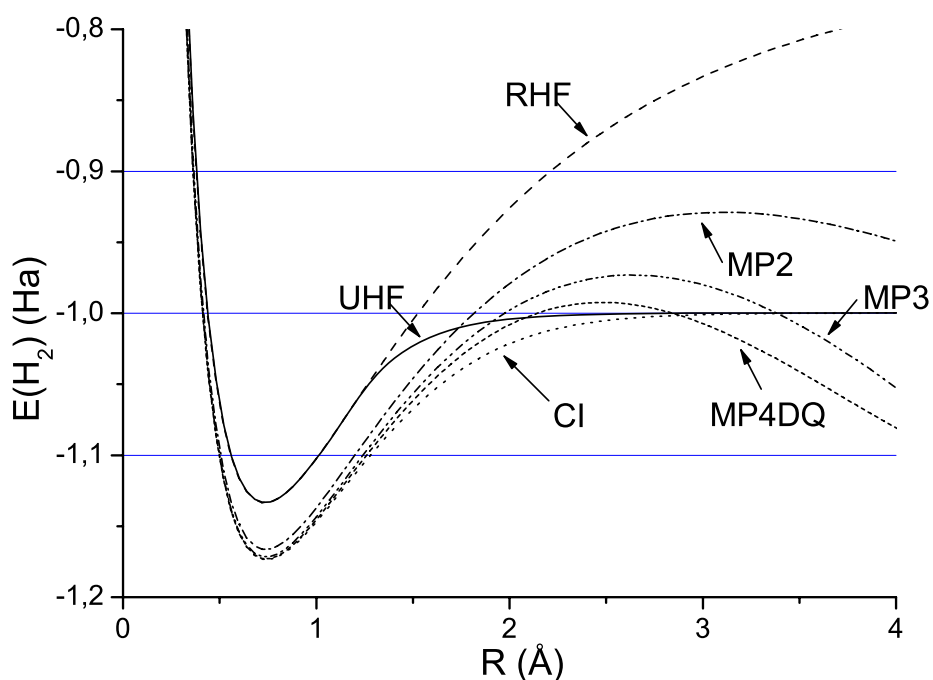
Σημαντικά περισσότερες πράξεις ενέχει ο υπολογισμός της έκφρασης για την τρίτης τάξης ενέργεια, η οποία είναι

$$\begin{aligned}
 E_0^{(3)} &= \frac{1}{8} \sum_{abcdrs} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cd || ab \rangle \langle rs || cd \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_r - \varepsilon_s)} \\
 &+ \frac{1}{8} \sum_{abrstu} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || tu \rangle \langle tu || ab \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_t - \varepsilon_u)} \\
 &+ \sum_{abcrst} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cs || tb \rangle \langle rt || ac \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_r - \varepsilon_t)}
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

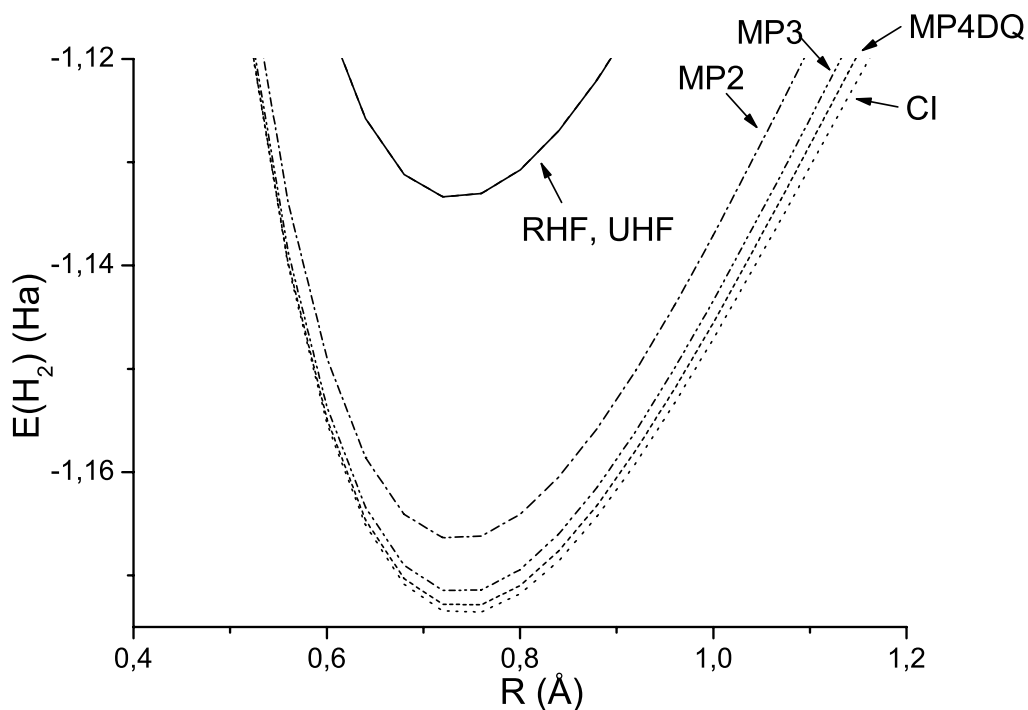
Η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset δίνει πολύ καλά μήκη δεσμών ειδικά όταν από το σύστημα απουσιάζουν οι πολλαπλοί δεσμοί. Η ακρίβεια της μεθόδου φθίνει όταν εμφανίζονται μακροί δεσμοί στα συστήματα. Μια συνήθης τακτική είναι η βελτιστοποίηση γεωμετρίας με δευτέρας τάξης θεωρίας διαταραχών (MP2) και υπολογισμός της ενέργειας, στη γεωμετρία αυτή, σε κάποια μεγαλύτερη τάξη όπως MP4 ή με άλλη μέθοδο υψηλού επιπέδου. Μια πρόσφατη εργασία⁴ που εξετάζει την σύγκλιση της MPPT δείχνει ότι η συμπεριφορά υψηλής τάξης MPPT έχει εξάρτηση τόσο από το υπό μελέτη σύστημα όσο και από την χρησιμοποιούμενη μονοηλεκτρονιακή βάση. Προτείνεται η χρήση της MPPT για τις πρώτες λίγες τάξεις, και μετά να επιλέγεται άλλη μέθοδος.

Στα σχήματα (2.1) και (2.2) παραθέτουμε υπολογισμούς για το μόριο του H₂ σε διάφορα

⁴M. Leininger *et al.*, “Is Møller-Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?”, *J. Chem. Phys.* **112**, 9213 (2000)



Σχήμα 2.1: Σύγκριση PES από τις *ab initio* μεθόδους, RHF, UHF, MPn και (full) CI. Η μονοηλεκτρονιακή βάση που χρησιμοποιήθηκε είναι η cc-pVQZ. Οι υπολογισμοί έγιναν με το πρόγραμμα GAUSSIAN-03.



Σχήμα 2.2: Σύγκριση των PES, κοντά στο ελάχιστο, των *ab initio* μεθόδων, RHF, UHF, MPn και (full) CI. Οι μέθοδοι διαταραχών δίνουν πολύ καλά μήκη δεσμών και ενέργειες διαχωρισμού. Η μονοηλεκτρονιακή βάση που χρησιμοποιήθηκε είναι η cc-pVQZ. Οι υπολογισμοί έγιναν με το πρόγραμμα GAUSSIAN-03.

επίπεδα θεωρίας. Η καμπύλη που αντιστοιχεί στην CI δίνεται ως σημείο αναφορά για την ακριβή ενέργεια. Η βάση που έχει χρησιμοποιηθεί (cc-pVQZ) είναι πολύ μεγάλη, δίνοντας αποτελέσματα που στην περίπτωση τη Hartree-Fock πλησιάζουν το όριο Hartree-Fock, ενώ στην CI την πραγματική ενέργεια το συστήματος. Τα σημεία που αξίζει να προσέξει κανείς είναι η αποτυχία της RHF στο όριο διαχωρισμού, δηλαδή στις μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις, και η - αφύσικη - συμπεριφορά της MPPT στην ίδια περιοχή αποστάσεων. Η UHF δεν εμφανίζει το πρόβλημα της RHF στις μεγάλες αποστάσεις αλλά δίνει λάθος μορφή στις PES. Σημαντική είναι η επιτυχία της MPPT στην πρόβλεψη της θέσης ισορροπίας (η πειραματική τιμή για το μήκος δεσμού στο μοριακό υδρογόνο είναι 0.77 \AA αλλά και της *ενέργειας διαχωρισμού* (*dissociation energy*, D_e)).

2.4 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας

Οι μέθοδοι των προηγούμενων παραγράφων βασίζονται στην προσέγγιση Hartree-Fock, με την έννοια ότι πρώτα επιλύονται οι εξισώσεις Hartree-Fock από τις οποίες προκύπτουν τα spin-τροχιακά τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των CSFs. Η βασική ποσότητα δηλαδή που χειρίζονται οι μέθοδοι αυτοί είναι η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ που αποτελεί λύση της εξίσωσης Schrödinger με την Hamiltonian της (1.5)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Psi(\{\mathbf{r}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.32)$$

όπου r_{ij} η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j , r_{iA} η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου i και του πυρήνα A και Z_A ο ατομικός αριθμός των πυρήνων. Στα όσα ακολουθούν θα χρησιμοποιήσουμε παραπλήσια σημειογραφία με τις αρχικές εργασίες⁵ των Kohn, Hohenberg και Sham. Σημειώνουμε ότι η κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση των $3N$ συντεταγμένων θέσης (στην ανάπτυξη αυτή δεν κάνουμε ρητή αναφορά στα spin).

Το 1964 οι Hohenberg και Kohn έθεσαν τα θεμέλια της *θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας* (*density functional theory*, *DFT*). Στη θεωρία αυτή βασική ποσότητα δεν είναι η κυματοσυνάρτηση που έχει $3N$ μεταβλητές, αλλά η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ που είναι συνάρτηση τριών μεταβλητών θέσης

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.33)$$

όπου, όπως όλες οι φυσικές ιδιότητες των ηλεκτρονίων, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και η ολική ενέργεια έχουν παραμετρική εξάρτηση από τις θέσεις των πυρήνων

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.34)$$

$$E = E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.35)$$

Καθώς αυξάνει το πλήθος των ηλεκτρονίων των συστημάτων η πολυπλοκότητα της κυματοσυνάρτησης αυξάνει⁶, ενώ αντιθέτως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παραμένει συνάρτηση των τριών συντεταγμένων του χώρου ανεξάρτητα του μεγέθους του συστήματος. Ο Kohn περιέγραψε αυτή την αύξηση της πολυπλοκότητας της κυματοσυνάρτησης κάνοντας λόγο για

⁵P. Hohenberg and W. Kohn "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.* **B136**, 864 (1964);
W. Kohn and L.J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.* **A140**, 1133 (1965).

⁶Θυμίζουμε ότι για να επιστρέψει ικανοποιητικά αποτελέσματα μια περιορισμένη CI μέθοδος θα πρέπει η κυματοσυνάρτηση να περιλαμβάνει ορίζουσες που αντιστοιχούν σε όλο και μεγαλύτερης τάξης διεγέρσεις.

εκθετικό τοίχο (*exponential wall*)⁷.

Οι Hohenberg και Kohn κατάφεραν να δείξουν ότι υπάρχει ένα προς ένα αντιστοιχία των κυματοσυναρτήσεων της θεμελιώδους κατάστασης Ψ_0 με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης n_0 . Η επιτυχία της DFT έγκειται στο ότι η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της είναι εφάμιλλη (ή καλύτερη) πολλών post-Hartree-Fock μεθόδων, περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή συσχέτιση, είναι ευκολότερα υλοποιήσιμη ενώ είναι πρακτικά εφαρμόσιμη σε συστήματα 100 και περισσότερων ατόμων.

Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να γίνει αναφορά στην έννοια του συναρτησιακού που θα χρησιμοποιηθεί παρακάτω καθώς και στη σημειογραφία που θα τηρηθεί. Μια *συνάρτηση* είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από ένα σύνολο μεταβλητών. Ένα *συναρτησιακό* είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από μια συνάρτηση, που με την σειρά της εξαρτάται από μεταβλητές. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι συναρτήσεις, ενώ η ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση ή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, είναι συναρτησιακό. Μια συνάρτηση που εξαρτάται από ένα σύνολο μεταβλητών την συμβολίζουμε με παρενθέσεις, $f(x)$, ενώ ένα συναρτησιακό που εξαρτάται από μια συνάρτηση το συμβολίζουμε με αγκύλες, $F[f]$. Έτσι, η ενέργεια, $E[n]$, αποτελεί συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, με την έννοια ότι σε δεδομένη $n(x)$ αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη ενέργεια.

2.4.1 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Η έννοια της ενέργειας ως συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας προϋπήρχε της DFT σε προσεγγίσεις όπως η *θεωρία Thomas-Fermi* (1927) και η *μέθοδος Hartree-Fock-Slater* ή *μέθοδος Xα* (1950). Φορμαλιστική απόδειξη ότι η ενέργεια αποτελεί συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας δόθηκε από τους Hohenberg και Kohn το 1964 με το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn.

Θεωρούμε ένα σύστημα ηλεκτρονίων εγκλεισμένα σε ένα κουτί κινούμενα υπό την επίδραση ενός εξωτερικού δυναμικού $v(\mathbf{r})$ και της αμοιβαίας άπωσης τους. Η Hamiltonian θα έχει τη μορφή⁸

$$H = T + V + U \quad (2.36)$$

όπου

$$T \equiv -\frac{1}{2} \int \nabla^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

$$V \equiv \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.39)$$

⁷Το πλήθος M των παραμέτρων που απαιτούνται για έναν υπολογισμό της ενέργειας σε κάποια ακρίβεια για σύστημα N ηλεκτρονίων είναι προσεγγιστικά $M = p^{3N}$, όπου το p εκτιμάται $3 < p < 10$. Συνεπώς για σύστημα $N = 100$ ηλεκτρονίων η πιο αισιόδοξη εκτίμηση δίνει $M = 10^{150}$ παραμέτρους, βλ.

W. Kohn “Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functions”, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1998);

H.M. James and A.S. Coolidge “The Ground State of the Hydrogen Molecule”, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933)

⁸Η αναμενόμενη τιμή spin-free τελεστών ενός-ηλεκτρονίου \mathcal{O}_1 και δύο-ηλεκτρονίων \mathcal{O}_2 συναρτήσεται της πυκνότητας n είναι

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \int [\mathcal{O}_1(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1$$

$$\langle \mathcal{O}_2 \rangle = \int [\mathcal{O}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)]_{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

δηλαδή T είναι η κινητική ενέργεια του συστήματος, U η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και V η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το εξωτερικό δυναμικό $v(\mathbf{r})$. Τότε,

Θεώρημα 2.2 Πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης $n(\mathbf{r})$ ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα εξωτερικό δυναμικό $v(\mathbf{r})$ καθορίζει πλήρως το δυναμικό αυτό (μέχρι μια προσθετική σταθερά).

Για την απόδειξη θεωρούμε ότι η θεμελιώδης κατάσταση δεν είναι εκφυλισμένη. Έστω $n(\mathbf{r})$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της μη εκφυλισμένης θεμελιώδους κατάστασης μέσα σε δυναμικό $v_1(\mathbf{r})$, που αντιστοιχεί στην θεμελιώδη κατάσταση Ψ_1 και την ενέργεια E_1 . Τότε,

$$\begin{aligned} E_1 &= (\Psi_1, H_1 \Psi_1) \\ &= \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + (\Psi_1, (T + U)\Psi_1) \end{aligned} \quad (2.40)$$

όπου H_1 είναι η Hamiltonian που αντιστοιχεί στο δυναμικό v_1 .

Έστω ότι υπάρχει ένα άλλο εξωτερικό δυναμικό, $v_2(\mathbf{r}) \neq v_1(\mathbf{r}) + \text{σταθερά}$, με θεμελιώδη κατάσταση $\Psi_2 \neq e^{i\theta}\Psi_1$, που δίνει την ίδια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Τότε,

$$E_2 = \int v_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + (\Psi_2, (T + U)\Psi_2) \quad (2.41)$$

Επειδή έχουμε υποθέσει ότι η Ψ_1 δεν είναι εκφυλισμένη, η θεωρία μεταβολών μας δίνει

$$\begin{aligned} E_1 &< (\Psi_2, H_1 \Psi_2) \\ &= \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + (\Psi_2, (T + U)\Psi_2) \\ &= E_2 + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Ομοίως

$$\begin{aligned} E_2 &< (\Psi_1, H_2 \Psi_1) \\ &= E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Προσθέτοντας τις (2.42) και (2.43) προκύπτει,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.44)$$

που είναι άτοπο. Καταλήγουμε έτσι, με την εις άτοπον απαγωγή, ότι η υπόθεση της ύπαρξης ενός δεύτερου δυναμικού $v_2(\mathbf{r})$ διαφορετικού του $v_1(\mathbf{r}) + \text{σταθερά}$ που να δίνει την ίδια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, είναι λάθος. ■

Το θεώρημα αποδεικνύεται και για την περίπτωση εκφυλισμένης θεμελιώδους κατάστασης ενώ ισχύει και στην ειδική περίπτωση των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα λοιπόν με το πρώτο θεώρημα HK, η πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ καθορίζει πλήρως το εξωτερικό δυναμικό $v(\mathbf{r})$, που με την σειρά του καθορίζει την Hamiltonian του συστήματος. Έτσι, η $n(\mathbf{r})$ καθορίζει έμμεσα όλες τις ιδιότητες που μπορούν να προκύψουν από την γνώση της Hamiltonian όπως είναι οι πολυηλεκτρονιακές ιδιοκαταστάσεις $\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, $\Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, ... Με άλλα λόγια, τόσο η ενέργεια όσο και οι κυματοσυναρτήσεις είναι συναρτησιακά της πυκνότητας $n(\mathbf{r})$.

Μπορούμε να γράψουμε την (2.36) στη μορφή

$$\begin{aligned} E_v[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \\ &= \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + F_{HK}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.45)$$

όπου

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \quad (2.46)$$

Το $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ είναι ένα άγνωστο αλλά παγκόσμιο συναρτησιακό (*universal functional*), δηλαδή που είναι ανεξάρτητο από το πλήθος των σωματιδίων και από το εξωτερικό δυναμικό και είναι κεντρικής σημασίας στην DFT.

Το δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn παρέχει την αρχή μεταβολών για την ενέργεια κατ' αναλογία με την αρχή μεταβολών για τις κυματοσυναρτήσεις (1.16).

Θεώρημα 2.3 Δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn. Για μια δοκιμαστική πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, τέτοια ώστε $n(\mathbf{r}) \geq 0$ και $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$,

$$E_0 \leq E_v[n] \quad (2.47)$$

όπου $E_v[n]$ είναι το συναρτησιακό της ενέργειας και E_0 η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης.

Θεωρούμε τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες που υπόκεινται στον περιορισμό

$$N[n] = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.48)$$

όπου N το πλήθος των ηλεκτρονίων.

Η ενέργεια του συστήματος είναι συναρτησιακό της κυματοσυνάρτησης Ψ'

$$E_v[\Psi'] = (\Psi', V\Psi') + (\Psi', (T + U)\Psi') \quad (2.49)$$

και ελαχιστοποιείται για την κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης Ψ . Έστω ότι Ψ' είναι η θεμελιώδης κατάσταση για ένα διαφορετικό εξωτερικό δυναμικό $v'(\mathbf{r})$, τότε από την (2.49) έχουμε

$$\begin{aligned} E_v[\Psi'] &= \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n'] \\ &> E_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \end{aligned} \quad (2.50)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε ότι

$$F[n(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + U)\Psi) \quad (2.51)$$

Συνεπώς, από την παραπάνω και την (2.45) έχουμε

$$E_v[n'(\mathbf{r})] > E_v[n(\mathbf{r})] \quad (2.52)$$

δηλαδή η $E_v[n(\mathbf{r})]$ αποτελεί ελάχιστο ως προς όλες τις άλλες πυκνότητες $n'(\mathbf{r})$ που σχετίζονται με κάποιο άλλο εξωτερικό δυναμικό $v'(\mathbf{r})$. ■

Η αρχή μεταβολών (2.52) απαιτεί ότι η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης ικανοποιεί την στατική αρχή

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu \left[\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.53)$$

όπου μ πολλαπλασιαστής Lagrange που έχει εισαχθεί για την διατήρηση του πλήθους των σωματιδίων, δηλαδή για την ικανοποίηση της συνθήκης (2.48), και αποτελεί το *χημικό δυναμικό* (*chemical potential*). Χρησιμοποιώντας την (2.45) προκύπτει η εξίσωση Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.54)$$

Η εξίσωση (2.54) είναι η βασική εξίσωση της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας.

2.4.2 Μέθοδος Kohn-Sham

Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn εγγυάται την ύπαρξη του συναρτησιακού $F_{HK}[n]$ χωρίς όμως να παρέχει τη μορφή του. Η κύρια δυσκολία για την εύρεση της μορφής του $F_{HK}[n]$ είναι ο όρος της κινητικής ενέργειας $T[n]$. Οι Kohn και Sham εισήγαγαν τροχιακά στο πρόβλημα με τέτοιο τρόπο που η κινητική ενέργεια να μπορεί να υπολογιστεί με καλή ακρίβεια, αφήνοντας ένα υπόλοιπο ο χειρισμός του οποίου γίνεται ξεχωριστά. Η ιδέα αυτή έχει τις βάσεις της στην επιτυχία των θεωριών Hartree και Hartree-Fock στον υπολογισμό της ενέργειας, αλλά και στην απλότητα του μοντέλου Thomas-Fermi.

Εκφράζοντας ρητά την ενέργεια αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ως άθροισμα δύο όρων, τον κλασσικό $J[n]$ και τον μη κλασσικό $K[n]$, έχουμε $V_{ee}[n] = J[n] + K[n]$. Επίσης, η κινητική ενέργεια αερίου μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων συμβολίζεται με $T_s[n]$ (s, από το single-particle). Η εξίσωση (2.45) γράφεται

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T_s[n] + J[n] + (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - J[n]) + V[n] \\ &= T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.55)$$

όπου

$$E_{xc}[n] \equiv (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - J[n]) \quad (2.56)$$

είναι η *ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού* (*exchange-correlation energy*) που περιέχει την διαφορά μεταξύ της κινητικής ενέργειας T με την κινητική ενέργεια T_s καθώς επίσης και το μη κλασσικό μέρος του δυναμικού $V_{ee}[n]$. Έτσι, το συναρτησιακό $F[n]$ γράφεται:

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.57)$$

Η εξίσωση Euler-Lagrange (2.54) τώρα γράφεται

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.58)$$

όπου το *Kohn-Sham ενεργό δυναμικό* (*Kohn-Sham effective potential*) $v_{eff}(\mathbf{r})$ είναι

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.59)$$

και όπου το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης (*exchange-correlation potential*) $v_{xc}(\mathbf{r})$ είναι

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.60)$$

Η εξίσωση (2.58) είναι απλά άλλη μορφή της εξίσωσης (2.54). Καθώς δεν είναι γνωστή η μορφή της εξάρτησης της $T[n]$ από την πυκνότητα, οι Kohn και Sham ακολούθησαν έμμεσο τρόπο επίλυσής της (2.58).

Η εξίσωση (2.54) είναι ακριβώς η εξίσωση που προκύπτει από την DFT όταν αυτή εφαρμοστεί σε σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που κινούνται υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$. Για δεδομένο $v_{eff}(\mathbf{r})$ η πυκνότητα $n[\mathbf{r}]$ που ικανοποιεί την (2.54) προκύπτει από την επίλυση N μονοσωματιδιακών εξισώσεων

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.61)$$

και θέτοντας

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.62)$$

Η συνθήκη ορθοκανονικότητας των τροχιακών είναι

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (2.63)$$

Η διερεύνηση για το ελάχιστο του $E[n]$ μπορεί να γίνει ισοδύναμα στον χώρο των τροχιακών $\{\psi_i\}$ αντί στον χώρο των πυκνοτήτων n . Το συναρτησιακό $E[n]$ που δίνεται από την (2.55) μπορεί να γραφεί συναρτήσει των τροχιακών ως εξής

$$E_v[n] = \sum_i^N \sum_s \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.64)$$

Προκειμένου να συμπεριλάβουμε τον δεσμό (2.63) ορίζουμε το συναρτησιακό των N τροχιακών

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E[n] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.65)$$

όπου ε_{ij} οι πολλαπλασιαστές Lagrange του δεσμού (2.63). Ελαχιστοποίηση του $E[n]$ γίνεται όταν

$$\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0 \quad (2.66)$$

το οποίο με την βοήθεια των (2.64) και (2.59) δίνει

$$h_{eff} \psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (2.67)$$

Ο τελεστής h_{eff} είναι Ερμητιανός και συνεπώς διαγωνοποιείται με έναν κατάλληλο μοναδιαίο μετασχηματισμό και οι εξισώσεις έρχονται σε κανονική μορφή (canonical form) (2.68a). Οι εξισώσεις που ακολουθούν είναι οι *Kohn-Sham εξισώσεις* (*Kohn-Sham orbital equations, KS*)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.68a)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.68b)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.68c)$$

Στις εξισώσεις KS το ενεργό δυναμικό v_{eff} εξαρτάται από την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ μέσω της (2.60), συνεπώς πρέπει να λυθούν με αυτοσυνεπή τρόπο. Η διαδικασία επίλυσης ξεκινάει με μια αρχική εκτίμηση $n(\mathbf{r})$, κατασκευάζεται το $v_{eff}(\mathbf{r})$ από την (2.60), και υπολογίζεται νέα πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ από τις (2.68a) και (2.68c).

Η ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί είτε από την (2.55), είτε από την σχέση

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

όπου

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right| \psi_i \right\rangle \\ &= T_s[n] + \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.70)$$

Όπως στη θεωρία Hartree-Fock, η ολική ενέργεια δεν ισούται με το άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών.

Οι τρεις θεωρίες, Hartree, Hartree-Fock, και Kohn-Sham περιέχουν μονοηλεκτρονικές εξισώσεις για την περιγραφή πολυηλεκτρονικών συστημάτων. Οι εξισώσεις KS έχουν την μορφή των εξισώσεων Hartree, με την διαφορά ότι περιέχουν ένα πιο γενικό δυναμικό $v_{eff}(\mathbf{r})$. Το υπολογιστικό κόστος για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham είναι συγκρίσιμο με αυτό για τις εξισώσεις Hartree, ενώ είναι λιγότερο από αυτό για τις εξισώσεις Hartree-Fock. Η σπουδαιότερη διαφορά μεταξύ της Hartree-Fock και της θεωρίας Kohn-Sham είναι ότι η KS είναι ακριβής θεωρία που περιλαμβάνει πλήρως τα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Η Hartree-Fock είναι προσεγγιστική περιγραφή και απουσιάζει η περιγραφή φαινομένων συσχέτισης, η ενσωμάτωση των οποίων απαιτούν προχωρημένες τεχνικές όπως αυτές που περιγράφουμε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου. Οι εξισώσεις KS βελτιώνονται με κάθε διαδοχική προσέγγιση για το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{xc}[n]$ και θα έδιναν ακριβή τιμές για τα n και E , αν το $E_{xc}[n]$ ήταν γνωστό ακριβώς.

Το spin ενσωματώνεται στη θεωρία χρησιμοποιώντας τροχιακά της μορφής $\phi_i(\mathbf{r})\alpha(s)$ και $\phi_i(\mathbf{r})\beta(s)$. Τότε, για άρτιο πλήθος ηλεκτρονίων η πυκνότητα δίνεται από

$$n(\mathbf{r}) = 2n^\alpha(\mathbf{r}) = 2n^\beta(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.71)$$

ενώ για περιττό πλήθος ηλεκτρονίων δίνεται από

$$n(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) + n^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.72)$$

Η περίπτωση αυτή είναι αντίστοιχη της RHF. Υπάρχει και θεώρηση ανάλογη με την UHF, η

οποία επιτρέπει στο ενεργό δυναμικό να έχει εξάρτηση και από το spin (βλ. [17], κεφ. 8).

2.4.3 Μέθοδοι τοπικής πυκνότητας - LDA

Αν ήταν γνωστή η μορφή του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης E_{xc} τότε η DFT θα ήταν ακριβής θεωρία. Οι προσπάθειες βελτίωσης της DFT εστιάζονται στην εύρεση όλο και καλύτερων συναρτησιακών E_{xc} . Αντίθετα με τις μεθόδους κυματοσυναρτήσεων όπου υπάρχει σαφής στρατηγική για την βελτίωση της ακρίβειας των μεθόδων, δηλαδή με την δημιουργία προσεγγιστικών κυματοσυναρτήσεων που πλησιάζουν την ακριβή όπως η περίπτωση της full CI, στην DFT η βελτίωση των E_{xc} είναι περισσότερο θέμα φυσικής διαίσθησης ενώ ακολουθείται συχνά μεθοδολογία δοκιμής και σφάλματος (trial and error). Υπάρχουν κάποιοι φυσικοί περιορισμοί αλλά και συνοριακές συνθήκες που πρέπει να πληρούνται που βοηθούν λίγο στην διαδικασία του σχεδιασμού συναρτησιακών, για παράδειγμα η σωστή περιγραφή της οπής Fermi. Οι συνθήκες αυτές όπως φαίνεται όμως δεν είναι δεσμευτικές καθώς μερικά από τα ακριβέστερα υπάρχοντα συναρτησιακά παραβιάζουν πολλούς από αυτούς τους περιορισμούς.

Συνηθίζεται ο χωρισμός της $E_{xc}[n]$ σε δύο ξεχωριστά μέρη, ένα αμιγώς ανταλλαγής E_x και ένα άλλο συσχέτισης E_c , αν και δεν είναι ξεκάθαρο το κατά πόσο ένας τέτοιος διαχωρισμός είναι θεωρητικά ορθή υπόθεση. Οι ενέργειες αυτές συχνά εκφράζονται συναρτήσει της ενέργειας ανά σωματίδιο (πυκνότητα ενέργειας), ε_x και ε_c

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_x(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

ενώ το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης (2.60) γράφεται

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}(n)}{\partial n} \quad (2.74)$$

Τα συναρτησιακά για τις ενέργειες ανταλλαγής και συσχέτισης μπορούν να διαχωριστούν σε πυκνότητες διαφορετικού spin n^α και n^β

$$E_x[n] = E_x^\alpha[n^\alpha] + E_x^\beta[n^\beta] \quad (2.75)$$

$$E_c[n] = E_c^{\alpha\alpha}[n^\alpha] + E_c^{\beta\beta}[n^\beta] + E_c^{\alpha\beta}[n^\alpha, n^\beta] \quad (2.76)$$

όπου η ολική πυκνότητα είναι το άθροισμα των επί μέρους συνεισφορών, $n = n^\alpha + n^\beta$, ενώ για καταστάσεις κλειστού φλοιού singlet οι συνεισφορές είναι ίδιες, $n^\alpha = n^\beta$. Πολλές φορές τα συναρτησιακά αντί να εκφράζονται συναρτήσει των spin-πυκνοτήτων, εκφράζονται συναρτήσει της spin-πόλωσης (spin polarization) ζ , που ορίζεται ως η κανονικοποιημένη διαφορά των δύο spin-πυκνοτήτων, και της ακτίνας r_s του ενεργού όγκου που περιέχει ένα ηλεκτρόνιο

$$\zeta = \frac{n^\alpha - n^\beta}{n^\alpha + n^\beta} \quad \text{και} \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = n^{-1} \quad (2.77)$$

LDA

Στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (local density approximation, LDA) γίνεται η υπόθεση ότι η πυκνότητα μπορεί τοπικά να θεωρηθεί ως ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, ή αλλιώς ότι η πυκνότητα είναι αργά μεταβαλλόμενη συνάρτηση. Στην πραγματικότητα όμως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα άτομα και μόρια μεταβάλλεται δραστικά με την απόσταση. Η σπουδαιότητα του μοντέλου έγκειται στο ότι είναι το μόνο σύστημα για το οποίο γνωρίζουμε ακριβώς την έκφραση για την ανταλλαγή, η οποία είναι η ανταλλαγή Dirac, $K_D[n]$, που

εμφανίζεται στη θεωρία Thomas-Fermi-Dirac

$$E_x^{LDA}[n] = -K_D[n] = -C_x \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.78)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}(n) = -C_x n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.79)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.80)$$

LSDA

Στην γενικότερη περίπτωση όπου οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες n^α και n^β δεν είναι ίσες, αντί της LDA (στην οποία το άθροισμα των spin-πυκνοτήτων υψώνεται στην $4/3$) χρησιμοποιείται η προσέγγιση τοπικής spin-πυκνότητας (*local spin density approximation*, LSDA)

$$E_x^{LSDA}[n] = -2^{1/3} C_x \int (n^\alpha(\mathbf{r})^{4/3} + n^\beta(\mathbf{r})^{4/3}) d\mathbf{r} \quad (2.81)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}(n) = -2^{1/3} C_x [n^\alpha(\mathbf{r})^{4/3} + n^\beta(\mathbf{r})^{4/3}] \quad (2.82)$$

ή χρησιμοποιώντας την ολική πυκνότητα και την spin-πόλωση

$$E_x^{LSDA}[n] = -2^{1/3} C_x n^{1/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad (2.83)$$

X α

Η μέθοδος X α που προτάθηκε από τον Slater το (1951), μπορεί να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της LDA όταν παραλείπεται η ενέργεια συσχέτισης και ο όρος ανταλλαγής δίνεται από

$$\varepsilon_x^{X\alpha}(n) = -\frac{3}{2} \alpha C_x n^{1/3} \quad (2.84)$$

Για $\alpha = 2/3$ προκύπτει η έκφραση της ανταλλαγής Dirac. Στην πρωτότυπη X α ήταν $\alpha = 1$, αλλά έχει φανεί ότι για ατομικά και μοριακά συστήματα η τιμή $\alpha = 3/4$ δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

VWN

Η ενέργεια συσχέτισης ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων, $\varepsilon_c(n)$, έχει υπολογιστεί με ακρίβεια από υπολογισμούς quantum Monte Carlo των Ceperley και Alder⁹. Για να χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα αυτά σε υπολογισμούς DFT είναι απαραίτητη μια αναλυτική συνάρτηση παρεμβολής των τιμών. Η συνάρτηση αυτή δόθηκε από τους Vosko, Wilk και Nusair (VWN)¹⁰ και θεωρείται πολύ ακριβής προσαρμογή. Η παρεμβολή γίνεται μεταξύ των μη πολωμένων ($\zeta = 0$) και spin-πολωμένων ($\zeta = 1$) ορίων με την ακόλουθη συνάρτηση

$$\varepsilon_c^{EWN}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (2.85)$$

⁹D.M. Ceperley and B.J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980). Η εργασία αριθμεί περισσότερες από 3500 αναφορές και κατατάσσεται έτσι μεταξύ των δέκα εργασιών του περιοδικού *Physical Review Letters* με τις περισσότερες αναφορές, από το 1958 μέχρι σήμερα (2006).

¹⁰S.H. Vosko, L. Wilk and M.Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

όπου η μορφή των συναρτήσεων $\varepsilon(r_s, \zeta)$ (για $\zeta = 0$ και $\zeta = 1$) και $\varepsilon_a(r_s)$ που δίνουν οι VWN είναι

$$\varepsilon_{c/a}(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.86)$$

όπου

$$\begin{aligned} x &= r_s^{1/2} \\ X(x) &= x^2 + bx + c \\ Q &= (4c - b^2)^{1/2} \end{aligned}$$

ενώ οι παράμετροι A, x_0, b, c παίρνουν διαφορετικές τιμές για τις $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ και $\varepsilon_a(r_s)$. Συγκεκριμένα, για $\varepsilon_c(r_s, 0)$ είναι $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$, για $\varepsilon_c(r_s, 1)$ είναι $A = 0.0310907$, $x_0 = -0.743294$, $b = 20.1231$, $c = 101.578$ και για $\varepsilon_a(r_s)$ είναι $A = -1/3\pi^{-2}$, $x_0 = -0.0047584$, $b = 1.13107$, $c = 13.0045$.

PW91 correlation

Μια τροποποιημένη μορφή των συναρτήσεων $\varepsilon_{c/a}(r_s)$ δίνουν οι Perdew και Wang¹¹

$$\varepsilon_{c/a}(r_s) = -2a(1 + \alpha x^2) \ln \left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right) \quad (2.87)$$

το οποίο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το αντίστοιχο συναρτησιακό ανταλλαγή. Το $x = r_s^2$ ενώ τα $a, \alpha, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ είναι κατάλληλες σταθερές για την προσαρμογή είτε σε αποτελέσματα της random phase approximation (RPA) είτε στα αποτελέσματα Monte Carlo των Ceperley και Andler.

2.4.4 Μέθοδοι γενικευμένης βαθμίδας - GGA

Βελτίωση επί των μεθόδων LDA παρέχουν μέθοδοι που θεωρούν μη ομογενές αέριο ηλεκτρονίων. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι τα συναρτησιακά ενεργειών ανταλλαγή και συσχετισμού να εξαρτώνται όχι μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα αλλά επιπλέον και από την παράγωγο της πυκνότητας. Τέτοιες μέθοδοι καλούνται *μέθοδοι γενικευμένης βαθμίδας (generalized gradient approximation, GGA)*, ενώ άλλοτε καλούνται *μέθοδοι με διόρθωση βαθμίδας (gradient corrected methods)*. Πολλές φορές οι μέθοδοι αυτοί χαρακτηρίζονται και ως *μη-τοπικές*¹² (*non-local*) αλλά αυτό μπορεί να θεωρηθεί παραπαιστικό καθώς τα συναρτησιακά εξαρτώνται μόνο από τις πυκνότητες (και τις παραγώγους) σε ένα συγκεκριμένο σημείο, και όχι σε ολόκληρο τον χώρο, όπως είναι η περίπτωση της ενέργειας ανταλλαγή στην Hartree-Fock (1.23). Η γενική μορφή των συναρτησιακών ενεργειών ανταλλαγή-συσχέτισης είναι

$$E_{xc}^{GGA}[n^\alpha, n^\beta] = \int f(n^\alpha, n^\beta, \nabla n^\alpha, \nabla n^\beta) d\mathbf{r} \quad (2.88)$$

¹¹J.P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy" *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

¹²Η -άστοχη- χρήση του όρου *non-local* εδώ γίνεται με σκοπό να τονίσει την διαφοροποίηση της μεθόδου σε σχέση με την *local density approximation*.

ενώ και πάλι συνηθίζεται να διαχωρίζονται οι όροι ανταλλαγής και συσχέτισης

$$E_{xc}^{GGA}[n^\alpha, n^\beta] = E_x^{GGA}[n^\alpha, n^\beta] + E_c^{GGA}[n^\alpha, n^\beta] \quad (2.89)$$

Τα συναρτησιακά είναι σχεδιασμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν το δυνατόν ακριβέστερα αποτελέσματα, ενώ πολλές φορές δεν τηρούν θεμελιώδη δεσμούς (για παράδειγμα, την σωστή πρόβλεψη ενεργειών συσχετισμού για συστήματα ενός ηλεκτρονίου, ή την απαίτηση η ενέργεια ανταλλαγής να αναιρεί την αυτο-άπωση Coulomb) αντίθετα με ό,τι θα ανέμενε κανείς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, η μαθηματική δομή των συναρτησιακών να μην έχει προκύψει από την ανάλυση κάποιου φυσικού μοντέλου. Σαν συνέπεια, οι τελικές μορφές των E_x^{GGA} και E_c^{GGA} συνήθως δεν βοηθούν στην κατανόηση της φυσικής που προσπαθούν να περιγράψουν. Ακολούθως παραθέτουμε μερικά από τα πιο γνωστά συναρτησιακά GGA που υπάρχουν.

PW86

Οι Perdew και Wang πρότειναν¹³ την τροποποιημένη έκφραση για την έκφραση της ανταλλαγής LSDA

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^{PW86} &= \varepsilon_x^{LDA} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15} \\ x &= \frac{|\nabla n|}{n^{4/3}} \end{aligned} \quad (2.90)$$

στην οποία το x είναι αδιάστατη βαθμίδα και οι a , b , c κατάλληλες σταθερές.

B88

Ο Becke πρότεινε¹⁴ μια διόρθωση στην ενέργεια ανταλλαγής της LSDA που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^{B88} &= \varepsilon_x^{LDA} + \Delta\varepsilon_x^{B88} \\ \Delta\varepsilon_x^{B88} &= -\beta n^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \end{aligned} \quad (2.91)$$

όπου η σταθερά $\beta = 0.0042$ a.u. ενώ το x ορίζεται στην (2.90).

PW91 exchange

Ένα παρόμοιο συναρτησιακό ανταλλαγής δίνουν οι Perdew και Wang για χρήση σε συνδυασμό με το συναρτησιακό συσχετισμού PW91 που είδαμε παραπάνω

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA} \frac{1 + a_1 x \sinh^{-1}(a_2 x) + (a_3 + a_4 e^{-bx^2})x^2}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(a_2 x) + a_5 x^2} \quad (2.92)$$

όπου a_{1-5} είναι κατάλληλες σταθερές και το x ορίζεται στην (2.90).

Τα συναρτησιακά συσχετισμού έχουν σημαντικά πολυπλοκότερη μορφή και δεν είναι δυνατόν να κατανοηθούν με απλούς φυσικούς συλλογισμούς. Παραθέτουμε τα δύο πιο γνωστά συναρτησιακά ανταλλαγής στα πλαίσια της GGA.

¹³JP. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation" *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986)

¹⁴A.D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior" *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)

LYP

Μια από τις πιο γνωστές ενέργειες συσχετισμού με διόρθωση βαθμίδας δόθηκε από τους Lee, Yang και Parr (LYP)¹⁵ και έχει τη μορφή

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{LYP} &= -a \frac{\gamma}{1 + dn^{-1/3}} - ab \frac{\gamma e^{-cn^{-1/3}}}{9(1 + dn^{-1/3})n^{8/3}} \\ &\times \left[18(2^{2/3})C_F(n^{\alpha 8/3} + n^{\beta 8/3} - 18nt_W) \right. \\ &\quad \left. + n^\alpha(2t_W^\alpha + \nabla^2 n^\alpha) + n^\beta(2t_W^\beta + \nabla^2 n^\beta) \right] \quad (2.93) \\ \gamma &= 2 \left[1 - \frac{n^{\alpha 2} + n^{\beta 2}}{n^2} \right] \\ t_W^\sigma &= \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla n^\sigma|^2}{n^\sigma} - \nabla^2 n^\sigma \right) \end{aligned}$$

όπου $C_F = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$ και a, b, c, d σταθερές που έχουν καθοριστεί με προσαρμογή δεδομένων για το άτομο ηλίου. Σε αντίθεση με τα άλλα συναρτησιακά, το LYP δεν βασίζεται στο ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, δηλαδή δεν περιέχει διόρθωση βαθμίδας αλλά προκύπτει από μια έκφραση της ενέργειας συσχέτισης που προέρχεται από ακριβείς υπολογισμούς στο άτομο ηλίου, βασισμένοι σε μεθόδους κυματοσυναρτήσεων, από τους Colle και Salvetti (1975).

P86

Μια διόρθωση βαθμίδας στην (πυκνότητα) ενέργεια συσχετισμού που επίσης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς έδωσε ο Perdew το 1986¹⁶ και είναι

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{P86} &= \varepsilon_c^{LDA} + \Delta\varepsilon_c^{P86} \\ \Delta\varepsilon_c^{P86} &= \frac{e^\Phi C(n) |\nabla n|^2}{f(\zeta) n^{7/3}} \\ f(\zeta) &= 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{5/3}} \quad (2.94) \\ \Phi &= a \frac{C(\infty) |\Delta n|}{C(n) n^{7/6}} \\ C(n) &= b_1 + \frac{b_2 + b_3 r_s + b_4 r_s^2}{1 + b_5 r_s + b_6 r_s^2 + b_7 r_s^3} \end{aligned}$$

όπου a και b_{1-7} κατάλληλες σταθερές.

Σημειώνουμε ότι στα προηγούμενα γίνεται κατάχρηση του όρου ενέργεια ή ακόμα συναρτησιακού ενέργειας για τα ε_x και ε_c , αντί του σωστού πυκνότητα ενέργειας.

2.4.5 Υβριδικές μέθοδοι

Σύμφωνα με τον ορισμό (2.56) η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης E_{xc} αποτελείται από δύο μέρη: το μη κλασσικό μέρος της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και την διαφορά μεταξύ της κινητικής ενέργειας του μη-αλληλεπιδρώντος αερίου ηλεκτρονίων και της ακριβής κινητικής ενέργειας. Είναι δυνατόν, να βρεθεί σχέση μεταξύ της ενέργειας

¹⁵C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)

¹⁶J.P. Perdew "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas" *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986)

ανταλλαγής-συσχέτισης E_{xc} και ενός δυναμικού $V_{xc}(\lambda)$ που συνδέει το μη-αλληλεπιδρών σύστημα αναφοράς με το πραγματικό σύστημα. Η σχέση που προκύπτει καλείται *adiabatic connection formula*, *ACF* και έχει την γενική μορφή

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi^\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi^\lambda \rangle \quad (2.95)$$

Η παράμετρος λ μπορεί να θεωρηθεί ότι “ενεργοποιεί” την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Στην απλούστερη περίπτωση το V_{xc} έχει γραμμική εξάρτηση από το λ . Τότε η (2.95) γίνεται

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \langle \Psi^0 | V_{xc}(0) | \Psi^0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi^1 | V_{xc}(1) | \Psi^1 \rangle \quad (2.96)$$

Η περίπτωση $\lambda = 0$ αντιστοιχεί σε σύστημα χωρίς αλληλεπιδράσεις και κατά συνέπεια δεν υπάρχει ενέργεια συσχετισμού, αλλά μόνο ενέργεια ανταλλαγής. Επιπλέον, στην περίπτωση αυτή η ακριβής κυματοσυνάρτηση είναι μια ορίζουσα Slater από KS τροχιακά και η ενέργεια ανταλλαγής είναι *ακριβώς* αυτή που δίνεται από τη θεωρία Hartree-Fock (1.40). Αν τα τροχιακά KS είναι ίδια με τα τροχιακά HF τότε η *ακριβής* ανταλλαγή είναι ίδια με αυτή που υπολογίζεται από τις μεθόδους κυματοσυναρτήσεων (Hartree-Fock).

Η περίπτωση $\lambda = 1$ αντιστοιχεί σε σύστημα που περιλαμβάνει όλες τις μη-κλασσικές συνεισφορές. Ο δεύτερος όρος της (2.97) δεν είναι γνωστός αλλά μπορεί να προσεγγιστεί. Όταν η προσέγγιση γίνεται με την LSDA προκύπτει η μέθοδος *Half-and-Half* (*Half-and-Half method*, *H+H*)

$$\begin{aligned} E_{xc}^{H+H} &= \frac{1}{2} E_x^{\text{ακριβής}} + \frac{1}{2} E_{xc}^{\text{LSDA}} \\ &= \frac{1}{2} E_x^{\text{ακριβής}} + \frac{1}{2} (E_x^{\text{LSDA}} + E_c^{\text{LSDA}}) \end{aligned} \quad (2.97)$$

Ως γενική μέθοδος η προσέγγιση αυτή υπόσχεται πολλά καθώς η ακρίβειά της ανταγωνίζεται αυτή του συναρτησιακού BP91. Συγκεκριμένα, από υπολογισμούς στο G2 σύνολο μορίων προκύπτει ότι το απόλυτο μέσο σφάλμα στις ενέργειες διάσπασης (atomization energies) για την H+H είναι 6.5 kcal/mol ενώ για το BP91 5.7 kcal/mol.

Οι μέθοδοι GGA δίνουν σημαντική βελτίωση στα αποτελέσματα της LDA, έτσι το 1993 ο Becke παρουσίασε¹⁷ μια βελτίωση της μεθόδου Half-and-Half εισάγοντας διορθώσεις βαθμίδας και τρεις ημιεμπειρικές παραμέτρους ως βάρη των επί μέρους συνεισφορών. Στην αρχική του μορφή ο όρος της συσχέτισης δινόταν από το συναρτησιακό PW91, αλλά το 1994 ο Stephens χρησιμοποίησε¹⁸ το συναρτησιακό LYP. Έτσι η μορφή του συναρτησιακού B3LYP είναι

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a) E_x^{\text{LSDA}} + a E_x^{\text{ακριβής}} + b \Delta E_x^{\text{B88}} + c E_c^{\text{LSDA}} + (1 - c) E_c^{\text{VWN}} \quad (2.98)$$

όπου οι σταθερές a , b , c έχουν προκύψει από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για το σύνολο μορίων G2, και είναι $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$. Για το σύνολο μορίων G2 το συναρτησιακό B3LYP δίνει πολύ καλή ακρίβεια, καθώς το απόλυτο μέσο σφάλμα στις ενέργειες διάσπασης είναι ελάχιστο πάνω από 2 kcal/mol.

Τα υβριδικά συναρτησιακά έχουν τύχει μεγάλης αποδοχής. Ειδικότερα το συναρτησιακό B3LYP θεωρείται από τα πλέον πετυχημένα. Ένας από τους παράγοντες που συνέβαλαν στην αποδοχή του είναι η ακρίβεια που παρουσιάζει στην χημεία μετάλλων μετάπτωσης ανοιχτού φλοιού. Επίσης, η ακρίβεια που δίνει για την μοριακή γεωμετρία είναι πολύ υψηλή. Για ένα σύνολο 20 οργανικών μορίων η βελτιστοποίηση γεωμετρίας με B3LYP/6-31G(d) έδωσε

¹⁷ A.D. Becke “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange” *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)

¹⁸ P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch “*Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields” *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994)

ακρίβεια κατά μέσο όρο καλύτερη από 0.005 Å για μήκη δεσμών, ενώ η ακρίβεια για τις γωνίες των δεσμών ήταν λίγα δέκατα της μοίρας. Από μια συστηματική σύγκριση της B3LYP με μεθόδους υψηλής ακρίβειας προκύπτει ότι για καλύτερα αποτελέσματα απαιτούνται μέθοδοι με υψηλό υπολογιστικό κόστος όπως η CCSD(T)/cc-pVQZ. Τέλος, από μια διερεύνηση του ορίου βάσης της B3LYP χρησιμοποιώντας τα σύνολα βάσης aug-ccpVDZ, aug-ccpVTZ, aug-ccpVQZ και aug-ccpV5Z, προκύπτει ότι στο περνώντας από σύνολο βάσης διπλού ζήτα σε τριπλού ζήτα υπήρξε μείωση των αποκλίσεων από τα πειραματικά μήκη δεσμών, πράγμα που δεν σημειώθηκε περνώντας σε βάσεις τετραπλού και πενταπλού ζήτα (βλ. [14] σελ.124,127-134).

Ένα ερώτημα που τίθεται συχνά είναι το κατά πόσο οι μέθοδοι συναρτησιακού πυκνότητας είναι *ab initio* ή ημιεμπειρικές. Αν ο όρος *ab initio* θεωρηθεί ότι σημαίνει απουσία παραμέτρων (fitting parameters) τότε οι LSDA μέθοδοι είναι, καθώς η ενέργεια ανταλλαγής δεν περιέχει παραμέτρους προσαρμογής. Οι GGA μέθοδοι άλλοτε είναι και άλλοτε όχι. Από τις GGA, η VWN δεν περιέχει παραμέτρους ενώ η B88 ανταλλαγή και η LYP συσχέτιση περιέχουν παραμέτρους, αλλά σημαντικά λιγότερες από τις ημιεμπειρικές μέθοδοι. Για παράδειγμα, η ημιεμπειρική μέθοδος PM3 (*parameterized model number 3*) περιλαμβάνει 18 παραμέτρους για κάθε άτομο ενώ το συναρτησιακό συσχέτισης B88 περιέχει μόνο μια σταθερά για όλα τα άτομα του περιοδικού πίνακα. Άλλα συναρτησιακά προκύπτουν εξ' ολοκλήρου βάση θεωρίας και συνεπώς θεωρούνται καθαρά *ab initio*.

Αν ο όρος *ab initio* θεωρηθεί ότι αναφέρεται σε θεωρίες, που κατ' αρχήν είναι σε θέση να παράγουν ακριβή αποτελέσματα, τότε η DFT είναι *ab initio*. Η μόνη διαφορά είναι ότι οι υπάρχουσες μέθοδοι δεν είναι σε θέση να παράγουν ακριβή αποτελέσματα, ακόμα και στο όριο της πλήρους βάσης, επειδή δεν είναι γνωστή η ακριβής μορφή του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης.

Θεωρία Ομάδων και Μοριακή Συμμετρία

As for everything else, so for a mathematical theory:
beauty can be perceived but not explained.

---Arthur Cayley (1821-1895)

Η μελέτη μορίων συχνά διευκολύνεται από την αναγνώριση και εκμετάλλευση της συμμετρίας που αυτά παρουσιάζουν. Η ύπαρξη συμμετρίας σε ένα μόριο, εκτός του ότι επιτρέπει την απλούστευση των υπολογισμών (μηδενισμός ολοκληρωμάτων), μας παρέχει τη δυνατότητα να βγάζουμε πολύ χρήσιμα - κυρίως ποιοτικά - συμπεράσματα, όπως είναι για το αν μια ενεργειακή στάθμη είναι εκφυλισμένη ή όχι, αλλά και για το αν μια μετάβαση είναι επιτρεπτή. Το μαθηματικό εργαλείο με το οποίο χειριζόμαστε την μοριακή συμμετρία είναι η *θεωρία ομάδων* (*group theory*). Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση των θεμελιωδών εννοιών της θεωρίας ομάδων, κατά τρόπο περιεκτικό, χωρίς να συμπεριλαμβάνονται αποδείξεις των θεωρημάτων αφού αυτές μπορούν να βρεθούν σε οποιοδήποτε βιβλίο μαθηματικών θεωρίας ομάδων. Ωστόσο, δεν λείπουν παραδείγματα, τα οποία είναι επεξηγηματικά των μεθόδων και των εννοιών, και ειδικότερα για την εφαρμογή τους στο χειρισμό της μοριακής συμμετρίας.

3.1 Διεργασίες συμμετρίας

Η αναγνώριση της συμμετρίας που έχουν τα μόρια γίνεται μέσω των διεργασιών συμμετρίας. *Διεργασία συμμετρίας* (*symmetry operation*) ονομάζεται η διεργασία εκείνη που μετασχηματίζει τη θέση ενός μορίου σε μια άλλη θέση ισοδύναμη της αρχικής. Για παράδειγμα, στο μόριο του BF_3 , που έχει δομή ισόπλευρου τριγώνου, μια περιστροφή κατά 120° γύρω από το κέντρο του και κάθετο στο επίπεδο του, το αφήνει αναλλοίωτο.

Στοιχείο συμμετρίας (*symmetry element*) είναι ένα σημείο, μια γραμμή ή ένα επίπεδο, ως προς το οποίο πραγματοποιείται η διεργασία συμμετρίας. Στο προηγούμενο παράδειγμα του μορίου του BF_3 το στοιχείο συμμετρίας ήταν ο άξονας που περνάει από το άτομο B κάθετα στο επίπεδο του μορίου.

Υπάρχουν πέντε είδη διεργασιών συμμετρίας, τις οποίες παραθέτουμε παρακάτω με τους συμβολισμούς τους κατά Schoenflies

1. *Ταυτοτική διεργασία, E (identity operation)*. Συναντάται με τον συμβολισμό E . Η διεργασία αυτή αφήνει το μόριο αμετάβλητο. Η ύπαρξη της διεργασίας αυτής είναι απαραίτητη για τη θεωρία ομάδων.
2. *Ανάκλαση σε επίπεδο, σ (reflection through a plane)*. Συναντάται με τον συμβολισμό σ . Η διεργασία αυτή αντιστοιχεί σε κατοπτρισμό του μορίου ως προς επίπεδο που περιέχεται στο μόριο.
3. *Περιστροφή περί άξονα, C_n (rotation about an axis)*. Συναντάται με τον συμβολισμό C_n , όπου ο ακέραιος n δηλώνει το κλάσμα της πλήρους περιστροφής 2π που πραγματοποιεί

και καθορίζει την τάξη του άξονα. Στο παράδειγμα του BF_3 η περιστροφή των 120° ($2\pi/3$) καλείται περιστροφή C_3 . Η αντίστροφη διεργασία της C_n^m είναι η C_n^{n-m} , π.χ. $(C_4)^{-1} = C_4^3$, $(C_7^2)^{-1} = C_7^5$.

4. **Στροφοκατοπτρισμός, S_n (improper rotation).** Συναντάται με τον συμβολισμό S_n . Η διεργασία αυτή αντιστοιχεί σε περιστροφή που ακολουθείται από ανάκλαση. Ο ακέραιος n δηλώνει την τάξη του άξονα περιστροφής. Η αντίστροφη διεργασία της S_n^m είναι η S_n^{n-m} , για n άρτιο και S_n^{2n-m} , για n περιττό.
5. **Αναστροφή, i (inversion).** Η διεργασία αυτή μεταφέρει κάθε άτομο του μορίου από το κέντρο του, τοποθετώντας στο στην αντίθετη πλευρά του μορίου. Η διεργασία της αναστροφής είναι ισοδύναμη με τη διεργασία S_2 , αλλά του δίνεται πάντα το ξεχωριστό σύμβολο i .

Το σύνολο όλων των μετασχηματισμών συμμετρίας ενός συστήματος αποτελεί ομάδα.

3.2 Στοιχεία θεωρίας ομάδων

Ορισμός 3.1 Ένα μη κενό σύνολο \mathcal{G} εφοδιασμένο με μια πράξη εσωτερικής συνθέσεως, που τη συμβολίζουμε με \bullet , ονομάζεται **ομάδα** όταν ισχύουν οι εξής ιδιότητες

- α) προσεταιριστική ιδιότητα, $(\forall \alpha, \beta, \gamma \in \mathcal{G})[(\alpha \bullet \beta) \bullet \gamma = \alpha \bullet (\beta \bullet \gamma)]$
- β) ύπαρξη ουδέτερου στοιχείου, $(\exists e \in \mathcal{G})(\forall \alpha \in \mathcal{G})[\alpha \bullet e = e \bullet \alpha = \alpha]$
- γ) ύπαρξη συμμετρικού στοιχείου, $(\forall \alpha \in \mathcal{G})(\exists \alpha' \in \mathcal{G})[\alpha \bullet \alpha' = \alpha' \bullet \alpha = e]$

Ορισμός 3.2 Μια ομάδα (\mathcal{G}, \bullet) ονομάζεται **αντιμεταθετική ή αβελιανή** όταν ικανοποιεί την ιδιότητα

$$\delta) (\forall \alpha, \beta \in \mathcal{G})[\alpha \bullet \beta = \beta \bullet \alpha]$$

Ορισμός 3.3 Μια ομάδα (\mathcal{G}, \bullet) ονομάζεται **πεπερασμένη ομάδα** όταν περιέχει πεπερασμένο πλήθος στοιχείων, ενώ αν περιέχει άπειρο πλήθος στοιχείων ονομάζεται **άπειρη ομάδα**. Μια άπειρη ομάδα ονομάζεται **διακεκριμένη** όταν το πλήθος των στοιχείων της είναι αριθμήσιμο (μπορούν να τεθούν σε αντιστοιχία 1-1 με τους φυσικούς αριθμούς), αλλιώς η ομάδα καλείται **συνεχής**. Το πλήθος των στοιχείων μιας πεπερασμένης ομάδας ονομάζεται **τάξη της ομάδας**.

Ορισμός 3.4 Ο πίνακας στον οποίο αναγράφονται τα αποτελέσματα της πράξης εσωτερικής σύνθεσης μεταξύ όλων των δυνατών ζευγών των στοιχείων που περιέχει μια ομάδα \mathcal{G} ονομάζεται **πίνακας πολλαπλασιασμού** της ομάδας \mathcal{G} .

Για παράδειγμα, στον πίνακα πολλαπλασιασμού που ακολουθεί, ο πολλαπλασιασμός των στοιχείων J και A δίνεται από το σημείο τομής της γραμμής που αρχίζει με το στοιχείο J και της στήλης που αρχίζει με το στοιχείο A , δηλαδή $J \bullet A = T$.

Ο πίνακας πολλαπλασιασμού μιας ομάδας χαρακτηρίζει πλήρως την ομάδα και περιέχει όλες τις πληροφορίες σχετικά με την αναλυτική δομή της ομάδας.

Θεώρημα 3.1 Cayley ή θεώρημα της αναδιάταξης. Σε κάθε γραμμή και κάθε στήλη ενός πίνακα πολλαπλασιασμού ομάδας κάθε στοιχείο της ομάδας εμφανίζεται μία και μόνο μία φορά. Από αυτό προκύπτει ότι δεν υπάρχουν όμοιες γραμμές ή όμοιες στήλες. Συνέπεια αυτού είναι ότι κάθε γραμμή και κάθε στήλη αποτελεί αναδιάταξη των στοιχείων της ομάδας.

Πίνακας 3.1: Πίνακας πολλαπλασιασμού ομάδας

	B	C	T	A	G	J
B	B	C	T	A	G	J
C	C	B	J	G	A	T
T	T	G	B	J	C	A
A	A	J	G	B	T	C
G	G	T	A	C	J	B
J	J	A	C	T	B	G

Ορισμός 3.5 Έστω δύο ομάδες (\mathcal{G}, \bullet) και (\mathcal{G}', \star) της ίδιας τάξης g και υπάρχει αμφιμονοσήμαντη απεικόνιση

$$f : \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}'$$

με την ιδιότητα να διατηρεί τις πράξεις, δηλ.

$$(\forall A, B \in \mathcal{G}) [f(A \bullet B) = f(A) \star f(B)]$$

τότε οι ομάδες \mathcal{G} και \mathcal{G}' ονομάζονται **ισομορφικές** και η απεικόνιση f λέγεται **ισομορφισμός**.

Πιο απλά μπορούμε να πούμε ότι όλες οι ομάδες που έχουν όμοιους πολλαπλασιαστικούς πίνακες ονομάζονται ισομορφικές. Για παράδειγμα, αν αντικαταστήσουμε ένα προς ένα τα στοιχεία $\{B, C, T, A, G, J\}$ με τα $\{B', C', T', A', G', J'\}$ στον πίνακα πολλαπλασιασμού 3.1 που ορίζει μια ομάδα, προκύπτει ισόμορφη ομάδα.

Το ελάχιστο σύνολο των στοιχείων μιας ομάδας \mathcal{G} από το οποίο με δυνάμεις ή πολλαπλασιασμούς παράγονται όλα τα στοιχεία της ομάδας καλείται **σύνολο γεννητόρων**. Τα στοιχεία του συνόλου αυτού καλούνται **γεννήτορες** της ομάδας. Οι γεννήτορες μιας ομάδας δεν είναι μοναδικοί, δηλ. μπορεί να υπάρχουν περισσότερα του ενός συνόλου γεννητόρων για κάθε ομάδα.

Όλες οι δυνάμεις ενός στοιχείου A μιας ομάδας \mathcal{G} ανήκουν στην ομάδα. Εάν η ομάδα \mathcal{G} είναι πεπερασμένη τότε κάποια από αυτές τις δυνάμεις θα ισούται με το ταυτοτικό στοιχείο της ομάδας, δηλαδή για κάποιον ακέραιο n , που καλείται **τάξη του στοιχείου** A θα ισχύει: $A^n = E$.

Ορισμός 3.6 Μια ομάδα που γεννιάται από ένα μόνο στοιχείο A , ονομάζεται **κυκλική ομάδα**.

Ορισμός 3.7 Ένα υποσύνολο \mathcal{H} μιας ομάδας \mathcal{G} ονομάζεται **υποομάδα** της \mathcal{G} όταν αποτελεί ομάδα ως προς την ίδια πράξη εσωτερικής σύνθεσης.

Εάν το \mathcal{H} είναι υποομάδα τάξης h της ομάδας \mathcal{G} τάξης g , τότε το g είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του h και ο ακέραιος g/h ονομάζεται **δείκτης της \mathcal{H} ως προς \mathcal{G}** .

Για παράδειγμα, δύο υποομάδες της ομάδας που ορίζεται από τον πίνακα 3.1 έχουν πίνακες πολλαπλασιασμού που δίνονται από τους πίνακες 3.2.

Ορισμός 3.8 Δύο στοιχεία A, B μιας ομάδας \mathcal{G} καλούνται **συζυγή στοιχεία** ή **όμοια στοιχεία** αν υπάρχει στοιχείο P της ομάδας τέτοιο ώστε $A = P^{-1}BP$, δηλαδή αν τα στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους με μετασχηματισμό ομοιότητας.

Πίνακας 3.2: Πίνακας πολλαπλασιασμού δύο υποομάδων

	B	C
B	B	C
C	C	B

	B	G	J
B	B	G	J
G	G	J	B
J	J	B	G

Ο μετασχηματισμός ομοιότητας αποτελεί σχέση ισοδυναμίας και ως τέτοια χωρίζει την ομάδα σε υποσύνολα που ονομάζονται **κλάσεις συζυγίας** ή απλά **κλάσεις**. Μεταξύ των στοιχείων που ανήκουν στην ίδια κλάση δεν υπάρχει μόνο μαθηματική ομοιότητα, αλλά και φυσική ομοιότητα αφού όπως θα δούμε αργότερα, η ομάδα σημείου C_{3v} έχει τις εξής κλάσεις: $\{E\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$. Για να βρούμε όλες τις κλάσεις στις οποίες χωρίζεται μια ομάδα αρκεί να πραγματοποιήσουμε όλους τους μετασχηματισμούς ομοιότητας μεταξύ των στοιχείων της ομάδας.

Ορισμός 3.9 Έστω μια ομάδα (\mathcal{G}, \bullet) και δύο υποομάδες της, (\mathcal{H}, \bullet) και (\mathcal{K}, \bullet) , τάξης h και k αντίστοιχα, δηλαδή

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= H_1 = E, H_2, \dots, H_h \\ \mathcal{K} &= K_1 = E, K_2, \dots, K_k\end{aligned}$$

Ορίζουμε ως **ευθύ γινόμενο** των δύο ομάδων την ομάδα (\mathcal{F}, \bullet) τάξης $f=hk$, που αποτελείται από στοιχεία που προκύπτουν από τα γινόμενα των στοιχείων των ομάδων (\mathcal{H}, \bullet) και (\mathcal{K}, \bullet) , με τους περιορισμούς

- Οι ομάδες (\mathcal{H}, \bullet) και (\mathcal{K}, \bullet) να μην έχουν κοινά στοιχεία εκτός από το ταυτοτικό στοιχείο E .
- Κάθε στοιχείο του \mathcal{H} μετατίθεται με κάθε στοιχείο του \mathcal{K} .

Το ευθύ γινόμενο \mathcal{F} των ομάδων \mathcal{H} και \mathcal{K} συμβολίζεται με

$$\mathcal{F} = \mathcal{H} \times \mathcal{K} = \{E, EK_2, EK_3, \dots, EK_k, H_2E, H_2K_2, \dots, H_hK_k\}$$

Το ευθύ γινόμενο είναι η πιο απλή μέθοδος για να διευρύνουμε μια ομάδα. Για παράδειγμα, αν $\mathcal{H} = \{E, \sigma_d\}$ και $\mathcal{K} = \{E, \sigma_d'\}$ δύο υποομάδες της ομάδας σημείου C_{4v} τότε έχουμε $\mathcal{H} \times \mathcal{K} = \{E, C_4^2, \sigma_d, \sigma_d'\}$.

3.3 Ομάδες σημείου

Το σύνολο όλων των διεργασιών συμμετρίας ενός μορίου έχει τη μαθηματική δομή ομάδας, με πράξη εσωτερικής σύνθεσης τον **πολλαπλασιασμό διεργασιών συμμετρίας**. Ο πολλαπλασιασμός δύο διεργασιών συμμετρίας Y και X δίνει ως αποτέλεσμα τη διεργασία συμμετρίας Z

$$YX = Z$$

όταν η εφαρμογή της διεργασίας X και κατόπιν η εφαρμογή της διεργασίας Y επιφέρει το ίδιο ολικό αποτέλεσμα με την εφαρμογή μιας μόνο διεργασίας Z . Στη μοριακή συμμετρία οι ομάδες είναι γνωστές ως **ομάδες σημείου** (*point groups*), ονομασία που προκύπτει από το γεγονός ότι τα στοιχεία συμμετρίας των ομάδων αυτών έχουν την ιδιότητα να τέμνονται σε ένα σημείο. Το σημείο αυτό παραμένει αναλλοίωτο κάτω από όλες τις διεργασίες συμμετρίας της ομάδας.

Οι ομάδες σημείου στις οποίες μπορεί να ανήκουν τα μόρια είναι λίγες, και τις παραθέτουμε ακολούθως με τους συμβολισμούς τους κατά Schoenflies. Όλες οι ομάδες σημείου που ακολουθούν περιλαμβάνουν, εκτός των διεργασιών συμμετρίας που αναφέρονται κατά περίπτωση, και το στοιχείο ταυτότητας E .

Ομάδα σημείου C_1 . Η ομάδα σημείου C_1 είναι τετριμμένη και περιέχει όλα τα μόρια που δεν παρουσιάζουν συμμετρία. Η ομάδα αυτή περιέχει δηλαδή μόνο το στοιχείο της ταυτότητας $C_1 = E$.

Ομάδα σημείου C_s . Μόρια που έχουν μόνο επίπεδο ανάκλασης σ (και φυσικά το ταυτοτικό στοιχείο, E) ανήκουν στην ομάδα σημείου C_s .

Ομάδα σημείου C_i . Μόρια που έχουν μόνο σημείο αναστροφής ανήκουν στην ομάδα σημείου C_i .

Ομάδες σημείου C_n . Η ομάδες σημείου C_n περιλαμβάνουν άξονα περιστροφής τάξης n , και όλα τα υπόλοιπα στοιχεία C_n^m που απαιτούνται για τον σχηματισμό της ομάδας. Για παράδειγμα, στην ομάδα σημείου C_3 , εκτός από την διεργασία C_3 , απαιτείται η ύπαρξη της διεργασίας C_3^2 , επειδή το αποτέλεσμα του γινομένου $C_3 C_3 = C_3^2$, πρέπει και αυτό να ανήκει στην ομάδα.

Ομάδα σημείου C_{nv} . Η ομάδα σημείου C_{nv} περιλαμβάνει άξονα περιστροφής τάξης n , και n κάθετα επίπεδα ανάκλασης σ_v . Εξ' ορισμού, τα κάθετα επίπεδα ανάκλασης είναι συνευθειακά με τον άξονα C_n . Όταν μια ομάδα σημείου περιέχει περισσότερα του ενός επιπέδων ανάκλασης, αυτά διακρίνονται μεταξύ τους με τόνου, ενώ όπου είναι δυνατόν το μόριο περιέχεται στο επίπεδο χωρίς τον τόνο. Για παράδειγμα, το μόριο του νερού ανήκει στην ομάδα σημείου C_{2v} που έχει δύο κάθετα επίπεδα ανάκλασης, σ_v και σ_v' . Το επίπεδο του μορίου βρίσκεται στο επίπεδο σ_v . Η ύπαρξη άξονα C_n εγγυάται την ύπαρξη n επιπέδων σ_v .

Ομάδα σημείου C_{nh} . Η ομάδα σημείου C_{nh} περιλαμβάνει άξονα περιστροφής τάξης n , και οριζόντιο επίπεδο ανάκλασης σ_h .

Ομάδα σημείου S_n . Η ομάδα σημείου S_n περιλαμβάνει άξονα στροφοκατοπτρισμού τάξης n . Η ομάδα αυτή γεννάται από άξονα στροφοκατοπτρισμού S_4 . Για παράδειγμα, η ομάδα σημείου περιέχει μόνο στοιχεία που γεννώνται από τη διεργασία S_4 , δηλ. $S_4, S_4^2 = C_2, S_4^3, S_4^4 = E$. Όταν το n είναι περιττό τότε η ομάδα S_n ταυτίζεται με την C_{nh} οπότε και συμβολίζονται ως C_{nh} .

Ομάδα σημείου D_n . Η ομάδα σημείου D_n περιλαμβάνει άξονα περιστροφής τάξης n , C_n και n άξονες C_2 κάθετους στον άξονα C_n . Ο άξονας υψηλότερης τάξης καλείται *κύριος άξονας* (*principle axis*).

Ομάδα σημείου D_{nd} . Η ομάδα σημείου D_{nd} περιλαμβάνει άξονα περιστροφής τάξης n , C_n , n άξονες C_2 κάθετους στον άξονα C_n και n επίπεδα σ_d που διχοτομούν τις γωνίες των κάθετων αξόνων C_2 .

Ομάδα σημείου D_{nh} . Η ομάδα σημείου D_{nh} περιλαμβάνει άξονα περιστροφής τάξης n , C_n , n άξονες C_2 κάθετους στον άξονα C_n και ένα οριζόντιο επίπεδο ανάκλασης σ_h , το οποίο είναι εξ' ορισμού *κάθετο* στον κύριο άξονα. Τα στοιχεία αυτά γεννούν n κάθετα επίπεδα ανάκλασης σ_v ή/και σ_d , τα οποία επίσης ανήκουν στην ομάδα.

Ειδικές ομάδες σημείου

Στις ειδικές ομάδες σημείου περιλαμβάνονται οι *κυβικές ομάδες σημείου*, οι *εικοσαεδρικές ομάδες σημείου* και η *σφαιρική ομάδα σημείου*. Οι ομάδες αυτές αντιστοιχούν στις ομάδες των πέντε πλατωνικών στερεών (κανονικά πολύεδρα). Κύριο χαρακτηριστικό των ομάδων αυτών είναι η ύπαρξη περισσότερων του ενός κυρίων αξόνων C_n . Στις κυβικές ομάδες σημείου περιλαμβάνονται οι *τετραεδρικές* και οι *οκταεδρικές* ομάδες σημείου. Επίσης, στις ειδικές ομάδες σημείου ανήκουν οι ομάδες των γραμμικών μορίων.

Στις ομάδες υψηλής συμμετρίας κατά την καταγραφή των στοιχείων της ομάδας ακολουθείται σημειογραφία που αξιοποιεί τον χωρισμό των διεργασιών συμμετρίας σε κλάσεις. Έτσι,

για παράδειγμα μια διεργασία C_n^m θα βρίσκεται στην ίδια κλάση με την C_n^{n-m} και η κλάση θα συμβολίζεται με C_n^m .

Τετραεδρικές ομάδες σημείου T_d, T, T_h . Η τετραεδρική ομάδα σημείου, T_d , περιέχει τις διεργασίες συμμετρίας του κανονικού τετράεδρου (εγγεγραμμένο σε κύβο, με τις ακμές του τετράεδρου να ενώνουν τέσσερις μη γειτονικές κορυφές του κύβου), δηλαδή

$$T_d = \{E, 8C_3 (4C_3, 4C_3^2), 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d\}, \text{ η οποία είναι τάξης 24.}$$

Αφαιρώντας από την T_d τα επίπεδα σ_d και τους άξονες S_4 προκύπτει η υποομάδα της,

$$T = \{E, 8C_3 (4C_3, 4C_3^2), 3C_2\}, \text{ τάξης 12.}$$

Προσθέτοντας σε αυτήν τρία επίπεδα σ_h που περιέχουν ζεύγη αξόνων C_2 προκύπτει η ομάδα σημείου

$$T = \{E, 8C_3 (4C_3, 4C_3^2), 3C_2, i, 8S_6, 3\sigma_h\}, \text{ τάξης 12.}$$

Βλέπουμε ότι με την προσθήκη των επιπέδων σ_h γεννήθηκαν στοιχεία i και S_6 .

Οκταεδρικές ομάδες σημείου O_h, O . Η οκταεδρική ομάδα σημείου, O_h , περιέχει τις διεργασίες συμμετρίας του κανονικού οκταέδρου (εγγεγραμμένο σε κύβο, με τις ακμές του οκταέδρου να ενώνουν τα μέσα των έξι πλευρών του κύβου), δηλαδή

$$O_h = \{E, 6C_4, 8C_3, 6C_2, 3C_2 (C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 3\sigma_d\}, \text{ τάξης 48.}$$

Αφαιρώντας από την O_h τα επίπεδα σ_h και σ_d , οπότε αυτομάτως αφαιρούνται και τα επίπεδα στροφοκατοπτρισμού S_6 και S_4 , προκύπτει η υποομάδα της,

$$O = \{E, 6C_4, 8C_3, 6C_2, 3C_2 (C_4^2)\}, \text{ τάξης 24.}$$

Συγκρίνοντας τις ομάδες σημείου O και T , βλέπουμε ότι η ομάδα T είναι υποομάδα της O .

Εικοσαεδρικές ομάδες σημείου I_h, I . Η εικοσαεδρική ομάδα σημείου, I_h , περιέχει τις διεργασίες συμμετρίας του κανονικού εικοσαέδρου και του κανονικού δωδεκαέδρου, δηλαδή,

$$I_h = \{E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma\}, \text{ τάξης 120.}$$

Η υποομάδα περιστροφής της I_h είναι η ομάδα σημείου

$$I = \{E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2\}, \text{ τάξης 60.}$$

Σφαιρική ομάδα σημείου K_h . Η σφαιρική ομάδα σημείου, K_h , περιέχει τις διεργασίες συμμετρίας της σφαίρας, δηλαδή περιέχει άπειρο πλήθος αξόνων C_∞^ϕ και κέντρο συμμετρίας i . Στην ομάδα σημείου K_h ανήκουν όλα τα άτομα.

Στον πίνακα 4.1 συνοψίζονται μερικές από τις ιδιότητες των ομάδων σημείων.

3.3.1 Διαδικασία εύρεσης ομάδας σημείου

Η εύρεση της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει ένα μόριο αποτελεί διαδικασία πέντε βημάτων.

- 1) Διαπιστώνουμε αν το μόριο ανήκει σε μια από τις ειδικές ομάδες, $C_{\infty v}, D_{\infty h}$, ή σε κάποια από αυτές με πολλαπλούς άξονες υψηλής τάξης. Μόνο γραμμικά μόρια μπορεί να ανήκουν στις ομάδες $C_{\infty v}, D_{\infty h}$. Οι κυβικές ομάδες T, T_h, T_d, O και O_h απαιτούν τέσσερις άξονες C_3 , ενώ οι I και I_h απαιτούν δέκα άξονες C_3 και έξι C_5 . Η εύρεση αυτών των πολλαπλών αξόνων αποτελεί το κύριο στοιχείο της αναζήτησης.
- 2) Αν το μόριο δεν ανήκει σε ειδική ομάδα τότε αναζητούμε άξονα στροφοκατοπτρισμού. Αν δεν βρεθεί κανένα είδους άξονα, αναζητούμε επίπεδο ανάκλασης ή κέντρο αναστροφής. Αν βρεθεί μόνο επίπεδο, τότε η ομάδα είναι η C_s . Αν βρεθεί μόνο κέντρο αναστροφής τότε η ομάδα είναι η C_i . Αν δεν βρεθεί κανένα στοιχείο συμμετρίας, η ομάδα είναι η C_1 .
- 3) Αν βρεθεί άξονα στροφοκατοπτρισμού άρτιας τάξης, αλλά δεν βρεθούν επίπεδα ανάκλασης ή άξονας περιστροφής (εκτός από αυτούς που προϋποθέτει η ύπαρξη του άξονα στροφοκατοπτρισμού) τότε η ομάδα είναι η S_n . Η ύπαρξη άξονα S_4 συνεπάγεται την ύπαρξη άξονα C_2 , του S_6 την ύπαρξη άξονα C_3 και του S_8 την ύπαρξη άξονα C_4 και C_2 . Η ύπαρξη οποιασδήποτε επιπλέον διεργασίας σημαίνει ότι η ομάδα είναι μια από τις D_n, D_{nd} ή D_{nh} .

Πίνακας 3.3: Σύνοψη ομάδων συμμετρίας

Ομάδα Σημείου	Σημαντικά Στοιχεία Συμμετρίας	Τάξη Ομάδας
C_1	E	1
C_i	i	2
C_s	σ	2
C_n	C_n	n
S_n	S_n	n
C_{nv}	C_n, σ_v	$2n$
C_{nh}	C_n, σ_h	$2n$
D_n	$C_n, \perp C_2$	$2n$
D_{nd}	$C_n, \perp C_2, \sigma_d$	$4n$
D_{nh}	$C_n, \perp C_2, \sigma_h$	$4n$
$C_{\infty v}$	γραμμικά μόρια χωρίς κέντρο αναστροφής	∞
$D_{\infty v}$	γραμμικά μόρια με κέντρο αναστροφής	∞
T_d	τετραεδρική συμμετρία	24
T_h	τετραεδρική συμμετρία, σ_h	24
O_h	οκταεδρική συμμετρία	48
I_h	εικοσαεδρική συμμετρία	120
K_h	σφαιρική συμμετρία	∞

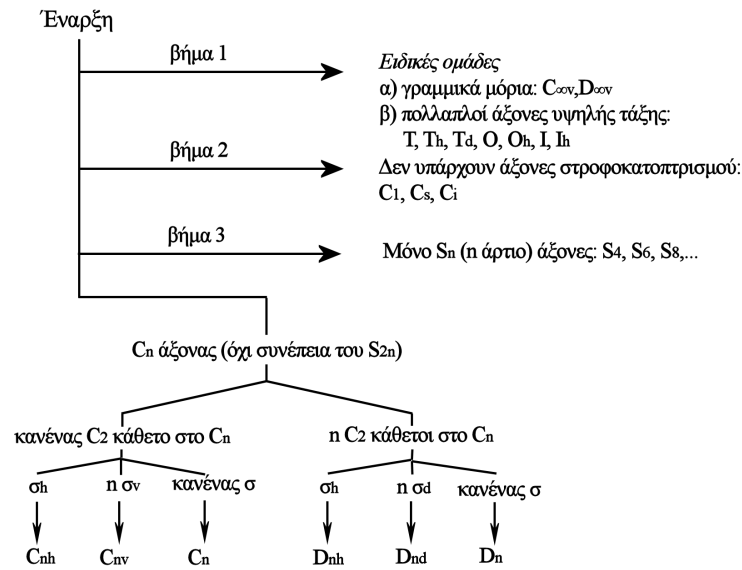
- 4) Αν έχουμε διαπιστώσει ότι το μόριο δεν ανήκει σε μια από τις προηγούμενες ομάδες, αναζητούμε τον υψηλότερης τάξης άξονα περιστροφής. Αν βρεθούν πολλοί άξονες ίδιας τάξης τότε διερευνούμε αν κάποιος από αυτούς δεν μοιάζει με τους υπόλοιπους. Αν όλοι οι άξονες είναι όμοιοι, τότε επιλέγουμε έναν στην τύχη. Το κρίσιμο σημείο τώρα είναι να διαπιστώσουμε αν υπάρχουν n άξονες C_2 κάθετοι σ' αυτόν. Αν ναι, προχωρούμε στο βήμα 5, αλλιώς το μόριο ανήκει σε μία από τις ομάδες C_n , C_{nv} ή C_{nh} . Αν δεν υπάρχουν άλλα στοιχεία συμμετρίας πέραν του άξονα C_n τότε η ομάδα είναι η C_n . Αν υπάρχουν n κάθετα επίπεδα τότε η ομάδα είναι η C_{nv} , ενώ αν υπάρχει οριζόντιο επίπεδο η ομάδα είναι η C_{nh} .
- 5) Αν εκτός του κυρίου άξονα C_n υπάρχουν n άξονες C_2 σε επίπεδο κάθετο στον άξονα C_n , τότε το μόριο ανήκει σε μία από τις ομάδες D_n , D_{nh} και D_{nv} . Αν δεν υπάρχουν στοιχεία συμμετρίας πέραν του άξονα C_n και τους n άξονες C_2 η ομάδα είναι η D_n . Αν υπάρχει οριζόντιο επίπεδο συμμετρίας η ομάδα είναι η D_{nh} . Η ομάδα D_{nh} περιλαμβάνει απαραίτητως και n κάθετα επίπεδα, που περιέχουν τους άξονες C_2 . Αν δεν υπάρχουν επίπεδα σ_h αλλά υπάρχουν n κάθετα επίπεδα που περνούν μεταξύ των αξόνων C_2 , η ομάδα είναι η D_{nd} .

Η παραπάνω διαδικασία συνοψίζεται στο σχήμα 3.1.

3.4 Αναπαραστάσεις ομάδων σημείου

Η έννοια της ομάδας όπως την παρουσιάσαμε ως τώρα είναι γενική. Χρειάζεται ένας τρόπος, και πιο συγκεκριμένα ένα μαθηματικό σύστημα, με το οποίο η θεωρία ομάδων μπορεί να βρει εφαρμογή στη μοριακή συμμετρία. Μπορούμε σε κάθε διεργασία συμμετρίας μιας ομάδας να αντιστοιχίσουμε έναν μη ιδιάζον (*non-singular*)¹ πίνακα. Το σύνολο των πινάκων

¹Ένας τετραγωνικός πίνακας A καλείται αναστρέψιμος ή μη-ιδιάζον, όταν υπάρχει πίνακας B τέτοιος ώστε $AB = BA = E_n$, όπου E_n ο ταυτοτικός $n \times n$ πίνακας. Ένας πίνακας είναι αναστρέψιμος, αν και μόνο αν η ορίζουσά του είναι διάφορη του μηδενός, $\det(A) \neq 0$.



Σχήμα 3.1: Διαδικασία πέντε βημάτων για τον χαρακτηρισμό της συμμετρίας των μορίων.

αποτελεί δηλαδή μια *πραγμάτωση* της ομάδας [1,4]. Οι πίνακες αυτοί συνδυάζονται με τρόπο όμοιο με τον οποίο συνδυάζονται οι διεργασίες συμμετρίας της ομάδας. Ένα τέτοιο σύνολο πινάκων ονομάζεται **αναπαράσταση** (*representation*) της ομάδας, ενώ λέμε ότι οι πίνακες αυτοί αναπαριστούν τα στοιχεία της ομάδας. Σε ένα χώρο διάστασης n οι πίνακες αυτοί είναι $n \times n$.

Για τη δημιουργία μιας αναπαράστασης ενός στοιχείου μιας ομάδας χρειάζεται να επιλέξουμε μία βάση. Η βάση μπορεί να είναι η βάση ενός διανυσματικού χώρου, συναρτήσεων ενός συναρτησιακού χώρου κ.α. Από τη δράση του τελεστή στα στοιχεία του συνόλου βάσης προκύπτει η αναπαράσταση του τελεστή (διεργασία) συμμετρίας. Για παράδειγμα, σε έναν τριδιάστατο χώρο, η διεργασία της ταυτότητας αναπαρίσταται ως εξής

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{v}$$

η διεργασία της αναστροφής αναπαρίσταται ως εξής

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ -x_2 \\ -x_3 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{v} = -\mathbf{v}$$

η διεργασία της ανάκλασης από επίπεδο κάθετο στον άξονα- z ως εξής

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ -x_3 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_h \cdot \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$$

η διεργασία της περιστροφής περί του άξονα- z κατά γωνία θ ως εξής

$$\begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}_\theta \cdot \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$$

ενώ η διεργασία της στροφοκατοπτρισμού περί του άξονα- z κατά γωνία θ ως εξής

$$\begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S}_\theta \cdot \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$$

3.4.1 Αναγωγίσιμες και μη αναγωγίσιμες αναπαράστασεις

Θεώρημα 3.2 Κάθε αναπαράσταση T μιας πεπερασμένης ομάδας \mathcal{G} , της οποίας οι πίνακες μπορεί να μην είναι μοναδιαίοι, είναι ισοδύναμη (με τη βοήθεια ενός μετασχηματισμού ομοιότητας), με μια αναπαράσταση Γ , μοναδιαίων πινάκων². Συγκεκριμένα, υπάρχει αντιστρέψιμος πίνακας W τέτοιος ώστε $\Gamma(A) = W^{-1}T(A)W$, $\forall A \in \mathcal{G}$, με $\Gamma(A)$ μοναδιαίος πίνακας. Η αναπαράσταση $\Gamma(A)$ ονομάζεται **μοναδιαία**.

Επιλέγοντας κατάλληλη βάση η αναπαράσταση μιας ομάδας μπορεί να πάρει τη μορφή

$$T(A) = \left[\begin{array}{c|c} D_1(A) & \mathbf{0} \\ \hline X(A) & D_2(A) \end{array} \right] \quad (3.1)$$

όπου $T(A)$, $D_1(A)$ και $D_2(A)$ είναι τετραγωνικοί πίνακες τάξης n , m και $n - m$ αντίστοιχα, ενώ ο $X(A)$ είναι τύπου $(n - m) \times m$. Οι πίνακες D_1 και D_2 ορίζουν δύο νέες αναπαράστασεις της ομάδας \mathcal{G} μικρότερων διαστάσεων, m και $n - m$ αντίστοιχα. Η μορφή (3.1) αποτελεί **αναγωγίσιμη αναπαράσταση** (*reducible representation*) της ομάδας.

Εάν $\Gamma(A)$ η ισοδύναμη μοναδιαία αναπαράσταση της αναπαράστασης T , τότε αυτοί θα έχουν την μορφή

$$\Gamma(A) = \left[\begin{array}{c|c} S_1(A) & \mathbf{0} \\ \hline 0 & S_2(A) \end{array} \right] \quad (3.2)$$

όπου οι πίνακες $S_1 = \{S_1(E), S_1(A), \dots\}$ και $S_2 = \{S_2(E), S_2(A), \dots\}$ είναι μοναδιαίοι και είναι ισοδύναμοι των D_1 και D_2 .

Στην περίπτωση που οι αναπαράστασεις S_1 και S_2 είναι και αυτές αναγωγίσιμες τότε η διαδικασία μπορεί να συνεχιστεί μέχρι να καταλήξουμε στη μορφή

$$\Gamma(A) = \left[\begin{array}{c|c|c|c} \Gamma_1(A) & & & \\ \hline & \Gamma_2(A) & & \\ \hline & & \ddots & \\ \hline & & & \Gamma_s(A) \end{array} \right] \quad (3.3)$$

στην οποία οι αναπαράστασεις $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_s$ δεν είναι αναγωγίσιμες και ονομάζονται **μη αναγωγίσιμες αναπαράστασεις** (*irreducible representations, irrep*) της ομάδας \mathcal{G} και η αναπαράσταση T , **πλήρως ανηγμένη** (*fully reduced*).

Πίνακες της μορφής (3.3) λέμε ότι είναι **χωρισμένοι σε τομές κατά μήκος της διαγωνίου** (*block diagonal form*). Στους πίνακες αυτούς, όλα τα στοιχεία που δεν περιέχονται στους τομείς ισούνται με μηδέν. Η σχέση (3.3) μας λέει ότι η αναπαράσταση $\Gamma(A)$ ισούται με το **ευθύ άθροισμα** (*direct sum*) των μη αναγωγίσιμων αναπαράστασεων

$$\Gamma(A) = \bigoplus_i \Gamma_i(A) = \Gamma_1(A) \oplus \Gamma_2(A) \oplus \dots \oplus \Gamma_s(A) \quad (3.4)$$

²Ένας πίνακας U ονομάζεται **μοναδιαίος** (*unitary*) όταν ο συζυγοανέστροφος ισούται με τον αντίστροφό του, δηλ. $U^\dagger = U^{-1}$, $U^\dagger U = E$. Ένας μοναδιαίος πίνακας με πραγματικά στοιχεία ονομάζεται και **ορθογώνιος**. Οι μοναδιαίοι πίνακες διατηρούν το εσωτερικό γινόμενο δύο διανυσμάτων, δηλ. $\langle Ux, Uy \rangle = \langle x, y \rangle$

Ως γενικό παράδειγμα των παραπάνω μπορούμε να θεωρήσουμε την αναπαράσταση μιας ομάδας (θα μπορούσε να είναι για παράδειγμα η ομάδα σημείου C_{3v}) και τις αναπαραστάσεις τριών διεργασιών A , B και C οι οποίες πληρούν τη σχέση $A \cdot B = C$ (η οποία θα προκύπτει από τον πίνακα πολλαπλασιασμού της ομάδας). Με έναν μετασχηματισμό ομοιότητας μεταφερόμαστε σε μια άλλη αναπαράσταση της οποίας οι πίνακες είναι σε διαγώνια μορφή κατά τομείς, τους A' , B' και C' , για τους οποίους ισχύει ότι $A' \cdot B' = C'$

$$\left[\begin{array}{c|c|c} A_1 & & \\ \hline & A_2 & \\ \hline & & A_3 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c|c|c} B_1 & & \\ \hline & B_2 & \\ \hline & & B_3 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c|c} C_1 & & \\ \hline & C_2 & \\ \hline & & C_3 \end{array} \right] \quad (3.5)$$

Τότε θα ισχύει ότι $C_1 = A_1 \cdot B_1$, $C_2 = A_2 \cdot B_2$ και $C_3 = A_3 \cdot B_3$.

Μια χρήσιμη ποσότητα είναι ο **χαρακτήρας** (*character*) μιας αναπαράστασης που ορίζεται ως το *ίχνος* (*trace*)³ του πίνακα.

3.4.2 Τα Θεωρήματα ορθογωνιότητας

Όλες οι ιδιότητες των αναπαραστάσεων των ομάδων σημείου και των χαρακτήρων πηγάζουν από ένα βασικό θεώρημα γνωστό ως *Μεγάλο Θεώρημα Ορθογωνιότητας*, που διατυπώνεται μαθηματικώς ως εξής

Θεώρημα 3.3 Μεγάλο Θεώρημα Ορθογωνιότητας. Έστω μια ομάδα τάξης h , R τα στοιχεία της (διεργασίες συμμετρίας) και $\Gamma^{(l)}$ μια μη αναγωγίσιμη αναπαράστασή της τάξης l , τότε ισχύει ότι

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (3.6)$$

όπου, R , οι διεργασίες συμμετρίας της ομάδας.

$\Gamma_i(R)$, η i -ιοστή μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση της διεργασίας R .

$\Gamma_i(R)_{mn}$, το στοιχείο πίνακα στη γραμμή m και στήλη n του πίνακα της $\Gamma_i(R)$.

h , η τάξη της ομάδας σημείου.

l_i , η διάσταση της i -ιοστή μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης.

Το αστεράκι συμβολίζει τη μιγαδική συζυγή αναπαράσταση.

Αυτό σημαίνει ότι σε ένα σύνολο πινάκων που αποτελούν μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση οποιοδήποτε σύνολο αντίστοιχων στοιχείων πίνακα (ένα από κάθε πίνακα) συμπεριφέρεται ως συνιστώσες διανύσματος σε έναν h -διάστατο χώρο, έτσι ώστε τα διανύσματα αυτά να είναι ορθογώνια μεταξύ τους και κανονικοποιημένα ώστε το τετράγωνο του μέτρου τους να ισούται με h/l_i .

Από το θεώρημα ορθογωνιότητας προκύπτουν πέντε σημαντικές ιδιότητες των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων και των χαρακτήρων τους, οι εξής:

- 1) Το πλήθος των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων μιας ομάδας σημείου ισούται με το πλήθος των κλάσεων της ομάδας.
- 2) Το άθροισμα των τετραγώνων των διαστάσεων των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων μιας ομάδας ισούται με την τάξη της ομάδας

$$\sum_i l_i^2 = l_1 + l_2 + \dots = h \quad (3.7)$$

³Το *ίχνος* ενός πίνακα είναι το άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων του.

η οποία μπορεί επίσης να γραφεί κάνοντας χρήση του χαρακτήρα της i -ιστής αναπαράστασης της ταυτότητας E , ως εξής:

$$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = h \quad (3.8)$$

3) Το άθροισμα των τετραγώνων των χαρακτήρων σε οποιαδήποτε μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση ισούται με την τάξη της ομάδας:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \quad (3.9)$$

4) Τα διανύσματα των οποίων συνιστώσες είναι οι χαρακτήρες δύο διαφορετικών μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων είναι ορθογώνια:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = 0 \quad (3.10)$$

5) Σε δεδομένη αναπαράσταση (αναγωγίσιμη ή μη αναγωγίσιμη) οι αναπαραστάσεις των τελεστών συμμετρίας που ανήκουν στην ίδια κλάση έχουν ίδιο χαρακτήρα.

Μια πιο ασθενής μορφή του θεωρήματος ορθογωνιότητας προκύπτει θέτοντας $m = n$ και $m' = n'$ και αθροίζοντας τα διαγώνια στοιχεία, οπότε έχουμε

$$\begin{aligned} \sum_{m,m'} \sum_R [\Gamma_i(R)_{mm}] [\Gamma_j(R)_{m'm'}]^* &= \sum_{m,m'} \left(\frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \right) \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{mm'} \\ \sum_R \left\{ \sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \right\} \left\{ \sum_{m'} \Gamma_j(R)_{m'm'}^* \right\} &= \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \sum_m \delta_{mm} \end{aligned}$$

απ' όπου προκύπτει το **Μικρό Θεώρημα Ορθογωνιότητας**, που εκφράζεται από τη σχέση:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* = h \delta_{ij} \quad (3.11)$$

3.4.3 Πίνακες χαρακτήρων

Οι χαρακτήρες των αναπαραστάσεων είναι ανεξάρτητες της βάσης που έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή της αναπαράστασης. Οι χαρακτήρες των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται σε προβλήματα μοριακής συμμετρίας.

Ο υπολογισμός των χαρακτήρων των αναπαραστάσεων μπορεί να γίνει βάσει των πέντε ιδιοτήτων που αναφέραμε προηγουμένως. Όμως, δεν απαιτείται ο υπολογισμός τους καθώς οι χαρακτήρες των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων δίνονται σε **πίνακες χαρακτήρων** των ομάδων σημείου. Οι πίνακες αυτοί μπορούν να βρεθούν σε οποιοδήποτε βιβλίο ασχολείται με μοριακή συμμετρία.

Για παράδειγμα, ο πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v} δίνεται στο πίνακα (3.4). Παρατηρούμε ότι διεργασίες συμμετρίας της ίδιας κλάσης έχουν ίσους χαρακτήρες, σε κάθε μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση. Στη συμπυκνόμενη μορφή του ο συμβολισμός $2C_3$ σημαίνει ότι η κλάση περιέχει δύο διεργασίες συμμετρίας.

Στον πίνακα 3.5 δίνεται ο πλήρης πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{4v} . Η μορφή αυτή είναι χωρισμένη σε τέσσερις περιοχές.

Στην πρώτη περιοχή βρίσκονται τα ονόματα των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων (ή αλλιώς τα βασικά πρότυπα συμμετρίας της ομάδας), γνωστά ως *σύμβολα Mulliken*. Τα

Πίνακας 3.4: Στοιχειώδης και συμπυκνμένος πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1	Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0	Γ_3	2	-1	0

γράμματα που χρησιμοποιούνται είναι τα A , B , E και T (ή μερικές φορές F , σε προβλήματα δονήσεων). Οι A και B είναι μονοδιάστατες, η E διδιάστατη και η T τριδιάστατη. Η διάσταση μιας μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης φαίνεται και από τον χαρακτήρα της διεργασίας ταυτότητας E . Η διαφορά μεταξύ των A και B είναι ότι ο χαρακτήρας της κυρίας διεργασίας περιστροφής C_n , είναι πάντα +1 για το A και -1 για το B . Οι δείκτες 1, 2, 3, κτλ. μπορούν να θεωρηθούν αυθαίρετοι. Οι αναπαραστάσεις με δείκτη g είναι συμμετρικές ως προς την αναστροφή (inversion) ενώ με δείκτη u αντισυμμετρικές. Οι δείκτες αυτοί προέρχονται από τις γερμανικές λέξεις *gerade* που σημαίνει *άρτιο* και *ungerade* που σημαίνει *περιττό*. Όταν μια αναπαράσταση φέρει έναν ή δύο τόνους ' και '' τότε είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική ως προς την ανάκλαση από επίπεδο αντίστοιχα. Σε κάθε ομάδα σημείου υπάρχει η αναπαράσταση που έχει όλους τους χαρακτήρες ίσους με +1, για παράδειγμα η αναπαράσταση A_1 της ομάδας σημείου C_{2v} . Η αναπαράσταση αυτή ονομάζεται *ολικώς συμμετρική μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση* (*totally symmetric irrep*) ή *ολικώς συμμετρικό βασικό πρότυπο συμμετρίας*.

Στη δεύτερη περιοχή βρίσκονται οι χαρακτήρες των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων (βασικών προτύπων συμμετρίας).

Στις υπόλοιπες τρεις περιοχές βρίσκονται συναρτήσεις στις οποίες όταν δράσουν οι διεργασίες συμμετρίας αυτές μετασχηματίζονται σύμφωνα με τους χαρακτήρες της αντίστοιχης μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης. Για παράδειγμα, η δράση των τελεστών της ομάδας C_{4v} στη συνάρτηση $x^2 - y^2$ τη μετασχηματίζει ως +1, -1, +1, +1, -1, που δεν είναι τίποτα άλλο από τους χαρακτήρες της αναπαράστασης B_1 . Λέμε τότε ότι η συνάρτηση $x^2 - y^2$ αποτελεί *βάση της αναπαράστασης B_1* ή ότι *μετασχηματίζεται ως B_1* . Τα ατομικά τροχιακά στον συμβολισμό τους φέρουν τις συναρτήσεις αυτές και έχουν τις ίδιες ιδιότητες συμμετρίας αυτές. Για παράδειγμα, στην τέταρτη στήλη βρίσκουμε τη συνάρτηση $x^2 - y^2$, που έχει την ίδια συμμετρία με το ατομικό τροχιακό $d_{x^2-y^2}$ το οποίο συνεπώς αντιστοιχεί στη B_1 . Στην τέταρτη στήλη περιέχονται τα τετράγωνα και δυαδικά γινόμενα και πέμπτη στήλη περιέχονται οι τρίτες δυνάμεις και τα τριπλά γινόμενα.

Μια χρήσιμη προέκταση των παραπάνω συμβολισμών είναι η χρήση κεφαλαίων γραμμάτων στην περίπτωση πολυηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων και πεζών γραμμάτων στην περίπτωση ατομικών τροχιακών (κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου). Για παράδειγμα, ατομικά τροχιακά θα συμβολίζονται ως a_{1g} , b_{2u} , e_g , κτλ.

Πίνακας 3.5: Πλήρης πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$	z^3
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$	$z(x^2 - y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy	xyz
E	2	0	-1	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xy, yx)	$(xz^2, yz^2), [x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)]$

Στις ομάδες σημείου $C_{\infty v}$ και $D_{\infty h}$ ακολουθείται διαφορετικός συμβολισμός για τις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις. Συγκεκριμένα, αντί των συμβόλων A , B , E και T

χρησιμοποιούνται τα ελληνικά γράμματα Σ , Π , Δ , Φ , Γ κ.ο.κ. Οι Σ αναπαραστάσεις είναι μονοδιάστατες ενώ όλες οι υπόλοιπες διδιάστατες. Η $\Sigma^+ \equiv A_1$, ενώ $\Sigma^- \equiv A_2$.

3.4.4 Ανάλυση αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων και ευθύ γινόμενο

Στην εφαρμογή της θεωρίας ομάδων σε προβλήματα χημείας και μοριακής φυσικής συνήθως εμφανίζονται χαρακτήρες αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων τις οποίες καλούμαστε να μετασχηματίσουμε σε άθροισμα μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων. Η μέθοδος που έχουμε αναφέρει ως τώρα αφορά την εύρεση κατάλληλου μετασχηματισμού ομοιότητας που μετατρέπει την αναγωγίσιμη αναπαράσταση σε διαγώνια κατά τομείς μορφή (block diagonal). Στην πράξη εργαζόμαστε με τους χαρακτήρες της αναγωγίσιμης και των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων και χρησιμοποιούμε μια σχέση που είναι συνέπεια του θεωρήματος ορθογωνιότητας. Η σχέση (3.12) χρησιμοποιείται λοιπόν για την ανάλυση μιας αναγωγίσιμης αναπαράστασης Γ_{red} σε άθροισμα μη αναγωγίσιμων

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R (\chi^R \cdot \chi_i^R \cdot C^R) \quad (3.12)$$

όπου, a_i , πόσες φορές εμφανίζεται η μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_i , στην αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_{red} .

h , η τάξη της ομάδας.

R , μια διεργασία συμμετρίας της ομάδας.

χ^R , ο χαρακτήρας της διεργασίας R στην αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_{red} .

χ_i^R , ο χαρακτήρας της διεργασίας R στην μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_i .

C^R , ο αριθμός των μελών της τάξης που ανήκει η διεργασία R .

Για παράδειγμα, θεωρούμε ότι εργαζόμαστε στην ομάδα σημείου C_{3v} της οποίας ο πίνακας χαρακτήρων δίνεται στον πίνακα 3.5 και έχουμε βρει ότι η αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_{red} έχει χαρακτήρες 12, 0, 2. Η ομάδα αυτή έχει τάξη 6. Εφαρμόζουμε τη σχέση (3.12) για να αναλύσουμε την Γ_{red} σε άθροισμα μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων της C_{3v}

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= (1/6) [12 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 3] = 3 \\ a_{A_2} &= (1/6) [12 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 3] = 1 \\ a_E &= (1/6) [12 \times 2 \times 1 + 0 \times (-1) \times 2 + 2 \times 0 \times 3] = 4 \end{aligned}$$

συνεπώς, η αναπαράσταση Γ_{red} γράφεται

$$\Gamma_{red} = 3A_1 + A_2 + 4E$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_{red}	12	0	2

Πολύ συχνά χρειάζεται να συνδυάσουμε κυματοσυναρτήσεις που κινούνται σε διαφορετικούς χώρους προκειμένου να σχηματίσουμε την κυματοσυνάρτηση του συστήματος. Τέτοια περίπτωση είναι ο σχηματισμός του spin-τροχιακού ενός ηλεκτρονιακού συστήματος από την χωρική κυματοσυνάρτηση και την κυματοσυνάρτηση spin. Άλλη περίπτωση είναι ο σχηματισμός της ολικής κυματοσυνάρτησης ενός μορίου όταν η ηλεκτρονική κατάστασή του περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση ψ_e ενώ συγχρόνως βρίσκεται σε μια κατάσταση δόνησης που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση ψ_v . Στα δύο αυτά παραδείγματα η ολική κυματοσυνάρτηση προκύπτει από το **ευθύ γινόμενο** των επιμέρους κυματοσυναρτήσεων. Έστω A πίνακας $m \times n$ και B πίνακας $p \times q$, τότε το ευθύ γινόμενό τους, γνωστό ως

γινόμενο **Kronecker**, $A \otimes B$ θα είναι πίνακας $mp \times nq$

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}B & \cdots & a_{1n}B \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}B & \cdots & a_{mn}B \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

ή πιο αναλυτικά

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & \cdots & a_{11}b_{1q} & \cdots & \cdots & a_{1n}b_{11} & a_{1n}b_{12} & \cdots & a_{1n}b_{1q} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & \cdots & a_{11}b_{2q} & \cdots & \cdots & a_{1n}b_{21} & a_{1n}b_{22} & \cdots & a_{1n}b_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{11}b_{p1} & a_{11}b_{p2} & \cdots & a_{11}b_{pq} & \cdots & \cdots & a_{1n}b_{p1} & a_{1n}b_{p2} & \cdots & a_{1n}b_{pq} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \cdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \cdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}b_{11} & a_{m1}b_{12} & \cdots & a_{m1}b_{1q} & \cdots & \cdots & a_{mn}b_{11} & a_{mn}b_{12} & \cdots & a_{mn}b_{1q} \\ a_{m1}b_{21} & a_{m1}b_{22} & \cdots & a_{m1}b_{2q} & \cdots & \cdots & a_{mn}b_{21} & a_{mn}b_{22} & \cdots & a_{mn}b_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}b_{p1} & a_{m1}b_{p2} & \cdots & a_{m1}b_{pq} & \cdots & \cdots & a_{mn}b_{p1} & a_{mn}b_{p2} & \cdots & a_{mn}b_{pq} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις που προκύπτουν σε προβλήματα μοριακής συμμετρίας φέρουν τα βασικά πρότυπα συμμετρίας δηλαδή αποτελούν βάσεις αναπαραστάσεων της ομάδας σημείου. Τα ευθέα γινόμενα αυτών εύκολα αποδεικνύεται ότι επίσης αποτελούν βάση για αναπαράσταση της ομάδας. Αυτές μπορεί να είναι είτε αναγωγίσιμες είτε μη αναγωγίσιμες. Για να βρούμε τους χαρακτήρες των αναπαραστάσεων αυτών αρκεί να πολλαπλασιάσουμε τους χαρακτήρες των βασικών προτύπων συμμετρίας που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις αυτές. Στον πίνακα 3.6 παραθέτουμε παράδειγμα ευθέων γινομένων στην ομάδα σημείου D_3 . Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι κάποια από τα ευθέα γινόμενα στον πίνακα αυτό είναι αναγωγίσιμα, ενώ άλλα είναι μη αναγωγίσιμα.

Πίνακας 3.6: Παραδείγματα ευθέων γινομένων της ομάδας σημείου D_3

D_3	E	$2C_4$	C_2
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$A_1 \times E = E$	2	-1	0
$A_2 \times E = E$	2	-1	0
$E \times E = A_1 + A_2 + E$	4	1	0
$A_2 \times A_2 = A_1$	1	1	1

3.5 Εφαρμογές της μοριακής συμμετρίας

Στο σημείο αυτό παρουσιάζουμε συνοπτικά τις πιο σημαντικές εφαρμογές της μοριακής συμμετρίας.

3.5.1 Διπολική ροπή

Πολλά μόρια, λόγω της κατανομής φορτίων σε αυτά, εμφανίζονται να έχουν *μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή* (*permanent electric dipole moment*), μ . Η ηλεκτρική διπολική ροπή μιας κατανομής φορτίων q_i δίνεται από την σχέση

$$\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (3.15)$$

και είναι διανυσματικό μέγεθος.

Το διάνυσμα της μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής ενός μορίου δεν μεταβάλλεται όταν δράσει σ' αυτό μια διεργασία συμμετρίας, αφού η νέα διαμόρφωση είναι ισοδύναμη της αρχικής. Για το λόγο αυτό, όταν ένα μόριο έχει άξονα συμμετρίας το διάνυσμα ηλεκτρικής διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στον άξονα (εάν δεν ήταν πάνω στον άξονα, τότε στη νέα διαμόρφωση θα είχε άλλη διεύθυνση). Στην περίπτωση που το μόριο διαθέτει πολλούς άξονες συμμετρίας τότε το μόριο δεν εμφανίζει ηλεκτρική διπολική ροπή, δηλαδή $\mu = 0$, αφού δεν είναι δυνατόν το διάνυσμα μ να βρίσκεται ταυτόχρονα σε πολλούς άξονες. Παραδείγματα αποτελούν το μόριο του μεθανίου και του τετραχλωράνθρακα CCl_4 , τα οποία έχουν τετραεδρική συμμετρία, T_d , και δεν έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή.

Αν το μόριο έχει επίπεδο συμμετρίας τότε το διάνυσμα της διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω σε αυτό. Αν έχει περισσότερα του ενός επίπεδα συμμετρίας τότε θα βρίσκεται πάνω στην τομή των επιπέδων.

Αν το μόριο έχει κέντρο αναστροφής τότε η ηλεκτρική διπολική ροπή είναι μηδέν, $\mu = 0$, αφού η αναστροφή θα άλλαζε τη διεύθυνση του διανύσματος στην αντίθετη περίπτωση.

3.5.2 Οπτική ενεργότητα

Οπτική ενεργότητα είναι το φαινόμενο κατά το οποίο όταν γραμμικά πολωμένο φως διέρχεται από ορισμένες ουσίες στρέφεται το επίπεδο πόλωσής του. Οι ουσίες στις οποίες συμβαίνει αυτό ονομάζονται *οπτικά ενεργές*. Τα οπτικώς ενεργά μόρια συναντώνται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές οι οποίες είναι κατοπτρικά είδωλα μεταξύ τους τέτοια που δεν υπερτίθεται το ένα πάνω στο άλλο (*χειρόμορφα*, *chiral*). Τα μόρια αυτά καλούνται και *οπτικά ισομερή*. Παράδειγμα τέτοιας ουσίας είναι το βρομοχλωροφθορομεθάνιο CHFClBr .

Η συμμετρία ενός μόριου είναι καθοριστική στον χαρακτηρισμό του μορίου ως οπτικώς ενεργό ή ανενεργό. Η διεργασία στροφοκατοπτρισμού S_n αποτελείται από διεργασία στροφής C_n ακολουθούμενη από διεργασία ανάκλασης από επίπεδο σ . Η διεργασία ανάκλασης είναι αυτή που δημιουργεί το κατοπτρικό είδωλο του μορίου. Εάν το μόριο διαθέτει άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n τότε η διεργασία C_n θα ταυτίζει το μόριο με το κατοπτρικό είδωλο του. Έτσι, *ένα μόριο που έχει άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n είναι οπτικώς ανενεργό*. Το ίδιο ισχύει φυσικά αν το μόριο διαθέτει κέντρο αναστροφής i , αφού αυτό ταυτίζεται με άξονα S_2 . *Μόρια που δεν έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n μπορεί να είναι οπτικώς ενεργό* (όχι όμως απαραίτητως).

3.5.3 Εκφυλισμός ενεργειακών καταστάσεων

Έστω ένα μόριο που ανήκει σε μια ομάδα σημείου. Οποιαδήποτε διεργασία συμμετρίας R της ομάδας σημείου αφήνει το μόριο σε μια ισοδύναμη διαμόρφωση. Συνεπώς, η ενέργεια του συστήματος είναι ίδια πριν και μετά τη δράση της διεργασίας συμμετρίας. Αυτό σημαίνει ότι η Hamiltonian του συστήματος μετατίθεται με τις διεργασίες συμμετρίας

$$R\mathcal{H} = \mathcal{H}R \quad (3.16)$$

από αυτό προκύπτει ότι η Hamiltonian είναι αναλλοίωτη κάτω από μετασχηματισμούς ομοιότητας $R\mathcal{H}R^{-1} = \mathcal{H}$.

Θεωρούμε μια ιδιοσυνάρτηση ψ_i της \mathcal{H} με ιδιοτιμή E , δηλαδή $\mathcal{H}\psi_i = E\psi_i$. Πολλαπλασιάζοντας από αριστερά με τη διεργασία συμμετρίας R έχουμε $R\mathcal{H}\psi_i = ER\psi_i$, και εισάγοντας $R^{-1}R$ για την ταυτότητα προκύπτει ότι

$$\begin{aligned} R\mathcal{H}R^{-1}R\psi_i &= ER\psi_i \\ \mathcal{H}R\psi_i &= ER\psi_i \end{aligned} \quad (3.17)$$

δηλαδή οι ψ_i και $R\psi_i$ αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια E . Συμπερασματικά: *Ιδιοσυναρτήσεις που συνδέονται με διεργασίες συμμετρίας του συστήματος είναι εκφυλισμένες*. Ο βαθμός εκφυλισμού ενός συνόλου συναρτήσεων ισούται με τη διάσταση της μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης της οποίας αποτελεί βάση. Η διάσταση αυτή δίνεται πάντα από τον χαρακτήρα της ταυτότητας $\chi(E)$.

3.5.4 Ολοκληρώματα ενέργειας

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της θεωρίας ομάδων σε προβλήματα μοριακής φυσικής είναι στο να διαπιστώνουμε πότε ολοκληρώματα είναι *αναγκαστικά* ίσα με μηδέν, με συνέπεια να μην απαιτείται ο υπολογισμός τους.

Το ολοκλήρωμα του γινομένου δύο συναρτήσεων, για παράδειγμα:

$$\int f_A f_B d\tau \quad (3.18)$$

θα ισούται με μηδέν, εκτός αν η υπό ολοκλήρωση έκφραση παραμένει αναλλοίωτη κάτω από όλες τις διεργασίες συμμετρίας της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο ή, στην περίπτωση που μπορεί να γραφεί ως άθροισμα όρων, εκτός αν κάποιος όρος μένει αναλλοίωτος. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό αν θεωρήσουμε το παραπάνω ως γενίκευση της περίπτωσης της ολοκλήρωσης μιας συνάρτησης $y = f(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y dx \quad (3.19)$$

που ισούται με μηδέν αν η y είναι περιττή συνάρτηση, δηλαδή αν $f(x) = -f(-x)$. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να πούμε ότι η y δεν είναι αναλλοίωτη κάτω από τη δράση διεργασίας συμμετρίας που ανακλά όλα τα σημεία από το δεύτερο και τρίτο τεταρτημόριο στο πρώτο και τέταρτο.

Το ότι η υπό ολοκλήρωση ποσότητα $f_A f_B$ παραμένει αναλλοίωτη κάτω από όλες τις διεργασίες συμμετρίας, σημαίνει ότι αποτελεί βάση της ολικά συμμετρικής αναπαράστασης της ομάδας σημείου, ή, στην περίπτωση που μπορεί να γραφεί ως άθροισμα όρων, τότε κάποιος όρος αποτελεί βάση της ολικά συμμετρικής αναπαράστασης.

Αν Γ_{AB} είναι η αναπαράσταση της οποίας η συνάρτηση $f_A f_B$ αποτελεί βάση, έχουμε ήδη δει πως μπορούμε να βρούμε τις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις που εμφανίζονται στην Γ_{AB} , αρκεί να γνωρίζουμε τις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις για τις οποίες οι f_A και f_B αποτελούν βάσεις. Γενικά θα είναι

$$\Gamma_{AB} = \text{άθροισμα μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων} \quad (3.20)$$

Μόνο στην περίπτωση που κάποια από τις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις που εμφανίζονται στο άθροισμα είναι η ολικά συμμετρική θα έχει το ολοκλήρωμα μη μηδενική τιμή. Ένα πολύ χρήσιμο θεώρημα σχετικά με το πότε η ολικά συμμετρική αναπαράσταση θα εμφανίζεται στο άθροισμα είναι το εξής:

Θεώρημα 3.4 Η αναπαράσταση ενός ευθέως γινομένου, Γ_{AB} , θα περιέχει την ολικά συμμετρική αναπαράσταση μόνο αν η μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση $\Gamma_A =$ μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_B .

Συνοψίζοντας έχουμε ότι, ένα ολοκλήρωμα $\int f_A f_B d\tau$ σε ένα συμμετρικό εύρος είναι αναγκαστικά μηδέν εκτός αν η υπό ολοκλήρωση ποσότητα αποτελεί βάση για (ή περιέχει) την ολικά συμμετρική μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση. Αυτό συμβαίνει μόνο αν $\Gamma_A = \Gamma_B$.

Τα παραπάνω γενικεύονται και στην περίπτωση τριών ή περισσότερων γινομένων συναρτήσεων. Έτσι, το ολοκλήρωμα

$$\int f_A f_B f_C d\tau \quad (3.21)$$

θα είναι μη μηδενικό αν το ευθύ γινόμενο των αναπαραστάσεων των f_A , f_B και f_C είναι ή περιέχει την ολικά συμμετρική μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν η αναπαράσταση του ευθέως γινομένου δύο οποιονδήποτε από τις συναρτήσεις είναι ή περιέχει την αναπαράσταση της τρίτης συνάρτησης. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στον χειρισμό ολοκληρωμάτων της μορφής

$$\int \psi_i^* P \psi_j d\tau \quad (3.22)$$

όπου ψ_i και ψ_j είναι κυματοσυναρτήσεις και P κβαντομηχανικός τελεστής.

Ίσως η σημαντικότερη εφαρμογή είναι στον υπολογισμό των στοιχείων πίνακως του τελεστή της ενέργειας

$$\mathcal{H}_{ij} = \langle i | \mathcal{H} | j \rangle = \int \psi_i^* \mathcal{H} \psi_j d\tau \quad (3.23)$$

Η Hamiltonian του συστήματος πρέπει να έχει την πλήρη συμμετρία του μορίου, καθώς η ενέργεια δεν μεταβάλλεται κάτω από τις διεργασίες συμμετρίας. Η Hamiltonian δηλαδή ανήκει στην ολικά συμμετρική αναπαράσταση και συνεπώς το παραπάνω ολοκλήρωμα εξαρτάται εξ' ολοκλήρου από τις αναπαραστάσεις που περιέχονται στο ευθύ γινόμενο των αναπαραστάσεων των ψ_i και ψ_j . Έτσι, έχουμε το εξής θεώρημα

Θεώρημα 3.5 Ένα ολοκλήρωμα ενέργειας, $\int \psi_i^* \mathcal{H} \psi_j$, μπορεί να είναι μη μηδενικό μόνο αν οι ψ_i και ψ_j ανήκουν στην ίδια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση της ομάδας σημείου του μορίου.

3.5.5 Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις

Μια άλλη και ίσως εξίσου σημαντική εφαρμογή της εύρεσης μηδενικών ολοκληρωμάτων είναι στον καθορισμό των κανόνων επιλογής για διάφορες μεταβάσεις από μια στάσιμη κατάσταση του συστήματος σε μια άλλη.

Η ένταση, I , μιας μετάβασης από μια κατάσταση ψ_i σε μια άλλης ψ_j δίνεται από τη σχέση

$$I = \int \psi_i^* \mu \psi_j d\tau \quad (3.24)$$

όπου μ ο τελεστής μεταβατικής ροπής, εκ των οποίων υπάρχουν διάφοροι τύποι, όπως αυτοί που αντιστοιχούν σε ηλεκτρικά ή μαγνητικά δίπολα, ηλεκτρικά ή μαγνητικά πολύπολα, ή τελεστές πολωσιμότητας.

Οι πιο συνηθισμένες μεταβάσεις είναι οι ηλεκτρικού διπόλου-επιτρεπτές μεταβάσεις (*electric dipole-allowed transitions*). Η θεωρία και το πείραμα δείχνουν ότι αυτές οι μεταβάσεις

δίνουν τις ισχυρότερες εντάσεις και κατά συνέπεια όταν μια μετάβαση θα χαρακτηρίζεται ως «επιτρεπτή» χωρίς άλλη διευκρίνιση, θα σημαίνει «ηλεκτρικού διπόλου επιτρεπτή».

Επειδή ο τελεστής ηλεκτρικής διπολικής ροής $\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ είναι διανυσματική ποσότητα, και παραλείποντας τα φορτία, προκύπτουν τρεις σχέσεις εντάσεων μετάβασης

$$\begin{aligned} I_x &\propto \int \psi_i^* x \psi_j d\tau \\ I_y &\propto \int \psi_i^* y \psi_j d\tau \\ I_z &\propto \int \psi_i^* z \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (3.25)$$

Λέμε ότι οι αντίστοιχες μεταβάσεις είναι x -πολωμένες, y -πολωμένες και z -πολωμένες. Αν κάποιο από τα ολοκληρώματα είναι μηδέν, π.χ. το z ολοκλήρωμα, τότε η μετάβαση θα καλείται xy -πολωμένη. Η εύρεση του αν κάποια μετάβαση είναι επιτρεπτή, καθώς και ποια είναι η πόλωσή της, ανάγεται στο να βρεθούν ποια από τα ολοκληρώματα είναι μηδέν. Συμβουλευόμενοι τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου του μορίου, μπορούμε πάντα να διαπιστώσουμε σε ποια αναπαράσταση ανήκουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες. Τότε, έχουμε τον εξής κανόνα

Μια μετάβαση ηλεκτρικού διπόλου είναι επιτρεπτή με x , y ή z πόλωση αν το ευθύ γινόμενο των αναπαραστάσεων των δύο καταστάσεων είναι ή περιέχει την μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση στις οποίες ανήκουν τα x , y ή z αντίστοιχα.

Για παράδειγμα θεωρούμε τα ολοκληρώματα $\langle d_{xy}|z|d_{x^2-y^2} \rangle$ και $\langle d_{xy}|l_z|d_{x^2-y^2} \rangle$ και εργαζόμαστε στην ομάδα σημείου C_{4v} . Σημειώνουμε επίσης ότι η στροφορμή μετασχηματίζεται ως περιστροφή, συνεπώς το l_z μετασχηματίζεται ως R_z στους πίνακες χαρακτήρων. Στην C_{4v} οι d_{xy} και $d_{x^2-y^2}$ μετασχηματίζονται ως B_2 και B_1 αντίστοιχα, το z ως A_1 και το l_z ως A_2 . Έτσι,

$$B_2 \times A_1 \times B_1 = B_2 \times B_1 = A_2 \quad (3.26)$$

και συνεπώς τα στοιχεία πίνακα $\langle d_{xy}|z|d_{x^2-y^2} \rangle$ μηδενίζονται, ενώ

$$B_2 \times A_2 \times B_1 = B_2 \times B_2 = A_1 \quad (3.27)$$

και συνεπώς τα στοιχεία πίνακα $\langle d_{xy}|l_z|d_{x^2-y^2} \rangle$ δεν είναι αναγκαστικά μηδέν.

Αλλιώς, επειδή το ευθύ γινόμενο των αναπαραστάσεων των δύο καταστάσεων είναι $B_2 \times B_1 = A_2 \neq A_1$, δηλαδή δεν μετασχηματίζεται ως z (A_1) αλλά ως l_z (A_2), άρα το πρώτο ολοκλήρωμα είναι μηδέν ενώ το δεύτερο ολοκλήρωμα δεν είναι αναγκαστικά μηδέν.

3.5.6 Φάσματα IR και Raman

Η τελευταία εφαρμογή που θα παρουσιάσουμε αφορά τον χαρακτηρισμό των μεταβάσεων του φάσματος δόνησης των μορίων ως IR (infrared) ή Raman ενεργές (IR active, Raman active). Τα φάσματα δόνησης οφείλονται σε μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων δόνησης και πραγματοποιούνται υπό την επίδραση ακτινοβολίας στην περιοχή των 50 cm^{-1} έως 10^4 cm^{-1} .

Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ενός μορίου αποτελούν βάσεις για τις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο. Η στιγμιαία μετατόπιση ενός ατόμου παριστάνεται με ένα διάνυσμα, το οποίο πολλές φορές θεωρούμε ως συνισταμένη τριών καρτεσιανών διανυσμάτων βάσης προκειμένου να βρεθεί η συμμετρία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης (απλά εφαρμόζουμε τις διεργασίες συμμετρίας επί των καρτεσιανών ανυσμάτων βάσης, για παραπάνω πληροφορίες βλ. [11] σελ. 138-144 και [3] σελ. 110-112).

Στην IR φασματοσκοπία το μόριο διεγείρεται από μια κατάσταση δόνησης σε μια άλλη

με την πρόσπτωση υπέρυθρης ακτινοβολίας σ' αυτό. Για να απορροφηθεί η ακτινοβολία και να συμβεί η διέγερση θα πρέπει να έχουμε μεταβολή της διπολικής ροπής ή με άλλα λόγια, το ολοκλήρωμα του τελεστή μεταβατικής ροπής (πιο συγκεκριμένα ο τελεστής ηλεκτρικής διπολικής ροπής) να είναι διάφορο του μηδενός.

Στην Raman φασματοσκοπία δεν είναι απαραίτητο η μετάβαση να συνοδεύεται από μεταβολή της διπολικής ροπής, αλλά μόνο από μεταβολή της *πολωσιμότητας* (*polarizability*), α (τανυστής), του μορίου ($\mu = \alpha \mathbf{E}$).

Οι κανόνες επιλογής που καθορίζουν ποιες μεταβάσεις είναι επιτρεπτές στο IR και Raman φάσμα προκύπτουν εύκολα όταν είναι γνωστές οι συμμετρίες των δύο καταστάσεων $\psi(v)$ και $\psi(v')$ και των τελεστών μ και α : Αν το ευθύ γινόμενο $\Gamma[\psi(v')] \times \Gamma[\mu] \times \Gamma[\psi(v)]$, περιέχει την ολικά συμμετρική μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση της ομάδας σημείου, τότε η μετάβαση $v \rightarrow v'$ είναι IR ενεργή. Αν το ευθύ γινόμενο $\Gamma[\psi(v')] \times \Gamma[\alpha] \times \Gamma[\psi(v)]$, περιέχει την ολικά συμμετρική μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση της ομάδας σημείου, τότε η μετάβαση $v \rightarrow v'$ είναι Raman ενεργή.

Σημειώνουμε ότι οι συνιστώσες του τελεστή ηλεκτρικής διπολικής ροπής μ μετασχηματίζονται ως x , y και z ενώ οι έξι ανεξάρτητες συνιστώσες του τελεστή πολωσιμότητας α μετασχηματίζονται ως x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz και yz .

Εν γένει, αλλά όχι πάντα, μεταβάσεις που είναι απαγορευμένες από τους κανόνες επιλογής είναι ασθενείς ή ανύπαρκτες ενώ επιτρεπτές μεταβάσεις εμφανίζονται μέτριες έως ισχυρές. Ανάλογα με τη συμμετρία του μορίου, κάποιες από τις μεταβάσεις μπορεί να εμφανίζονται είτε στο IR φάσμα, είτε στο Raman φάσμα, είτε και στα δύο ή ακόμα σε κανένα από τα δύο.

Μέρος II

Συσσωματώματα πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης

Συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού

We are reaching the stage where the problems we must solve are going to become insoluble without computers. I do not fear computers, I fear the lack of them.

---Issac Asimov (1920-1992)

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα της επιστήμης υλικών είναι η μελέτη υλικών βασισμένων στο πυρίτιο κυρίως λόγω της εξέχουσας τεχνολογικής σπουδαιότητάς τους, χωρίς βέβαια να παραμερίζουμε και την αμιγώς επιστημονική σπουδαιότητα τους. Η έρευνα διεξάγεται σε διάφορες κλίμακες περιλαμβάνοντας τόσο υλικά μηδενικών διαστάσεων, όπως είναι συσσωματώματα και οι κβαντικές τελείες, όσο επιφάνειες και στερεά (bulk). Τα τελευταία χρόνια, όπως θα δούμε παρακάτω, η μελέτη αυτή έχει επεκταθεί σε συσσωματώματα με προσμίξεις μετάλλων μετάπτωσης.

4.1 Εισαγωγή

Με τον όρο *ατομικό συσσωμάτωμα* (*atomic cluster*) συνήθως αναφερόμαστε σε ολόκληρες ατόμων που δεν συναντώνται σε μεγάλες ποσότητες στη φύση και εν γένει επιζούν για μικρό χρονικό διάστημα, σε αντίθεση με τις σταθερές χημικές μονάδες που καλούμε μόρια. Υπάρχουν βέβαια και εξαιρέσεις στον γενικό αυτό ορισμό, όπως είναι τα *φουλλερένια* (*fullerenes*) που αποτελούν κατηγορία συσσωματωμάτων με σχετικά μεγάλο πλήθος ατόμων άνθρακα (π.χ. 60, 70, 240, 540) και με άδειο εσωτερικό ενώ παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα. Τα συσσωματώματα χαρακτηρίζονται από ιδιότητες ενδιάμεσες αυτές των μορίων και των στερεών. Σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις ιδιότητες των συσσωματωμάτων είναι το μεγάλο ποσοστό επιφανειακών ατόμων ως προς το ολικό πλήθος ατόμων. Ανάλογα με το είδος και το μέγεθός τους συναντώνται στη βιβλιογραφία και με άλλους όρους όπως *small particles*, *nanoparticles*, *nanoclusters*, *nanocrystals* *microclusters* κ.α.

Ο μικρός χρόνος ζωής των συσσωματωμάτων και το ότι παράγονται σε μικρές ποσότητες καθιστά δύσκολη την πειραματική μελέτη τους. Η θεωρητική μελέτη ατομικών συσσωματωμάτων αποτελεί αντικείμενο έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος τα τελευταία είκοσι χρόνια, γεγονός ομόχρονο της ευρείας διάδοσης υπολογιστικών συστημάτων. Ειδικά για συσσωματώματα καθαρά ατόμων άνθρακα ή ατόμων πυριτίου, έχουν γίνει εκτενείς θεωρητικές μελέτες από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 έως τις αρχές της δεκαετίας του 1990, από ομάδες όπως του Krishnan Raghavachari. Οι μελέτες αυτές αφορούν κυρίως δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες συσσωματωμάτων έως και δέκα ατόμων καθώς με τις υπολογιστικές δυνατότητες της εποχής η μελέτη μεγαλύτερων συστημάτων ήταν απαγορευτική. Οι ιδιότητες συστημάτων αυτού του μεγέθους θεωρούνται πλέον γνωστές αν και υπάρχουν ακόμα αρκετά ανοιχτά θεμελιώδη ζητήματα όπως το πρόβλημα της δομής του Si₆ [84] και της σχέσης της fluxional (συνεχής εναλλαγή) συμπεριφοράς των δομών με τους μαγικούς αριθμούς.

4.1.1 Συσσωματώματα πυριτίου και μέταλλα μετάπτωσης

Σε αντίθεση με τα αμιγή συσσωματώματα άνθρακα που σχηματίζουν δομές τύπου φουλερενίων και κλωβού, τα συσσωματώματα (καθαρά) πυριτίου σχηματίζουν κυρίως συμπαγείς δομές. Το 1987 και 1989 ο S.M. Beck έδειξε πειραματικά [24, 25] ότι το πυρίτιο αντιδρά με μέταλλα και σχηματίζονται μικτά συσσωματώματα πυριτίου-μετάλλου. Τα συσσωματώματα αυτά παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα αμιγή συσσωματώματα πυριτίου όταν αυτά υποβάλλονται σε φωτοδιάσπαση. Τα πειράματα του Beck αφορούσαν συγκεκριμένα τα μέταλλα Βολφράμιο (W), Μολυβδένιο (Mo), Χρόμιο (Cr) και Χαλκό (Cu). Μια από τις σημαντικότερες παρατηρήσεις του Beck, που έχει να κάνει με τις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια πυριτίου-μετάλλου, είναι ότι τα συσσωματώματα αυτά ίσως αποτελούν τα πρώτα προϊόντα αντιδράσεων στη διεπιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, από τη μελέτη αυτή προκύπτει ότι ένα άτομο μετάλλου μπορεί να αλληλεπιδράσει ισχυρά με έως και 16 άτομα πυριτίου. Η ισχυρή αυτή αλληλεπίδραση μπορεί να εισάγει καταστάσεις στο χάσμα που προκαλούν *Fermi level pinning* καθώς και να δυσκολέψει τον υπολογισμό και καθορισμό του *φράγματος Schottky* της διεπαφής (βλέπε το σχετικό θεωρητικό συμπλήρωμα στο τέλος του κεφαλαίου). Έτσι, γίνεται αμέσως εμφανής η σπουδαιότητα της μελέτης των συσσωματωμάτων αυτών καθώς και οι πιθανές εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική και την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

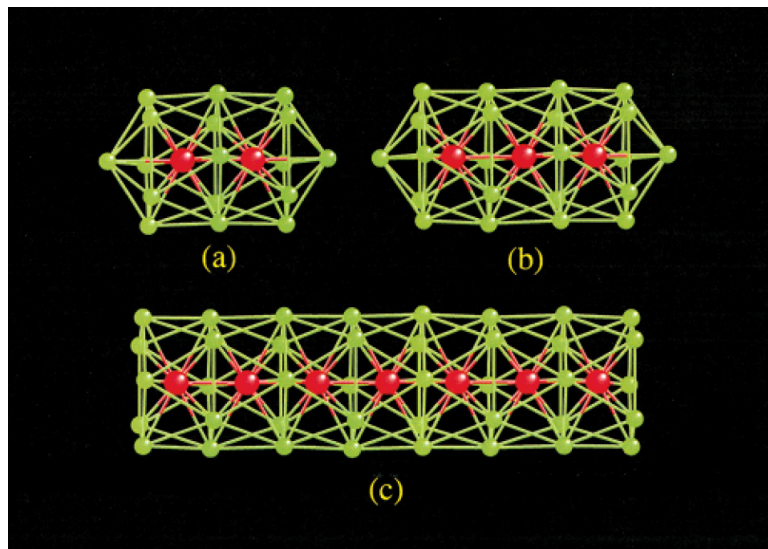
Το 2001 η ομάδα των Hiura et al. έδειξε πειραματικά ότι μέταλλα μετάπτωσης (transition metals, TM) αντιδρούν με σιλάνιο (silane, SiH_4) και παράγονται συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού που εμπεριέχουν ένα μέταλλο μετάπτωσης. Οι σχηματιζόμενες δομές TM@Si_n (το σύμβολο @ χρησιμοποιείται για να δηλώσει ότι το μέταλλο μετάπτωσης είναι ενδοεδρικό) παύουν να αντιδρούν με το σιλάνιο όταν το n φτάσει 12, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα συσσωματώματα TM@Si_{12} αποτελούν σταθερές δομές. Η εργασία των Hiura et al. αποτελεί την πρώτη πειραματική αναφορά της δυνατότητας σχηματισμού συσσωματωμάτων τύπου κλωβού από πυρίτιο Η δυσκολία του πυριτίου στο σχηματισμό δομών τύπου κλωβού πηγάζει από την τάση που έχει για sp^3 υβριδισμό. Σε αντίθεση με το πυρίτιο, ο άνθρακας δημιουργεί sp^2 υβριδισμό, που διευκολύνει τη δημιουργία τέτοιων δομών. Τα μέταλλα μετάπτωσης που εξέτασαν και βρέθηκαν να είναι ενδοεδρικά είναι W, Ni, Mo, Hf, Ta, Re, Ir, Nb, Co κ.α. Εν αντιθέσει με τα μέταλλα μετάπτωσης, οι σπάνιες γαίες αντιδρούν με το σιλάνιο αλλά δεν σχηματίζουν τέτοιες δομές, ενώ τα μέταλλα της κυρίας σειράς (π.χ. Al, Sn, Pb, Bi, κτλ.) δεν αντιδρούν με το σιλάνιο. Συνεπώς, οδηγός για το σχηματισμό δομών τύπου κλωβού είναι η χρήση μετάλλων με μερικώς συμπληρωμένο d -φλοιό στη θεμελιώδη κατάστασή τους.

4.1.2 Βασικοί δομικοί λίθοι

Από θεωρητικής πλευράς, οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων TM@Si_n έχουν γίνει αντικείμενο έντονης μελέτης τα τελευταία πέντε χρόνια. Η ποικιλία των μεθόδων που εφαρμόζονται δίνουν αποτελέσματα που δεν είναι πάντα συμβατά μεταξύ τους. Αυτό είναι αναμενόμενο εν όψει της πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν οι μέθοδοι αυτοί. Ακόμα και για μικρά συστήματα υπάρχουν ανοιχτά ζητήματα αλλά και αντιθέσεις τόσο μεταξύ των αποτελεσμάτων διαφορετικών μεθόδων όσο και μεταξύ πειράματος και θεωρίας [35, 84]. Με την ενσωμάτωση μετάλλων μετάπτωσης εισάγονται μερικώς συμπληρωμένοι d -φλοιοί, και πιθανώς διαφορετικές καταστάσεις spin, που δυσχεραίνουν την κατάσταση ακόμα περισσότερο.

Μια ενδιαφέρουσα πιθανή τεχνική εφαρμογή για συσσωματώματα τύπου κλωβού είναι η χρήση τους ως βασικούς δομικούς λίθους στην κατασκευή νανοφασικών υλικών. Πρωτοπόρες εργασίες προς αυτή την κατεύθυνση έχουν γίνει [22, 61, 75] από τις ομάδες του Y. Kawazoe (V. Kumar και A.K. Singh) και G. Froudakis (A. Andriotis, G. Mprourmpakis και M. Menon, ομάδα που εδράζει στο Πανεπιστήμιο Κρήτης). Για το σκοπό αυτό, το 2002 οι Menon et al. πραγματοποίησαν σειρά υπολογισμών [61] με στόχο την αναγνώριση σταθερών δομών Ni@Si_{12} . Το ισομερές στο οποίο κατάληξαν για δομή θεμελιώδους κατάστασης έχει συμμετρία C_{5v} με

ενδοεδρικό άτομο Ni (βλέπε σχήμα 4.2i), και το χρησιμοποίησαν ως θεμελιώδη δομικό λίθο στη κατασκευή νανοσωλήνων πυριτίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1. Ο νανοσωλήνας αποτελείται από μια αλυσίδα ατόμων Ni που περιστοιχίζονται από άτομα Si και μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από μια σειρά δομών C_{5v} αφαιρώντας τα άτομα Si των κορυφών. Παρόμοια μεθοδολογία έχει ακολουθήσει και η ομάδα Kawazoe για Fe [75].



Σχήμα 4.1: Σχηματισμός νανοσωλήνα πυριτίου συμμετρίας C_{5v} που περιβάλλει αλυσίδα ατόμων Ni. Εικόνα από [61].

Το ισομέρες του συσσωματώματος $Ni@Si_{12}$ με συμμετρία C_{5v} που προτείνουν οι Menon *et al.* ως τη γεωμετρία θεμελιώδους κατάστασης αμφισβητήθηκε από τους Singh *et al.* [75] οι οποίοι το κατατάσσουν τρίτο ενεργειακά σύμφωνα με τους υπολογισμούς τους. Οι δικοί μας υπολογισμοί επιβεβαιώνουν ότι η C_{5v} πράγματι δεν είναι η γεωμετρία θεμελιώδους κατάστασης, ενώ βρίσκουμε μια νέα δομή, ενεργειακά ακόμα χαμηλότερη, την οποία προτείνουμε ως τη γεωμετρία θεμελιώδους κατάστασης. Το συμπέρασμα αυτό βασίζεται σε υπολογισμούς υψηλής (τετάρτης) τάξης θεωρίας διαταραχών Møller-Plesset.

Πειραματικά η αναγνώριση των δομών γίνεται με φασματοσκοπικές μεθόδους. Για το λόγο αυτό έχουμε υπολογίσει και παραθέτουμε τα φάσματα υπερύθρου (infrared, IR) και Raman φάσματα για τις τρεις ενεργειακά χαμηλότερες δομές. Για όλες τις δομές παραθέτουμε τιμές για ποσότητες όπως, *ενέργεια συνοχής (binding energy)*, *ενέργεια ενσωμάτωσης (embedding energy)*, *ενεργειακό χάσμα (HOMO-LUMO, HL gap)*, *χημικό δυναμικό (chemical potential)*, *δυναμικό ιονισμού (ionization potential)*, *ηλεκτροσυγγένεια (electron affinity)* και *χημική σκληρότητα (chemical hardness)*.

Το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας εργασίας αφορά υπολογισμούς για το συσσωμάτωμα $Ni@Si_{12}$. Επίσης, κάποιοι αρχικοί υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί με άλλα μέταλλα μετάπτωσης καθώς και με Ge στη θέση του Si.

4.2 Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών

Διάφοροι τρόποι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των αρχικών γεωμετριών. Ένας τρόπος είναι η ενσωμάτωση ατόμου Ni στις χαμηλότερης-ενέργειας δομές των καθαρών συσσωματωμάτων πυριτίου. Οι δομές στις οποίες οδηγούμαστε με τον τρόπο αυτό, όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς μας, δεν είναι οι ενεργειακά χαμηλότερες. Ένας άλλος είναι η χρήση δομών που προτιμάει το Ni, συγκεκριμένα τις χωροδιατάξεις hcp και

fcc. Μαζί μ' αυτές, χρησιμοποιήσαμε και δομές εικοσαεδρικής συμμετρίας I_h , και εξαγωνικής συμμετρίας D_{6h} . Οι αρχικές αυτές γεωμετρίες οδήγησαν σε δομές χαμηλότερης ενέργειας.

Σε κάθε περίπτωση πραγματοποιήσαμε βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας χωρίς δεσμούς συμμετρίας (symmetry unconstrained), δηλαδή σε ομάδα σημείου C_1 . Καθώς το υπολογιστικό κόστος τέτοιων υπολογισμών (δηλ. άνευ συμμετρίας) είναι υψηλό, σε πρώτη φάση έγινε χρήση του συναρτησιακού BP86 [26] με το σύνολο βάσης SVP [71] του Ahlrichs. Η ποιότητα της βάσης αυτής είναι [4s3p1d] για Si και [5s3p2d] για Ni, δηλαδή εφάμιλλη της 6-31G*. Στο στάδιο αυτό έγινε χρήση της προσέγγισης resolution of the identity (RI- J) [30,31]. Η προσέγγιση αυτή αφορά τον χειρισμό των ολοκληρωμάτων Coulomb, J . Τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων τεσσάρων κέντρων που εμφανίζονται κατά τον υπολογισμό του J μετατρέπονται σε ολοκληρώματα τριών κέντρων με τη χρήση ενός βοηθητικού συνόλου βάσης (auxiliary basis functions). Το υπολογιστικό όφελος είναι μιας τάξης μεγέθους με μηδαμινές επιπτώσεις στην ακρίβεια. Συγκεκριμένα, υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η επιρροή στην ενέργεια είναι μόλις 10^{-4} au, ενώ οι γεωμετρίες που προκύπτουν απέχουν από τις ακριβείς λιγότερο από 0.1 pm για τα μήκη και 0.1° για τις γωνίες.

Το δεύτερο στάδιο των υπολογισμών ξεκινάει με τη συμμετροποίηση των νέων δομών με χαλαρά κριτήρια συμμετρίας και εν συνεχεία επανάληψη της βελτιστοποίησης γεωμετρίας με αυστηρά κριτήρια σύγκλισης. Οι υπολογισμοί έγιναν, όπως πριν, στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας, κάνοντας όμως χρήση του υβριδικού συναρτησιακού των Becke και Lee, Yang και Parr, B3LYP [77]. Επίσης, έγινε χρήση του μεγαλύτερου, τριπλού ζήτα, συνόλου βάσης TZVP [72] του Ahlrichs. Η ποιότητα της βάσης αυτής είναι [5s4p1d] (δηλαδή, συνολικά 22 συναρτήσεις βάσεις) για Si και [6s4p3d] (συνολικά 33 συναρτήσεις βάσεις) για Ni, καλύτερη δηλαδή της 6-311G(d,p). Η χρήση της προσέγγισης RI- J δεν είναι εφικτή στην περίπτωση των υβριδικών συναρτησιακών. Βασισμένοι σε προηγούμενη εμπειρία μας [35], η ποιότητα των αποτελεσμάτων που δίνει το συναρτησιακό B3LYP σε υπολογισμούς ενέργειας και γεωμετρίας είναι υψηλή. Για την περίπτωση των συσσωματωμάτων αμιγώς πυριτίου, έχει προκύψει [84] ότι η ποιότητα των αποτελεσμάτων του συναρτησιακού B3LYP είναι συγκρίσιμη με αυτή συνθετότερων και υπολογιστικά πιο απαιτητικών μεθόδων όπως η CCSD(T) (coupled-cluster with single, double, and perturbative triple excitations). Η διαδικασία της βελτιστοποίησης αρχικά με το υπολογιστικά λιγότερο απαιτητικό συναρτησιακό BP86 και εν συνεχεία με το B3LYP μειώνει σημαντικά τον ολικό απαιτούμενο χρόνο, καθώς η αρχική γεωμετρία που καλείται να βελτιστοποιηθεί με το B3LYP αναμένεται να μην απέχει πολύ από τη δομή ισορροπίας. Αυτό όμως δεν εξασφαλίζει ότι κατά τη βελτιστοποίηση γεωμετρίας τα δύο συναρτησιακά θα ακολουθήσουν το ίδιο "μονοπάτι" στο χώρο μορφής. Αυτό συμβαίνει όταν οι αντίστοιχες υπερεπιφάνειες ενέργειας διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Σε περιπτώσεις όπου η ηλεκτρονική συσχέτιση είναι σημαντική αναμένεται διαφορετική συμπεριφορά των δύο συναρτησιακών. Επίσης, η χρήση διαφορετικού συνόλου βάσης συμβάλει σ' αυτό, ειδικά όταν συμπεριλαμβάνονται *διάχυτες συναρτήσεις* (diffuse functions).

Έλεγχος ότι η θεμελιώδης κατάσταση έχει σωστή ηλεκτρονική κατάληψη έγινε πραγματοποιώντας πολλαπλούς υπολογισμούς σε διαφορετικές spin καταστάσεις (singlet, triplet, κ.τ.λ.), καθώς επίσης με βελτιστοποίηση των πληθυσμών κατάληψης με *pseudo-Fermi thermal smearing* [15,18]. Με το thermal smearing γίνεται κλασματική κατάληψη όλων των τροχιακών, κατειλημμένων και εικονικών (virtual orbitals), επιτρέποντας έτσι την κατάληψη σε τροχιακά πέραν των προκαθορισμένων. Οι πληθυσμοί κατάληψης των τροχιακών προκύπτουν βάση μιας κατανομής Fermi-Dirac συγκεκριμένης θερμοκρασίας $n = 1/(1 + \exp((\varepsilon - \varepsilon_F)/kT))$. Η ενέργεια Fermi καθορίζεται έτσι ώστε το άθροισμα των αριθμών κατάληψης να ισούται με το πλήθος των ηλεκτρονίων. Η θερμοκρασία σταδιακά φθίνει οπότε στο τέλος του υπολογισμού μόνον τα πραγματικά κατειλημμένα τροχιακά έχουν ηλεκτρόνια. Η διαδικασία διευκολύνει την εύρεση και κατάληψη των ενεργειακά χαμηλότερων τροχιακών σε περιπτώσεις που διαφέρει η ενεργειακή διάταξη των τροχιακών της αρχικής (initial guess) και τελικής κυματοσυνάρτησης. Επιπλέον, έλεγχος της ποιότητας της κυματοσυνάρτησης θεμελιώδους

κατάστασης των δομών έγινε με υπολογισμούς ευστάθειας (stability calculations). Οι έλεγχοι αυτοί αφορούν την ευστάθεια των κυματοσυναρτήσεων (μιας ορίζουσας) ως προς την άρση κάποιων δεσμών. Η άρση των δεσμών μπορεί να είναι,

- (i) να επιτραπεί μια ορίζουσα RHF να γίνει UHF
- (ii) να επιτραπεί στα τροχιακά να γίνουν μιγαδικά
- (iii) μείωση της συμμετρίας των τροχιακών.

Ο έλεγχος της δυναμικής ευστάθειας των δομών έγινε πραγματοποιώντας υπολογισμούς συχνοτήτων, για τον εντοπισμό τρόπων ταλάντωσης με μιγαδικές συχνότητες. Οι ίδιοι υπολογισμοί χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των φασμάτων Raman και IR.

Στα πλαίσια της DFT, τα δύο ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή, δηλαδή αυτά με συμμετρίες D_{2d} και C_s , είναι σχεδόν ισοενεργειακά. Με σκοπό τον έλεγχο των αποτελεσμάτων της DFT, πραγματοποιήσαμε επιπλέον υπολογισμούς με θεωρία διαταραχών Møller-Plesset τετάρτης τάξης για τις δύο αυτές δομές.

Το μεγαλύτερο μέρος των υπολογισμών έγινε στα πλαίσια της DFT με το πρόγραμμα TURBOMOLE 5.6 [45]. Για τους υπολογισμούς θεωρίας διαταραχών Møller-Plesset και των Raman activities χρησιμοποιήθηκε με το πρόγραμμα GAUSSIAN-03 [33]. Οι υπολογισμοί ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (total and partial density of states, DOS, PDOS - βλέπε παράγραφο 4.5.3) καθώς και οι υπολογισμοί για τα crystal orbital overlap populations (COOP) έγιναν με το πρόγραμμα COOPNISI, το οποίο γράψαμε για το σκοπό αυτό, και τον κώδικα-C του οποίου παραθέτουμε στο παράρτημα C. Επεξεργασία των αποτελεσμάτων όπως η παραγωγή κατανομών μηκών δεσμού, γωνιών καθώς και gaussian broadening σε ενεργειακά φάσματα έγιναν με δικά μας προγράμματα.

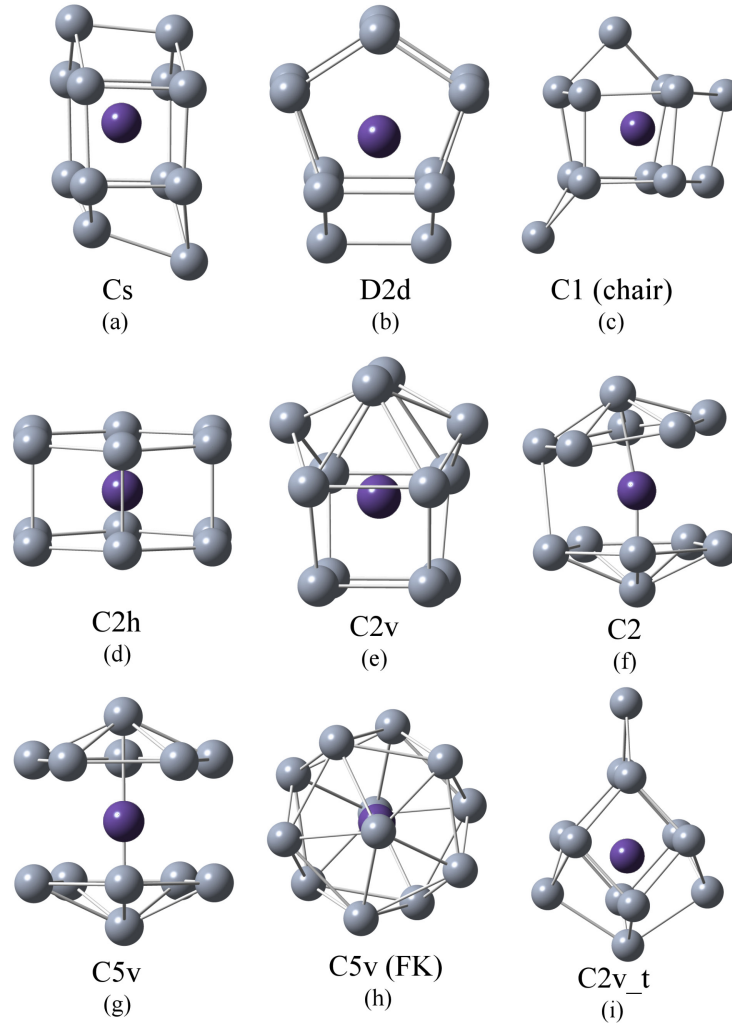
4.3 Αποτελέσματα

4.3.1 Τα ισομερή

Από τους υπολογισμούς μας προκύπτουν δύο σχεδόν ισοενεργειακά χαμηλής ενέργειας ισομερή του Ni@Si₁₂, με συμμετρίες D_{2d} και C_s . Η δομή C_s , η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 4.2 (a), έχει προταθεί από τους Singh *et al.* [75] ως η δομή θεμελιώδους κατάστασης του Ni@Si₁₂. Για τη φουλερενοειδή δομή D_{2d} δεν υπάρχει προηγούμενη αναφορά της στη βιβλιογραφία ως σταθερό ισομερές του συσσωματώματος Ni@Si₁₂.

Η δομή C_s μπορεί να θεωρηθεί ως ένα παραμορφωμένο εξαγωνικό πρίσμα του οποίου ένα άτομο πυριτίου έχει επιμηκυμένους δεσμούς. Η δομή D_{2d} , η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 4.2(b), αποτελείται από τέσσερα παραμορφωμένα πεντάγωνα που γειτονεύουν. Αμέσως υψηλότερα ενεργειακά (περίπου κατά 0.5 eV υψηλότερα της C_s) υπάρχουν δύο σχεδόν ισοενεργειακές δομές αποτελούμενες από δύο παράλληλα πεντάγωνα με δύο επιπλέον άτομα Si τοποθετημένα σε κορυφές σε αντίθετες πλευρές. Από τις δύο αυτές δομές, η μία απεικονίζεται στο σχήμα 4.2(c), ενώ η διαφορά τους αφορά τη σχετική θέση των ατόμων Si των κορυφών. Η δομή αυτή ίσως να ταυτίζεται με την chair-like δομή την οποία οι Singh *et al.* κατατάσσουν ενεργειακά ως δεύτερη. Καθώς όμως δεν παραθέτουν στοιχεία γεωμετρίας της δομής, δεν υπάρχει βεβαιότητα για αυτό.

Το ισομερές D_{2d} προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας σε μια αρχική δομή με χωροδιάταξη hcp, με ένα κεντρικό άτομο Ni και έως δεύτερης τάξης γειτονικά του άτομα Si. Υπολογισμοί συχνοτήτων δεν έδωσαν μιγαδικές συχνότητες, συνεπώς η δομή αυτή είναι δυναμικά σταθερή, δηλαδή αποτελεί πραγματικό ελάχιστο της υπερεπιφάνειας ενέργειας. Το γεγονός ότι η δομή αυτή είναι ενεργειακά χαμηλή είναι αναμενόμενο καθώς πληροί τον κανόνα των απομονωμένων ρόμβων (isolated rhombus rule, IRR), που έχει διατυπωθεί από τον Kumar [50], ο οποίος αποτελεί κριτήριο σταθερότητας για φουλερένια πυριτίου. Σύμφωνα με το IRR, οι ρομβικές έδρες της δομής που σχηματίζουν τα πυρίτια θα πρέπει να απέχουν το δυνατόν περισσότερο μεταξύ τους με σκοπό τη μείωση των τάσεων (strains) των δεσμών.



Σχήμα 4.2: Τα ισομερή του συσσωματώματος Ni@Si₁₂ χαμηλότερης ενέργειας, όπως αυτά προκύπτουν από υπολογισμούς με DFT. Η διάταξή τους είναι αύξουσας ενέργειας, εκτός από την δομή C_{2v} (i) η οποία είναι triplet και τοποθετήθηκε τελευταία. Οι δομές (a) και (b) είναι σχεδόν ισοενεργειακές στα πλαίσια της B3LYP, ενώ η D_{2d} είναι σημαντικά χαμηλότερη στο επίπεδο MP4(SDTQ). Οι δεσμοί Ni-Si έχουν αφαιρεθεί όπου κρίθηκε απαραίτητο για λόγους διαύγειας των σχημάτων.

Αυτό πηγάζει από το ότι το πυρίτιο παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει sp³ δεσμούς. Επειδή η ιδανική γωνία μεταξύ sp³ δεσμών είναι 109.47° στην περίπτωση του πυριτίου προτιμούνται δομές βασισμένες σε πεντάγωνα. Ο κανόνας IRR είναι αντίστοιχος του κανόνα απομονωμένων πεντάγωνων (*isolated pentagon rule, IPR*) για φουλερένια από άνθρακα. Στην περίπτωση του άνθρακα, τα strains των δεσμών προέρχονται από την ύπαρξη πεντάγωνων. Αυτός είναι και ο λόγος της δυσκολίας που παρουσιάζεται στην παρασκευή του φουλερενίου C₂₀, που έχει αποκλειστικά κανονικά πεντάγωνα για όψεις. Τα σκεβρωμένα πεντάγωνα του ισομερούς D_{2d} έχουν μέση γωνία δεσμών ίση με 107.5°, τιμή πολύ κοντά στην ιδανική sp³ γωνία. Βέβαια, η πλήρωση του IRR δεν είναι ο αποκλειστικός παράγοντας ελαχιστοποίησης της ενέργειας συσσωματωμάτων πυριτίου με ενσωματωμένο μέταλλο μετάπτωσης. Αυτό γίνεται εμφανές αλλάζοντας το μέταλλο μετάπτωσης οπότε αλλάζει και η ενεργειακή κατάταξη των δομών ή ακόμα περισσότερο, εμφανίζονται εντελώς διαφορετικές δομές. Αυτό ακριβώς συνέβη όταν χρησιμοποιήσαμε W, Cu και Zn (το οποίο δεν είναι μέταλλο μετάπτωσης).

Στην περίπτωση του ισομερούς C_s η αρχική γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα εξαγωνικό πρίσμα συμμετρίας C_{2h} (ή με χαλαρά κριτήρια συμμετρίας D_{6h}) που φαίνεται

στο σχήμα 4.2(d). Η εξαγωνική αυτή δομή είναι από μόνη της σημαντική καθώς εμφανίζει αξιοσημείωτη σταθερότητα ανεξαρτήτως του μετάλλου μετάπτωσης που ενσωματώνει [74]. Ωστόσο, υπολογισμοί συχνότητων που πραγματοποιήσαμε αποκαλύπτουν την ύπαρξη τρόπων ταλάντωσης με μιγαδικές συχνότητες. Ακολουθώντας μια κυκλική διαδικασία η οποία ενέχει (i) στρέβλωση της δομής σύμφωνα με τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης με μιγαδική συχνότητα, (ii) βελτιστοποίηση της γεωμετρίας ξεκινώντας από τη στρεβλωμένη δομή (iii) υπολογισμός συχνότητων στη νέα βελτιστοποιημένη γεωμετρία, και για κάθε νέο τρόπο ταλάντωσης με μιγαδική συχνότητα επανάληψη του βήματος (i) κ.ο.κ., σε κάθε περίπτωση η δομή στην οποία καταλήξαμε είναι η C_s . Αξίζει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία μόνο πρόσφατα εμφανίστηκαν εργασίες που πραγματοποιούν υπολογισμούς συχνότητων στο είδος αυτό των συσσωματωμάτων, με συνέπεια αρκετές από τις γεωμετρίες που συναντήσαμε να παρουσιάζουν αστάθειες χωρίς φυσικά να αναφέρεται στις αντίστοιχες εργασίες. Ο σημαντικότερος λόγος για μια τέτοια παράλειψη είναι το υπολογιστικό κόστος τέτοιων υπολογισμών, που αν συνδυαστεί με το πλήθος των γεωμετριών που καλείτε κανείς να εξετάσει γίνεται απαγορευτικό.

Πίνακας 4.1: Ενεργειακές ιδιότητες ισομερών του Ni@Si₁₂, Ηλεκτρονική ενέργεια (άνευ της ενέργειας μηδενικού σημείου), διόρθωση μηδενικού σημείου ϵ , Ενέργεια συνοχής BE (binding energy) ανά άτομο, ενεργειακό χάσμα $HOMO-LUMO$, HL , Ενέργεια Ενσωμάτωσης (embedding energy) EE , $EE2$ (βλέπε κείμενο για τις διαφορές στους ορισμούς). Η διάταξη των ισομερών είναι αύξουσας ενέργειας. Περιλαμβάνεται το πλήθος των τρόπων ταλάντωσης που βρέθηκαν με μιγαδικές συχνότητες (στο επίπεδο DFT/B3LYP). Οι τιμές ενέργειας εντός παρενθέσεων αντιστοιχούν σε MP4(SDTQ) single point υπολογισμούς της βελτιστοποιημένης με MP2 γεωμετρίας. Τα ισομερή χαρακτηρίζονται από την ομάδα σημείου τους.

Συμ.	Spin state	Im.	Ενέργεια (Hy)	ϵ (eV)	HL χάσμα (eV)	ΔE από C_s (eV)	BE / άτομο (eV/άτομο)	EE (eV)	EE2 (eV)
C_s	s	0	-4981.784 (-4976.779)	0.56	1.55	0.00	3.17	5.43	3.32
D_{2d}	s	0	-4981.783 (-4976.829)	0.55	1.60	0.04	3.17	6.02	3.28
C_1 (chair)	s	0	-4981.765	0.54	1.53	0.51	3.13	5.43	2.82
C_{2h}	s	3	-4981.764	0.52	1.02	0.52	3.13	5.44	2.80
C_{2v}	t	0	-4981.759	0.53	1.20	0.69	3.12	5.44	2.64
C_{2v}	s	0	-4981.755	0.50	1.55	0.78	3.11	5.69	2.54
C_2	s	0	-4981.719	0.46	1.68	1.76	3.03	5.11	1.56
C_{5v}	s	2	-4981.719	0.46	1.67	1.76	3.03	5.13	1.56
C_{5v} (FK)	s	2	-4981.708	0.41	1.16	2.06	3.01	4.49	1.26

Στον πίνακα 4.1 βρίσκονται οι ενέργειες των δομών του σχήματος 4.2. Οι ενεργειακές διαφορές των λίγων πρώτων δομών είναι μικρές. Αυτό, σε συνδυασμό με την κυκλική διαδικασία που προαναφέραμε με την οποία οδηγούμαστε στην C_s , υποδηλώνει ότι η υπερεπιφάνεια ενέργειας είναι σχετικά επίπεδη, γεγονός που δημιουργεί δυσκολίες στον εντοπισμό του ολικού ελάχιστου. Η ενεργειακή διαφορά των ισομερών D_{2d} και C_s στο επίπεδο B3LYP/TZVP είναι μόλις 0.04 eV. Η διαφορά αυτή μικραίνει ακόμα περισσότερο όταν συμπεριληφθούν διορθώσεις μηδενικού σημείου (zero-point corrections) και γίνεται περίπου 0.03 eV. Με σκοπό να ξεκαθαριστεί ποια δομή είναι ενεργειακά χαμηλότερη πραγματοποιήσαμε επιπλέον υπολογισμούς χρησιμοποιώντας θεωρία διαταραχών Møller-Plesset έως και τετάρτης τάξης (MP4(SDTQ) ή full MP4) με το σύνολο βάσης TZVP. Η πραγματοποίηση βελτιστοποιήσεων γεωμετρίας με full MP4 είναι εκτός των υπολογιστικών μας δυνατοτήτων. Στη θέση αυτού, βελτιστοποιήσαμε τις δύο δομές με MP2/TZVP και για τις δομές που προέκυψαν υπολογίσαμε τις ενέργειες (single point) σε επίπεδο θεωρίας MP3 και MP4(SDTQ). Αξίζει να σημειωθεί ότι η MP2 είναι γνωστή για την καλή ποιότητα των γεωμετριών που δίνει, τουλάχιστον όταν δεν υπάρχουν μακροί

δεσμοί. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ενεργειακή διάταξη των δομών *αλλάζει* στις MP2 και MP4(SDTQ), ενώ παραμένει ίδια στο επίπεδο Hartree-Fock και MP3. Συγκεκριμένα, η MP4 δίνει σημαντική ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δομών, με την D_{2d} να είναι χαμηλότερη από την C_s κατά 1.3 eV. Μεγάλη ενεργειακή διαφορά προκύπτει επίσης και από υπολογισμούς με full MP4 στις γεωμετρίες που έδωσε η B3LYP. Οι παρατηρούμενες διακυμάνσεις της ενέργειας στα διάφορα επίπεδα θεωρίας θυμίζει πολύ την περίπτωση του Si_6 [84], και είναι ενδεικτικές της σημασίας της ηλεκτρονιακής συσχέτισης που περιλαμβάνεται στον υπολογισμό για την ενεργειακή διάταξη των δομών.

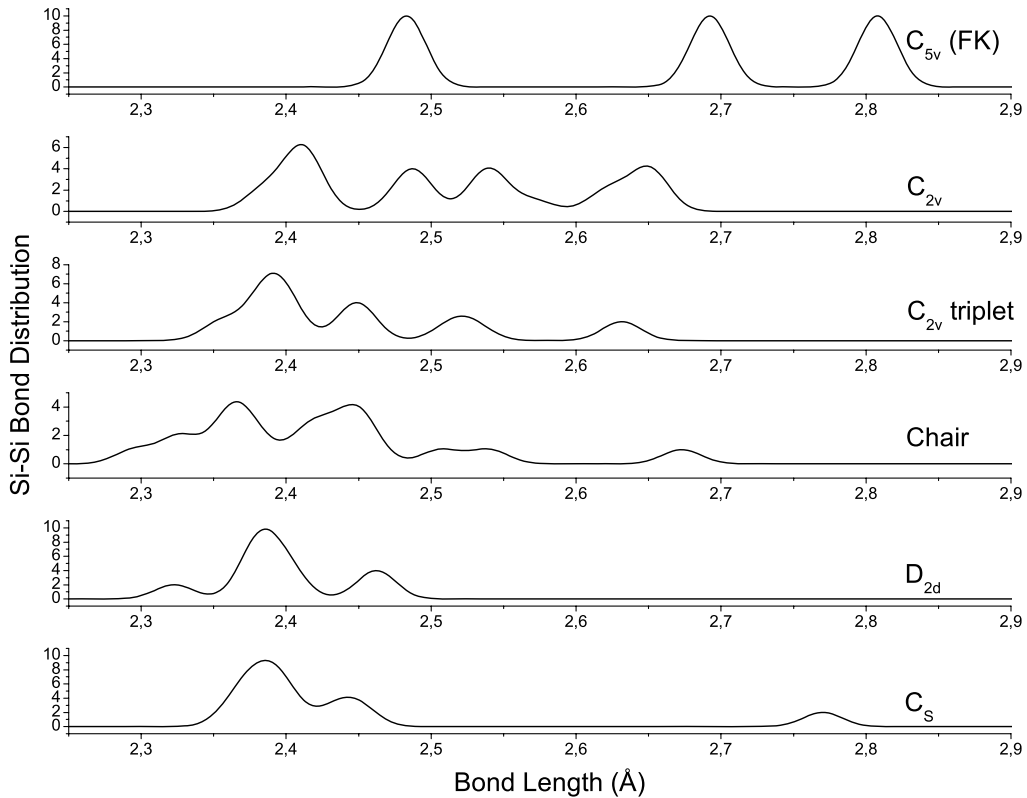
Ενεργειακά χαμηλή δομή είναι και αυτή που φαίνεται στο σχήμα 4.2(i), συμμετρίας C_{2v} , και η οποία αποτελεί τη μόνη ενεργειακά χαμηλή δομή που βρήκαμε με triplet κατάσταση spin. Η αρχική γεωμετρία από την οποία προέκυψε είναι το εξαγωνικό πρίσμα με triplet κατάληψη. Αποτελείται από δύο στρεβλωμένα πεντάγωνα, τα οποία δεν φαίνονται στο σχήμα 4.2(i) καθώς βρίσκονται αριστερά και δεξιά της δομής, τα οποία γειτονεύουν με έξι στρεβλωμένους ρόμβους και με ένα ακραίο Si.

Το ισομερές με συμμετρία C_{5v} που φαίνεται στο σχήμα 4.2(h) είναι γνωστό και ως δομή Frank-Kasper (FK) δώδεκα γειτόνων [32]. Η δομή αυτή έχει μελετηθεί στο παρελθόν με tight binding molecular dynamics (TBMD) και DFT [61]. Οι δικοί μας υπολογισμοί δείχνουν ότι δεν παρουσιάζει την σταθερότητα που αναφέρεται στην προηγούμενη αυτή εργασία. Υπολογισμοί συχνότητας αποκαλύπτουν την ύπαρξη κανονικών τρόπων ταλάντωσης με μιγαδικές συχνότητες και κατά συνέπεια το ισομερές αυτό δεν αποτελεί πραγματικό ελάχιστο. Ωστόσο, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η δομή αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ως βασικό δομικό στοιχείο στην κατασκευή νανοσωλήνων πυριτίου [61]. Η δομική σταθερότητα των νανοσωλήνων αυτών ενδεχομένως να μην σχετίζεται άμεσα με την σταθερότητα του ισομερούς FK, όπως υπέθεσαν οι συγγραφείς της [22], αλλά να αποτελεί εγγενή ιδιότητα των ίδιων των νανοσωλήνων.

4.3.2 Κατανομή μηκών δεσμού

Τα δομικά χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων μπορούν να απεικονιστούν κατά τρόπο οικονομικό με τη χρήση διαγραμμάτων κατανομής μηκών δεσμού. Η σύγκριση τέτοιων διαγραμμάτων μπορεί να αποκαλύψει χρήσιμες ποιοτικές τάσεις σχετικά με τη γεωμετρία των ισομερών, που να δίνουν ερμηνεία στις παρατηρούμενες ενεργειακές διαφορές. Στο σχήμα 4.3 παραθέτουμε διαγράμματα κατανομής δεσμών Si-Si για τα πέντε ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή που δεν παρουσιάζουν μιγαδικές συχνότητες, συγκεκριμένα για τα ισομερή C_s , D_{2d} , “Chair”, C_{2v} triplet και C_{2v} , καθώς επίσης για το ισομερές C_{5v} FK. Η παραγωγή των διαγραμμάτων έγινε με κατάλληλο *Gaussian broadening* στο φάσμα των μηκών δεσμού (βλ. παράγραφο 4.5.3). Όπως φαίνεται στο σχήμα, για τα ισομερή C_s και D_{2d} η κατανομή των μηκών δεσμού είναι στενή με την μέση τιμή τους να έχει υπολογιστεί κοντά στα 2.4 Å. Για το ισομερές C_{5v} FK η ύπαρξη μακρών δεσμών είναι εμφανής. Η τιμή 2.8 Å για μήκος δεσμού Si-Si που εμφανίζεται στο ισομερές αυτό είναι αρκετά μεγάλη. Ανάλυση πληθυσμών (population analysis) έδειξε ότι το *πλήθος κοινών ηλεκτρονίων* (*share electron number*) για τους δεσμούς αυτούς είναι 0.6, τιμή αρκετά μεγάλη για να χαρακτηριστούν ως «δεσμοί».

Χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων είναι η εμφάνιση μακρών δεσμών στην αντίστοιχη κατανομή καθώς μεταβαίνουμε προς ισομερή όλο και μεγαλύτερης ενέργειας. Βάση αυτής της παρατήρησης, η χαμηλή σταθερότητα του ισομερούς FK μπορεί να αποδοθεί σε ασθενή δεσμούς μεταξύ των πυριτίων. Με άλλα λόγια, το πλέγμα των πυριτίων δεν είναι ισχυρά δεμένο. Επιπλέον, το FK ισομερές παρουσιάζει σφαιρική συμμετρία, η οποία δεν είναι ευνοϊκή ως χωροδιάταξη για το πυρίτιο. Θεωρούμε την δομή που προκύπτει αφαιρώντας το κεντρικό άτομο Ni, δηλαδή το κούφιο C_{5v} κλουβί πυριτίων. Τα δύο χαρακτηριστικά που προαναφέραμε, δηλαδή το χαλαρό δέσιμο μεταξύ των πυριτίων και η σφαιρικότητα της δομής, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το κούφιο κλουβί C_{5v} ευνοείται ενεργειακά περισσότερο από ό,τι οι C_s και



Σχήμα 4.3: Διαγράμματα κατανομής δεσμών Si-Si για τα δυναμικά σταθερά ισομερή C_s , D_{2d} , “Chair”, C_{2v} triplet και C_{2v} , καθώς και για το ισομερές C_{5v} FK. Η ύπαρξη μακρών δεσμών είναι εμφανής στην περίπτωση του ισομερούς C_{5v} . Η διάταξη των διαγραμμάτων είναι αύξουσας ενέργειας από κάτω προς τα πάνω

D_{2d} από την εισαγωγή σ' αυτό ενός ατόμου Ni. Αναμένουμε δηλαδή ο ρόλος της εισαγωγής του ατόμου Ni στη σταθεροποίηση του ισομερούς C_{5v} να είναι πιο καθοριστικός απ' ότι στα άλλα δύο ισομερή. Όπως θα δούμε παρακάτω όταν εξετάσουμε τις ενέργειες ενσωμάτωσης, αυτό το διαισθητικά αναμενόμενο αποτέλεσμα δεν επαληθεύεται.

4.3.3 Ενέργεια ενσωμάτωσης

Μια σημαντική ποσότητα που σχετίζεται ειδικά με το είδος των συσσωματωμάτων που εξετάζουμε είναι η *ενέργεια ενσωμάτωσης (embedding energy, EE)*. Η ενέργεια ενσωμάτωσης ποσοτικοποιεί, ως ένα βαθμό, τη σταθεροποίηση που επιφέρει η εισαγωγή ενός μετάλλου μετάπτωσης σε καθαρά συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού. Η ενέργεια ενσωμάτωσης ορίζεται ως η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των συσσωματωμάτων πυριτίου που έχουν ενσωματωμένο μέταλλο μετάπτωσης, από αυτή του ατόμου του μετάλλου και του αμιγούς συσσωματώματος πυριτίου. Στη βιβλιογραφία συναντώνται δύο ξεχωριστοί ορισμοί για την ενέργεια ενσωμάτωσης. Οι δύο ορισμοί διαφέρουν μόνο σε σχέση με τη δομή που λαμβάνεται ως το αμιγές συσσωμάτωμα πυριτίου και τις συμβολίζουμε εδώ ως EE και $EE2$. Για την περίπτωση του συσσωματώματος $Ni@Si_{12}$ που εξετάζουμε, οι ορισμοί γίνονται:

$$EE = [E(Si_{12})_{\kappa\kappa} + E(Ni)] - E(Ni@Si_{12}) \quad (4.1)$$

και

$$EE = [E(Si_{12})_{\theta\kappa} + E(Ni)] - E(Ni@Si_{12}) \quad (4.2)$$

όπου $(\text{Si}_{12})_{\kappa\kappa}$ είναι ο κούφιος κλωβός ατόμων πυριτίου που μένει με την αφαίρεση του κεντρικού ατόμου Ni, και $(\text{Si}_{12})_{\vartheta\kappa}$ είναι η δομή της θεμελιώδους κατάστασης του συσσωματώματος Si_{12} [86]. Εάν θεωρήσουμε δύο ισομερή isom1 και isom2 , μπορούμε να δείξουμε ότι οι διαφορές στις ενέργειες ενσωμάτωσής τους σύμφωνα με τον ορισμό $EE2$ ισούται με την διαφορά στις ενέργειες συνοχής τους:

$$\begin{aligned}
 \Delta EE2 &= EE_{\text{isom1}} - EE_{\text{isom2}} \\
 &= \{[E(\text{Si}_{12})_{\vartheta\kappa} + E(\text{Ni})] - E(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom1}}\} \\
 &\quad - \{[E(\text{Si}_{12})_{\vartheta\kappa} + E(\text{Ni})] - E(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom2}}\} \\
 &= E(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom2}} - E(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom1}} \\
 &= \{[E(\text{Ni}) + 12E(\text{Si}_{12})] - BE(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom2}}\} \\
 &\quad - \{[E(\text{Ni}) + 12E(\text{Si}_{12})] - BE(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom1}}\} \\
 &= BE(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom1}} - BE(\text{Ni@Si}_{12})_{\text{isom2}} \\
 &= \Delta BE
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Αυτό το αποτέλεσμα μας λέει ότι ένα ενεργειακό διάγραμμα $EE2$ για διάφορα ισομερή ακολουθεί *ακριβώς* ένα αντίστοιχο διάγραμμα ενεργειών BE , σε άλλη ενεργειακή κλίμακα. Το σημείο αυτό φαίνεται ότι δεν έχει γίνει σαφές αφού στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί [57] ταυτόχρονα και οι δύο τύποι διαγραμμάτων, ενώ η ομοιότητά τους σχολιάζεται ως αξιοσημείωτο και όχι ως κάτι εντελώς αναμενόμενο.

Ο πρώτος ορισμός μας δίνει πληροφορία για την σταθεροποίηση που επιφέρει σε συγκεκριμένη δομή η ενσωμάτωση ατόμου Ni, ενώ ο δεύτερος ορισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης της σταθερότητας των διαφόρων ισομερών Ni@Si_{12} . Ο δεύτερος ορισμός συναντάται και ως *ενέργεια σχηματισμού (formation energy, FE)* [74]. Καθώς και οι δύο αυτές ποσότητες συναντώνται στη σύγχρονη βιβλιογραφία παραθέτουμε τιμές και για τις δύο. Πιο σχετικός στην παρούσα εργασία είναι μάλλον ο πρώτος ορισμός.

Στον πίνακα 4.1 βρίσκονται οι τιμές για τις ενέργειες ενσωμάτωσης όπως προέκυψαν από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήσαμε με DFT στα πλαίσια της B3LYP και με το σύνολο βάσης TZVP. Οι τιμές EE διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των ισομερών. Τέσσερα από τα ισομερή έχουν τιμή EE γύρω στα 5.4 eV. Τη μεγαλύτερη EE την βρίσκουμε για το ισομερές D_{2d} , γεγονός που μαρτυρεί τον σημαντικό σταθεροποιητικό ρόλο του ενσωματωμένου ατόμου Ni. Επιπλέον, βλέπουμε ότι το ισομερές αυτό έχει υψηλή ενέργεια συνοχής BE και αρκετά μεγάλο ενεργειακό χάσμα (HOMO-LUMO gap). Οι παράγοντες αυτοί είναι ενδεικτικοί της σταθερότητας της δομής. Το ισομερές C_s που έχει οριακά υψηλότερη ενέργεια συνοχής στο επίπεδο DFT έχει ωστόσο μικρότερη EE και ελαφρώς μικρότερο HL χάσμα. Το ισομερές με την χαμηλότερη EE είναι το C_{5v} FK, και κατά συνέπεια ο κούφιος C_{5v} κλωβός επωφελείται ενεργειακά το λιγότερο από την εισαγωγή του Ni. Βάση της συζήτησης που κάναμε νωρίτερα, αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι αναμενόμενο. Οι δεσμοί που δημιουργεί το πυρίτιο δεν ευνοούν το σχηματισμό δομών με τη σφαιρικότητα της C_{5v} FK και κατά συνέπεια θα ήταν αναμενόμενο (διαισθητικά) η δομή αυτή να επωφελείται το περισσότερο.

4.3.4 Πυκνότητα καταστάσεων

Η σύγκριση των ενεργειακών επιπέδων των διαφόρων ισομερών μπορεί να υποβοηθηθεί από τη χρήση διαγραμμάτων *ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (total and partial density of states, DOS, PDOS)*. Στο σχήμα 4.4 παραθέτουμε τα διαγράμματα ενεργειακών καταστάσεων μαζί με τα διαγράμματα DOS (διακεκομμένες γραμμές) και PDOS (συνπαγής γραμμές) για τρία ισομερή του Ni@Si_{12} , συγκεκριμένα για τα C_{5v} FK, D_{2d} και C_s . Τα διαγράμματα PDOS αντιστοιχούν στη συνεισφορά του Ni στα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα. Οι καμπύλες αυτές έχουν δημιουργηθεί με κατάλληλο *Gaussian broadening* (βλ. παράγραφο

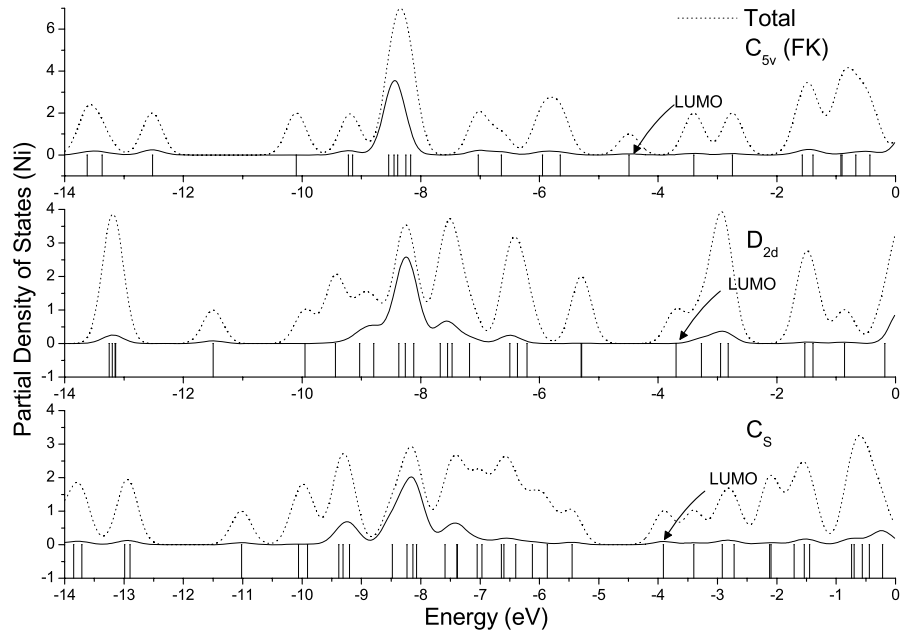
4.5.3) στις ενέργειες των τροχιακών που προέκυψαν από υπολογισμούς με DFT στα πλαίσια του συναρτησιακού B3LYP και χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης TZVP.

Για όλα τα ισομερή (όχι μόνο για αυτά που αντιστοιχούν στα διαγράμματα που παραθέτουμε) οι καμπύλες PDOS εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες, με σημαντικότερη μια αιχμή (και δύο πλευρικές αιχμές) στην ενεργειακή περιοχή από -9.5 έως -7.5 eV. Η συνεισφορά από τα d -τροχιακά του Ni σε αυτά τα ενεργειακά επίπεδα είναι μεγάλη, με την ολική συνεισφορά (όλα τα τροχιακά) του Ni να κυμαίνεται από 51% έως 78%. Για τα ισομερή C_s και D_{2d} βλέπουμε ότι οι καταστάσεις αυτής της ενεργειακής περιοχής έχουν υποστεί σημαντικό διαχωρισμό επιπέδων (level splitting). Για τη δομή C_s ο διαχωρισμός αυτός είναι πιο εμφανές απ' ό,τι για την D_{2d} . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ανομοιογενές (μη ιστροπικό) πεδίο που δημιουργούν τα άτομα Si που περιστοιχίζουν το Ni. Το φαινόμενο δεν παρατηρείται στην περίπτωση της C_{5v} δομής, η οποία έχει πιο σφαιρικό σχήμα και υψηλότερη συμμετρία και κατά συνέπεια δημιουργεί ομοιόμορφο πεδίο στο κέντρο.

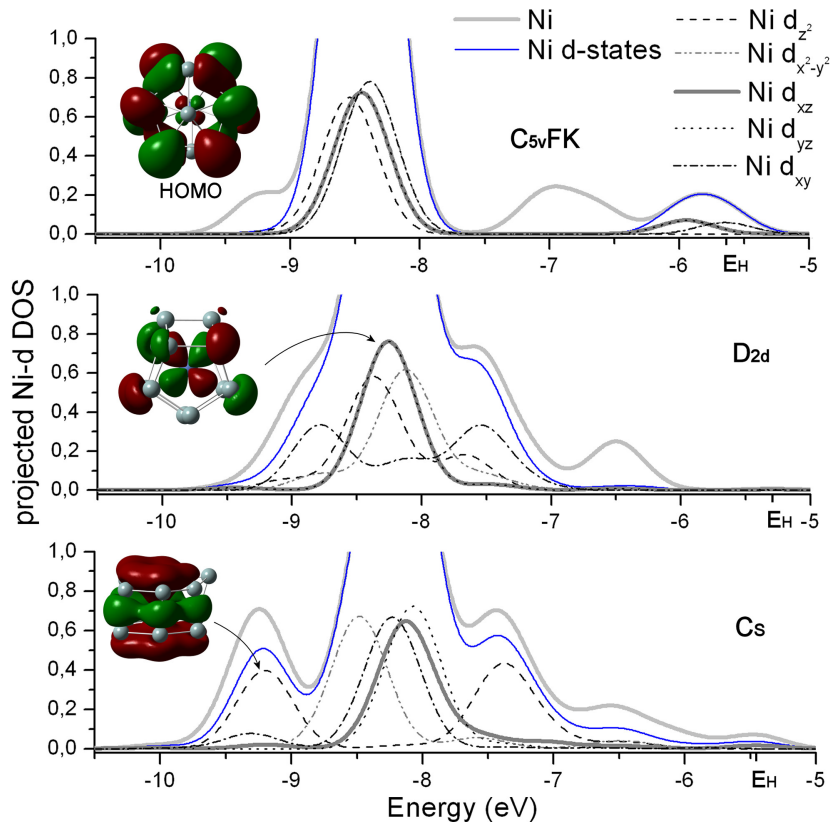
Στο σχήμα 4.5 φαίνονται οι πυκνότητες των επιμέρους Ni-3d καταστάσεων, δηλαδή καθενός εκ των $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ (e_g) και d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_{2g}). Η διερεύνηση της δεσμικότητας των καταστάσεων έγινε με τα διαγράμματα *Crystal Orbital Overlap Population (COOP)* [41, 42] του σχήματος 4.6. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην επικάλυψη των d ατομικών τροχιακών του Ni με όλα τα τροχιακά όλων των Si. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην επικάλυψη όλων των τροχιακών του Ni με όλα τα τροχιακά όλων των Si. Λεπτομέρειες για τον τρόπο κατασκευής των διαγραμμάτων αυτών δίνονται στην παράγραφο 4.5.3. Για τον υπολογισμό χωρίζουμε τα τροχιακά σε δύο ομάδες (συνήθως οι ομάδες αυτές καλούνται fragments), μία που περιέχει τα ατομικά τροχιακά (ή μόνο τα d -τροχιακά, για τις συμπαγείς γραμμές) του Ni, και μία που περιέχει όλα τα τροχιακά όλων των πυριτίων και στη συνέχεια εφαρμόζουμε τη σχέση (4.41). Σε ενεργειακές περιοχές όπου η καμπύλη παίρνει θετικές τιμές τα τροχιακά συνεισφέρουν δεσμικά, ενώ όπου παίρνει αρνητικές τιμές συνεισφέρουν αντιδεσμικά. Γίνεται εμφανές ότι, για τα ισομερή C_s και D_{2d} , οι καταστάσεις που σχετίζονται με το Ni στην περιοχή -9.5 έως -7.5 eV παρουσιάζουν ισχυρά αντιδεσμικό χαρακτήρα. Αντιθέτως, για το ισομερές C_{5v} , όλες οι καταστάσεις που σχετίζονται με το Ni στην εν λόγω ενεργειακή περιοχή είναι δεσμικές. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως αποτέλεσμα της ύπαρξης μακρών δεσμών που αναφέραμε παραπάνω, η ύπαρξη των οποίων δημιουργεί χαλαρούς δεσμούς μεταξύ των πυριτίων. Συνέπεια αυτού είναι μια ανακατανομή της πυκνότητας φορτίου έτσι ώστε να δημιουργηθούν δεσμοί Ni-Si.

Ο διαχωρισμός των καταστάσεων φαίνεται καθαρά στο σχήμα 4.5 και είναι εμφανέστερος στην περίπτωση του ισομερούς C_s . Στην περίπτωση αυτή, η πυκνότητα των Ni- d καταστάσεων έχει τρεις κορυφές, εκ των οποίων η κυρία (μεσαία) αποτελείται από Ni d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} και $d_{x^2-y^2}$ καταστάσεις, ενώ οι δύο πλευρικές αντιστοιχούν σε συνεισφορές της Ni- d_{z^2} , από τις οποίες η μία είναι δεσμική (στα -9.2 eV) και η άλλη αντιδεσμική (στα -7.3 eV). Η ένθετη εικόνα στο σχήμα 4.5 για την C_s αντιστοιχεί στην Ni- d_{z^2} δεσμική κατάσταση. Στην εικόνα αυτή φαίνεται και η δεσμική επικάλυψη του Ni- d_{z^2} με τα Si- p τροχιακά, καθώς επίσης και η δεσμική επικάλυψη μεταξύ των Si- p τροχιακών των πυριτίων που αποτελούν το πάνω εξάγωνο και αυτών που αποτελούν το κάτω. Όπως μπορούμε να δούμε από το αντίστοιχο διάγραμμα COOP (δηλ. για την C_s), η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη θετική τιμή.

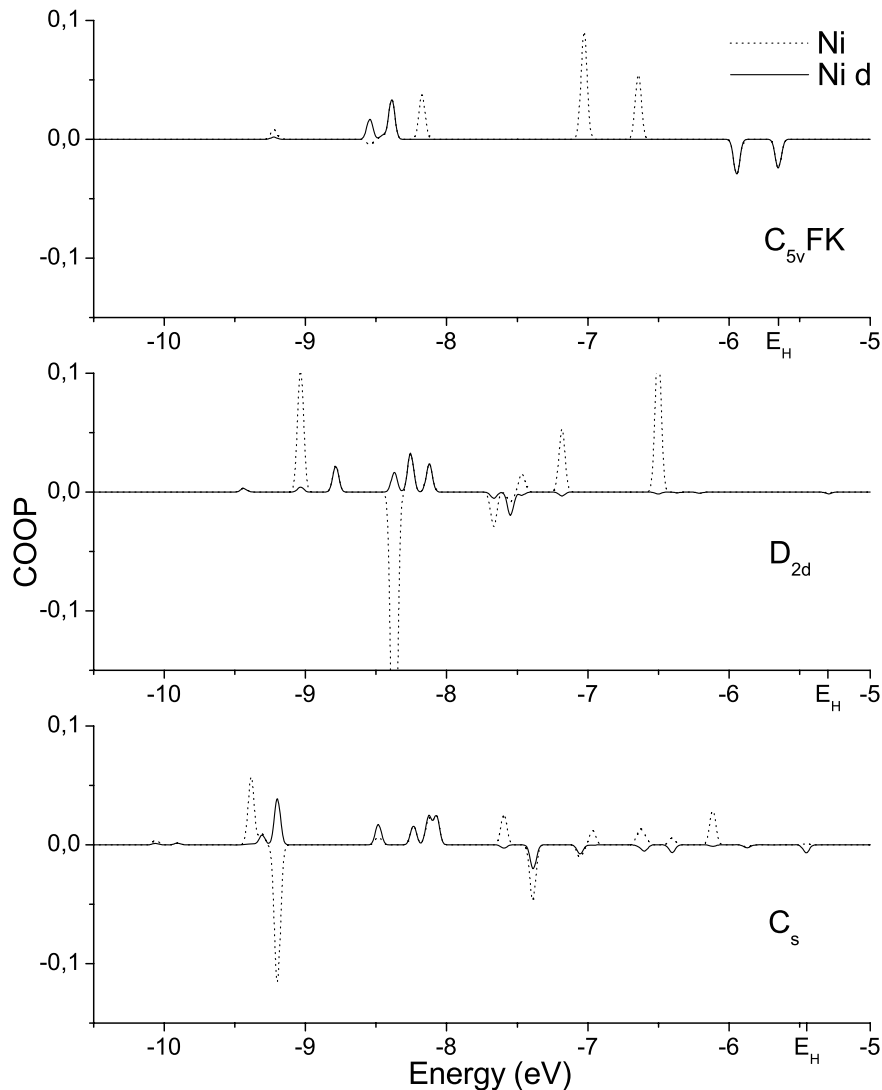
Στην περίπτωση του ισομερούς D_{2d} η μεσαία κορυφή αποτελείται από Ni d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$ καταστάσεις, ενώ οι πλευρικές κορυφές αντιστοιχούν Ni- d_{xy} καταστάσεις. Οι πλευρικές κορυφές είναι λιγότερο εμφανείς απ' ό,τι στην περίπτωση του ισομερούς C_s . Από αυτές, η κατάσταση με δεσμική συνεισφορά βρίσκεται στα -8.8 eV και με αντιδεσμική στα -7.5 eV. Η κεντρική κορυφή έχει σημαντική συνεισφορά από τις Ni- d_{xz} και d_{yz} καταστάσεις, οι οποίες παραμένουν εκφυλισμένες, όπως είναι αναμενόμενο, λόγω των επιπέδων συμμετρίας στα οποία βρίσκονται. Στην ένθετη εικόνα στο σχήμα 4.5 για την περίπτωση του ισομερούς D_{2d} φαίνονται τα δύο αυτά τροχιακά. Οι διογκωμένοι d -λοβοί δείχνουν την δεσμική συνεισφορά των καταστάσεων αυτών του Ni.



Σχήμα 4.4: Ενεργειακά διαγράμματα και διαγράμματα ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS, PDOS), για επιλεγμένα ισομερή του Ni@Si₁₂, συγκεκριμένα για τα ισομερή C_{5v} FK, D_{2d} και C_s. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στη συνεισφορά στις καταστάσεις από το άτομο Ni, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην ολική πυκνότητα καταστάσεων.



Σχήμα 4.5: Διαγράμματα μερικής πυκνότητας καταστάσεων (PDOS) της συνεισφοράς του Ni στις καταστάσεις και οι προβολές των Ni *d*-καταστάσεων, για επιλεγμένα ισομερή του Ni@Si₁₂, συγκεκριμένα για τα ισομερή C_{5v} FK, D_{2d} και C_s. Στη λεζάντα φαίνονται οι αντιστοιχίες των διαφόρων τύπων γραμμών. Το ενεργειακό επίπεδο του HOMO σημειώνεται με E_H.



Σχήμα 4.6: Διαγράμματα Crystal Orbital Overlap Population (COOP) για επιλεγμένα ισομερή του Ni@Si_{12} , συγκεκριμένα για τα ισομερή C_{5v} FK, D_{2d} και C_s . Στην ενεργειακή περιοχή μεταξύ -9.5 έως -7.5 eV υπάρχουν καταστάσεις του Ni που συνεισφέρουν αντιδεσμικά με τα Si, για όλα τα ισομερή εκτός του C_{5v} FK. Το ενεργειακό επίπεδο του HOMO σημειώνεται με E_H .

Κοντά στο επίπεδο Fermi η μόνη περίπτωση όπου έχουμε εμφανώς αντιδεσμική συνεισφορά από τις d καταστάσεις του Ni, αν και σε μικρό ποσοστό, είναι στην περίπτωση του ισομερούς C_{5v} . Στην ένθετη εικόνα του σχήματος 4.5 για την περίπτωση αυτή φαίνεται το HOMO του C_{5v} όπου διακρίνονται τα χαρακτηριστικά αυτά (ομιλώντας εκ του ασφαλούς αφού τα έχουμε διαπιστώσει εκ των προτέρων από τα διαγράμματα COOP).

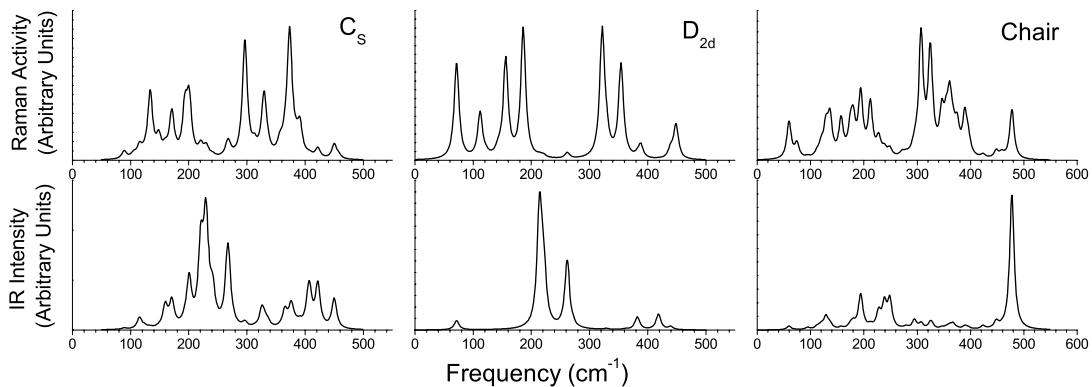
Πολύ συχνά η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μορίων καθορίζεται αποκλειστικά από το HOMO (ή ένα μικρό υποσύνολο των υψηλότερων κατειλημμένων επιπέδων) και από το LUMO (ή ένα μικρό υποσύνολο των χαμηλότερων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών) [41]. Από τα διαγράμματα PDOS βλέπουμε ότι η συνεισφορά του Ni στις καταστάσεις φθίνει καθώς η ενέργεια πλησιάζει το επίπεδο Fermi. Το ποσοστό της συνεισφοράς αυτής δεν είναι ίδια σε όλα τα ισομερή. Η συνεισφορά του Ni στο HOMO στην περίπτωση του ισομερούς C_{5v} είναι κοντά στο 6% και για το C_s κοντά στο 7%. Και στις δύο περιπτώσεις, στο HOMO, η επικάλυψη των καταστάσεων του Ni με αυτές των Si είναι αντιδεσμική (αρνητική επικάλυψη). Στην περίπτωση του ισομερούς D_{2d} δεν υπάρχει καθόλου (μηδενική) συνεισφορά του Ni στο HOMO.

Επιπλέον, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα COOP, η Ni-*sp* συνεισφορά στις καταστάσεις στην ενεργειακή περιοχή πάνω από -7.5 eV και έως το επίπεδο Fermi, είναι κυρίως δεσμική, ενώ των Ni-*d* καταστάσεων μη-δεσμική (ή ελαφρώς αντιδεσμική). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Mroumprikis *et al.* [64], οι οποίοι βρήκαν ότι πηγαίνοντας από αριστερά προς τα δεξιά στη 3*d*-σειρά των μετάλλων μετάπτωσης, ο χαρακτήρας των συνοριακών τροχιακών¹ μετατρέπεται από μέταλλου τύπου-*d* σε πυριτίου τύπου-*sp*. Ο ισχυρός *sp*-πυριτίου χαρακτήρας του HOMO στην περίπτωση του ισομερούς C_{5v} φαίνεται στην αντίστοιχη ένθετη εικόνα του σχήματος 4.5.

Στα διαγράμματα COOP για κάθε ισομερές παρατηρούμε διαχωρισμό των δεσμικών από τα αντιδεσμικά Ni-*d* τροχιακά. Όπως αναφέραμε και νωρίτερα, σε κάθε περίπτωση στην ενεργειακή περιοχή από -9.5 έως 7.5 eV υπάρχουν καταστάσεις με αντιδεσμική συνεισφορά του Ni. Από τα διαγράμματα COOP των Ni *d*-καταστάσεων (συμπαγείς γραμμές) συμπεραίνουμε ότι οι αντιδεσμικές αυτές καταστάσεις δεν είναι Ni-*d* καταστάσεις, αλλά μάλλον καταστάσεις τύπου-*s* και τύπου-*p*. Βάση αυτού, και επειδή εν γένει τα *d*-ηλεκτρόνια των μετάλλων μετάπτωσης συνεισφέρουν μετά από κάθε άλλο σε *s* ή *p* κατάσταση, συμπεραίνουμε οι συγκεκριμένες καταστάσεις δεν θα εξαρτώνται από το πλήθος των *d*-ηλεκτρονίων, δηλαδή δεν θα εξαρτώνται από το είδος του μετάλλου μετάπτωσης. Το σημείο αυτό αξίζει να διερευνηθεί με μελλοντικούς υπολογισμούς σε δομές με διαφορετικά μέταλλα μετάπτωσης.

4.3.5 IR και Raman φάσματα

Ο υπολογισμός των infrared (IR, υπέρυθρο) και Raman φασμάτων των ισομερών έγινε με σκοπό τη διευκόλυνση της πειραματικής αναγνώρισης των ισομερών. Στο σχήμα 4.7 φαίνονται τα IR και Raman φάσματα για τα τρία ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του Ni@Si₁₂, δηλαδή για τα C_s , D_{2d} και *chair-like*. Στον πίνακα 4.2 δίνονται οι κυρίαρχες συχνότητες (με τις υψηλότερες τιμές εντάσεων) καθώς και τα IR intensities και Raman activities για τα ισομερή C_s και D_{2d} .



Σχήμα 4.7: Υπέρυθρα και Raman φάσματα των τριών ενεργειακά χαμηλότερων ισομερών του Ni@Si₁₂, συγκεκριμένα των C_s , D_{2d} και *chair-like*. Οι υπολογισμοί είναι σε επίπεδο θεωρίας DFT/B3LYP

Σε όλες τις περιπτώσεις η συνεισφορά του Ni στις *υψηλές* συχνότητες των IR και Raman φασμάτων είναι *αμελητέα* (ή ανύπαρκτη). Πάνω από ένα κατώφλι, το οποίο είναι διαφορετικό για κάθε ισομερές, το φάσμα κυριαρχείται από δονήσεις του κλωβού των ατόμων Si. Στην περίπτωση του ισομερούς C_s το κατώφλι αυτό είναι 335 cm^{-1} ενώ για το ισομερές D_{2d} είναι 261 cm^{-1} . Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την μεγαλύτερη μάζα του ατόμου Ni, που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλές τιμές των συχνοτήτων δόνησης στους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης που κυριαρχούνται από δονήσεις του ατόμου Ni. Επιπλέον, το Ni συμβάλλει κυρίως στο φάσμα IR, ενώ οι δονήσεις του κλωβού των Si συμβάλλουν κυρίως στο Raman φάσμα.

¹Τα HOMO και LUMO τροχιακά συλλογικά καλούνται *συνοριακά τροχιακά* (*frontier orbitals*)

Πίνακας 4.2: Κυρίαρχες IR και Raman συχνότητες, Raman activities και IR intensities των δύο ενεργειακά χαμηλότερων ισομερών, συμμετρίας C_s και D_{2d} .

C_s			D_{2d}		
ω (cm^{-1})	Raman A ($\text{\AA}^4/\text{amu}$)	IR I (km/mole)	ω (cm^{-1})	Raman A ($\text{\AA}^4/\text{amu}$)	IR I (km/mole)
133.6	27	0	71.5	27	2
133.8	8	0	71.5	27	2
148.4	10	0	112.0	13	0
159.5	4	2	112.0	13	0
170.8	24	3	155.9	56	0
193.4	25	0	185.9	54	0
200.6	30	5	186.5	20	0
220.6	6	8	214.0	1	26
228.8	2	7	214.0	1	26
230.9	3	4	221.0	1	24
241.0	1	3	261.6	2	15
266.6	6	6	261.6	2	15
269.3	3	2	321.8	72	0
296.5	62	0	329.2	4	0
325.7	2	2	329.2	4	0
329.5	31	1	353.9	47	0
365.2	7	2	355.6	6	0
373.4	64	0	382.3	1	3
376.5	3	2	382.3	1	3
391.1	16	0	418.6	0	3
405.5	0	2	418.6	0	3
408.0	1	2	439.5	5	1
421.8	5	4	448.7	19	0
450.0	8	3	-	-	-
133.6	27	0	-	-	-

Κρίνεται σκόπιμη η συνοπτική περιγραφή των ισχυρότερων κορυφών, καθώς και ο εντοπισμός χαρακτηριστικών τρόπων ταλάντωσης (όπως είναι ο τρόπος «αναπνοής» - breathing mode). Το ισομερές D_{2d} έχει δύο εκφυλισμένους τρόπους στο IR φάσμα με συχνότητες 214 και 261 cm^{-1} καθώς και έναν ακόμα στο 221 cm^{-1} , καθένας από τους οποίους κυριαρχείται από ταλαντώσεις του ατόμου Ni. Ο τρόπος ταλάντωσης αναπνοής δίνει κορυφή στο 322 cm^{-1} ενώ ένας παρόμοιος τρόπος εντοπίζεται στο 354 cm^{-1} . Η κορυφή στο φάσμα Raman στο 449 cm^{-1} αντιστοιχεί σε τρόπο στον οποίο τα δύο άτομα πυριτίου στο κάτω μέρος (βλέπε σχήμα 4.2a) ταλαντώνονται προς και από το ένα στο άλλο (αντισυμμετρική κίνηση), καθώς και στην κίνηση των συμμετρικά ισοδύναμων ατόμων τους στο πάνω μέρος της δομής (κίνηση πάνω και κάτω από το επίπεδο της σελίδας). Για το ισομερές C_s η κορυφή στο φάσμα Raman στο 373 cm^{-1} μπορεί να θεωρηθεί ως ο τρόπος αναπνοής, αν και δεν συμβάλλουν εξίσου όλα τα άτομα πυριτίου στον τρόπο ταλάντωσης. Οι κορυφές στα 296 και 329 cm^{-1} αντιστοιχεί σε στρέψη των ατόμων Si επί των επιπέδων των εξάγωνων. Από τη σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων των ισομερών C_s και D_{2d} βλέπουμε ότι τόσο τα IR όσο τα Raman φάσματα παρουσιάζουν ομοιότητες, οι οποίες ίσως δυσκολεύουν τον πειραματικό χαρακτηρισμό των δομών. Γίνεται φανερό ότι για τον πειραματικό χαρακτηρισμό των δομών χρειάζονται και τα δύο είδη φασμάτων. Η chair-like δομή μπορεί εύκολα να αναγνωριστεί από την έντονη κορυφή του IR

φάσματος στο 447 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί σε δονήσεις του κορυφαίου (αυτό που εξέχει) ατόμου πυριτίου

4.3.6 Μέσο μεταφοράς φορτίου

Μια πολύ ενδιαφέρουσα πιθανή τεχνική εφαρμογή των συσσωματωμάτων πυριτίου με ενσωματωμένο μέταλλο μετάπτωσης, ή υλικών που έχουν προκύψει από αυτά, είναι να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά φορτίου σε άλλα μικροσκοπικά ή μακροσκοπικά σώματα. Η μεταφορά φορτίου μπορεί για παράδειγμα να προσφέρει μια πιθανή ερμηνεία στο πρόβλημα του υπολογισμού του ύψους των φραγμάτων Schottky (βλέπε παράγραφο 4.5.2) μέσου των ενεργών συναρτήσεων έργου και της δημιουργίας μικροσκοπικού δίπολου. Έχει προταθεί ότι σώματα αυτού του τύπου ίσως να αποτελούν τα πρώτα προϊόντα αντιδράσεων μετάλλου-ημιαγωγού (μ - η) σε διεπιφάνειες μ - η [24, 25]. Ο συστηματικός καθορισμός του ύψους των φραγμάτων Schottky είναι σημαντικό θέμα στη βιομηχανία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Πίνακας 4.3: Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του Ni@Si_{12} , (vertical) ενέργεια ιονισμού IP , (vertical) ηλεκτροσυγγένεια EA , χημικό δυναμικό μ , χημική σκληρότητα η . Τα ισομερή χαρακτηρίζονται από την ομάδα σημείου τους.

Sym	IP (eV)	EA (eV)	μ (eV)	η (eV)	μ/η
C_s	6.69	2.54	-4.62	2.07	-2.23
D_{2d}	6.57	1.92	-4.24	2.33	-1.82
C_1 (chair)	6.70	2.59	-4.64	2.06	-2.26
C_{2h}	5.90	2.31	-4.10	1.80	-2.28
C_{2v-t}	6.59	2.67	-4.63	1.96	-2.37
C_{2v}	6.89	2.64	-4.76	2.13	-2.24
C_2	7.05	2.69	-4.87	2.18	-2.23
C_{5v}	7.31	2.69	-5.00	2.31	-2.16
C_{5v} (FK)	7.16	3.05	-5.11	2.05	-2.49

Οι ποσότητες με τις οποίες εργαζόμαστε είναι η το χημικό δυναμικό (*chemical potential*) μ , η χημική σκληρότητα (*chemical hardness*) η , καθώς και η ενέργεια ιονισμού (*ionization potential*) IP και η ηλεκτροσυγγένεια (*electron affinity*) EA . Ένας τρόπος πρόβλεψης περιπτώσεων όπου μπορεί να συμβεί εύκολη μεταφορά φορτίου μεταξύ δύο χημικών συστημάτων 1 και 2 είναι αυτά να έχουν μεγάλη διαφορά σε χημικό δυναμικό μ ενώ παράλληλα να έχουν μικρές τιμές η_1 και η_2 . Ο τρόπος με τον οποίο προκύπτουν τα παραπάνω δίνονται αναλυτικά στο σχετικό θεωρητικό συμπλήρωμα και στις αναφορές [17, 63].

Στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας, το χημικό δυναμικό και η χημική σκληρότητα ορίζεται ως η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της ηλεκτρονιακής ενέργειας του συστήματος ως προς το πλήθος των ηλεκτρονίων και υπό σταθερό εξωτερικό δυναμικό [17]. Ο υπολογισμός τους γίνεται με προσέγγιση διαφορών τριών σημείων (*three-point finite-difference approximation*) η οποία δίνει τις εξισώσεις (4.26) και (4.25):

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2}$$

και

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

όπου το δυναμικό ιονισμού IP και η ηλεκτροσυγγένεια EA υπολογίζονται από τις ενέργειες των

συστημάτων (N-1), N και (N+1) ηλεκτρονίων στη γεωμετρία του ουδέτερου συσσωματώματος:

$$IP = E(N - 1) - E(N)$$

και

$$EA = E(N) - E(N + 1)$$

Ο υπολογισμός του δυναμικού ιονισμού μπορεί να γίνει με πολύ καλή ακρίβεια. Ωστόσο, σε περιπτώσεις όπου ο η πειραματική ηλεκτροσυγγένεια είναι αρνητική, ο υπολογισμός της ηλεκτροσυγγένειας ενέχει προβλήματα [78]. Επειδή τα σύνολα βάσης που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς είναι πεπερασμένα, δημιουργείται μια τεχνητή δέσμευση του επιπλέον ηλεκτρονίου. Όταν η βάση εμπεριέχει διάχυτες συναρτήσεις τότε το επιπλέον ηλεκτρόνιο έχει τη δυνατότητα διαφυγής, και κατά συνέπεια η υπολογιζόμενη τιμή της EA πλησιάζει το μηδέν, και η χημική σκληρότητα πλησιάζει το $IP/2$. Για τέτοιες περιπτώσεις έχουν προσφάτως προταθεί εναλλακτικές μέθοδοι υπολογισμού της χημικής σκληρότητας [78]. Στη δική μας περίπτωση, όπου οι τιμές της EA είναι ξεκάθαρα θετικές, οι σχέσεις (4.26) και (4.25) δίνουν τα πιο ακριβή αποτελέσματα.

Στον πίνακα 4.3 παραθέτουμε τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας για το (vertical) δυναμικό ιονισμού και ηλεκτροσυγγένεια, καθώς και για το χημικό δυναμικό και τη χημική σκληρότητα, για όλα τα ισομερή. Συμπεριλαμβάνουμε και αποτελέσματα για ισομερή που έχουμε δείξει ότι είναι δυναμικά ασταθή (π.χ. C_{5v} FK) για λόγους σύγκρισης με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, όπου στο μεγάλο τους μέρος δεν έχει γίνει έλεγχος δυναμικής ευστάθειας. Σημειώνουμε ότι οι τιμές των ποσοτήτων που υπολογίσαμε αντιστοιχούν στη γεωμετρία των ουδέτερων συσσωματωμάτων. Για το λόγο αυτό, η όποια σύγκριση με το πείραμα (ή με άλλους υπολογισμούς) θα πρέπει να γίνει με προσοχή (ειδικά για την EA) για να αποφευχθεί οποιαδήποτε σύγχυση με την αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια ή την *ενέργεια αποκόλλησης* (*vertical detachment energy*), αφού οι ποσότητες αυτές ενέχουν δομική χαλάρωση των φορτισμένων συσσωματωμάτων. Ένας δοκιμαστικός υπολογισμός του vertical δυναμικού ιονισμού για τη δομή θεμελιώδους κατάστασης του συσσωματώματος Si_{12} [86] έδωσε τιμή 7.39 eV, η οποία είναι σε άριστη συμφωνία με το πειραματικό εύρος από 7.17 έως 7.46 eV [34].

Τα συσσωματώματα που έχουν την ικανότητα να δέχονται ηλεκτρόνια ενώ ταυτόχρονα έχουν μικρή χημική σκληρότητα είναι αυτά για τα οποία ο λόγος $|\mu/\eta|$ είναι μεγάλος ($|\mu/\eta| > 3$, όπως προτείνουν οι Miyazaki *et al.* [63]). Στην τελευταία στήλη του πίνακα 4.3 έχουμε υπολογίσει το λόγο μ/η για όλα τα ισομερή. Από τις τιμές αυτές διαπιστώνουμε ότι το καταλληλότερο ισομερές για να χρησιμοποιηθεί ως δέκτης μεταφοράς φορτίου (charge-transfer-type acceptor) σε άλλα μακροσκοπικά υλικά θα μπορούσε να είναι το C_{5v} FK εάν ήταν δυναμικά σταθερό. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτή την υποθετική περίπτωση, η σχετικά υψηλή τιμή της σκληρότητας το καθιστά ακατάλληλο.

4.4 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας και χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό B3LYP βρήκαμε τη δομή της θεμελιώδους κατάστασης του ισομερούς $Ni@Si_{12}$ με συμμετρία D_{2d} . Σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών Møller-Plesset τετάρτης τάξης η δομή αυτή είναι ενεργειακά χαμηλότερη κατά 1.3 eV από την δομή με C_s συμμετρία. Στο επίπεδο DTF/B3LYP οι δύο δομές είναι πρακτικά ισοενεργειακές με διαφορά 0.04 eV, η οποία μικραίνει λίγο όταν συμπεριληφθούν διορθώσεις μηδενικού σημείου, και γίνεται 0.03 eV. Η νέα δομή D_{2d} πληροί τον κανόνα IRR ως κριτήριο σταθερότητας συσσωματωμάτων πυριτίου τύπου κλωβού (πιο συγκεκριμένα για φουλερενοειδή συσσωματώματα τύπου κλωβού) που έχει προτείνει ο V. Kumar. Η ενεργειακή κατάταξη των C_s και D_{2d} φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά

από την ηλεκτρονιακή συσχέτιση που περιλαμβάνεται στους υπολογισμούς. Συγκεκριμένα το ισομερές C_s είναι ενεργειακά χαμηλότερο σε επίπεδο θεωρίας Hartree-Fock και MP3, ενώ στο επίπεδο MP4 το ισομερές D_{2d} είναι σημαντικά χαμηλότερο ενεργειακά. Σε αντίθεση με προηγούμενες εργασίες από άλλες ερευνητικές ομάδες, βρήκαμε ότι το ισομερές C_{5v} Frank-Kasper είναι δυναμικά ασταθές ενώ βρίσκεται σημαντικά υψηλότερα ενεργειακά. Με σκοπό τον μελλοντικό πειραματικό χαρακτηρισμό των δομών παραθέτουμε το IR και Raman φάσμα των δύο ενεργειακά χαμηλότερων ισομερών. Τέλος, υπολογίζοντας το δυναμικό ιονισμού, ηλεκτροσυγγένεια, χημικό δυναμικό και τη χημική σκληρότητα, εξετάσαμε τη δυνατότητα χρήσης των συσσωματωμάτων αυτών ως δέκτες μεταφοράς φορτίου προς άλλα υλικά.

Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν στη συστοιχία υπολογιστών Moly της ομάδας μοριακού σχεδιασμού υλικών, στο τμήμα φυσικής του πανεπιστημίου Πατρών. Περισσότερα στοιχεία για τη συστοιχία Moly, αλλά και γενικότερα για συστοιχίες τύπου Beowulf δίνονται στο επόμενο κεφάλαιο.

4.5 Θεωρητικό συμπλήρωμα

Στο σημείο αυτό θα παρουσιάσουμε θέματα στα οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως η κατανόηση των οποίων, αν και δεν είναι κρίσιμη, βοηθάει ωστόσο στην καλύτερη εκτίμηση της σπουδαιότητας τους σε σχέση με το θέμα της εργασίας.

4.5.1 Φράγμα Schottky

Το φράγμα Schottky (*Schottky barrier*, *SB*) αποτελεί εξέχον παράδειγμα της σπουδαιότητας των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια διεπαφής μετάλλων-ημιαγωγών (metal-semiconductor, M-S). Το απλούστερο παράδειγμα ίσως αποτελεί η κατασκευή ημιαγωγών διόδων επαφής pn . Για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια διάδος pn ως στοιχείο κυκλώματος θα πρέπει να φέρει μεταλλικούς ακροδέκτες. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται δύο νέες επαφές M-S στα άκρα της διόδου pn . Ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής, η M-S επαφή χαρακτηρίζεται είτε ως *ωμική επαφή* (*ohmic junction*), οπότε διέρχεται ρεύμα οποιασδήποτε φοράς, είτε ως *ανορθώνουσα επαφή* (*rectifying junction*), περίπτωση κατά την οποία η ίδια η M-S επαφή λειτουργεί ως διάδο που καλείται *διάδος Schottky* (*Schottky diode*). Σε μια απλουστευμένη ιδανική περίπτωση όπου οι M-S επαφές είναι ανορθώνουσες, η διάδος pn δεν θα λειτουργούσε επειδή θα αποτελείτο από τρεις διόδους εναλλάξ πολωμένες σε σειρά. Στην πράξη όμως, λόγω δομικών ατελειών, επιφανειακής αναδόμησης (*surface reconstruction*) και προσμίξεων του ημιαγωγού κοντά στη διεπαφή M-S, αυτή λειτουργεί ως ωμική και η επαφή pn θα λειτουργήσει ως διάδος. Από μόνες τους οι διόδους Schottky είναι σημαντικές καθώς λειτουργούν σε μικρότερες τάσεις ενώ έχουν μικρότερους χρόνους αναστροφής επαναφοράς.

Η μελέτη διεπαφών M-S αποτελεί αντικείμενο έντονης έρευνας [23,69], ενώ μόλις πρόσφατα βρέθηκε μια ικανοποιητική, περισσότερο ποιοτική παρά ποσοτική, ερμηνεία για τους μηχανισμούς σχηματισμού του φράγματος Schottky [79]. Ωστόσο, για οποιαδήποτε αριθμητική σύγκριση με το πείραμα θα πρέπει να συμπληρωθεί με υπολογισμούς από πρώτες αρχές.

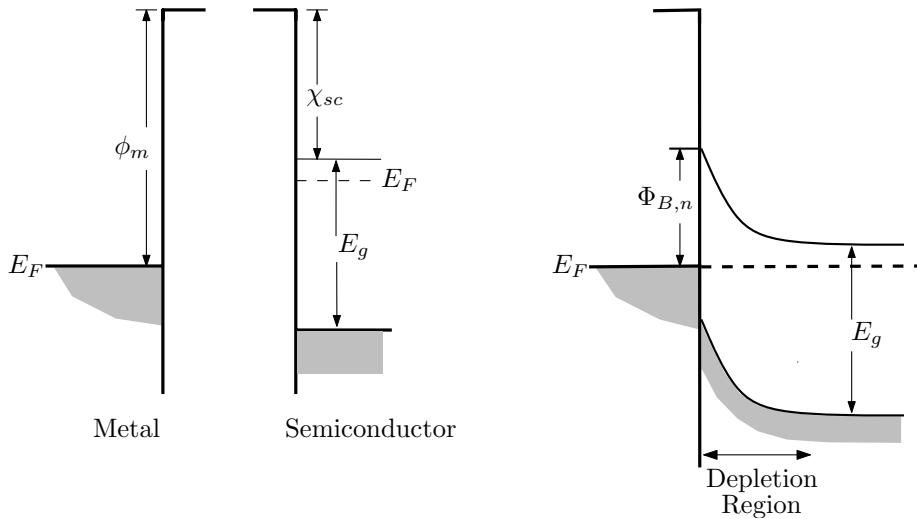
Το ύψος του φράγματος Schottky (*Schottky Barrier Height*, *SBH*) αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi του μετάλλου και του άκρου της ζώνης των φορέων πλειονότητας. Σε διεπαφή μετάλλου με ημιαγωγό τύπου- n το SBH είναι η διαφορά μεταξύ του ελάχιστου της ζώνης αγωγιμότητας και του επιπέδου Fermi του μετάλλου, ενώ για διεπαφή με τύπου- p ημιαγωγό το SBH είναι η διαφορά μεταξύ του μέγιστου της ζώνης σθένους και του επιπέδου Fermi. Ο συνήθης συμβολισμός του SBH είναι Φ_B . Συχνά χρησιμοποιούνται επιπλέον δείκτες όπως άνω δείκτης 0 όταν αγνοούμε την κάμψη των ζωνών (*band bending*)² και οι δείκτες n και p για τον προσδιορισμό του τύπου του ημιαγωγού π.χ., $\Phi_{B,n}^0$.

²Η συνθήκη για *flatband*, όπως καλείται, είναι η απουσία κάμψης των ζωνών πλησίον των διεπιφανειών M-S. Όταν έχουμε κάμψη ζωνών απαιτείται εφαρμογή εξωτερική τάσης (*bias*) για επιστροφή σε *flatband*.

Οι πρώτες προσπάθειες για την ερμηνεία του φράγματος Schottky έγιναν από τους W. Schottky και Sir Mott. Σύμφωνα με τη θεωρία Schottky-Mott όσο το μέταλλο και ο ημιαγωγός είναι μεμονωμένα βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, και συνεπώς το καθένα έχει το δικό του επίπεδο Fermi, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8(α). Ερχόμενα σε επαφή διαταράσσεται η θερμοδυναμική ισορροπία των συστημάτων, και προκειμένου να επανέλθουν σε ισορροπία απαιτείται η εξίσωση των επιπέδων Fermi, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8(β). Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού δίπολου από τη μεταφορά φορτίου μεταξύ του μετάλλου και του ημιαγωγού κατά το σχηματισμό της περιοχής έλλειψης φορέων ή περιοχή εκκένωσης (*depletion region*). Το ύψος του φράγματος υπολογίζεται από τις μακροσκοπικές τιμές των υλικών, συγκεκριμένα από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού χ_{sc} και τη συνάρτηση έργου (*work function*) του μετάλλου ϕ_m και δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi_{B,n} = \chi_{sc} - \phi_m \quad (4.4)$$

Η σχέση 4.4 είναι γνωστή ως σχέση *Schottky-Mott*.



Σχήμα 4.8: (α) Το μέταλλο και ο ημιαγωγός δεν είναι σε επαφή. Τα επίπεδα Fermi είναι διαφορετικά. (β) Σχηματισμός της επαφής M-S επιφέρει εξίσωση των επιπέδων Fermi

Η σχέση Schottky-Mott προκύπτει χωρίς καμία αναφορά στην ύπαρξη επιφανειακών καταστάσεων. Η κάμψη των ζωνών που φαίνεται στο σχήμα 4.8 προκύπτει επειδή οι καταστάσεις που βρίσκονται εντός του χάσματος του ημιαγωγού πρέπει να αποσβένουν μέσα στον ημιαγωγό.

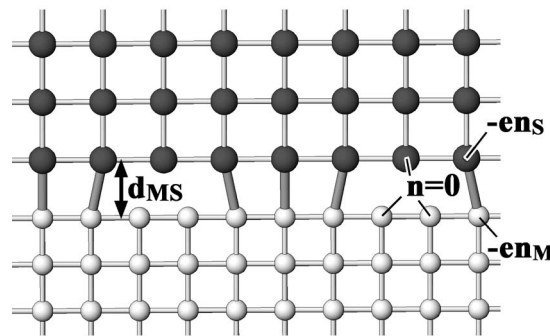
Οι προβλέψεις της θεωρίας Schottky-Mott όμως δεν επιβεβαιώνονται πλήρως από το πείραμα. Συγκεκριμένα, σε πολλές περιπτώσεις η χρήση μετάλλων με υψηλές τιμές συναρτήσεων έργου οδηγεί σε μικρότερες μεταβολές του SBH από αυτή που προβλέπει η σχέση Schottky-Mott. Η ασθενής εξάρτηση του ύψους του φράγματος Schottky από τη συνάρτηση έργου καλείται *Fermi level pinning*, καθώς το επίπεδο Fermi κατέχει παρόμοια θέση εντός του χάσματος ανεξάρτητα του μετάλλου που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, το πείραμα δείχνει μεγάλη εξάρτηση του SBH τόσο από την προετοιμασία της επαφής όσο και από τον προσανατολισμό των υλικών. Αυτό έρχεται να θυμίσει τη κβαντική θεώρηση περί δημιουργίας δεσμών στη διεπιφάνεια. Με το σκεπτικό αυτό, ο C.B. Duke πρότεινε ότι εκτός του δίπολου της περιοχής εκκένωσης, δημιουργείται ένα επιπλέον ηλεκτρικό δίπολο, το μικροσκοπικό, πολύ μικρότερης έκτασης, περίπου στο 1 nm γύρω απ' τη διεπιφάνεια. Υπολογισμοί που πραγματοποίησε στα πλαίσια της LDA και του jellium μοντέλου δίνουν ελάχιστη εξάρτηση από το μικροσκοπικό δίπολο. Στη συνέχεια, οι J.L. Freeouf και J.M Woodall εξετάζουν την εξάρτηση του του SBH από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια. Προτείνουν ότι ο ημιαγωγός δεν

βρίσκεται σε επαφή με το αρχικό μέταλλο με συνάρτηση έργου ϕ_m , αλλά με ένα μείγμα από μικρο-συσσωματώματα (microclusters). Έτσι, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η μέση τιμή των συναρτήσεων έργου αυτών των μικροσυσσωματωμάτων και να χρησιμοποιηθεί μια ενεργή συνάρτηση έργου ϕ_m^{eff} αντί της ϕ_m :

$$\Phi_{B,n} = \chi_{sc} - \phi_m^{eff} \quad (4.5)$$

Στο σκεπτικό αυτό κινείται εν μέρει και ο Beck [24,25], που αναφέρει ότι συσσωματώματα, όπως αυτά που μελετάμε στη παρούσα εργασία, ίσως να αποτελούν τα πρώτα προϊόντα αντιδράσεων στη διεπιφάνεια M-S. Όμως, αυτό δεν αποτελεί παρά εικασία καθώς συστηματική μελέτη στο θέμα αυτό δεν έχει γίνει.

Όμως, σκοπός μας εδώ δεν είναι να εξαντλήσουμε όλες τις προσπάθειες που έχουν γίνει για την ερμηνεία και υπολογισμό του SBH. Αξίζει πάντως να αναφέρουμε μια πολλά υποσχόμενη θεωρία του R.T. Tung [79] που παρουσιάστηκε το 2001 η οποία, κάνοντας χρήση μεθόδων μοριακής φυσικής, φαίνεται να δίνει ικανοποιητικές τιμές για το SBH, ενώ ερμηνεύει το Fermi level pinning και την εξάρτηση του SBH από τη δομή της διεπιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, θεωρεί ότι όταν το μέταλλο και ο ημιαγωγός ενωθούν και επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία (οπότε και εξισώνονται οι ενέργειες Fermi), θα σχηματιστούν χημικοί δεσμοί. Η γεωμετρία των δεσμών θα είναι διαφορετική από περιοχή σε περιοχή με συνέπεια να δημιουργηθεί δίπολο με τοπικές διακυμάνσεις. Το SBH τότε θα είναι η ζυγισμένη μέση τιμή (weighted average) των διακυμάνσεων αυτών. Η θεωρία είναι γνωστή ως *θεωρία πόλωσης δεσμού (bond polarization theory)*. Στο σχήμα 4.9 φαίνεται ο σχηματισμός των δεσμών μεταξύ ατόμων του μετάλλου και του ημιαγωγού στη διεπιφάνεια. Μεταφορά φορτίου γίνεται μόνον μεταξύ ατόμων της διεπιφάνειας που μετέχουν σε δεσμό.



Σχήμα 4.9: Τομή του μοντέλου μιας διεπιφάνειας M-S όπως χρησιμοποιείται στη θεωρία πόλωσης δεσμού. Οι παχοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου (κάτω) και του ημιαγωγού (πάνω). Μεταφορά φορτίου συμβαίνει μόνο μεταξύ ατόμων που μετέχουν στους δεσμούς της διεπιφάνειας.

Προκειμένου να εκτιμήσει το ηλεκτρικό δίπολο στη διεπιφάνεια, θεωρεί ότι η ενέργεια του i -ιστού ατόμου, στο οποίο έχει μεταφερθεί φορτίο Q_i , δίνεται σε δεύτερης τάξης προσέγγιση από:

$$E_i(Q_i) = E_i^0 + U_i + \frac{1}{2}Y_i Q_i^2 + \dots \quad (4.6)$$

όπου E_i^0 είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του ουδέτερου ατόμου, $-eQ_i$ το ολικό φορτίο, και τα U_i, Y_i οι πρώτες και δεύτερες παράγωγοι της ενέργειας ενός ατόμου ως προς το Q_i , δηλ. $U_i = (\partial E_i / \partial Q_i)_{Q_i=0}$ και $Y_i = (\partial^2 E_i / \partial Q_i^2)_{Q_i=0}$. Όπως είδαμε νωρίτερα, στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας, έχουμε $U_i = \frac{1}{2}(\chi_i + I_i)$ και $Y_i = \frac{1}{2}(I_i - \chi_i)$, όπου χ_i, I_i είναι αντίστοιχα η ηλεκτροσυγγένεια και το δυναμικό ιονισμού του ατόμου, ενώ το

Y_i είναι το chemical hardness. Η ολική ενέργεια του συστήματος τότε δίνεται από τη σχέση:

$$E_{tot}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \sum_i^N (E_i^0 + U_i + \frac{1}{2} Y_i Q_i^2) + \sum_{i \neq j}^N \frac{Q_i Q_j J_{ij}}{2} \quad (4.7)$$

όπου J_{ij} η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ενός ηλεκτρονίου στη θέση i και ενός άλλου στη θέση j , δηλ. $J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ij}}$, και d_{ij} η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων. Η απαίτηση να διατηρείται ολικά ουδέτερο το δείγμα, $\sum_i Q_i = 0$, οδηγεί, με τη χρήση πολλαπλασιαστών Lagrange, στην εύρεση των Q_i που ελαχιστοποιούν την ενέργεια του συστήματος. Προκύπτει έτσι μια πρώτη εκτίμηση για το μικροσκοπικό δίπολο και το SBH που μετά από μερικές πράξεις θα είναι:

$$\Phi_{B,n}^0 = \gamma_B(\phi_M - \chi_S) + (1 - \gamma_B) \frac{E_g}{2} \quad (4.8)$$

ενώ

$$\Phi_{B,p}^0 = \gamma_B(I_s - \phi_M) + (1 - \gamma_B) \frac{E_g}{2} \quad (4.9)$$

με

$$\gamma_B = 1 - \frac{e^2 N_B d_{MS}}{e_{it}(E_g + \kappa)} \quad (4.10)$$

όπου d_{MS} η απόσταση μεταξύ των ατόμων στη διεπιφάνεια, N_B είναι η πυκνότητα των χημικών δεσμών (που εν γένει είναι μικρότερος του συνολικού πλήθους ατόμων του ημιαγωγού ανά μονάδα επιφάνειας), και e_{it} η διηλεκτρική σταθερά στη περιοχή της διεπιφάνειας.

Οι σχέσεις (4.8) και (4.9) δίνουν μικρή εξάρτηση του SBH από τη συνάρτηση έργου, προβλέπουν ότι το SBH τείνει στο μισό του χάσματος ενώ το ίδιο το μοντέλο προβλέπει την εξάρτηση από τον προσανατολισμό.

Στην εικόνα 4.10 φαίνεται τομή πραγματικής διεπιφάνειας μεταξύ πυριτίου και νικελίου, που έχει προκύψει επιταξιακά. Η επιταξιακή κατασκευή διεπιφανειών πολύ συχνά δίνει ομογενή δομές και κατά συνέπεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διερεύνηση της σχέσης του SBH με τη γεωμετρία της διεπιφάνειας. Στην εικόνα φαίνεται ο προσανατολισμός (111) του Si και NiSi₂ (κοινός προσανατολισμός, συνεπώς τύπος A silicide). Με άλλες συνθήκες εναπόθεσης ο κρύσταλλος αναπτύσσεται διαφορετικά.

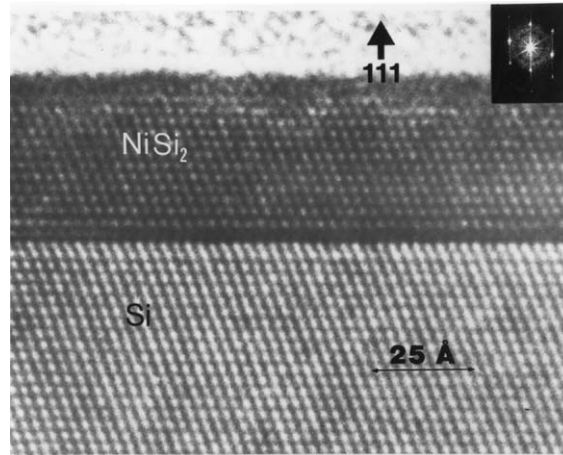
Η εξάρτηση του SBH από τον προσανατολισμό των επιπέδων, και κατά συνέπεια των χημικών δεσμών στη διεπιφάνεια, φαίνεται στο σχήμα 4.11, για τρεις διαφορετικούς προσανατολισμούς. Συγκεκριμένα για NiSi₂/Si(100), και δύο NiSi₂/Si(111) (τύπου A και B).

4.5.2 Μεταφορά φορτίου

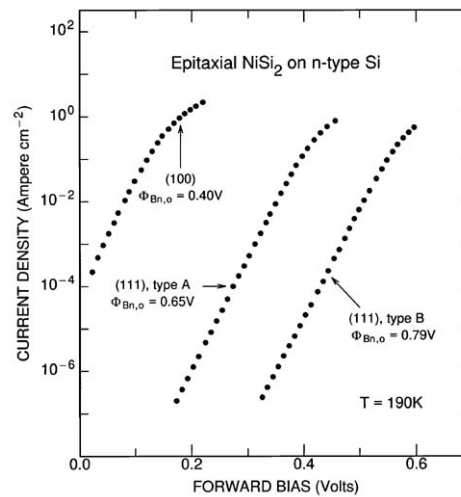
Μια ιδιότητα που ενδιαφέρει είναι η δυνατότητα των συσσωματωμάτων με ενσωματωμένο μέταλλο μετάπτωσης να ενεργήσουν ως μονάδες μεταφοράς φορτίου. Στα όσα ακολουθούν, ο υπολογισμός της ιδιότητας γίνεται βάση του χημικού δυναμικού και της χημικής σκληρότητας, ο οποίος όμως ανάγεται πρακτικά σε υπολογισμό του δυναμικού ιονισμού και ηλεκτροσυγγένειας των ισομερών.

Η έννοια του χημικού δυναμικού που χρησιμοποιούμε εδώ είναι όπως αυτή εμφανίζεται στη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας [17], και στην οποία έχει κεντρικό ρόλο. Το χημικό δυναμικό ορίζεται από την σχέση:

$$\mu = \left. \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right|_v = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.11)$$



Σχήμα 4.10: Υψηλής ανάλυσης εικόνα από TEM (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) της τομής πραγματικής διεπιφάνειας Ni-Si.



Σχήμα 4.11: Διάγραμμα ρεύματος-τάσης, στους 190K, επιφανειών NiSi₂ που προέκυψαν από επιταξία με μοριακές δέσμες σε υπόστρωμα Si. Τα μετρούμενα ύψη των φραγμάτων Schottky εξαρτώνται από τον σχετικό προσανατολισμών των επιπέδων

ενώ προκύπτει ότι

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_v \quad (4.12)$$

όπου, $\rho(\mathbf{r})$, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα,

N , το πλήθος των ηλεκτρονίων,

$E[\rho]$, η ολική ενέργεια,

$v(\mathbf{r})$, το εξωτερικό δυναμικό (δεν περιορίζεται στο δυναμικό Coulomb των πυρήνων)

$T[\rho]$, η κινητική ενέργεια,

$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$,

$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \mu$ μη κλασσικός όρος

Ο όρος J είναι η κλασσική (αυτο)άπωση της πυκνότητας ρ :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.13)$$

ενώ ο μη κλασσικός όρος εμπεριέχει την ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης (exchange-correlation). Η μεγαλύτερη δυσκολία στην επίτευξη υπολογισμών ακριβείας με την DFT εισάγεται από τη δυσκολία να βρεθεί η μορφή της F_{HK} . Οι ποσότητες με αγκύλες [] αποτελούν συναρτησιακά της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η εξίσωση (4.11) αποτελεί τη βασική εξίσωση της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας.

Σε κάθε μόριο (ή συσσωμάτωμα) το χημικό δυναμικό αποτελεί ολική ιδιότητα του συστήματος, σταθερό σε όλη την έκταση του μορίου, και κατ' αρχήν υπολογίσιμο από το πλήθος των ηλεκτρονίων N και το εξωτερικό δυναμικό v , $\mu = \mu[N, v]$. Όταν μόρια με διαφορετικά χημικά δυναμικά ενωθούν για να σχηματίσουν ένα νέο μόριο που και αυτό έχει κάποιο εν γένει διαφορετικό χημικό δυναμικό, και θεωρώντας ότι τα αρχικά μόρια διατηρούν την ταυτότητα τους, το χημικό δυναμικό τους εξισώνεται. Αυτό αποτελεί την αρχή εξίσωσης της ηλεκτραρνητικότητας του Sanderson.

Η συμπεριφορά αυτή θυμίζει το χημικό δυναμικό στη κλασσική μακροσκοπική θερμοδυναμική. Όταν δύο συστήματα έρθουν σε επαφή και επέλθει ισορροπία, το χημικό δυναμικό των επιμέρους συστημάτων εξισώνεται. Θεωρούμε δύο μόρια (ή γενικότερα συστήματα ατόμων) A και B. Όπως ακριβώς στη κλασσική θερμοδυναμική δημιουργείται ροή ουσίας από το υποσύστημα με υψηλό χημικό δυναμικό προς αυτό με χαμηλό χημικό δυναμικό, έτσι και στην περίπτωση μας, όταν $\mu_B^0 > \mu_A^0$, δημιουργείται ροή ηλεκτρονίων από το B στο A προς σχηματισμού του AB. Αυτό μπορούμε να το δείξουμε ως εξής:

Έστω $E(N)$ η ολική ενέργεια συστήματος N ηλεκτρονίων, τότε για $\Delta N \ll N$ έχουμε:

$$E(N + \Delta N) \simeq E(N) + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_v \Delta N + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right|_v (\Delta N)^2 + \dots \quad (4.14)$$

Εφαρμόζοντας την παραπάνω σχέση σε δύο μόρια A και B, και αντικαθιστώντας τους ορισμούς του χημικού δυναμικού και χημικής σκληρότητας (δεύτερη μερική παράγωγος ως προς το πλήθος ηλεκτρονίων), έχουμε:

$$E_A = E_A^0 + \mu_A^0 (N_A - N_A^0) + \eta_A (N_A - N_A^0)^2 + \dots \quad (4.15)$$

$$E_B = E_B^0 + \mu_B^0 (N_B - N_B^0) + \eta_B (N_B - N_B^0)^2 + \dots \quad (4.16)$$

όπου

$$\eta = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right|_v = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_v \quad (4.17)$$

Οι ποσότητες με άνω δείκτες 0 αναφέρονται σε μόρια έξω από το σύνθετο σύστημα AB.

Η ολική ενέργεια του σύνθετου συστήματος AB θα είναι:

$$E_A + E_B = E_A^0 + E_B^0 + (\mu_A^0 - \mu_B^0) \Delta N + (\eta_A + \eta_B) (\Delta N)^2 + \dots \quad (4.18)$$

όπου

$$\Delta N = N_B^0 - N_B = N_A - N_A^0 \quad (4.19)$$

Συνεπώς, για $\mu_B^0 > \mu_A^0$, μια ροή ηλεκτρονίων από το B στο A, δηλαδή θετικό ΔN , θα σταθεροποιήσει το σύστημα. Στη συνέχεια ποσοτικοποιούμε την σταθεροποίηση αυτή υπολογίζοντας την μεταβολή ΔE . Ελαχιστοποίηση της ενέργειας $E_A + E_B$ ως προς ΔN στην σχέση (4.18) δίνει:

$$\mu_A = \mu_B \quad (4.20)$$

όπου

$$\mu_A = \left. \frac{\partial E_A}{\partial N_A} \right|_v = \mu_A^0 + 2\eta_A \Delta N_A + \dots \quad (4.21)$$

$$\mu_B = \left. \frac{\partial E_B}{\partial N_B} \right|_v = \mu_B^0 - 2\eta_B \Delta N_B + \dots \quad (4.22)$$

Από τις παραπάνω, προκύπτει άμεσα ότι:

$$\Delta N = \frac{\mu_B^0 - \mu_A^0}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (4.23)$$

Η μεταφορά φορτίου, δηλαδή, είναι ευθέως ανάλογη της διαφοράς των χημικών δυναμικών των αρχικών συστημάτων. Από τις σχέσεις (4.18) και (4.23) προκύπτει ότι η μεταβολή στην ενέργεια λόγω μεταφοράς φορτίου είναι:

$$\Delta E = -\frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (4.24)$$

Η ενέργεια συνδέσεως (4.24) στην οποία καταλήξαμε μπορεί να θεωρηθεί ως μια πρώτη προσέγγιση του αποτελέσματος που δίνει η πλήρης θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας. Από τις σχέσεις (4.23) και (4.24) προκύπτει ότι για την εύκολη μεταφορά φορτίου από το σύστημα B στο σύστημα A θα πρέπει τα δύο συστήματα να έχουν μεγάλη διαφορά στο χημικό δυναμικό μ και μικρές τιμές χημικής σκληρότητας η_A και η_B .

Ο υπολογισμός του χημικού δυναμικού και της χημικής σκληρότητας μπορεί να γίνει με προσέγγιση διαφορών τριών σημείων (three-point finite-difference approximation). Τα τρία σημεία επιλέγονται να αντιστοιχούν στις ενέργειες των συστημάτων (N-1), N και (N+1) ηλεκτρονίων. Όμως, το δυναμικό ιονισμού ορίζεται ως $I = E(N-1) - E(N)$ και η ηλεκτροσυγγένεια ως $A = E(N) - E(N+1)$. Συνεπώς, το χημικό δυναμικό και η χημική σκληρότητα μπορούν να υπολογιστούν από τις σχέσεις:

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (4.25)$$

και

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (4.26)$$

4.5.3 Διαγράμματα DOS, PDOS και COOP

Η οπτικοποίηση των ενεργειακών επιπέδων αποδεικνύεται πολύ συχνά χρήσιμη μέθοδος για διερεύνηση των ιδιοτήτων ενός μοριακού συστήματος. Η *πυκνότητα καταστάσεων* (*Density of States*) ορίζεται ως το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων με ενέργειες μεταξύ E και $E + dE$:

$$\text{DOS}(E)dE = \text{πλήθος καταστάσεων με ενέργειες μεταξύ } E \text{ και } E + dE$$

Για ένα σύστημα με ιδιοκαταστάσεις ενέργειας ϵ_i η πυκνότητα καταστάσεων είναι:

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) \quad (4.27)$$

Τα ενεργειακά διαγράμματα που προκύπτουν από την παραπάνω σχέση αναπαριστούν τα ενεργειακά επίπεδα με διακριτό τρόπο. Ένα διακριτό διάγραμμα μπορεί να μετατραπεί σε καμπύλη εφαρμόζοντας μια κατάλληλη *Gaussian διεύρυνση* (*Gaussian broadening*) στις

ιδιοτιμές της ενέργειας. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε περίπτωση που έχουμε διακριτό φάσμα τιμών και θέλουμε να αναπαραστήσουμε την πυκνότητα των τιμών αυτών με συνεχή καμπύλη. Εφαρμόζεται για παράδειγμα και σε περιπτώσεις που έχουμε διακριτό φάσμα με μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων ενός μορίου και θέλουμε να βρούμε μια συνεχή πυκνότητα μηκών δεσμού, ή ακόμα και πυκνότητα γωνιών δεσμών. Η Gaussian διεύρυνση πραγματοποιείται βάση της σχέσης:

$$\begin{aligned} \text{DOS}(\epsilon) &= \sum_i \exp \left[-\frac{(\ln 2)(\epsilon - \epsilon_i)^2}{\Gamma^2} \right] \\ &= \sum_i \exp(-k(\epsilon - \epsilon_i)^2) \end{aligned} \quad (4.28)$$

με

$$k = 4 \ln 2 / (FWHM)^2$$

και

$$\Gamma = FWHM/2$$

όπου *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*) είναι το πλάτος της Gaussian καμπάνας στο μισό της κορυφής. Αποτελεί την ποσότητα που ρυθμίζουμε κατά περίπτωση ώστε να επιτύχουμε μορφή συνεχούς καμπύλης χωρίς να χάνεται κάθε πληροφορία για την υφή της.

Στην περίπτωση που το διακριτό φάσμα τιμών αποτελούν φασματοσκοπικά δεδομένα, συνήθως χρησιμοποιείται *Lorentzian διεύρυνση* (*Lorentzian broadening*), η οποία πραγματοποιείται βάση της σχέσης:

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_i \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\epsilon - \epsilon_i)^2} \quad (4.29)$$

Στη γενική περίπτωση, συμβολίζοντας με *F* την Gaussian ή Lorentzian συνάρτηση, έχουμε σε αντιστοιχία με την εξίσωση (4.27):

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_i F(\epsilon - \epsilon_i) \quad (4.30)$$

Για να βρούμε κατά πόσο ένα *τεμάχιο* (*fragment*) *A* (ένα τροχιακό, ένα άτομο, ομάδα τροχιακών, ή ομάδα ατόμων) συμβάλλει σε κάθε ενεργειακό επίπεδο, πολλαπλασιάζουμε τα ενεργειακά επίπεδα με συντελεστή βάρους τον χαρακτήρα του τεμαχίου $C_{A,i}$. Οι χαρακτήρες $C_{A,i}$ μπορεί να προκύψουν με πολλές μεθόδους, η πιο συνηθισμένη από τις οποίες είναι *ανάλυση πληθυσμών Mulliken* (*Mulliken Population Analysis, MPA*). Έτσι προκύπτει η *μερική πυκνότητα καταστάσεων* (*Partial Density of States, PDOS*):

$$\text{PDOS}_A(\epsilon) = \sum_i C_{A,i} F(\epsilon - \epsilon_i) \quad (4.31)$$

Το άθροισμα των PDOS όλων των τεμαχίων ισούται με την ολική πυκνότητα καταστάσεων, οπότε ισχύει ο κανόνας άθροισης:

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_A \text{PDOS}_A(\epsilon) \quad (4.32)$$

Για να υπολογίσουμε τις τιμές των συντελεστών $C_{A,i}$ χρησιμοποιούμε τον φορμαλισμό LCAO-MO και αναπτύσσουμε το *i*-οστό χωρικό μοριακό τροχιακό ψ_i σε σύνολο βάσης

ατομοκεντρικών (atom centered) χωρικών ατομικών τροχιακών ϕ_μ :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4.33)$$

όπου ο δείκτης μ αθροίζει πάνω σε ατομικά τροχιακά.

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης μεταξύ δύο συναρτήσεων βάσης θα είναι:

$$S_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (4.34)$$

Για ευκολία θεωρούμε την πιο απλή περίπτωση, ένα μοριακό τροχιακό δύο κέντρων:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (4.35)$$

το οποίο κανονικοποιούμε:

$$\begin{aligned} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau = 1 &= \int |c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2|^2 d\tau \\ &= c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Όταν θεωρούμε την επικάλυψη S_{ij} ίση με μηδέν (π.χ. στην ημιεμπειρική μέθοδο Zero Differential Overlap, ZDO) η συμβολή του ατομικού τροχιακού ϕ_μ στο i -οστό μοριακό τροχιακό δίνεται από το τετράγωνο του αντίστοιχου συντελεστή LCAO, $(c_{\mu i})^2$. Στη γενική περίπτωση με μη μηδενικό ολοκλήρωμα επικάλυψης, κατά την ανάλυση των τροχιακών πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η ποσότητα $2c_1 c_2 S_{12}$ που καλείται *πληθυσμός επικάλυψης Mulliken* (*Mulliken overlap population*). Στην MPA ο πληθυσμός επικάλυψης μοιράζεται εξίσου στα δύο άτομα, οπότε η συμβολή του ατομικού τροχιακού ϕ_μ στο i -οστό μοριακό τροχιακό δίνεται τότε από:

$$\sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (4.37)$$

Με την MPA μπορούμε να αναλύσουμε τα μοριακά τροχιακά ως προς τα τεμάχια που συμβάλλουν σ' αυτό. Το ποσοστό συμβολής του τεμαχίου A στο i -οστό μοριακό τροχιακό είναι:

$$\%_{A,i} = 100 * \sum_{\alpha \in A} \sum_{\nu} c_{\alpha i} c_{\nu i} S_{\alpha\nu} \quad (4.38)$$

όπου το α αθροίζει σε όλα τα ατομικά τροχιακά του τεμαχίου A και το ν αθροίζει σε όλα τα ατομικά τροχιακά του μορίου. Η προηγούμενη σχέση μπορεί να χωριστεί σε δύο επιμέρους όρους, δίνοντας τελικά:

$$\%_{A,i} = 100 * \left(\sum_{\alpha \in A} \sum_{\alpha' \in A} c_{\alpha i} c_{\alpha' i} S_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \notin A} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} \right) \quad (4.39)$$

Οι σχέσεις (4.38) και (4.39) δίνουν τις τιμές των χαρακτήρων $C_{A,i}$ που χρειάζονται για τον υπολογισμό την μερικής πυκνότητας καταστάσεων (4.31).

Εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού των χαρακτήρων $C_{A,i}$ είναι με τη μέθοδο squared-c population analysis (SCPA), των P. Ros και G.C.A. Schuit. Στη μέθοδο αυτή δεν λαμβάνονται υπόψη οι πληθυσμοί επικάλυψης και η συμβολή ενός τροχιακού ϕ_μ στο i -οστό μοριακό

τροχιακό είναι:

$$\frac{c_{\mu i}^2}{\sum_{\nu} c_{\nu i}^2} \quad (4.40)$$

όπου το ν αθροίζει σε όλα τα ατομικά τροχιακά.

COOP ή OPDOS

Ανάλυση και χαρακτηρισμός των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου μπορεί να γίνει με τη χρήση διαγραμμάτων COOP. Τα διαγράμματα αυτά εισήχθησαν από τους Hoffmann και Hughbanks [41,42] το 1983 ως μέθοδος ανάλυσης της δεσμικότητας των ενεργειακών επιπέδων. Ο Hughbanks κατά τον ορισμό των διαγραμμάτων COOP χρησιμοποιεί ένα λογοπαίγνιο και αναφέρει ότι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα ατομικά τροχιακά συνεργάζονται για τον σχηματισμό δεσμών και προτείνει το ακρωνύμιο COOP να προφέρεται ‘‘o-op’’. Τα διαγράμματα COOP συναντώνται στη βιβλιογραφία και ως διαγράμματα OPDOS [19] από το Overlap Population Density of States.

Από τη σχέση (4.37) γίνεται εμφανές ότι ο όρος επικάλυψης $2c_1c_2S_{12}$ σχετίζεται με τη δεσμικότητα. Όταν ο όρος αυτός είναι θετικός, τότε ο δεσμός είναι δεσμικός (bonding), ενώ όταν είναι αρνητικός ο δεσμός είναι αντιδεσμικός (antibonding).

Τα διαγράμματα COOP αποτελούν καμπύλες πυκνότητας καταστάσεων στις οποίες οι συντελεστές βάρους των καταστάσεων είναι οι πληθυσμοί επικάλυψης (orbital-population weighted density of states). Στη γενική περίπτωση όπου έχουμε δύο τεμάχια A και B κάνοντας χρήση της (4.31) με συντελεστές βάρους τους πληθυσμούς επικάλυψης $OP_{AB,i}$ των τεμαχίων A και B στο i -οστό μοριακό τροχιακό, έχουμε:

$$COOP_{AB}(\epsilon) = \sum_i OP_{AB,i} F(\epsilon - \epsilon_i) \quad (4.41)$$

με

$$OP_{AB,i} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} 2c_{\alpha} c_{\beta} S_{\alpha\beta} \quad (4.42)$$

Μέρος ΙΙΙ

Υλοποίηση υπολογιστικού συστήματος παράλληλης επεξεργασίας τύπου συστοιχίας Beowulf

Συστοιχίες υπολογιστών τύπου Beowulf

Famed was this Beowulf: far flew the boast of him,
son of Scyld, in the Scandian lands.
So becomes it a youth to quit him well
with his father's friends, by fee and gift,
that to aid him, aged, in after days,
come warriors willing, should war draw nigh,
liegemen loyal: by lauded deeds
shall an earl have honor in every clan.

---Beowulf

Οι εύρεση των ιδιοτήτων μορίων, συσσωματωμάτων και γενικότερα υλικών έχει υψηλό υπολογιστικό κόστος. Η τεχνολογία υπολογιστών προχωράει με ρυθμούς τέτοιους που η υπολογιστική ισχύς διπλασιάζεται περίπου κάθε 18 μήνες (νόμος του Moore), αν και τα τελευταία χρόνια έχουμε κάποιες αποκλίσεις από τον κανόνα αυτό. Το αποτέλεσμα αυτής της εξέλιξης είναι η γεωμετρική αύξηση της ισχύος των προσωπικών υπολογιστών (personal computer, PC) που σε συνδυασμό με το χαμηλό τους κόστος δημιούργησε μια νέα τάση στην αγορά, αυτή των *συστοιχιών Beowulf* (*Beowulf clusters*). Συστήματα αυτού του τύπου βρήκαν άμεσα εφαρμογή στη θεωρητική μελέτη υλικών.

5.1 Ιστορικά στοιχεία

Η ιδέα για τη δημιουργία ενός υπολογιστικού συστήματος παράλληλης επεξεργασίας υψηλών επιδόσεων και χαμηλού κόστους εμφανίστηκε γύρω στα τέλη του 1993. Οι Donald Becker και Thomas Sterling, σχεδίασαν και υλοποίησαν, για λογαριασμό της NASA, το πρώτο τέτοιο υπολογιστικό σύστημα χρησιμοποιώντας αποκλειστικά *άμεσα διαθέσιμα εμπορεύματα* (*Commodity Off The Shelf, COTS*). Το πρωτότυπο αυτό σύστημα αποτελείτο από 16 επεξεργαστές i486DX συνδεδεμένοι μεταξύ τους μέσω δικτύου Ethernet των 10Mbps. Πολύ σύντομα συστήματα αυτού του τύπου εξαπλώθηκαν και σε άλλους οργανισμούς και ιδρύματα, ιδίως όπου υπήρχε μεγάλη ανάγκη για υπολογιστική ισχύ χωρίς να υπάρχουν ανάλογα κονδυλία.

Η μεγάλη επιτυχία αυτών των συστημάτων οφείλεται σε συγκυρία πολλών γεγονότων. Οι προσωπικοί υπολογιστές εισχώρησαν στα γραφεία, στα σπίτια και στη βιομηχανία του παιχνιδιού δημιουργώντας μια μαζική αγορά που είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση φθηνών υποσυστημάτων υψηλής ποιότητας και επιδόσεων. Την ίδια περίπου εποχή έκανε την εμφάνισή του το λειτουργικό σύστημα *Linux*, που μαζί με άλλα εργαλεία *ανοιχτού λογισμικού* (*open source software*) όπως οι συμβολομεταφραστές GNU (*gcc*, *g77*, κ.α.), οι βιβλιοθήκες *MPI* (*Message Passing Interface*) και *PVM* (*Parallel Virtual Machine*), κάλυψαν τις όποιες ανάγκες λογισμικού υποδομής. Όσον αφορά τις ανάγκες για εξειδικευμένο κώδικα, ήταν ήδη διαθέσιμος σε ερευνητές της κοινότητας χρηστών υπολογιστών υψηλών επιδόσεων (High Performance Computer Community, HPCC).

Κατά το σχεδιασμό συστημάτων Beowulf, κύριος στόχος είναι η επίτευξη της μεγαλύτερης δυνατής υπολογιστικής ισχύος με το μικρότερο δυνατό κόστος. Ο συνδυασμός αυτός πολλές φορές δημιουργεί προβλήματα τη λύση των οποίων καλείται να δώσει ο σχεδιαστής τέτοιων συστημάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ένα πρόβλημα που εμφανίστηκε στο πρότυπο σύστημα των Becker και Sterling. Η υπολογιστική ισχύς των επεξεργαστών i486DX ήταν πολύ μεγάλη για μονή γραμμή Ethernet των 10Mbps. Την εποχή εκείνη οι Ethernet διακόπτες (switches) είχαν ακόμα υψηλό κόστος. Τη λύση έδωσε ο Becker γράφοντας έναν οδηγό για τις κάρτες δικτύου που χώριζαν την κίνηση του δικτύου σε δύο μέρη, δημιουργώντας έτσι δύο συζευγμένα κανάλια Ethernet (channel bonded Ethernet) που παρείχαν τελικά δικτύωση με συνολικά διπλάσιο εύρος

Με την πάροδο του χρόνου η τεχνική σχεδιασμού συστοιχιών Beowulf ωρίμασε, εμφανίστηκαν φθινοί διακόπτες Fast Ethernet, δηλαδή με ταχύτητες μεταγωγής 100 Mbps, και πρόσφατα Gigabit Ethernet διακόπτες, ενώ προτυποποιήθηκε η μετάδοση μηνυμάτων με τα MPI και PVM. Η σχεδίαση και υλοποίηση όλο και μεγαλύτερων Beowulf συστημάτων οδήγησε σε συστήματα που ανταγωνίζονται επάξια τους παραδοσιακούς υπερυπολογιστές, όπως το *Marylou4* του πανεπιστημίου Brigham Young University (<http://marylou.byu.edu/>) που αποτελεί το ισχυρότερο Beowulf σύστημα με Gigabit Ethernet δικτύωση (θέση 66 στη top500.org λίστα Νοεμβρίου 2005). Κατασκευάστηκε από την Dell και αποτελείται από 1260 επεξεργαστές Intel EM64T Xeon στα 3600 MHz σε 630 κόμβους, έχει συνολικά 2520 GB μνήμης RAM (4 GB ανά κόμβο) και επιδώσει στα 5.44 Tflops κατά LINPACK (Rmax).



Σχήμα 5.1: Η συστοιχία τύπου Beowulf, Marylou4. Στην 66^η θέση της top500 λίστας, αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με gigabit ethernet δικτύωση.

Αξίζει τέλος να αναφέρουμε ότι ο όρος “Beowulf” προέρχεται από τον μυθικό ήρωα του ομώνυμου επικού ποιήματος, που θεωρείται ότι είναι το πρώτο σωζόμενο αγγλικό ποίημα. Αποτελεί την ιστορία ενός θαρραλέου ήρωα με μεγάλη δύναμη ο οποίος νίκησε ένα θηρίο με όνομα Grendel.

5.2 Σχεδίαση και υλοποίηση της Moly

Οδηγός στη σχεδίαση ενός τέτοιου συστήματος είναι το είδος των προβλημάτων που επιθυμούμε να επιλύσουμε σε αυτό καθώς και το εξειδικευμένο λογισμικό που διαθέτουμε. Στη πρώτη φάση της σχεδίασης γνωρίζαμε ότι η παράλληλη έκδοση του κυρίου προγράμματος

(TURBOMOLE 5.6) που χρησιμοποιούσαμε μπορούσε να δουλέψει αποδοτικά σε τέτοιο σύστημα.

Το αρχικό σκεπτικό ήταν να καλύψουμε το δυνατόν περισσότερο τις απαιτήσεις για επικοινωνία μεταξύ των κόμβων. Οι οπτικοί διακόπτες Myrinet και οι αντίστοιχες κάρτες δικτύου προσφέρουν τους καλύτερους ρυθμούς μεταγωγής και με πολύ μικρό χρόνο απόκρισης καθιστώντας της λύση αυτή ιδανική. Το κόστος ενός τέτοιου διακόπτη όπως διαπιστώθηκε ήταν απαγορευτικό, οπότε καταφύγαμε στη επιλογή Gigabit Ethernet διακόπτη, που μόλις είχαν αρχίσει να εμφανίζονται στην ελληνική αγορά. Προκειμένου να μειωθεί ακόμα περισσότερο ο δικτυακός φόρτος οι κόμβοι θα έφερναν σκληρό δίσκο για τοπική αποθήκευση δεδομένων όποτε αυτό ήταν δυνατό, αν και η απόφαση αυτή αύξησε σημαντικά το ολικό κόστος του συστήματος. Όπως διαπιστώθηκε εκ των υστέρων, το υπολογιστικό όφελος είναι πραγματικά πολύ μεγάλο καθώς το TURBOMOLE δύναται να αποθηκεύει τοπικά τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων. Η εναλλακτική λύση θα ήταν κόμβοι χωρίς δίσκους η εκκίνηση (boot) των οποίων θα γινόταν μέσω δικτύου χρησιμοποιώντας πρωτόκολλο του *Preboot Execution Environment* (PXE) όπως το TFTP ή BOOTP. Η λύση αυτή είναι οικονομική και από άποψη χώρου, παράγοντας που είναι κρίσιμος σε πολύ μεγάλα συστήματα.

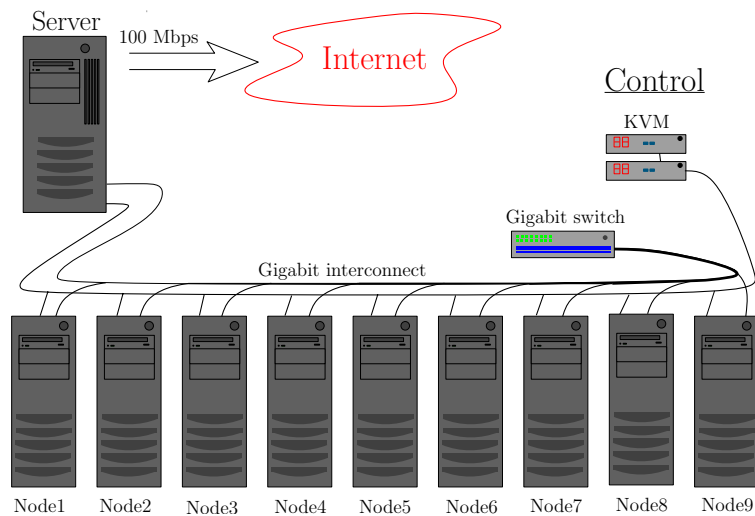
Πολλές φορές κρίνεται σκόπιμη η χρήση δύο υποδικτύων για την επικοινωνία μεταξύ των κόμβων, ένας δίαυλος μεγάλου εύρους για τη μεταγωγή δεδομένων και ένας δεύτερος, μικρότερης ταχύτητας, για τη μεταβίβαση εντολών. Η υψηλή ταχύτητα του Gbps Ethernet που επιλέξαμε μας επιτρέπει τη χρήση ενός μόνο διαύλου και για τις δύο λειτουργίες.

Ένα σημαντικό θέμα είναι η επιλογή μεταξύ κόμβων ενός ή δύο επεξεργαστών. Η κάθε περίπτωση έχει τα θετικά και τα αρνητικά της. Η επιλογή κόμβων των δύο επεξεργαστών κάνει οικονομία στον απαιτούμενο χώρο που θα φιλοξενήσει το σύστημα, απαιτεί λιγότερο εξοπλισμό υποδομής (π.χ. καταλαμβάνει μία θέση στους Gbps διακόπτες ανά ζεύγος επεξεργαστών, απαιτείται ένας σκληρός δίσκος ανά δύο επεξεργαστές κ.ο.κ.). Πρέπει όμως να λάβουμε υπόψη ότι (χρησιμοποιώντας λειτουργικό σύστημα Linux) η υπολογιστική ισχύς ενός τέτοιου συστήματος δεν είναι διπλάσια σε σχέση με το αντίστοιχο απλό, αλλά τείνει στο 160-180% της ισχύος του. Το κόστος των επεξεργαστών που παραλληλίζονται (XEON) είναι σημαντικά αυξημένο σε σχέση με τους αντίστοιχους απλούς (iP4). Επίσης, η αύξηση του ηλεκτρονικού θορύβου στους διαύλους μνήμης λόγω προσπέλασής της και από τους δύο (ή περισσότερους) επεξεργαστές XEON καθιστά αναγκαία τη χρήση ειδικής μνήμης που διαθέτουν αλγόριθμους εντοπισμού και διόρθωσης λαθών ECC (Error-Correction Codes). Τέτοιες μνήμες είναι εν γένει δύο φορές ακριβότερες των απλών μνημών. Η χρήση κόμβων ενός επεξεργαστή έχει ως κύριο προτέρημα το χαμηλό κόστος τόσο των επεξεργαστών όσο και της μνήμης. Η όποια απόφαση θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη όλους του παράγοντες που προαναφέραμε. Στη διαδικασία της επιλογής σημαντικό βοήθημα μπορεί να αποδειχθεί ένα απλό λογιστικό φύλλο με μεταβλητές τις επιμέρους παραμέτρους του συστήματος εποπτεύοντας την επίδραση στη συνολική ισχύ που επιφέρει η αλλαγή του σε κάθε παράγοντα. Για περιπτώσεις όπως η δική μας, όπου στόχος ήταν ο μεγαλύτερος λόγος υπολογιστικής ισχύος ανά κόστος, η επιλογή απλών κόμβων μάλλον είναι μονόδρομος. Στο μέλλον πάντως, και με την εμφάνιση των επεξεργαστών της AMD με διπλούς πυρήνες, για τον παραλληλισμό των οποίων (dual dual-core) μάλιστα δεν απαιτούνται μνήμες με ECC, η κατάσταση αυτή ίσως αντιστραφεί.

Στο σχήμα 5.2 φαίνεται διάγραμμα με τα βασικά στοιχεία της συστοιχίας Moly. Η τοπολογία της δικτύωσης είναι τύπου αστέρα (star network), όπως φαίνεται στο διάγραμμα (στον διακόπτη καταλήγουν δέκα καλώδια UTP). Η συνολική μνήμη RAM του συστήματος είναι 11 GB, με 1 GB να αναλογεί σε κάθε επεξεργαστή. Οι επεξεργαστές των κόμβων είναι της Intel, P4/2.8GHz (Prescott core). Κάθε κόμβος διαθέτει σκληρό δίσκο των 80 GB ενώ ο εξυπηρετητής των 120 GB.

Τέλος, για τον ταχύ και εύκολο χειρισμό των κόμβων το σύστημα εφοδιάστηκε με δύο διακόπτες KVM της D-Link (DKVM-8E) οι οποίοι επιτρέπουν τον χειρισμό συνολικά 16 κόμβων μέσω ενός μόνον πληκτρολογίου, ποντικού και οθόνης.

Moly Linux Beowulf Cluster



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα διασύνδεσης της συστοιχίας τύπου Beowulf, Moly. Στον διακόπτη καταλήγουν δέκα καλώδια UTP

5.3 Ρυθμίσεις της συστοιχίας

5.3.1 Δίκτυο

Η Moly (ας μας επιτραπεί η χρήση του θηλυκού γένους) αποτελεί μια συστοιχία Beowulf κατηγορίας I (class I) καθώς δεν έχει χρησιμοποιηθεί εξειδικευμένο υλικό παρά μόνο COTS. Σε συστήματα κατηγορίας II (class II) χρησιμοποιείται ειδικό υλικό κυρίως στο θέμα δικτύωσης. Οι πιο διαδεδομένες επιλογές δικτύωσης που υπάρχουν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, μαζί με τις μεταγωγές τους και το τρέχον κόστος τους. Μερικές από αυτές χρησιμοποιούνται και από κατασκευαστές μεγάλων συστημάτων.

Δικτύωση	Μεταγωγή (MB/sec)	κόστος
Fast Ethernet	11.25	-
Gigabit Ethernet	110	\$100 / κόμβο
Myrinet	200	\$1000 / κόμβο
SCI	150	\$1100 / κάρτα 4-θυρών
InfiniBand	800	\$900 κάρτα, \$1000 / θύρα

Η διαδικτύωση της Moly είναι τύπου gigabit ethernet και ο διακόπτης που χρησιμοποιείται είναι ο 16 θυρών 3COM 2816 (3C16478), με χωρητικότητα (capacity) 48 GBps. Οι κάρτες δικτύου (Network Interface Cards, NIC), είναι ενσωματωμένες στις μητρικές τόσο των κόμβων, Asus P4P800, όσο και του εξυπηρετητή, Intel SE7505VB2.

Ένα σημαντικό σημείο στις δικτυακές ρυθμίσεις των gigabit NIC είναι η χρήση *jumbo frames* (γνωστά και ως *jumbograms*). Η προεπιλεγμένη τιμή του ethernet frame είναι 1500 bytes και συνήθως φαίνεται στο MTU (Maximum Transmission Unit) του ethernet (εξαρτάται από τον οδηγό της εκάστοτε NIC). Την τιμή του μπορούμε να τη δούμε π.χ. με την εντολή *ifconfig* του Unix. Σε πολλές περιπτώσεις, η προεπιλεγμένη τιμή είναι πολύ μικρή για να γίνει αποδοτική αξιοποίηση του gigabit καναλιού καθώς απαιτούνται πολλά πακέτα για τη μεταγωγή των δεδομένων. Μικρό frame σημαίνει περισσότερα interrupts της CPU, ανάλωση χρόνου στην ανάλυση και δημιουργία των κεφαλίδων πολλών πακέτων και σημαντικά περισσότερες προσπελάσεις στη μνήμη, έχουμε δηλαδή περισσότερη επεξεργασία για μια συγκεκριμένη

μεταφορά δεδομένων. Τα gigabit ethernet *jumbo frames*, τα οποία είναι 9000 bytes (μερικές φορές και λίγο μεγαλύτερα), λύνουν το πρόβλημα, διπλασιάζοντας στις περισσότερες των περιπτώσεων τη πραγματική μεταγωγή και ταυτόχρονα μειώνοντας τη χρήση του επεξεργαστή (cpu utilization) στο μισό [21]. Με τα jumbo frames υπάρχει μεγάλο υπολογιστικό όφελος και στις περιπτώσεις εφαρμογών που χειρίζονται μεγάλα datagrams, όπως για παράδειγμα το NFS (Network File System) με datagrams των 8400 bytes. Η μεταφορά ενός NFS datagram απαιτεί 6 πακέτα ethernet frame ενώ αρκεί ένα μόνο jumbo frame. Η χρήση μεγάλων frames βρίσκει εφαρμογή όχι μόνο στα τοπικά δίκτυα, αλλά και στα WAN (Wide Area Network) [58]. Σημειώνουμε ότι η χρήση των jumbo frames δεν ενδείκνυται αν οι εφαρμογές είναι ευαίσθητες σε απότομες αυξομειώσεις (bursts, drops) του ρυθμού μεταγωγής δεδομένων, όπως είναι πολλές multimedia εφαρμογές

Η ρύθμιση του jumbo frame γίνεται με την εντολή *ifconfig*:

```
# ifconfig eth0 mtu 9000
# ifconfig eth0
eth0  Link encap:Ethernet HWaddr 00:04:23:88:50:A5
      inet addr:10.0.0.1 Bcast:10.255.255.255 Mask:255.0.0.0
      inet6 addr: fe80::204:23ff:fe88:50a5/64 Scope:Link
      UP BROADCAST RUNNING MULTICAST MTU:9000 Metric:1
      RX packets:238795912 errors:0 dropped:0 overruns:0 frame:0
      TX packets:236845488 errors:0 dropped:0 overruns:0 carrier:0
      collisions:0 txqueuelen:100
      RX bytes:3177542350 (3030.3 Mb) TX bytes:1341840225 (1279.6 Mb)
      Interrupt:52 Base address:0x7000 Memory:f0200000-f0220000
```

αλλαγή του MTU και ethernet frame

Για τη διευθυνσιοδότηση των κόμβων επιλέγονται διευθύνσεις από ένα εύρος τιμών που έχει δεσμευτεί για ιδιωτικά δίκτυα (private address space) [70]. Η επιλογή γίνεται από τις τιμές που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Κλάση	Εύρος ip διευθύνσεων
A	10.0.0.0 έως 10.255.255.255
B	172.16.0.0 έως 172.31.0.0
C	192.168.0.0 έως 192.168.255.0

Συνήθης τακτική είναι να δίνονται τέτοιες διευθύνσεις ώστε να ομαδοποιούνται κόμβοι με ίδια χαρακτηριστικά. Στους κόμβους της Moly δώσαμε ip: 10.0.1.1-9, ενώ στον εξυπηρετητή 10.0.0.1.

5.3.2 NFS και accounts

Για να είναι πρακτικά δυνατή η συνεργασία των κόμβων με στόχο την παράλληλη επεξεργασία, θα πρέπει να συμφωνούν κάποιες ρυθμίσεις μεταξύ των κόμβων και του εξυπηρετητή. Υπάρχουν πολλές στρατηγικές που μπορεί να χρησιμοποιήσει κανείς που ποικίλουν σε πολυπλοκότητα και ευκολία χρήσης. Κάποιες διανομές λειτουργικών διαθέτουν ακόμα και σύστημα με βάση δεδομένων (SQL) στην οποία σώζουν κάθε πτυχή των ρυθμίσεων των κόμβων (για παράδειγμα η διανομή Rocks, www.rockscluster.org). Λόγω του μικρού σχετικά μεγέθους της συστοιχίας μας δεν ασχοληθήκαμε με αυτοματισμούς στη δημιουργία των λογαριασμών και των εγκαταστάσεων. Οι ρυθμίσεις έγιναν όλες «με το χέρι».

Όλοι οι λογαριασμοί χρηστών που θα εκτελούν παράλληλο κώδικα με MPI ή PVM θα πρέπει να υπάρχουν σε κάθε κόμβο και με τα ίδια UID και GID. Χρησιμοποιούμε το σύστημα NFS για να είναι κοινοί οι κατάλογοι των χρηστών μεταξύ των κόμβων και του εξυπηρετητή. Στους καταλόγους αυτούς τα παράλληλα προγράμματα γράφουν δεδομένα που πρέπει να είναι προσβάσιμα από κάθε κόμβο. Τα υπόλοιπα γράφονται σε τοπικό κατάλογο και έτσι μειώνεται σημαντικά η χρήση του δικτύου. Για να γίνει ένας κατάλογος κοινός σε όλο το σύστημα, θα

πρέπει να υπάρχει στο αρχείο `/etc/exports`, μια γραμμή σαν την ακόλουθη:

```
/home/koukaras/ node*(rw,no_root_squash,sync)
```

καταχώρηση στο αρχείο `/etc/exports` που αφορά τον κατάλογο `/home/koukaras`

Για να φορτωθεί (`mount`) στους κόμβους ένας κατάλογος που έχει εξαχθεί με NFS θα πρέπει να υπάρχει στο αρχείο `/etc/fstab` όλων των κόμβων μια καταχώρηση σαν την ακόλουθη:

```
10.0.0.1:/home/koukaras /home/koukaras nfs defaults 0 0
```

καταχώρηση στο αρχείο `/etc/fstab` των κόμβων που αφορά τον κατάλογο `/home/koukaras`

5.3.3 rsh και ssh

Τα πακέτα μετάδοσης μηνυμάτων (PVM και MPI) που χρησιμοποιούνται από τα παράλληλα προγράμματα συνήθως κάνουν χρήση είτε του *rsh* (remote shell) είτε του *ssh* (secure shell) για την εκτέλεση κώδικα στους κόμβους.

Η ρύθμιση του *rsh* είναι σχετικά απλή υπόθεση. Ο ευκολότερος τρόπος είναι η δημιουργία του αρχείου `/etc/hosts.equiv`. Το αρχείο αυτό επιτρέπει ή αποκλείει συστήματα και χρήστες στο να χρησιμοποιούν τις *r*-εντολές, δηλαδή τις `rlogin`, `rsh` και `rcp`, χωρίς τη χρήση κωδικού πρόσβασης (`password`). Ενημερώνουμε το αρχείο με καταχωρήσεις της μορφής:

```
+ node1 koukaras
+ node2 koukaras
+ node3 koukaras
+ node4 koukaras
+ node5 koukaras
+ node6 koukaras
+ node7 koukaras
+ node8 koukaras
```

καταχώρηση στο αρχείο `/etc/hosts.equiv` των κόμβων που αφορά τον χρήστη `koukaras`

Παρόμοιες καταχωρήσεις θα πρέπει να υπάρχουν για κάθε χρήστη. Εναλλακτικά, μπορεί να γίνει ενημέρωση του αρχείου `~/rhosts` του κάθε χρήστη με παρόμοιο τρόπο.

Για τη ρύθμιση του *ssh* ακολουθήσαμε την παρακάτω τακτική: Δημιουργούμε ένα κλειδί `rsa` για το *ssh* (`ssh-keygen -t rsa`) το οποίο θα βρίσκεται στο αρχείο `/etc/ssh/ssh_host_rsa_key`, ενώ το αντίστοιχο δημόσιο κλειδί (public key) στο `/etc/ssh/ssh_host_rsa_key.pub`. Φροντίζουμε το κλειδί να είναι *το ίδιο σε όλους τους κόμβους*. Για να μπορούν οι χρήστες να προσπελάσουν τους κόμβους από οποιονδήποτε κόμβο, θα πρέπει να ενημερώσουν το αρχείο `~/ssh/known_hosts` καταχωρώντας το δημόσιο αυτό κλειδί μια φορά για κάθε κόμβο. Τέλος, ο κάθε χρήστης δημιουργεί ένα ζεύγος κλειδιών (κρυφό και δημόσιο). Το δημόσιο κλειδί των χρηστών θα πρέπει να βρίσκεται στο αρχείο `~/ssh/authorized_keys`. Η δήλωση του κλειδιού στο αρχείο αυτό θα πρέπει να τελειώνει με την ένδειξη *localmachine*, π.χ. `koukaras@localmachine`. Ο λόγος για αυτό είναι ότι επειδή ο κατάλογος είναι `mounted` με NFS, ο κάθε κόμβος εκλαμβάνει τη δήλωση σαν να προοριζόταν για τον ίδιο.

5.3.4 MPI

Το σύστημα μετάδοσης μηνυμάτων *MPI* (Message Passing Interface) είναι το πλέον καθιερωμένο και διαδεδομένο σύστημα του είδους του. Οι πιο γνωστές *open source* μορφές του είναι το *LAM/MPI* και το *MPI-CH*. Στη *Moly* είναι εγκατεστημένη και λειτουργεί η έκδοση *MPI-CH* που έχει καλύτερη υποστήριξη και είναι σχετικά πιο διαδεδομένη. Ωστόσο, η έκδοση *LAM/MPI* φέρεται να έχει καλύτερες επιδόσεις. Για παράδειγμα, το *LAM/MPI* επωφελείται από τη χρήση *jumbo frames* περισσότερο απ' ό,τι το *MPI-CH*. Αυτό πηγάζει κυρίως λόγω το

ότι κατά την αρχικοποίησή του, το LAM/MPI ρυθμίζει ανάλογα τα socket buffers αποστολής και λήψης, SOCK_SNDBUF και SOCK_RCVBUF, ενώ στο MPI-CH έχουν σταθερό μέγεθος ίσο με 4096 bytes.

Αφού έχουν γίνει οι ρυθμίσεις που έχουμε αναφέρει ως τώρα, για τη ρύθμιση του MPI μένει μόνο η δημιουργία ενός αρχείου που περιέχει τους κόμβους του συστήματος, machines.Linux (για Linux). Ο προεπιλεγμένος κατάλογος του αρχείου αυτού είναι `~mpi_homedir~/ch_p4/share/`. Η εκτέλεση παράλληλων προγραμμάτων που χρησιμοποιούν MPI γίνεται με την εντολή:

```
mpirun -np <πλήθος_κόμβων> <όνομα_προγράμματος>
```

Αξίζει να σημειωθεί ότι καταβάλλονται προσπάθειες για την ενοποίηση των δύο πιο διαδεδομένων συστημάτων μετάδοσης μηνυμάτων MPI και PVM σε ένα πρότυπο, το *PVMPI* [36].

5.4 Συμπληρωματικές πληροφορίες

5.4.1 Συνήθειες όροι

Ακολουθούν σύντομες επεξηγήσεις όρων που συναντώνται συχνά στη θεωρία παράλληλων υπολογιστικών συστημάτων.

ASMP: Asymmetric multiprocessing. Αρχιτεκτονική υπολογιστών δύο ή περισσότερων επεξεργαστών όπου σε κάθε επεξεργαστή ανατίθενται αποκλειστικά συγκεκριμένες εργασίες. Η αρχιτεκτονική αυτή πρωτοεμφανίστηκε με τα DEC's VMS 3, ενώ πλέον λίγοι κατασκευαστές την υποστηρίζουν. Η σχεδίαση τέτοιων συστημάτων είναι ευκολότερη, αλλά ταυτόχρονα θέτονται περιορισμοί στις επιδώσεις τους, καθώς απουσιάζουν μηχανισμοί που μοιράζουν τον υπολογιστικό φόρτο μεταξύ των επεξεργαστών.

Class I Beowulf: Κατηγορία συστοιχιών τύπου Beowulf κατασκευασμένα αποκλειστικά από άμεσα διαθέσιμο εμπορικό υλικό.

Class II Beowulf: Κατηγορία συστοιχιών τύπου Beowulf για την κατασκευή των οποίων γίνεται χρήση και ειδικού υλικού για την επίτευξη υψηλών επιδόσεων. Συνήθως το υλικό αυτό σχετίζεται με τη διαδικτύωση των κόμβων.

Distributed Shared Memory: Κατηγορία σχεδίασης λογισμικού και υλικού στην οποία κάθε κόμβος έχει πρόσβαση, πέραν της δικής του, και σε μια κοινή - μοιρασμένη - μνήμη.

Embarrassingly parallel: Κατηγορία προβλημάτων που μπορούν να χωριστούν σε επιμέρους προβλήματα και στη συνέχεια μοιράζονται μεταξύ των επεξεργαστών με λίγη ή καθόλου αλληλεπίδραση. Ο καθοριστικός παράγοντας επιδόσεων σε αυτές τις περιπτώσεις είναι η υπολογιστική ισχύς του κάθε επεξεργαστή. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί το *raytracing* στα γραφικά υπολογιστών (CGI, computer-generated imagery).

HPC: High-performance computing. Κλάδος της επιστήμης υπολογιστών που ασχολείται με την ανάπτυξη υπερυπολογιστών και λογισμικού που εκτελείται σε αυτούς. Συστοιχίες τύπου Beowulf (ειδικά κατηγορίας I) αδυνατούν πολλές φορές να λειτουργήσουν αποδοτικά για την επίλυση HPC προβλημάτων λόγω των υψηλών επιδόσεων που απαιτούνται σε όλα τα υποσυστήματα τους. Στις περιπτώσεις αυτές η χρήση υπερυπολογιστή είναι μονόδρομος.

Message Passing: Μοντέλο αλληλεπίδρασης μεταξύ επεξεργαστών ενός παράλληλου συστήματος. Στη γενική περίπτωση, ένα μήνυμα αποστέλλεται από έναν επεξεργαστή σε άλλον μέσω μιας διαδικτύωσης. Αν και η αποστολή πολλών μηνυμάτων έχει αντίκτυπο στις επιδόσεις του συστήματος, επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί μεταγωγής δεδομένων καθώς υπάρχουν λίγοι μόνον περιορισμοί στο μέγεθος των μηνυμάτων.

Multithreading: Μοντέλο παράλληλου προγραμματισμού το οποίο χρησιμοποιεί threads ως το βασικό είδος process.

NUMA: Non-Uniform Memory Access ή Non-Uniform Memory Architecture. Αρχιτεκτονική παράλληλων υπολογιστικών συστημάτων στην οποία κάθε επεξεργαστής διαθέτει τη δική του τοπική μνήμη. Οι επεξεργαστές επιτυγχάνουν υψηλούς ρυθμούς πρόσβασης στη τοπική τους μνήμη, ενώ πρόσβαση σε μη-τοπική μνήμη επιφέρει ποινές στις επιδώσεις. Η αρχιτεκτονική αυτή αποτελεί το επόμενο λογικό βήμα των SMP συστημάτων.

Process: Διεργασία. Εκτελέσιμη περίπτωση (instance) ενός προγράμματος. Περιγράφεται από το άνωμα κατάσταση που περιλαμβάνει πληροφορίες όπως η τρέχουσα τιμή του μετρητή προγράμματος, τιμές των μεταβλητών, των καταχωρητών κ.α.

SMP: Symmetric multiprocessing. Αρχιτεκτονική υπολογιστών όπου δύο ή περισσότεροι επεξεργαστές μοιράζονται κοινή μνήμη. Αποτελεί την πιο κοινή αρχιτεκτονική σε χρήση σήμερα. Τα υπολογιστικά αυτά συστήματα είναι εφοδιασμένα με λειτουργικό σύστημα που μπορεί να ισοκατανείμει τον υπολογιστικό φόρτο μεταξύ των επεξεργαστών. Επειδή η μνήμη εν γένει είναι αργή, η χρήση κοινής μνήμης από όλους τους επεξεργαστές αποτελεί ταυτόχρονα και το βασικό μειονέκτημα της αρχιτεκτονικής αυτής, καθώς σε πολλές περιπτώσεις επεξεργαστές περιμένουν για να παραλάβουν δεδομένα.

Threads: Νήματα. Συνεργαζόμενες διεργασίες (processes) που μοιράζονται την ίδια περιοχή μνήμης (memory space). Θεωρούνται «ελαφρά» καθώς εναλλαγή μεταξύ τους δεν συνοδεύεται από αλλαγή πλαισίου μνήμης (memory context).

Εργασία ICCMSE 2005

Nothing makes a person more productive than the last minute.

Μέρος της εργασίας του τέταρτου κεφαλαίου παρουσιάστηκε στο διεθνές συνέδριο ICCMSE τον Οκτώβρη του 2005. Στο παράρτημα αυτό παραθέτουμε την εργασία - *LSCCS 4*, 1492 (2005) - όπως αυτή δημοσιεύτηκε στα πρακτικά του συνεδρείου.

Structural and Electronic Properties of the Ni@Si₁₂ nanocluster.

E.N. Koukaras, C.S. Garoufalidis and A.D. Zdetsis¹

Department of Physics
University of Patras
26500 Patras, Greece

Received 15 July, 2005; accepted in revised form 8 August, 2005

Abstract: The structural and electronic properties of the Ni@Si₁₂ clusters are studied in the framework of the density functional theory using the hybrid functional B3LYP. A distorted hexagonal structure of Cs symmetry and a structure of S₄ symmetry are identified as the best candidates for the ground state of Ni@Si₁₂. The structures resulting by substitution of a Si atom in low lying Si₁₃ isomers or by insertion of a Ni atom in an energetically low lying Si₁₂ isomers, after a geometry optimization, are not energetically the lowest ones. We report energetic properties such as binding energies, ionization potentials, electron affinities and embedding energies.

Keywords: Metal encapsulated clusters; Nanocluster; Silicon; Transition metal; Ab initio calculations

PACS: 61.46.+w, 73.22.-f, 71.15.Nc, 36.40.Cg, 31.15.Ew, 82.30.Nr

1. Introduction

In the past 20 years there has been a considerable amount of research, both theoretical and experimental, on silicon based materials. The intense interest on TM encapsulated Si clusters is initiated by both the promising applications in nanotechnology and nanoscale electronics as well as its pure scientific significance. For example, advancements in the electronics industry have led to silicon based integrated circuits with elements (MOSFETS) as small as a few nanometers. Furthermore, stable silicon structures may serve as building blocks for the construction of novel nanoscale silicon based materials with a tunable band gap depending on the encapsulated TMA.

Within this perspective, a subject of great concern is the chemistry that occurs at the interface between a metal and a silicon surface. An example of such a process is the introduction of energy states, that lie between the valence and conduction band energy in semiconductors, from the metal-semiconductor reaction products. This type of energy states impede our ability to control Schottky barrier heights. The study of small and medium size silicon clusters reveals information related to the reaction at the interface. It has been speculated [1] that metal-containing stable silicon clusters may represent the earliest products formed at the interface.

Experimentally, the production and study of metal atom-silicon clusters was first reported by Beck[1]. In this work Beck et al. observed the formation of metal-containing silicon clusters for three types of transition metals atoms (TMA), specifically Tungsten (W), Molybdenum (Mo) and Chromium (Cr). The produced metal-containing silicon clusters exhibited increased stability compared to similar sized pure silicon clusters when subjected to photofragmentation. Hiura et al. report[2] that TMAs react with silane (SiH₄) producing Si clusters with an encapsulated TM atom. The TMA, considered to be endohedral, stabilizes the Si cage. The TMAs that react with SiH₄ to form stable cages have a partially filled d shell with *d* electrons ≥ 2 in the ground state. The TM@Si_n clusters that were formed lost their reactivity to SiH₄ when *n* reached 12 suggesting that TM@Si₁₂ constitute stable clusters.

From a theoretical point of view, the structural stability and electronic properties of TM@Si_n clusters have been heavily investigated the last few years with a large variety of theoretical methods. The difficulties entailed in such attempts can be readily appreciated when one considers that even for

¹ Corresponding author. Professor at the Physics Department of the University of Patras. E-mail: zdetsis@upatras.gr, zdetsis@physics.upatras.gr

small pure Si clusters (which have been under investigation for many years) there are still numerous fundamental issues to be resolved [8]. The incorporation of TMAs, such as Ni, introduce partially filled d-electrons (and possible different spin states) that makes the situation even more complex.

Up to date, there is little research done concerning specifically the Ni@Si₁₂ cluster. Menon et al.[3] have performed a series of TBMD as well as DFT calculations in an effort to identify the energetically more stable isomer of Ni@Si₁₂. The results of both theoretical approximations suggest that the lowest energy Ni-encapsulated Si structures is a cage of C_{5v} symmetry as the one shown in figure 1(h). Thus far, this conclusion has only been questioned by Kumar et al. [4] who suggest that the structure of C_{5v} symmetry of Menon et al. is the third lowest in energy, while a hexagonal prism and a chair structure are energetically more favorable than the former. Moreover, based on calculations on a double C_{5v} structure they claim that icosahedral packing is not favorable for Ni doping.

In this work we examine the geometric structure and electronic properties of TM encapsulated Si clusters, with a particular emphasis on the Ni@Si₁₂ cluster, which we present here.

2. Calculations

Several different approaches were adopted for the construction of the initial candidate geometries. We started by considering ideal fcc and hcp cells, with up to second order neighbors from a center Ni atom, as well as two additional structures of hexagonal and icosahedral symmetry. In all cases we performed symmetry unconstrained (C1) geometry optimizations, using the gradient corrected BP86[] functional with the SVP basis set [4s3p1d] for Si and [5s3p2d] for Ni. In this stage of the calculations the resolution of the identity (RI)[12] approximation for the two-electron integrals was consistently employed. In order to characterize the resulting structures, we defined their symmetry using loose symmetry criteria. The final symmetric species were then reoptimized in the framework of the hybrid three parameter, non-local correlation functional Becke-Lee, Parr and Yang (B3LYP) with the large triple-zeta quality split valence basis set, TZVP[5s4p1d] for Si and [6s4p3d] for Ni. Based upon prior experience[5], the B3LYP functional gives exceptionally accurate results for both electronic[5] and structural[8] properties for Si. Moreover, for the case of silicon clusters[8], it has been shown that the quality of B3LYP results is comparable to more sophisticated and computationally demanding methods, such as CCSD(T). For the case of TMA containing structures, the B3LYP functional (but even for other hybrid functionals) yields accurate binding energies, but rather short bond lengths[13]. Specifically for Ni, the bond lengths are rather elongated.

The geometric and electronic configuration of the clusters was determined by additional stability calculations, by performing calculations on different spin states (singlet, triplet, etc.), by employing occupation number optimization procedures using (pseudo-Fermi) thermal smearing and by comparing to other high level methods when it was considered necessary.

The bulk of our calculations were performed using the Turbomole[6] program.

Table 1: Energetic properties of the Ni@Si₁₂ isomers, Binding Energies (per atom) and Embedding Energies (see text for difference in definitions). The isomers are characterized by their symmetry group.

Sym	Spin State	BE / atom (eV)	EE (eV)	EE2 (eV)
Cs	s	3.170	5.435	3.3244
S4	s	3.166	6.017	3.2828
basket	s	3.131	5.432	2.8183
C2h	s	3.129	5.443	2.8015
C2v	s	3.109	5.687	2.5405
C2~	s	3.034	5.106	1.5637
C5v (g)	s	3.034	5.132	1.5596
C5v (h)	s	3.011	4.486	1.2639
C2v	t	3.117	5.443 [†]	2.6371

[†]This value corresponds to the pure Si cluster being in a triplet occupation.

3. Results and discussion

Our calculations reveal two distinct, nearly isoenergetic, low-energy structures for the Ni@Si₁₂ cluster of Cs and S4 symmetry. The Cs structure, shown in figure 1(a), is proposed by Kumar et al.[4] as the lowest energy structure for the Ni@Si₁₂ cluster. The S4 structure is not previously mentioned, to our knowledge, in any bibliography as a stable isomer of the Ni@Si₁₂ cluster. The Cs isomer can be

regarded as a hexagonal prism where a single Si atom has elongated bond lengths. The S4 isomer, shown in figures 1(b) and 1(b'), can be regarded as four distorted neighboring pentagons. Figures 1(b) and 1(b') correspond to a relative 90 degrees rotation.

The S4 isomer was obtained using as an initial geometry an hcp structure with a central Ni atom and up to second order neighboring Si atoms. A subsequent frequency calculation revealed no imaginary values. In the case of the Cs isomer the structure used as the initial geometry was a hexagonal prism of tight C_{2h} symmetry, as shown in figure 1(d). This (hexagonal) structure in itself is significant as it exhibits remarkable stability regardless of the TMA embedded[7]. As can be seen in Table 1, this hexagonal prism has a HL gap of 1.02 eV (using the TZVP basis set) which is in complete agreement with the value given by Sen et al.[7] (1.03 eV). However, a frequency calculation revealed three imaginary values. By performing a continuous cyclic procedure of distorting the structure in accordance to the imaginary frequencies, relaxing the new structure and reevaluating frequencies, in every case the final structure obtained was the distorted hexagonal prism (of Cs symmetry).

The procedure mentioned above that leads to the Cs structure, via a number of intermediate structures, suggests a flat potential energy surface (PES), and indicates that the stability of the structure may be a dynamic[8,14] process rather than a static one. The differences in energy between the intermediate structures are less than 0.38 eV.

Another isomer obtained from the initial hexagonal geometry is shown in figure 1(i) of C_{2v} symmetry. The difference in this case is the assignment of a triplet configuration. As can be seen in table 1, this is an energetically low structure. This structure is comprised of two distorted pentagons (not shown on figure 1(i) as they are on the left and right of the structure), neighboring with six distorted rhombuses, and capped by a single silicon atom. By omitting this single silicon atom, the remaining structure is non-convex.

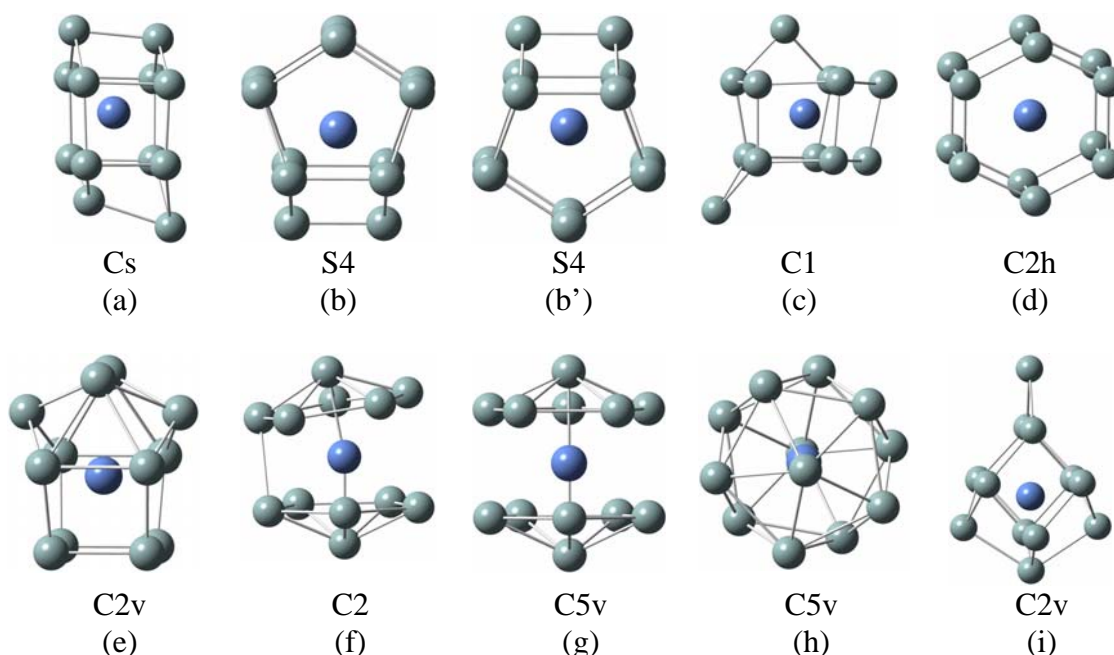


Figure 1: Low energy isomers of the Ni@Si₁₂ cluster, sorted by spin state and increasing energy. Structures (a),(b) are isoenergetic and correspond to the lowest energy isomers. Figures (b) and (b') correspond to the same isomer rotated by 90 degrees. Ni-Si bonding has been omitted wherever necessary for clarity.

The ability of a transition metal to stabilize a Si cluster of a specified size can be partially quantified by the Embedding Energy (EE). The EE is defined by two different ways in modern bibliography, given by the following relations:

$$EE = [E(\text{Si}_n)_u + E(\text{TM})] - E(\text{TM}@\text{Si}_n) \quad (1)$$

and

$$EE2 = [E(\text{Si}_n)_{\text{lowest}} + E(\text{TM})] - E(\text{TM}@\text{Si}_n) \quad (2)$$

In both relations the Embedding Energy is given by the difference in energy of the transition-metal embedded silicon cluster from the energy of the single TMA and of the pure Si_n cluster. The difference in the two definitions is in regard to the Si_n structure. In one case the coordinates of the Si atoms in Si_n are that of the TM@Si_n cluster (i.e. simply remove the TM), whereas in the other case the Si_n is the lowest-energy isomer of the Si_n cluster[11]. Our calculations correspond to both definition, the former being EE and the later EE2. The former definition gives an insight on the stabilizing effects of the TMA for the specific structure and thus is true to its designation. An advantage of the later definition is that the lowest-energy $(\text{Si}_n)_{\text{lowest}}$ cluster acts as a common reference, thus providing a means of comparing the stabilization effect of the TM atom in each TM@Si_n isomer. We present calculations based on both definitions as both of these quantities are found in current literature.

In addition to the properties listed in table 1, we have also calculated other electronic, energetic and structural properties. Our results show that the structures are not suited for a charge-transfer-type acceptor to other substances with the exception perhaps of structure C5v (h)[10]. This work is currently in progress.

Acknowledgments

We thank the University of Patras / Research Committee and particularly the basic research program "K. KARATHEODORI 2003" and the European Social Fund (ESF), Operational Program for Educational and Vocational Training II (EPEAEK II), and particularly the program PYTHAGORAS, for funding the above work.

References

- [1] S. M. Beck, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6306 (1989); S. M. Beck, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4233 (1987).
- [2] H. Hiura, T. Miyazaki and T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1733 (2001).
- [3] M. Menon, A. Andriotis, G. Froudakis, *Nano Lett.*, **2**, 301 (2002); A. Andriotis, G. Mpourmpakis, G. Froudakis and M. Menon, *New J. Phys.*, **4**, 78 (2002).
- [4] A. K. Singu, T. M. Briere, V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 146802 (2003).
- [5] C. S. Garoufalos, A. D. Zdetsis and S. Grimme, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 276402 (2001).
- [6] TURBOMOLE (Version 5.6), *Universitat Karlsruhe*, 2000.
- [7] P. Sen, L. Mitas, *Phys. Rev. B*, **68**, 155404 (2003).
- [8] A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. A*, **64**, 023202 (2001).
- [9] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [10] T. Miyazaki, H. Hiura and T. Kanayama, *Eur. Phys. J. D*, **24**, 241 (2003).
- [11] C. Xiao, F. Hagelberg, *Phys. Rev. B*, **66**, 075425 (2002).
- [12] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 283 (1995).
- [13] K. Yanagisawa, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **112**, 545 (2000).
- [14] A. Zdetsis, to appear in *Reviews on Advanced Materials Science (RAMS)* (2005)

Εργασία Physical Review B

And here I am, for all my lore,
The wretched fool I was before.
Called Master of Arts, and Doctor to boot,
For ten years almost I confute
And up and down, wherever it goes
I drag my students by the nose-
And see that for all our science and art
We can know nothing. It burns my heart.

---*Faust by Goethe (1749 - 1832)*

Η πλήρης εργασία που αφορά το συσσωμάτωμα Ni@Si_{12} δημοσιεύτηκε στο επιστημονικό περιοδικό *Physical Review B*. Στο παράρτημα αυτό παραθέτουμε την εργασία - *Phys. Rev. B* **73**, 235417 (2006) - όπως αυτή δημοσιεύτηκε στο εν λόγω περιοδικό.

Structure and properties of the Ni@Si₁₂ cluster from all-electron *ab initio* calculations

Emmanuel N. Koukaras, Christos S. Garoufalidis, and Aristides D. Zdetsis*

Department of Physics, University of Patras, 26500 Patras, Greece

(Received 19 December 2005; revised manuscript received 12 May 2006; published 20 June 2006)

The structural, electronic, and vibrational properties of the Ni@Si₁₂ cluster have been studied using all-electron *ab initio* calculations in the framework of the density functional theory (DFT) with the hybrid nonlocal exchange and correlation functional of Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP). Perturbation theory was also used for the lowest energy competing structures in order to unambiguously identify the ground state in view of marginal total energy differences at the DFT/B3LYP level of theory. To facilitate possible future experimental identification and to check the stability of the structures, we have performed vibrational analyses that include Raman and infrared spectra for the stable structures. Through the vibrational analysis, we have found that the C_{5v} symmetric Frank-Kasper structure, based on an icosahedral structural motif, which for some time was believed as the ground state, is unstable. Our calculations reveal a ground state of “cubic” D_{2d} symmetry, which at the fourth order of perturbation theory is about 1.3 eV lower than the alternative suggested ground state, based on a hexagonal structural motif. This distorted hexagonal structure of C_s symmetry at the DFT/B3LYP level of theory is practically isoenergetic to our cubic D_{2d} structure, with a marginal energy difference of about 0.04 eV. In addition to IR and Raman spectra, we have examined in detail electronic (bonding and binding), structural, and chemical characteristics that could be important for possible future applications of these or derived from these materials. Such characteristics include total and partial density of states, crystal orbital overlap populations, binding energies, ionization potentials, electron affinities, “chemical hardness,” and embedding energies.

DOI: [10.1103/PhysRevB.73.235417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235417)

PACS number(s): 61.46.Bc, 36.20.Kd, 36.20.Ng, 36.40.Cg

INTRODUCTION

In the past 20 years there has been a considerable amount of research, both theoretical and experimental, on silicon based materials. The strong interest^{1–5} on transition metal (TM) encapsulated Si clusters is due to the promising possible applications in nanotechnology and nanoelectronics, as well as to the understanding of fundamental properties. Recent developments in nanoelectronics have led to silicon based integrated circuits with elements as small as a few nanometers. Furthermore, stable silicon structures may serve as building blocks for the construction of nanoscale silicon based materials with a tunable band gap depending on the encapsulated transition metal atom (TMA).

The study of the physical and chemical properties at the interface between a metal and a silicon surface is very important.^{6,7} Such study for small and medium size silicon clusters can reveal important information about the physical and chemical processes taking place at the metal-semiconductor interface. Knowledge and understanding of such processes could be very important, for instance, for the understanding and possible control of Schottky barrier heights. It has been speculated⁸ that stable metal-containing silicon clusters may represent the earliest products formed at the interface.

Experimentally, the production and study of metal atom-silicon clusters was first reported by Beck.⁸ In this work Beck observed the formation of metal-containing silicon clusters for three types of transition metals atoms, specifically tungsten (W), molybdenum (Mo), and chromium (Cr). The produced metal-containing silicon clusters exhibited increased stability compared to similar sized pure silicon clusters when subjected to photofragmentation. Hiura *et al.*⁹ re-

port that TMAs react with silane (SiH₄) producing Si clusters with an encapsulated TM atom. The endohedral TMA stabilizes the Si cage. The TMAs that react with silane to form stable cages have a partially filled *d* shell with two or more *d* electrons in the ground state. The TM@Si_{*n*} clusters that are formed lose their reactivity to silane when *n* reaches 12, suggesting that TM@Si₁₂ complexes constitute stable clusters. Furthermore, Si₁₂ has the added advantage that it can accommodate all relevant structural patterns—icosahedral, hexagonal, and cubic. Therefore, the study of its structural properties could prove very important for the design of larger TM-semiconductor systems.

From a theoretical point of view, the structural stability and electronic properties of TM@Si_{*n*} clusters have been intensively investigated during the last few years with a large variety of theoretical methods. The results obtained by different techniques and/or different groups are not always compatible. This is more or less understandable in view of the complexity of the *ab initio* methods. The difficulties involved in such attempts can be readily appreciated when one considers that even for small pure Si clusters (which have been under investigation for many years) there are still numerous fundamental issues to be resolved.¹⁰ The incorporation of TMAs, such as Ni, introduces partially filled *d* states (and possible different spin states), thus making the situation even more complex.

To date, little work has been done concerning specifically the Ni@Si₁₂ cluster. Menon *et al.*¹¹ have performed a series of tight-binding molecular dynamics (TBMD) as well as density functional theory (DFT) calculations in an effort to identify the energetically more stable isomer of Ni@Si₁₂. The results of both theoretical approximations suggest that the lowest energy Ni-encapsulated Si structure is a cage of

C_{5v} symmetry, such as the one shown in Fig. 1(h). Thus far, this conclusion has only been questioned by Singh *et al.*,¹² who has suggested that the structure of C_{5v} of Menon *et al.* is the third lowest in energy, while a distorted hexagonal prism and a chair structure are energetically more favorable than the former. Moreover, based on calculations on a double C_{5v} structure they claim that icosahedral packing is not favorable for Ni doping. Our work is a detailed study of the structural, electronic, and dynamical (vibrational) properties of possible Ni@Si₁₂ clusters. Our calculations indeed verify that the C_{5v} structure is not the ground state, and also reveal an energetically even lower structure as the equilibrium geometry of the Ni@Si₁₂ cluster. This conclusion is based on high (fourth) order perturbation theory. To facilitate possible future characterization, we have calculated a variety of properties including IR (infrared) and Raman vibrational spectra.

TECHNICAL DETAILS OF THE CALCULATIONS

We have performed all-electron *ab initio* calculations in real space in the framework of density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA). For the lowest energy structures we have complemented our calculations with *ab initio* perturbation theory up to fourth order.

Several approaches have been adopted for the construction of the initial candidate geometries, since the usual geometry optimizations (performed at zero temperature) are more or less biased by the initial geometry and charge distribution. We started by considering structures based on ideal fcc and hcp cells, with up to second order neighbors from a central Ni atom, as well as additional structures based on hexagonal and icosahedral symmetry. In all of these cases we have performed symmetry unconstrained (C_1) geometry optimizations, in the framework of the density functional theory (DFT) using the gradient corrected BP86 functional¹³ (GGA approximation). In these calculations we have used the SVP¹⁴ basis set ([4s3p1d] for Si and [5s3p2d] for Ni) and the resolution of the identity¹⁵ (RI) approximation for the two-electron integrals. In the second stage of the calculation we have symmetrized (wherever possible) the resulting structures (using loose symmetry criteria) and reoptimized them using tight optimization criteria, in the framework of the hybrid three parameter, nonlocal correlation functional of Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP).¹⁶ Based upon prior experience,¹⁷ the B3LYP functional gives very accurate results for both electronic and structural properties for Si. Moreover, for the case of silicon clusters,¹⁰ it has been shown that the quality of B3LYP results is comparable to more sophisticated and computationally demanding methods, such as coupled-cluster with single, double, and perturbative triple excitations [CCSD(T)]. This second round of B3LYP calculations, performed under symmetry constraints, involves the larger triple-zeta quality split valence TZVP¹⁸ basis set ([5s4p1d] for Si and [6s4p3d] for Ni). As a third and final step, all structures with non- C_1 symmetry were further checked for possible symmetry deviations by reoptimization without any symmetry constraints. The geometry optimizations were first performed with the TURBOMOLE

program package,¹⁹ using the Ahlrichs method²⁰ in redundant-internal-coordinate space, imposing convergence criteria for the residual force smaller than 10^{-4} atomic units. The second round of the (B3LYP/TZVP) optimizations was repeated with the GAUSSIAN-03²¹ program package using the Berny algorithm²² and (again) tight optimization criteria. These criteria, in addition to residual forces (both average and maximum) smaller than 1.5×10^{-5} a.u., involve also the condition of residual displacements (both average and maximum) smaller than 6×10^{-5} a.u. At this point, it should be noted that, even with tight optimization criteria, the optimization algorithms do not necessarily converge to stable solutions (geometries). For this reason, we have additionally performed a vibrational analysis in order to identify the structures which correspond to real minima of the calculated potential energy hypersurface.

We have checked that the correct ground state electronic configuration has been obtained by performing multiple calculations on different fixed spin states (singlet, triplet, etc.) and by employing an occupation number optimization procedure using (pseudo-Fermi) thermal smearing. In addition, the quality of the ground state wave functions was tested by suitable stability calculations. The vibrational calculations were also used to produce the IR and Raman spectra. Compared to infrared intensities (which depend on the square of the dipole moment gradients and the vibrational frequencies), the Raman activities involve the square of the polarizability derivative, which requires the calculation of the third derivative of the system energy with respect to coordinates and electric field. Thus, the calculation of Raman spectrum is by no means a trivial task. Needless to say, the same is true for the experimental measurements.²³ The IR and Raman experimental techniques for such systems are known as “surface plasmon-polariton enhanced Raman spectroscopy” and as “vacuum Fourier-transform infrared spectroscopy.”²³ In the present work the polarizability derivatives were computed with the GAUSSIAN-03²¹ program package, using numerical differentiation of the analytic dipole gradients with respect to the applied electric field. Static Raman intensities (zero-frequency, nonresonant) were computed in the double harmonic approximation,^{23,24} ignoring cubic and higher force constants and omitting second and higher polarizability derivatives.

For the two energetically lowest structures, i.e., the D_{2d} and C_s isomers, which are almost isoenergetic at the B3LYP/TZVP level, we have also performed full Møller-Plesset²⁵ (MP) perturbation calculations up to fourth order (full MP4, or MP4SDTQ, i.e., MP4 involving single, double, triple, and quadruple excitations from the Hartree-Fock ground state Slater determinant) to test the conclusions obtained by the B3LYP method.

In order to make the electronic properties more transparent, we have developed a simple computer code to calculate crystal orbital overlap populations (COOP) as well as total and partial densities of states (DOS). The contribution of the Ni-related states to the total DOS is based on Mulliken population analysis (MPA), as is the calculation of the overlap populations. The overlap populations were used in order to produce the COOP diagrams. These diagrams, which were initially introduced by Hughbanks and Hoffmann,²⁶ are in

essence weighted DOS diagrams, the weights being the overlap population (OP_{AB}) of selected orbitals in the specific energy range. For the i th molecular orbital (MO), the overlap population between two groups (usually called fragments) A and B of atomic orbitals (AO) is given by

$$OP_{AB,i} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} c_{ai}^* c_{bi} S_{ab},$$

where the index a runs on orbitals in group A and b runs on orbitals in group B . The coefficients c_{ai} represent the linear combination of atomic orbitals (LCAO) expansion of the i th MO on the AOs of group A , and S_{ab} is the overlap matrix. Interpretation of these diagrams is straightforward; regions of positive value correspond to bonding states while negative values correspond to antibonding states.

RESULTS AND DISCUSSION

Our B3LYP/TZVP calculations reveal two distinct, nearly isoenergetic, lowest energy structures for the Ni@Si₁₂ cluster of C_S and D_{2d} symmetry. The C_S structure, shown in Fig. 1(a), was originally proposed by Singh *et al.*¹² as the lowest energy structure for the Ni@Si₁₂ cluster. The C_S isomer can be regarded as a distorted hexagonal prism where one of the Si atoms has elongated bond lengths. The D_{2d} isomer, shown in Fig. 1(b), can be regarded as four joint distorted neighboring pentagons. Slightly higher in energy (0.5 eV above C_S), we find two almost isoenergetic structures [one of which is shown in Fig. 1(c)] of C_1 symmetry. These structures, which apparently correspond to the chairlike structure of Singh *et al.*, are comprised of two parallel distorted pentagons with two apex Si atoms attached on opposite sides of the pentagon planes. The main difference between them is the relative position of the two apex Si atoms.

The D_{2d} isomer was obtained using as an initial geometry an hcp structure with a central Ni atom with first and second neighbors of the central Ni atom. Subsequent frequency calculations have verified that this structure is really stable, corresponding to a minimum of the energy hypersurface. This structure satisfies the isolated rhombus rule (IRR) proposed by Kumar⁵ as a criterion of the maximum stability for silicon based “fullerenes” (cages). According to the IRR, in order to minimize the bonding strain, rhombi faces (in this case, square faces) should be placed furthest apart. This originates from the tendency of silicon to create sp^3 bonded structures. The IRR is the analogue of the isolated pentagon rule (IPR) for carbon fullerenes, in which case strain is induced by the existence of pentagons.

In the case of the C_S isomer the structure used as the initial geometry was a hexagonal prism of tight C_{2h} symmetry, as shown in Fig. 1(d). This (hexagonal) structure in itself is significant as it exhibits remarkable stability regardless of the TMA embedded.²⁷ However, frequency calculations revealed three imaginary values. By performing a continuous cyclic procedure of distorting the structure in accordance to the imaginary frequencies, relaxing the new structure and reevaluating frequencies, in every case we were finally lead to the C_S structure of Fig. 1(a).

The small energy differences between the first few structures in Fig. 1 as well as the procedure mentioned above that

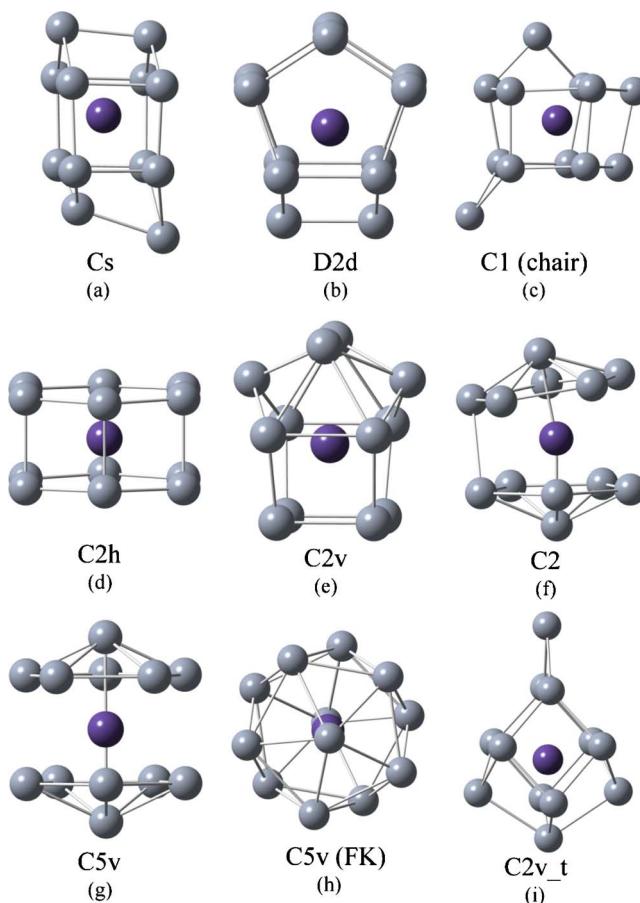


FIG. 1. (Color online) Low energy isomers of the Ni@Si₁₂ cluster, ordered from top to bottom by increasing energy (at the B3LYP level). The C_{2v} isomer (i), which has a triplet spin configuration, is placed at the end. Ni-Si bonds have been omitted for clarity. Structures (a) and (b) are isoenergetic at the B3LYP level while the D_{2d} isomer lies much lower at the level of fourth order perturbation theory.

leads to the C_S structure, via a number of intermediate structures, suggests a rather flat potential energy surface, which makes the location of the global minimum difficult. Since the energy difference of the C_S and D_{2d} isomers is only 0.04 eV, which further reduces to about 0.03 eV when zero-point corrections are taken into account, we have performed additional calculations using Møller-Plesset perturbation theory of up to fourth order with the TZVP basis set. This level of fundamental (high order perturbation) and technical (larger basis set) approximations is almost mandatory for such small energy differences. The geometries of the two isomers where reoptimized at the MP2 level of theory and subsequent single-point energy calculations were performed at the MP3 and full MP4 (or MP4SDTQ) level. The results reveal that the energetic ordering of the isomers change at the MP2 and MP4 levels while remaining the same at the Hartree-Fock and MP3 level. In particular, the MP4 results reveal a significant energy difference with the D_{2d} isomer lying 1.3 eV lower than the C_S isomer. The large difference in favor of the D_{2d} isomer is also verified by similar MP4 calculations at the B3LYP geometry. The fluctuations of the energy difference at

various levels of Møller-Plesset perturbation theory is reminiscent of the case of Si_6 .¹⁰

Another low energy isomer, of C_{2v} symmetry [Fig. 1(i)], was obtained from the initial hexagonal geometry with a triplet spin state. It consists of two distorted pentagons [not shown on Fig. 1(i) as they are on the left and right of the structure], neighboring with six distorted rhombi, and capped by a single silicon atom.

The isomer of C_2 symmetry shown in Fig. 1(f) was obtained through distortions of the C_{5v} isomer in Fig. 1(g) following the modes with imaginary frequencies.

The isomer of C_{5v} symmetry shown in Fig. 1(h), known as a Frank-Kasper²⁸ (FK) structure of 12 neighbors, does not exhibit the stability reported¹¹ in previous calculations. Frequency calculations reveal modes with imaginary frequencies; thus, this isomer does not correspond to a real minimum. Distortions of this isomer lead to the chair isomer shown in Fig. 1(c). However, its pentagonal prism (two capping Si atoms removed) has been previously used¹¹ as a building block for the construction of Si nanotubes. The reported stability of these nanotubes is probably not immediately related to the stability of the FK isomer, as has been speculated, but rather is inherent to the nanotube as a whole.

The bonding characteristics of the clusters can be economically and efficiently visualized with a bond length distribution diagram. The comparison of such diagrams for the various isomers could reveal useful qualitative trends related to the observed energetic differences. In Fig. 2 we have plotted the Si-Si bond distribution diagrams for the five energetically lowest isomers that do not exhibit imaginary frequencies, i.e., the isomers denoted as C_S , D_{2d} , Chair, C_{2v} triplet, and C_{2v} , and also for the C_{5v} FK isomer. In the case of C_S and D_{2d} , there is a narrow distribution of the bond lengths with an average value of approximately 2.4 Å, while for the FK isomer the existence of long bonds is evident. We note that long bonds tend to appear as one moves to isomers of increasing energy. The spherical symmetry of the FK isomer

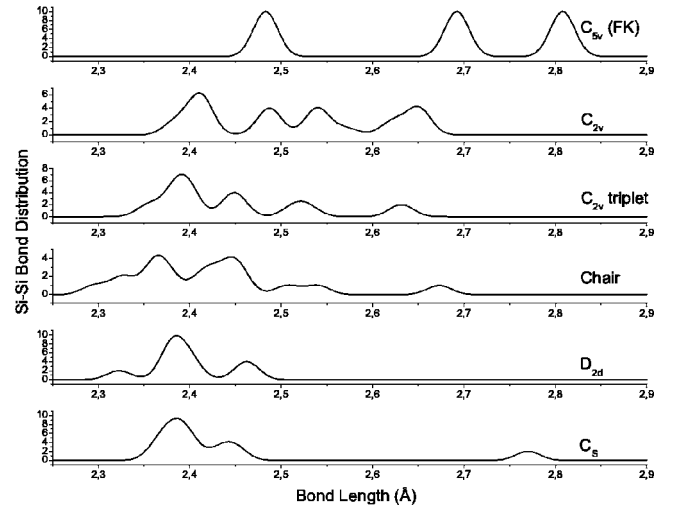


FIG. 2. Si-Si Bond Distribution for the stable isomers C_S , D_{2d} , Chair, C_{2v} triplet, and C_{2v} as well as the C_{5v} FK isomer. The existence of long bonds is evident in the case of the C_{5v} isomer. The ordering of the diagrams is of decreasing energy going from top to bottom.

is not favorable for the Si mesh. This, along with the existence of long bonds, would suggest that the hollow Si C_{5v} cage (i.e., having removed the Ni atom) would benefit (energetically) more than the other two clusters, from the insertion of the Ni atom. Surprisingly enough, a simple examination of the embedding energies reveals that this is not the case.

The ability of a transition metal to stabilize a specific Si cage cluster can be partially quantified by the embedding energy (EE), which is defined as the difference in energy of the transition-metal embedded silicon cluster from the energy of the single Ni atom and of a Si_{12} cluster. Depending on what structure is used for the Si_{12} cluster, there are two distinct definitions, denoted here as EE and EE2. Both of

TABLE I. Energetic properties of the Ni@Si_{12} isomers, total electronic energy (without zero-point energy correction) E , zero-point energy correction ε , Binding energy BE (per atom) HOMO-LUMO gap HL , total energy differences from C_S (without zero-point energy) ΔE , and embedding energies EE, EE2 (see text for difference in definitions). The isomers are ordered by increasing energy. The first three columns include the symmetry of the structures, spin multiplicity, as well as the number of imaginary frequencies obtained by frequency calculations (at the (DFT/B3LYP level). The energy values in parenthesis correspond to the results of full fourth order perturbation theory.

Symmetry	Spin State	Im.	Energy (Ha)	ε (eV)	HL gap (eV)	ΔE from C_S (eV)	BE/atom (eV/atom)	EE (eV)	EE2 (eV)
C_S	s	0	-4981.784 (-4976.779)	0.56	1.55	0.00	3.17	5.43	3.32
D_{2d}	s	0	-4981.783 (-4976.829)	0.55	1.60	0.04	3.17	6.02	3.28
C_1 (chair)	s	0	-4981.765	0.54	1.53	0.51	3.13	5.43	2.82
C_{2h}	s	3	-4981.764	0.52	1.02	0.52	3.13	5.44	2.80
C_{2v}	t	0	-4981.759	0.53	1.20	0.69	3.12	5.44	2.64
C_{2v}	s	0	-4981.755	0.50	1.55	0.78	3.11	5.69	2.54
C_2	s	0	-4981.719	0.46	1.68	1.76	3.03	5.11	1.56
C_{5v}	s	2	-4981.719	0.46	1.67	1.76	3.03	5.13	1.56
C_{5v} (FK)	s	2	-4981.708	0.41	1.16	2.06	3.01	4.49	1.26

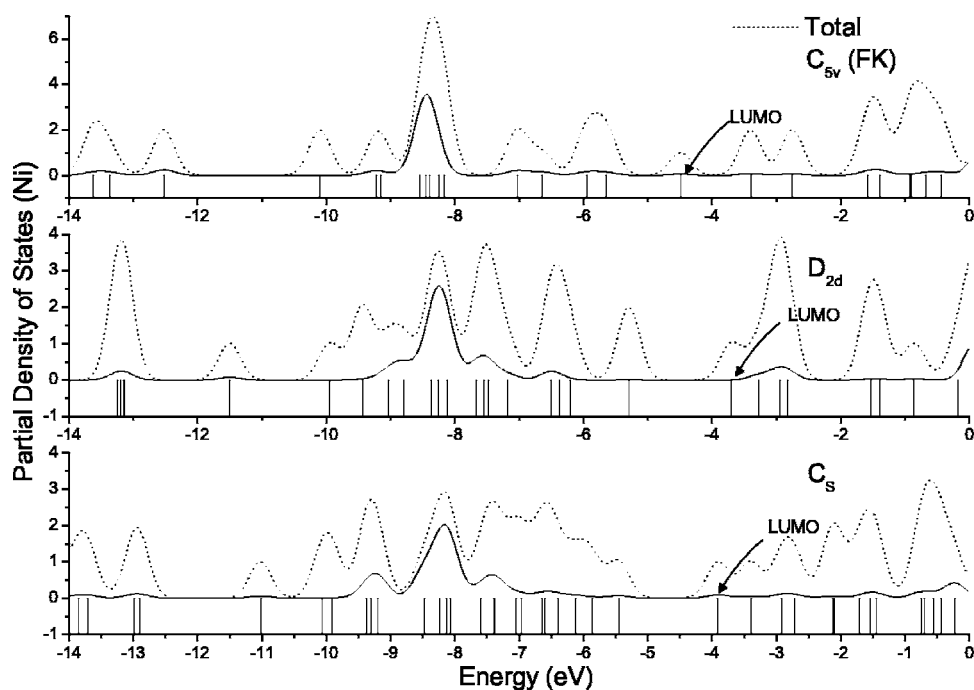


FIG. 3. Energy level diagrams and total and partial density of states diagrams for the two lowest energy isomers (bottom and middle portion of the figure) in comparison with those of the undistorted Frank-Kasper structure (top). The solid lines correspond to contribution to the states from the Ni atom. The dotted lines correspond to the total density of states.

these definitions can be found in current literature. In the case of Ni@Si₁₂, these take the form

$$EE = [E(\text{Si}_{12})_{hc} + E(\text{Ni})] - E(\text{Ni@Si}_{12}), \quad (1)$$

and

$$EE2 = [E(\text{Si}_{12})_{gs} + E(\text{Ni})] - E(\text{Ni@Si}_{12}), \quad (2)$$

where (Si₁₂)_{gs} is the ground state isomer of the Si₁₂ cluster²⁹ and (Si₁₂)_{hc} is the hollow cage that remains by removing the Ni atom from the corresponding Ni@Si₁₂ isomer. However, it is straightforward to show that the difference in EE2 between two given isomers is equal to the difference in their binding energies (BE),

$$\Delta EE2 = EE2_{isom1} - EE2_{isom2} = BE_{isom1} - BE_{isom2} = \Delta BE, \quad (3)$$

and as a result, an EE2 energy diagram follows exactly that of a BE diagram, obviously at a different energy scale. The first definition gives an insight on the stabilizing effects of the Ni atom for the specific structure, while the second definition provides a means of comparing the relative stability of each Ni@Si₁₂ isomer. Here we present calculations based on both definitions. Both definitions have merits and drawbacks. Perhaps the first definition is more relevant to the present discussion.

The values of the embedding energies in Table I present large variation from one structure to the other. Four of the isomers have an EE value of around 5.4 eV. The highest EE found is that of the D_{2d} isomer, which suggests a significant stabilizing effect of the embedded Ni atom. The high BE as well as the quite large highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) gap of this isomer is indicative of its stability. Since the C_{5v} FK isomer has the lowest EE value, this structure benefits energetically the least by the insertion of a Ni atom in the hollow

FK Si cage. This is actually the opposite of what would be expected on the basis of our earlier discussion. Since the C_{5v} structure is very unfavorable for the pure Si₁₂ cluster, one would expect that this cluster would benefit the most.

As a means to facilitate the comparison of the energy levels between different isomers, we have plotted in Fig. 3 the total density of state (DOS) and the partial density of state (PDOS) (nickel contribution) for the two energetically lowest isomers as well as the FK isomer. These curves were generated from the eigenvalues of the ground state B3LYP/TZVP calculations with a suitable Gaussian broadening. The PDOS of the embedded Ni atom (solid line) appear quite similar for all clusters, with a major peak (and perhaps a few more, secondary peaks) centered on the energy region of -9.5 to -7.5 eV. The main contribution to these peaks originates from the *d* orbitals of the nickel atom, with the overall Ni contribution ranging from 51% to 78%. For the case of C_S (mostly) and D_{2d} (lesser) clusters, we can see a significant level splitting of Ni *d* orbitals, which can be attributed to a nonisotropic field induced by the Si network. The effect is not present in the case of C_{5v} isomer, which has a more “spherical” shape and higher symmetry. In this energy region, there are Ni-related states (for the cases of the C_S and D_{2d} isomers) which exhibit a strong antibonding character. On the other hand, for the case of the C_{5v} FK isomer, all of the nickel related states in the specific energy region are bonding. This differentiation can be considered as a result of the loose binding of the silicon network (long bonds), which allows (through charge density redistribution) the formation of Si-Ni bonding states.

In Fig. 4 we display the Ni contribution to the DOS as well as the PDOS of the Ni related *d* states and the projected DOS for each Ni 3*d* atomic orbital.

In Fig. 5 we show the COOP diagrams for the same three isomers. The dotted lines correspond to the overlap of every Ni atomic orbital (AO) with every Si AO. The solid lines

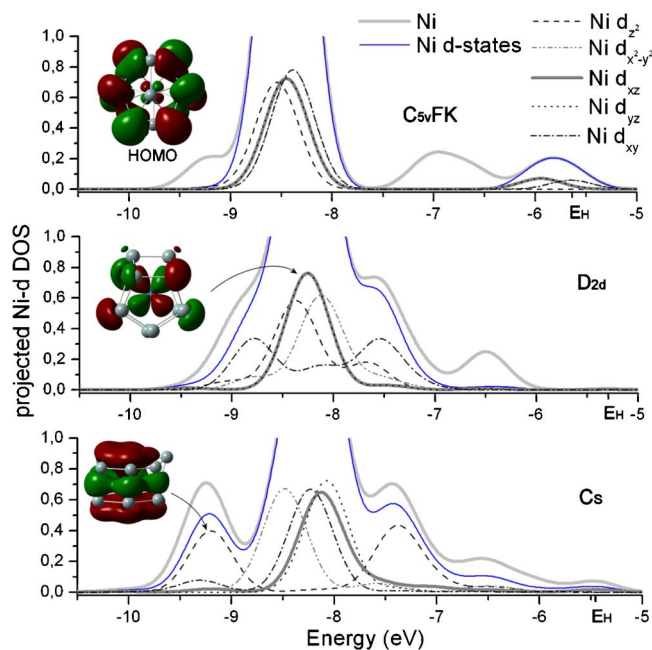


FIG. 4. (Color online) Projected Ni- d density of states diagrams for the two lowest energy isomers in comparison with those of the (undistorted, unstable) Frank-Kasper structure. The energy level of the HOMO is denoted by E_H .

correspond to the overlap of the Ni- d AOs with every Si AO.

The crystal field splitting of the Ni $3d$ levels is clearly shown in Fig. 4. This level splitting is more noticeable in the case of the C_S isomer. In this case, the Ni d state DOS has three peaks, of which the main peak is comprised of Ni d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , and $d_{x^2-y^2}$ states, while the two peaks at the sides correspond to Ni- d_{z^2} related states, one being bonding (at -9.2 eV) and the other antibonding (at -7.3 eV). The inset image in Fig. 4 for C_S corresponds to this Ni- d_{z^2} bonding state. This state gives the largest positive peak in the corresponding COOP diagram for C_S . In the case of the D_{2d} isomer, the central peak consists of Ni d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , and $d_{x^2-y^2}$ states, while the (less noticeable compared to the C_S case) side peaks correspond to the d_{xy} -dominated Ni states. The bonding level is located at -8.8 eV and the antibonding at -7.5 eV. In this case, the central peak has a significant contribution from the Ni d_{xz} and d_{yz} states, which remain degenerate as expected due to the symmetry planes on which they lie. The molecular orbitals corresponding to these states are shown in the inset image in Fig. 4 for D_{2d} . The only case in which we have clearly antibonding contribution, although marginal, from the Ni d states near the Fermi level is for the C_{5v} FK isomer; see, for instance, the HOMO in the inset of Fig. 4 for C_{5v} FK. Also, from Fig. 4 the almost complete lack of crystal field splitting is evident for the case of the C_{5v} FK isomer.

There were no trends found by our attempts to examine as to whether e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) or t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , and d_{xz}) symmetric orbitals are filled first as a general trend in every isomer. As can be seen in all the PDOS diagrams, the contribution of the Ni-related states to the DOS declines as the energy approaches the Fermi level. However, the (small) proportion of the Ni contribution is not the same for all isomers.

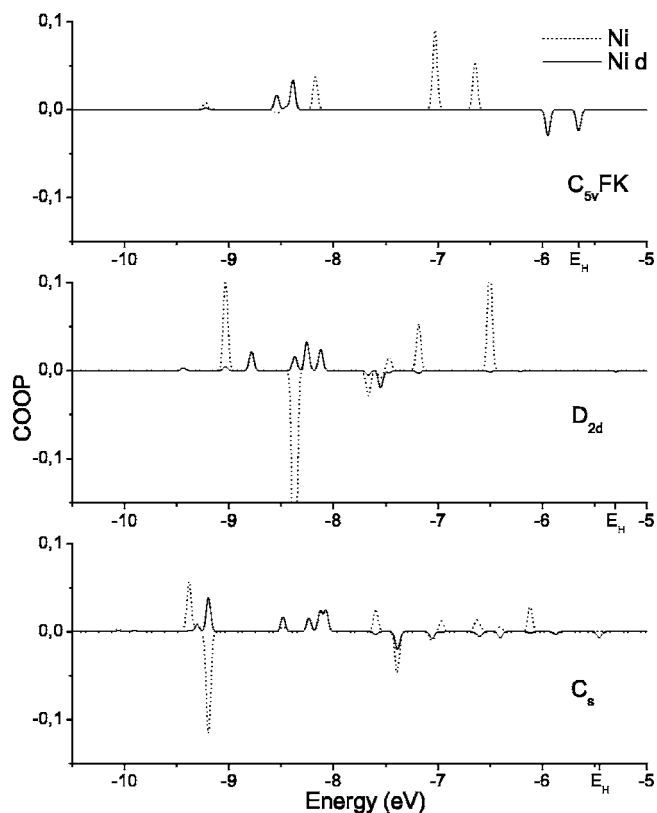


FIG. 5. Crystal Orbital overlap population (COOP) diagrams. The dotted lines correspond to the overlap of the Ni AOs with those of every Si. The solid lines are similar as the dotted lines; except that only Ni- d states are included. The energy level of the HOMO is denoted by E_H .

In particular, the percentage of the Ni contribution to the HOMO in the case of the C_{5v} FK isomer is about 6%, and around 7% for the C_S isomer. In both cases, at the HOMO the Ni states overlap with the Si states is antibonding (negative overlap). In the case of the D_{2d} isomer there is no contribution (zero) from the Ni to the HOMO. As a result, the HOMO has a Si sp character. Furthermore, the Ni sp states in the energy region from -7.5 eV up to the Fermi level are mainly bonding, while the Ni d states are nonbonding (or slightly antibonding), as we can infer from the COOP diagrams. These results regarding Ni are in agreement with the conclusions of Mpourmpakis *et al.*,³⁰ who found that in going from left to right of the $3d$ series of the transition metals, the characters of the HOMO (and LUMO) changes from metal d -like to silicon sp -like. The strong silicon sp -character of the HOMO in the case of the C_{5v} FK isomer can be seen in the first inset image in Fig. 4.

In the COOP diagram for each of the isomers, a clear separation of bonding-antibonding Ni d states appears. As noted earlier, in each case, antibonding Ni related states exist in the energy region of -9.5 to -7.5 eV. From the Ni d state COOP curves (solid lines), we see that these antibonding states are not Ni- d related states (but rather, s and p type), and probably do not depend on the number of d electrons of the embedded transition metal. The reasoning behind this is that TM- d electrons contribute to the bonding after any other s or p state (with the exception in some cases of the $4s$ state).

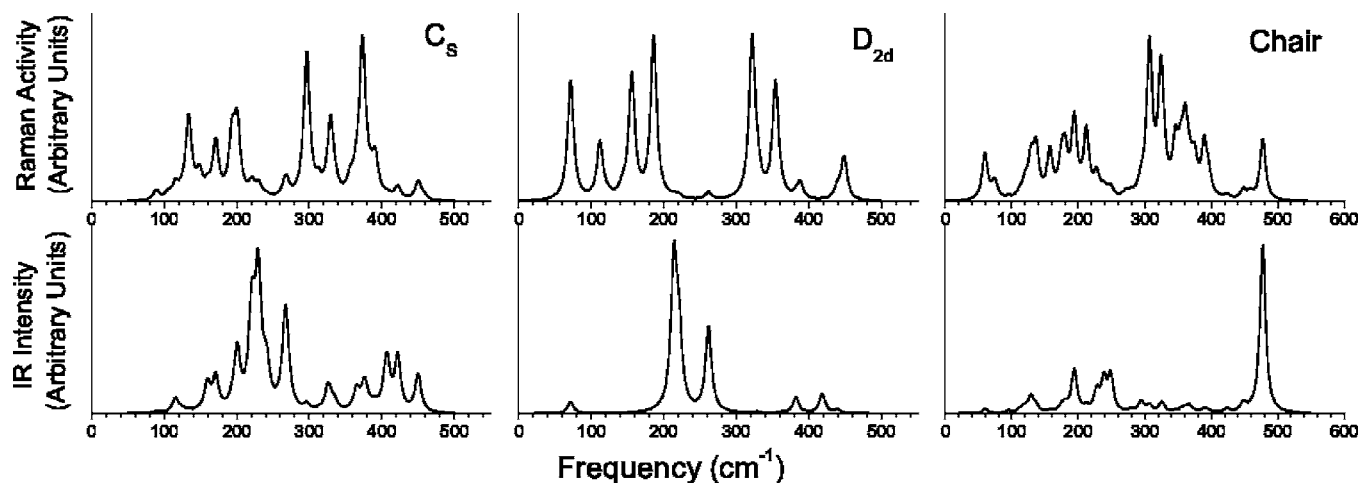


FIG. 6. Raman and IR spectrum (obtained by a suitable Gaussian broadening) of the three energetically lowest isomers of Ni@Si₁₂, denoted as C_s , D_{2d} , and Chair. Calculations were performed at the DFT/B3LYP level.

In order to facilitate the experimental characterization of the Ni@Si₁₂ cluster, we have calculated Raman activities and IR intensities for the three energetically lowest isomers (Fig. 6). The frequencies with the highest activities and in-

tensities (Raman and IR) for the C_s and D_{2d} isomers are also given explicitly in Table II.

In all cases, the contribution of the Ni atom to the higher frequencies of the Raman and IR spectra is either nonexistent

TABLE II. Selected dominant Raman and IR (infrared) frequencies, together with the corresponding Raman activities A and IR intensities I , for the two energetically lowest isomers, of C_s and D_{2d} symmetry.

ω (cm ⁻¹)	C_s Raman A (Å ⁴ /amu)	IR I (km/mole)	ω (cm ⁻¹)	D_{2d} Raman A (Å ⁴ /amu)	IR I (km/mole)
133.6	27	0	71.5	27	2
133.8	8	0	71.5	27	2
148.4	10	0	112.0	13	0
159.5	4	2	112.0	13	0
170.8	24	3	155.9	56	0
193.4	25	0	185.9	54	0
200.6	30	5	186.5	20	0
220.6	6	8	214.0	1	26
228.8	2	7	214.0	1	26
230.9	3	4	221.0	1	24
241.0	1	3	261.6	2	15
266.6	6	6	261.6	2	15
269.3	3	2	321.8	72	0
296.5	62	0	329.2	4	0
325.7	2	2	329.2	4	0
329.5	31	1	353.9	47	0
365.2	7	2	355.6	6	0
373.4	64	0	382.3	1	3
376.5	3	2	382.3	1	3
391.1	16	0	418.6	0	3
405.5	0	2	418.6	0	3
408.0	1	2	439.5	5	1
421.8	5	4	448.7	19	0
450.0	8	3	—	—	—
133.6	27	0	—	—	—

TABLE III. Energetic properties of the Ni@Si₁₂ isomers, vertical ionization potential IP, vertical electron affinity EA, chemical potential μ , and chemical hardness η . The isomers are characterized by their symmetry group.

Sym	IP (eV)	EA (eV)	μ (eV)	η (eV)	μ/η
C_S	6.69	2.54	-4.62	2.07	-2.23
D_{2d}	6.57	1.92	-4.24	2.33	-1.82
C_1 (chair)	6.70	2.59	-4.64	2.06	-2.26
C_{2h}	5.90	2.31	-4.10	1.80	-2.28
C_{2v}^f	6.59	2.67	-4.63	1.96	-2.37
C_{2v}	6.89	2.64	-4.76	2.13	-2.24
C_2	7.05	2.69	-4.87	2.18	-2.23
C_{5v}	7.31	2.69	-5.00	2.31	-2.16
C_{5v} (FK)	7.16	3.05	-5.11	2.05	-2.49

or negligible. Above a specific (to each isomer) threshold, the spectra are dominated by the Si cage vibrations. In the case of the C_S isomer, this threshold is at 335 cm⁻¹ and for the D_{2d} isomer at 261 cm⁻¹. Obviously, this is related to the larger mass of the Ni atom, which results in low values of frequency for the modes dominated by Ni. Furthermore, the vibrations of the Ni atom contribute mainly to the IR intensities while the vibrations of the Si cage contribute mostly to the Raman activities.

The D_{2d} isomer has two doubly degenerate modes of the IR spectrum with frequencies 214 and 261 cm⁻¹ as well as one at 221 cm⁻¹, each of which is dominated by the vibrations of the Ni atom. The breathing mode of the Si cage gives a peak in the Raman spectrum at 322 cm⁻¹, while a very similar to the breathing mode is found at 354 cm⁻¹. The Raman peak at 449 cm⁻¹ corresponds to the (nearly horizontal) vibrations of the two Si atoms on the bottom and their symmetry equivalent on the top (movement transverse to the page). For the C_S isomer, the peak in the Raman spectrum at 373 cm⁻¹ can be considered as the breathing mode (not all silicon atoms contribute the same to this mode). The peaks at 296 and 329 cm⁻¹ correspond to a twisting motion of the silicon atoms on the hexagons' planes. By comparing the spectra of the C_S and D_{2d} isomers, it becomes obvious that for the identification of the two isomers both Raman and IR spectroscopy may be necessary. The chairlike isomer can easily be identified by the intense peak in the IR spectrum at 477 cm⁻¹, which corresponds to the vibrations of an apex Si atom.

A property of interest^{31,32} of TMA-doped Si clusters, or composite materials from these clusters, could be their ability to act as charge sources to other macroscopic or microscopic bodies. For this purpose we have calculated the chemical potential (μ) and chemical hardness (η) of these structures. It has been shown^{31,32} that a guiding principle to predict the occurrence of an easier charge transfer between two chemical systems, 1 and 2, is a large difference in μ together with low values of η_1 and η_2 . Therefore, the quantities of interest are the chemical potential and chemical

hardness along with the ionization potential and electron affinity. These quantities are evaluated as follows.

The chemical potential and chemical hardness (absolute hardness) are the first and second derivatives of the electronic energy of the system with respect to the number of electrons at a constant external potential.³¹ Evaluation of the chemical potential and hardness is performed by a finite difference approximation resulting in the following relations:

$$\mu = \frac{IP + EA}{2}, \quad \eta = \frac{IP - EA}{2}, \quad (4)$$

where the ionization potential IP and the electron affinity EA are evaluated from the energies of the $N-1$, N , and $N+1$ electron systems at the neutral cluster geometry,

$$IP = E_{N-1} - E_N, \quad EA = E_N - E_{N+1}. \quad (5)$$

Although the ionization potential can be accurately predicted, the evaluation of the electron affinities can exhibit problems. When the experimental electron affinity is negative, direct evaluation of the hardness using Eq. (4) is intrinsically problematic. This is due to an artificial binding of the excess electron caused by the finite basis set. When using larger basis sets that include diffuse functions, the electron is able to leave the system; thus, the calculated EA becomes near zero and the chemical hardness approaches IP/2. In such cases alternative methods of evaluating the chemical hardness have been recently suggested.³³ In our case, for such clearly positive values of the electron affinity of the magnitude presented here, the method of Eq. (5) that we have used gives the most accurate results.

In Table III, we have summarized the results of our calculations for the vertical ionization potentials and electron affinities as well as the chemical potentials and hardness of each isomer. It should be noted that these values are calculated at the ground state geometry of the neutral clusters. As a result, direct comparison with experiment (or other calculations) should be carried out with caution (especially for

EA), to avoid confusion with adiabatic electron affinities or vertical detachment energies (these quantities involve structural relaxation of the charged cluster). A benchmark calculation of the vertical ionization potential for the ground state isomer of the Si₁₂ cluster²⁹ gives a value of 7.39 eV, which is in excellent agreement with the experimentally obtained³⁴ range of 7.17–7.46 eV.

Clusters with a high ability to accept an electron accompanied by a low chemical hardness are among those with a large $|\mu/\eta|$ ratio ($|\mu/\eta| > 3$ as suggested by Miyazaki *et al.*³²). As can be seen in Table III, the most promising of the Ni@Si₁₂ isomers to act as a charge-transfer-type acceptor to other macroscopic substances would have been the C_{5v} Frank-Kasper structure (if it was stable). However (even in this hypothetical case), the rather high value of the hardness suggests that it would not have been suitable.

CONCLUSIONS

In summary, using density functional theory and employing the B3LYP functional we have identified a new ground state structure of the Ni@Si₁₂ cluster of D_{2d} symmetry, which at the level of fourth order perturbation theory is energetically lower by 1.3 eV compared to the previously known lowest lying isomer of C_s symmetry, derived from a hexagonal structural motif. At the DFT/B3LYP level of theory, the two structures are practically isoenergetic with a difference

of 0.04 eV (0.03 eV when including zero-point corrections to the energy). The new D_{2d} structure, with a cubic structural motif, satisfies the IRR stability criterion proposed by Kumar. The energetic ordering of the C_s and D_{2d} isomers seems to depend strongly on the level of correlation included in the calculations. In particular, the C_s isomer appears to be energetically lower in the Hartree-Fock and MP3, level of theory, while at the MP4 level of theory, the D_{2d} structure is found to be significantly lower in energy. Contrary to earlier reports, the C_{5v}, derived from an icosahedral structural motif, is unstable (exhibits imaginary frequencies) and lies significantly higher in energy. To facilitate possible future experimental characterization of the clusters, we provide IR and Raman spectra for the two lowest isomers. Our calculations of vertical ionization potentials, electron affinities, chemical potentials, and chemical hardness reveal that these structures cannot be expected to act efficiently as possible charge-transfer-type acceptors to other substances.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the University of Patras/Research Committee and particularly the basic research program “K. KARATH-EODORI 2003” and the European Social Fund (ESF), Operational Program for Educational and Vocational Training II (EPEAEK II), and particularly the program PYTHAGORAS, for funding the above work.

*E-mail address: zdetsis@upatras.gr

- ¹S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 016803 (2002).
- ²V. Kumar, *Eur. Phys. J. D* **24**, 227 (2003).
- ³J. Lu and S. Nagase, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115506 (2003).
- ⁴G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, and M. Menon, *Phys. Rev. B* **68**, 125407 (2003).
- ⁵V. Kumar, *Comput. Mater. Sci.* **30**, 260 (2004).
- ⁶R. T. Tung, J. M. Gibson, and J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 429 (1983).
- ⁷P. J. van den Hoek, W. Ravenek, and E. J. Baerends, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1743 (1988).
- ⁸S. M. Beck, *J. Chem. Phys.* **87**, 4233 (1987); **90**, 6306 (1989).
- ⁹H. Hiura, T. Miyazaki, and T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1733 (2001).
- ¹⁰A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. A* **64**, 023202 (2001); A. D. Zdetsis, *Computing Letters* **1**, 337 (2005).
- ¹¹M. Menon, A. Andriotis, and G. Froudakis, *Nano Lett.* **2**, 301 (2002); A. Andriotis, G. Mpourmpakis, G. Froudakis, and M. Menon, *New J. Phys.* **4**, 78 (2002).
- ¹²A. K. Singh, T. M. Briere, V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146802 (2003).
- ¹³A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988); J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- ¹⁴A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- ¹⁵K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).

- ¹⁶P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- ¹⁷C. S. Garoufalis, A. D. Zdetsis, and S. Grimme, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276402 (2001); C. S. Garoufalis and A. D. Zdetsis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 808 (2006).
- ¹⁸A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- ¹⁹TURBOMOLE Version 5.6, Universität Karlsruhe, 2000.
- ²⁰M. V. Arnim and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **111**, 9183 (1999).
- ²¹GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- ²²C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996).
- ²³K. Jackson, M. R. Pederson, D. Porezag, Z. Hajnal, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **55**, 2549 (1997); E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, Krishnan Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, and W. L. Brown, *Nature* **366**, 42 (1993), and references therein.
- ²⁴*Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, edited by W. B. Person and G. Zerbi (Elsevier, New York, 1982).
- ²⁵C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ²⁶T. Hughbanks and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3528 (1983).
- ²⁷P. Sen and L. Mitas, *Phys. Rev. B* **68**, 155404 (2003).
- ²⁸F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **11**, 184 (1958).
- ²⁹X. L. Zhu, X. C. Zeng, and Y. A. Lei, *J. Chem. Phys.* **120**, 8985 (2004).

- ³⁰G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, and M. Me-
non, *J. Chem. Phys.* **119**, 7498 (2003).
- ³¹R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and
Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989) 74, 95
regarding hardness, and 91–92 regarding charge transfer.
- ³²T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, *Eur. Phys. J. D* **24**, 241
(2003).
- ³³D. J. Tozer and F. de Proft, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8923 (2005).
- ³⁴K. Fuke, K. Tsukamoto, F. Misaizu, and M. Sanekata, *J. Chem.
Phys.* **99**, 10 (1993).

Κώδικας C του προγράμματος COOPNISI

Laws of programming. Definition: A working program
is one that has only
unobserved bugs.

Στο παράρτημα αυτό παραθέτουμε τον κώδικα, γραμμένο σε C, του προγράμματος coor-
nisi. Με το πρόγραμμα αυτό έγιναν οι απαραίτητοι υπολογισμοί για την δημιουργία των
διαγραμμάτων πυκνότητας καταστάσεων (DOS), μερικής πυκνότητας καταστάσεων (PDOS),
προβολής μερικής πυκνότητας καταστάσεων (projected PDOS - DOS) καθώς και για τα δια-
γράμματα Crystal Orbital Overlap Population (COOP). Η σχετική θεωρία υπάρχει στο κεφάλαιο
4. Τα δεδομένα εισόδου του προγράμματος προκύπτουν από επεξεργασία υπολογισμών που
γίνονται με το πρόγραμμα Gaussian-03. Οι υπολογισμοί στο Gaussian-03 πρέπει να γίνονται
συμπεριλαμβάνοντας τις λέξεις κλειδιά: pop=full iop(3/33=1, 3/36=-1).


```

/* COOP diagrams for Ni@Si12 cluster
 * Specific for TZVP basis set
 * Reads files: overlap.dat, MOs.dat
 * Emmanuel N. Koukaras / 2006
 * Molecular Engineering Group, Physics Dept., University of Patras
 */

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <math.h>

/* — Conversion Factors (as used by G98) — */
#define H2EV 27.2116
#define AU2A 0.529177249
#define A2AU 1.8897259886
#define EV2KCALPMOLE 23.06035
#define RAD2DEG 57.295779513082320876798

void q_exit(char *);
void q_intro(void);

/* =====
 *                               main
 * =====
 */
int main(int argc, char *argv[])
{
FILE *in, *out;

double fdtemp;
long ltemp, test;
char temp[20][20];

/* Cmo: MO coefficients */
/* overlap: overlap matrix */
double **overlap, **Cmo, *Eeigen;
/* Ni@Si12 specific data */
long numSiAOs, numNiAOs, NidAOfirst, NidAOlast, NiAA;
/* COOP stuff */
double sumgauss, fwhm, k, step;
double *OP, x, rangei, rangef;

char line[100];
char stemp[800];

long i, j, innerj, endclmj, remaining;

/* first number in file gives occupied orbitals
 * and overlap dimensions (total num basis func)
 */
long numbasfunc, numocorb;

```

```

q_intro();

/* ----- Initialize ----- */
endclmj=0;
/* Ni@Si12 specific data */
numSiAOs=22;
numNiAOs=33;
NidAOfirst=16;
NidAOlast=30;
fwhm=0.05/H2EV; /* 0.5eV fwhm -> Hartree */
step=0.0002;
rangei=-12.0/H2EV;
rangef=-5.0/H2EV;

/* Read first lines from files */
if((in = fopen("overlap.dat","rt"))!=NULL){
    printf("getting number of basis functions. . .\n");
    fgets( line, 100, in);
    sscanf(line, "%s %s %s %s", temp[0], temp[1], temp[2], temp[3]);
    numbasfunc=atol( temp[0] );
    printf("number of basis functions: %ld\n", numbasfunc);
    fclose(in);
}
else
    q_exit("\noverlap file not found!");

if((in = fopen("MOs.dat","rt"))!=NULL){
    printf("getting number occupied orbitals. . .\n");
    fgets( line, 100, in);
    sscanf(line, "%s ", temp[0]);
    numocorb=atol( temp[0] );
    printf("number of occupied orbitals: %ld\n", numocorb);
    fclose(in);
}
else
    q_exit("\noverlap file not found!");

/* ---- Memory allocation ----
 * use as: overlap[i][j] (nxn)
 */
if((overlap = (double **) calloc(numbasfunc,sizeof(double *)))==NULL){
    printf("Memory allocation error. Exiting. . .\n");
    exit(1);
}
for(i=0;i<numbasfunc;i++){
    if((overlap[i] = (double *) calloc(numbasfunc,sizeof(double)))==NULL){
        printf("Memory allocation error. Exiting. . .\n");
        exit(1);
    }
}
/* use as: Cmo[alpha][i], alpha AO of i-th MO
 * alpha: 0, numbasfunc - 1
 * i: 0, numocorb - 1
 */

```

```

if((Cmo = (double **) calloc(numbasfunc,sizeof(double *)))==NULL){
    printf("Memory allocation error. Exiting. . .\n");
    exit(1);
}
for(i=0;i<numbasfunc;i++){
    if((Cmo[i] = (double *) calloc(numbasfunc,sizeof(double)))==NULL){
        printf("Memory allocation error. Exiting. . .\n");
        exit(1);
    }
}
/* use as: Eigen[i]
* i: 0, numbasfunc - 1
*/
if((Eigen = (double *) calloc(numbasfunc,sizeof(double)))==NULL){
    printf("Memory allocation error. Exiting. . .\n");
    exit(1);
}
/* use as: OP[i]
* i: 0, numbasfunc - 1
*/
if((OP = (double *) calloc(numbasfunc,sizeof(double)))==NULL){
    printf("Memory allocation error. Exiting. . .\n");
    exit(1);
}

/* ----- Read overlap ----- */
if((in = fopen("overlap.dat","rt"))!=NULL){
    printf("reading overlap matrix. . .");
    /* Dummy reads */
    fgets( line, 100, in);
    fgets( line, 100, in);
    for(j=0;j<numbasfunc;j+=5){
        remaining=5*(numbasfunc-j);
        /* Dummy read */
        fgets( line, 100, in);
        for(i=j;i<numbasfunc;i++){
            fgets( line, 100, in);
            /* sixth entry is for \cr */
            sscanf(line, "%s %s %s %s %s %s",
                temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5], temp[6]);
            /* 5 columns per loop, at most */
            if(remaining>5)
                endclmj=5;
            else
                endclmj=remaining;
            for(innerj=0;innerj<endclmj;innerj++)
                overlap[i][j+innerj]=atof(temp[innerj+1]);
            remaining-=5;
        }
    }
    printf("ok\n");
    fclose(in);
}
else

```

```

    q_exit("\noverlap file not found!");

/* convert overlap from lower diagonal to symmetric */
for(j=0;j<numbasfunc;j++)
    for(i=j+1;i<numbasfunc;i++)
        overlap[j][i]=overlap[i][j];

// ----- Read MO coefficients -----
if((in = fopen("MOs.dat","rt"))!=NULL){
    /* Dummy reads */
    fgets( line, 100, in);
    fgets( line, 100, in);
    sscanf(line, " %s %s %s %s %s", temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5]);
    NiAA=atol(temp[0]);
    printf("Ni atom AA=%ld\n",NiAA);
    printf("reading molecular orbital coefficients...");
    fgets( line, 100, in);
    for(j=0;j<numbasfunc;j+=5){
        /* Dummy read */
        fgets( line, 100, in);
        fgets( line, 100, in);
        /* read eigenvalues */
        fgets( line, 100, in);
        sscanf(line, " %s %s %s %s %s", temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5]);
        for(ltemp=j;ltemp<j+( 5<(numbasfunc-j)?5:(numbasfunc-j) );ltemp++)
            Eeigen[ltemp]=atof(temp[ltemp-j]);

        remaining=5*numbasfunc;
        for(i=0;i<numbasfunc;i++){
            fgets( line, 100, in);
            /* sixth entry is for \cr */
            sscanf(line, "%s %s %s %s %s ", temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5]);
            /* 5 columns per loop, at most */
            if(remaining>5)
                endclmj=5;
            else
                endclmj=remaining;
            for(innerj=0;innerj<endclmj;innerj++)
                Cmo[i][j+innerj]=atof(temp[innerj]);
            remaining-=5;
        }
    }
    printf("ok\n");
    fclose(in);
}
else
    q_exit("\noverlap file not found!");

long suma,sumb;
int found=0;
double sumgauss2;
/* ----- Make COOP ----- */

```

```

out = fopen("COOP.txt","wt");
printf("writing results (COOP)...");
/* Calculate Overlap Population between fragments A and B
 * fragment A are Ni d-AOs
 * fragment B are Si AOs
 * Calculating OP between Ni d-AOs and every Si AO
 * The easiest way is to find which Ni AOs NOT to include in the calculation.
 * We only want 15 Ni AOs, ranging from 16-30.
 * So we do not include 1-15, and 31-33.
 */
/* changes should be made for DOS->PDOS
 * we have as many states as we do basis functions, so i goes up to numbasfunc
 */
for(i=0;i<numbasfunc;i++)
/* For Ni d-state contributions, use: */
    for(suma=((NiAA-1)*22+15);suma<((NiAA-1)*22+30);suma++)
/* For all Ni contributions, change above, to: */
    for(suma=((NiAA-1)*22);suma<((NiAA-1)*22+33);suma++)
/* For specific Ni d AO contributions, change both above, to:
 * using: D0:15, D+1:16, D-1:17, D+2:18, D-2:19
 * each Si prior to Ni has 22 AOs. and then come 15 Ni AOs!=d
 */
    for(suma=((NiAA-1)*22+15);suma<((NiAA-1)*22+30);suma+=5)
        for(sumb=0;sumb<numbasfunc;sumb++)
            /* do not include Ni AOs in sumb */
/* For PDOS remark the following if():
 * unremark for COOP with all Si atoms
 */
            if( sumb<(NiAA-1)*22 || sumb>(NiAA-1)*22+32 )
                OP[i]+=Cmo[suma][i]*Cmo[sumb][i]*overlap[suma][sumb];

k=4.*log(2.)/(fwhm*fwhm);
if(out!=NULL){
    fprintf(out,"Crystal Orbital Overlap Population - Gaussian broadened.\n");
    fprintf(out,"Energy in eV.\n");
    fprintf(out,"    Energy          COOP          DOS\n");
    fprintf(out,"-----\n");
    for(x=rangei;x<rangef;x+=step){
        sumgauss=0.0;
        sumgauss2=0.0;
        for(i=0;i<numbasfunc;i++){
            sumgauss += OP[i]*exp(-k*(x - Eigen[i])*(x - Eigen[i]));
            sumgauss2 += exp(-k*(x - Eigen[i])*(x - Eigen[i]));
        }
        fprintf(out,"%11.6f %16.10f %16.10f\n", x*H2EV, sumgauss,sumgauss2);
    }
}

fclose(out);
printf("ok\n");
printf("\ndone.\nHave a nice day!\n");
return 0;
}

```

```
/* -----  
*                               Program Intro routine  
* -----  
*/  
void q_intro(void) q_intro  
{  
    printf("\nCCOOP diagram 0.1a.\n");  
    printf("CCOOP diagrams for the Ni@Si12 cluster.\n");  
    printf("Specific for TZVP.\n"); 280  
    printf("by Emmanuel N. Koukaras / 2006\n");  
    printf("Molecular Engineering Group, Physics Dept., University of Patras. \n\n");  
}  
  
/* -----  
*                               Program Exiting routine  
* -----  
*/  
void q_exit(char *exitmessage) 290 q_exit  
{  
    printf("%s\n",exitmessage);  
    exit(0);  
}
```

Βιβλιογραφία

- [1] Ι. Δ. Βέργαδος, *Μαθηματικές μέθοδοι Φυσικής III. Θεωρία ομάδων, μέρος Α: Διακρίσιμες ομάδες και εφαρμογές*, Σημεών, 1991.
- [2] Χ. Σ. Γαρουφαλής, *Θεωρητική μελέτη των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων κβαντικών κηλίδων πυριτίου*, Ph.D. thesis, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πάτρας, 2003.
- [3] Κ. Τσίπης, *Εισαγωγή στην κβαντική χημεία, τόμος II μοριακή δομή*, Γ. Δεδούσης, 1993.
- [4] Δ. Σουρλάς, *Θεωρία ομάδων και θεωρία τελεστών*, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005.
- [5] AE. Frisch, M. J. Frisch, and G. W. Trucks, *Gaussian 03 User's Reference*, Gaussian, Inc., 2003.
- [6] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 3rd ed., 1997.
- [7] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Dover, 1993.
- [8] D. B. Cook, *Handbook of Computational Chemistry*, Oxford University Press, 1998.
- [9] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, 2nd ed., 1994.
- [10] J. B. Foresman and AE. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., 1996.
- [11] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover, 1989.
- [12] HyperCube, Inc., *HyperChem 7 User's Manual*, Jan. 2002.
- [13] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 1999.
- [14] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2001.
- [15] Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Universität Karlsruhe, *Turbomole 5.6 User's Manual*, Nov. 2003.
- [16] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, and J. N. (μετάφραση Σ. Φαράντος) Tedder, *Ο Χημικός Δεσμός*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1992.
- [17] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [18] Schrodinger Press, *Jaguar 6.0 User Manual*, 2005.
- [19] S.I. Gorelsky, *AOMix 6.25 User's Manual*, Department of Chemistry, Stanford University, Feb. 2006.
- [20] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 1996.
- [21] Alteon, "Extended frame sizes for next generation ethernet", Technical report, Alteon Networks, Jan. 1998.

- [22] A. Andriotis, G. Mpourmpakis, G. Froudakis, and M. Menon, "Stabilization of Si-based cage clusters and nanotubes by encapsulation of transition metal atoms", *New J. Phys.*, vol. 4, 78, 2002.
- [23] I. P. Batra, E. Tekman, and S. Ciraci, "Theory of Schottky Barriers and metallization", *Progress in Surf. Sci.*, vol. 36, 289, 1991.
- [24] S. M. Beck, "Studies of silicon cluster-metal atom compound formation in a supersonic molecular beam", *J. Chem. Phys.*, vol. 4233, 1987, 87.
- [25] S. M. Beck, "Mixed metal-silicon clusters formed by chemical reaction in a supersonic molecular beam: Implications for reactions at the metal/silicon interface", *J. Chem. Phys.*, vol. 6306, 1989, 90.
- [26] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, vol. 38, 3098, 1988.
- [27] Beowulf.org, "Collection of resources", World Wide Web, <http://www.beowulf.org>.
- [28] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, and M. J. Craycraft, "Ultraviolet photoelectron spectroscopy of semiconductor clusters: Silicon and Germanium", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 138, 119, 1987.
- [29] P. A. M. Dirac, "A theory of electrons and protons", *Roy. Soc. Proc. A*, vol. 126, 360, 1930.
- [30] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 240, 283, 1995.
- [31] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate coulomb potentials", *Theor. Chem. Acc.*, vol. 97, 119, 1997.
- [32] F. C. Frank and J. S. Kasper, "Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. definitions and basic principles", *Acta Cryst.*, vol. 11, 184, 1958.
- [33] M. J. Frisch et al., "Gaussian 03, revision C.02", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [34] K. Fuke, K. Tsukamoto, F. Misaizu, and M. Sanekata, "Near threshold photoionization of silicon clusters in the 248-146 nm region: Ionization potentials for Si_n ", *J. Chem. Phys.*, vol. 99, 10, 1993.
- [35] C. S. Garoufalis, A. D. Zdetsis, and S. Grimme, "High level ab initio calculations of the optical gap of small silicon quantum dots", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, 276402, 2001.
- [36] Graham E. Fagg and Jack J. Dongarra, "PVMPI: An integration of the pvm and mpi systems", Technical report, University of Tennessee, May 1996.
- [37] A. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, "Balanced crystal orbital overlap population-a tool for analysing chemical bonds in solids", *J. Phys: Condens. Matter*, vol. 15, 7751, 2003.
- [38] D. R. Hamann and L. F. Mattheiss, "Energetics of silicide interface formation", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, 2517, 1985.
- [39] C. Hättig, "Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation", *J. Chem. Phys.*, vol. 118, 7751, 2003.
- [40] H. Hiura, T. Miyazaki, and T. Kanayama, "Formation of metal-encapsulating Si cage clusters", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, 1733, 2001.
- [41] R. Hoffmann, "A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, 601, 1988.
- [42] T. Hughbanks and R. Hoffmann, "Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: Metal-metal bonding in extended systems", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, 3528, 1983.

- [43] P. J. van den Hoek, W. Ravenek, and E. J. Baerends, “MSi₂/Si(111) (m=Co, Ni) Interface Chemical Bond”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, 1743, 1988.
- [44] K. Jackson and B. Nellermoe, “Zr@Si₂₀: a strongly bound Si endohedral system”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 254, 249, 1996.
- [45] Universitat Karlsruhe, “Turbomole (version 5.6)”, 2000.
- [46] H. Kawamura, V. Kumar, and Y. Kawazoe, “Growth, magic behavior, and electronic and vibrational properties of Cr-doped Si clusters”, *Phys. Rev. B*, vol. 70, 245433, 2004.
- [47] S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, “Magic numbers in metallo-inorganic clusters: Chromium encapsulated in silicon cages”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, 016803, 2002.
- [48] V. Kumar, “Novel caged clusters of silicon: Fullerenes, Frank-Kasper polyhedron and cubic”, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26, 109, 2003.
- [49] V. Kumar, “Novel metal-encapsulated caged clusters of silicon and germanium”, *Eur. Phys. J. D*, vol. 24, 227, 2003.
- [50] V. Kumar, “Predictions of novel nanostructures of silicon by metal encapsulation”, *Com. Mat. Sci.*, vol. 30, 260, 2004.
- [51] V. Kumar, T. M. Briere, and Y. Kawazoe, “Ab initio calculations of electronic structures, polarizabilities, raman and infrared spectra, optical gaps, and absorption spectra of M@Si₁₆ (M=Ti and Zr) clusters”, *Phys. Rev. B*, vol. 68, 155412, 2003.
- [52] V. Kumar and Y. Kawazoe, “Metal-encapsulated fullerene-like and cubic caged clusters of silicon”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, 045503, 2001.
- [53] V. Kumar and Y. Kawazoe, “Magic behavior of Si₁₅M and Si₁₆M (M=Cr, Mo and W) clusters”, *Phys. Rev. B*, vol. 65, 073404, 2002.
- [54] V. Kumar and Y. Kawazoe, “Metal-encapsulated caged clusters of germanium with large gaps and different growth behavior than silicon”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, 235504, 2002.
- [55] V. Kumar and Y. Kawazoe, “Hydrogenated silicon fullerenes: Effect of H on the stability of metal-encapsulated silicon clusters”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, 055502, 2003.
- [56] V. Kumar, A. K. Singh, and Y. Kawazoe, “Smallest magic caged clusters of Si, Ge, Sn, and Pb by encapsulation of transition metal atom”, *Nano Lett.*, vol. 4, 677, 2004.
- [57] J. Lu and S. Nagase, “Structural and electronic properties of metal-encapsulated silicon clusters in a large size range”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, 115506, 2003.
- [58] M. Mathis, J. Semke, J. Mahdavi, and T. Ott, “The macroscopic behavior of the congestion avoidance algorithm”, *Computer Communications Review*, vol. 27, 3, 1997.
- [59] M. Maus, G. Ganteför, and W. Eberhardt, “The electronic structure and the band gap of nano-sized Si particles: competition between quantum confinement and surface reconstruction”, *Appl. Phys. A*, vol. 70, 535, 2000.
- [60] D. Melnikov and J. R. Chelikowsky, “Electron affinities and ionization energies in Si and Ge nanocrystals”, *Phys. Rev. B*, vol. 69, 113305, 2004.
- [61] M. Menon, A. Andriotis, and G. Froudakis, “Structure and stability of Ni-encapsulated Si nanotube”, *Nano Lett.*, vol. 2, 301, 2002.
- [62] T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, “Topology and energetics of metal-encapsulating Si fullerene-like cage clusters”, *Phys. Rev. B*, vol. 66, 121403, 2002.
- [63] T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, “Electronic properties of transition-metal-atom doped Si cage clusters”, *Eur. Phys. J. D*, vol. 24, 241, 2003.

- [64] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, and M. Menon, “Fe encapsulation by silicon clusters: *Ab initio* electronic structure calculations”, *Phys. Rev. B*, vol. 68, 125407, 2003.
- [65] Noel M. O’Boyle and Johannes G. Vos, “Gausssum 1.0”, Dublin City University, 2005. Available at <http://gausssum.sourceforge.net>, 2005.
- [66] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima, and K. Kaya, “Geometric and electronic structures of metal M-doped silicon clusters (M=Ti, Hf, Mo, W)”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 371, 490, 2003.
- [67] M. Ohara, K. Miyajima, A. Pramann, A. Nakajima, and K. Kaya, “Geometric and electronic structures of terbium-silicon mixed clusters (TbSi_n ; $6 \leq n \leq 16$)”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, 3702, 2002.
- [68] J. P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B*, vol. 33, 8822, 1986.
- [69] R. Purtell, G. Hollinger, G. W. Rubloff, and P. S. Ho, “Schottky barrier formation at Pd, Pt, and Ni/Si(111) interfaces”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 1, 566, 1982.
- [70] Y. Rekhter, B. Moskowitz, and D. Karrenberg, “RFC1918, address allocation for private internets”, World Wide Web, <http://rfc.net/rfc1918.html>, Feb. 1996.
- [71] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr”, *J. Chem. Phys.*, vol. 97, 2571, 1992.
- [72] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms li to kr”, *J. Chem. Phys.*, vol. 100, 5829, 1994.
- [73] A. P. Scott and L. Radom, “Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors”, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, 16502, 1996.
- [74] P. Sen and L. Mitas, “Electronic structure and ground states of transition metals encapsulated in a Si_{12} hexagonal prism cage”, *Phys. Rev. B*, vol. 68, 155404, 2003.
- [75] A. K. Singh, T. M. Briere, V. Kumar, and Y. Kawazoe, “Magnetism in transition-metal-doped silicon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, 146802, 2003.
- [76] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method”, *Phys. Rev.*, vol. 81, 385, 1951.
- [77] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields”, *J. Phys. Chem.*, vol. 98, 11623, 1994.
- [78] D. J. Tozer and F. De Proft, “Computation of the hardness and the problem of negative electron affinities in Density Functional Theory”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, 8923, 2005.
- [79] R. T. Tung, “Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, 205310, 2001.
- [80] R. T. Tung, J. M. Gibson, and J. M. Poate, “Formation of ultrathin single-crystal silicide films on Si: Surface and interfacial stabilization of Si – NiSi_2 epitaxial structures”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, 429, 1983.
- [81] N. Uchida, L. Bolotov, T. Miyazaki, and T. Kanayama, “Stability of Ta-encapsulating Si clusters on Si(111)-(7x7) surfaces”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, L43, 2003.
- [82] J. Wang and J. Han, “Geometries, stabilities, and electronic properties of different-sized ZrSi_n ($n = 1 - 16$) clusters: A density-functional investigation”, *J. Chem. Phys.*, vol. 123, 064306, 2005.
- [83] C. Xiao and F. Hagelberg, “Geometric, energetic, and bonding properties of neutral and charged copper-doped silicon clusters”, *Phys. Rev. B*, vol. 66, 075425, 2002.

-
- [84] A. D. Zdetsis, “The real structure of the Si₆ cluster”, *Phys. Rev. A*, vol. 64, 023202, 2001.
- [85] X. L. Zhu and X. C. Zeng, “Structures and stabilities of small silicon clusters: *Ab initio* molecular-orbital calculations of Si₇ and Si₁₁”, *J. Chem. Phys.*, vol. 118, 3558, 2002.
- [86] X. L. Zhu, X. C. Zeng, and Y. A. Lei, “Structures and stabilities of small silicon clusters: II. *Ab initio* molecular-orbital calculations of Si₁₂ and Si₂₀”, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 8985, 2004.

- Hartree-Fock limit, 15
- Møller-Plesset perturbation theory, 23

- ACF, 40
- adiabatic connection formula, 40
- ASMP, 101

- band bending, 82
- barrier Schottky, 82
- basis set, 15
- basis set correlation energy, 21
- basis set truncation error, 15
- Beowulf, *see* cluster
 - μυθικός ήρωας, 96
- bond polarization theory, 84
- Born-Oppenheimer approximation, 3
- Brillouin theorem, 21

- CASSCF, 23
- charge transfer, 80, 85
- chemical
 - hardness, 67, 80, 85
 - potential, 67, 80, 85
- chemical potential, 32
- CI, *see* configuration interaction
- cluster
 - atomic, 65
 - Beowulf, 95
 - class I, 101
 - class II, 101
 - Marylou4, 96
 - Moly, 97
 - Moly, v
- commodity off the shelf, 98
- configuration interaction, 21
- configuration state function, 20
- contracted Gaussian function, 16
- contraction coefficients, 16
- contraction exponents, 16
- contraction length, 16
- COOP, 75, 88
- correlation energy, 19, 21
- COTS, *see* Commodity Off The Shelf
- Coulomb
 - integral, 68
 - ολοκλήρωμα, 68
 - τελεστής, 8
- Crystal orbital overlap population, 75, 88
- CSF, *see* configuration state function

- Davidson correction, 22

- DCI, 21
- Density functional theory, 87
- density functional theory, 28
- Density of States, 88
- density of states, 74
- DFT, *see* density functional theory
- diffuse function, 68, 81
- diode Schottky, 82
- distributes shared memory, 101
- DOS, *see* density of states
- double zeta basis set, 18
- DZ, *see* double zeta basis set

- electron affinity, 67, 80, 85
- electron correlation, 19
- electron density, 28
- electronegativity, *see* Sanderson principle
- energy
 - binding, 67
 - electronic, 7
 - embedding, 67, 73
 - formation, 74
- Euler-Lagrange εξισώσεις, 32
- EWN method, 36
- exchange correlation, 6
- exchange operator, 8
- exchange-correlation energy, 32
- exchange-correlation potential, 33
- exponential wall, 29

- Fermi hole, 6
- Fermi level pinning, 66, 83
- flatband, 82
- Fock, τελεστής, 8
- fragment, 89
- frontier orbitals, 78
- full CI matrix, 21
- functional, 29

- Gaussian broadening, 72, 75, 88
- Gaussian type orbital, 15
- generalized gradient approximation, 37
- GGA, *see* generalized gradient approximation
- group theory, 43
- GTO, *see* Gaussian type orbital

- H+H, *see* Half-and-Half method
- Half-and-Half method, 40
- Hartree product, 6
- Hartree-Fock approximation, 3, 7
- Hartree-Fock εξισώσεις, 7, 9, 10

- HL, *see* Homo-Lumo gap
hole, *see* Fermi hole
Homo-Lumo
 gap, 67
 χάσμα, 67
HPC, 101
- infrared, *see* spectrum, φάσμα
infrared spectrum, 78
ionization potential, 67, 80, 85
IPR, *see* isolated pentagon rule
IRR, *see* isolated rombus rule
isolated pentagon rule, 70
isolated rombus rule, 70
- jumbo frames, 98
jumbograms, *see* jumbo frames
junction
 ohmic, 82
 rectifying, 82
- Kohn-Sham effective potential, 33
Kohn-Sham orbital equations, 34
- LCAO-MO, 12, 89
limited CI, 21
Linear Combination Atomic Orbitals, 12
local density approximation, 35
local spin density approximation, 36
Lorentzian broadening, 88
- MCSCF, 22
minimum basis set, 17
molecular orbital, *see* orbital
MPI, 100
 LAM/MPI, 100
 MPI-CH, 100
MTU, 98
Mulliken overlap population, 90
Mulliken Population Analysis, 89
multiconfiguration SCF, 22
- NFS, 99
NUMA, 101
- orbital, 5
 active, 23
 canonical spin orbital, 10, 34
 inactive, 23
 molecular, 5
 natural, 22
 occupied, 9
 spatial, 5
 spin orbital, 5
 virtual, 9, 23
overlap integral, 90
overlap matrix, 90
- Partial Density of States, 88
PDOS, *see* density of states, 75
- perturbation theory, 23
polarization function, 18
primitive Gaussian function, 16
process, 102
Projected DOS, 75
- Raman, *see* spectrum, φάσμα
Raman spectrum, 78
Rayleigh ratio, 7
Rayleigh-Schrödinger perturbation theory, 23
resolution of the identity, *see* RI-J
RI-J, 68
rsh, 100
- Sanderson principle, 87
SCF, *see* self consistent field
Schottky
 barrier, 66, 82
 barrier height, 82
 Schottky-Mott, 83
 φράγμα, 66, 82
SDCI, 21
SDTQCI, 21
self consistent field method, 8
size consistency, 22
Slater determinant, 6
Slater type orbital, 15
SMP, 102
spectrum
 infrared, 67
 Raman, 67
spin polarization, 35
split valence basis set, 18
ssh, 100
stability calculation, 69
STO, *see* Slater type orbital
SV, *see* split valence basis set
- thermal smearing, occupation number, 69
Thomas-Fermi theory, 29
thread, 102
triple zeta basis set, 18
truncated CI, 21
TZ, *see* triple zeta basis set
- variation theory, 7, 21
- X α method, 36
- αλληλεπίδραση διαμορφώσεων, 21
ανταλλαγής, *see* συσχετισμός ανταλλαγής
 τελεστής, 8
απαγορευτική αρχή Pauli, 5
αρχή Sanderson, *see* Sanderson principle
αρχή αντισυμμετρίας, 5
αυτοσυνεπούς πεδίου, μέθοδος, 8
- βάση, *see* σύνολο βάσης
- γινόμενο Hartree, 6

- δίοδος Schottky, 82
 διάχυτη συνάρτηση, 68
 διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους, 18
 διεργασία, *see* process
 διόρθωση Davidson, 22
 δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης, 33
 δυναμικό ιονισμού, 67, 80, 85
- εκθετικός τοίχος, 29
 ενέργεια
 ανταλλαγής-συσχετισμού, 32
 ενσωμάτωσης, 67, 73
 ηλεκτρονιακή, 7
 συνοχής, 67
 συσχετισμού, 19, 21
 σηματισμού, 74
 ενέργεια συσχετισμού συνόλου βάσης, 21
 ενεργό δυναμικό Kohn-Sham, 33
 επαφή
 ανορθώνουσα, 82
 ωμική, 82
 ευστάθειας, υπολογισμοί, 69
- ηλεκτρωνητικότητα, *see* Sanderson principle
 ηλεκτρονιακή πυκνότητα, 28
 ηλεκτρονιακή συσχέτιση, 19
 ηλεκτροσυγγένεια, 67, 80, 85
- θεωρία Thomas-Fermi, 29
 θεωρία διαταραχών Møller-Plesset, 23
 θεωρία διαταραχών Rayleigh-Schrödinger, 23
 θεωρία μεταβολών, 7, 21
 θεωρία ομάδων, 43
 θεωρία πόλωσης δεσμού, 84
 θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας, 87
 θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας, 28
 θεώρημα Brillouin, 21
- κάμψη ζωνών, 82
 κανόνας απομονωμένων πεντάγωνων, 70
 κανόνας απομονωμένων ρόμβων, 70
- λόγος Rayleigh, 7
- μέθοδος EWN, 36
 μέθοδος Half-and-Half, 40
 μέθοδος $X\alpha$, 36
 μέθοδος γενικευμένης βαθμίδας, 37
 μεταβολές, *see* θεωρία μεταβολών
 μοριακό τροχιακό, *see* τροχιακό
- νήμα, *see* thread
- ολοκλήρωμα
 επικάλυψης, 90
 οπή Fermi, 6
 ορίζουσα Slater, 6
- πίνακας πλήρους αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων, 21
- περιορισμένη αλληλεπίδραση διαμορφώσεων, 21
 προσέγγιση Hartree-Fock, 7
 προσέγγιση τοπικής spin-πυκνότητας, 36
 προσέγγιση τοπικής πυκνότητας, 35
 πρωταρχική συνάρτηση Gaussian, 16
 πυκνότητα ηλεκτρονιακή, *see* ηλεκτρονιακή πυκνότητα
 πυκνότητα καταστάσεων, 74
- συμπεκνωμένη συνάρτηση Gaussian, 16
 συνάρτηση πόλωσης, 18
 συναρτησιακό, 29
 συσσωμάτωμα
 ατομικό, 65
 συστοιχία
 Beowulf, 95
 Marylou4, 96
 Moly, 97
 κλάση I, 101
 κλάση II, 101
 συσχέτιση, *see* ηλεκτρονιακή συσχέτιση
 συσχετισμός ανταλλαγής, 6
 σφάλμα περικοπής συνόλου βάσης, 15
 σύνολα βάσης
 διπλού ζήτα, 18
 τριπλού ζήτα, 18
 σύνολο ελάχιστης βάσης, 17
- τελεστής Fock, 8
 τεμάχιο, 89
 τροχιακό, 5
 spin τροχιακό, 5
 ανενεργό, 23
 εικονικό, 9, 23
 ενεργό, 23
 κανονικό spin-τροχιακό, 10, 34
 κατειλημμένο, 9
 μοριακό, 5
 φυσικό, 22
 χωρικό, 5
- υπέρυθρο, *see* φάσμα
- φάσμα
 Raman, 67, 78
 υπέρυθρο, 67, 78
 φορτίου, μεταφορά, 80, 85
 φράγμα Schottky, 82
- χημική σκληρότητα, 67, 80, 85
 χημικό δυναμικό, 32, 67, 80, 85
- όριο Hartree-Fock, 15