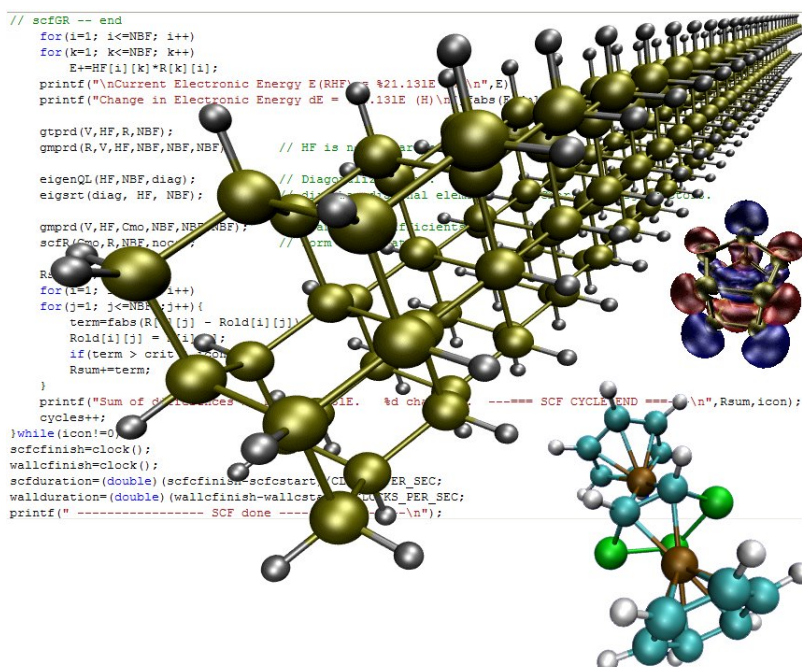


Θεωρητική Μελέτη Νανοδομημάτων και Νανοδομημάτων Πυριτίου

Εμμανουήλ Ν. Κουκάρας
Α.Μ.: 198

Διδακτορική Διατριβή



Πανεπιστήμιο Πατρών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Φυσικής
Πάτρα

Επιβλέπων: Καθηγητής Αριστείδης Δ. Ζδέτσος

(Μάιος 2010)

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή του Εμμανουήλ Ν. Κουκάρα με τίτλο «Θεωρητική Μελέτη Νανοσωματιδίων και Νανοδομημάτων Πυριτίου» εξετάστηκε και εγκρίθηκε από την ακόλουθη Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Αριστείδης Δ. Ζδέτσος, Καθηγητής
Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Πατρών

Γεώργιος Μαρούλης, Καθηγητής
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Πατρών

Παναγιώτης Τζανετάκης, Καθηγητής
Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Κρήτης

Αναστάσιος Θ. Γεώργας, Καθηγητής
Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Πατρών

Στυλιανός Κουρής, Καθηγητής
Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Πατρών

Δημήτριος Γκίκας, Αναπληρωτής
Καθηγητής
Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Πατρών

Γεώργιος Φρουδάκης, Αναπληρωτής
Καθηγητής
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΑΥΤΗ Η ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΘΕΤΗΘΗΚΕ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΟΘΕΣΙΑΣ \LaTeX (ΔΙΑΝΟΜΗ \TeX Live). ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΤΟ ΤΥΠΟΓΡΑΦΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ `enk_thesis` (ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ `vpp_thesis` ΤΟΥ ΒΑΣΙΛΗ ΠΛΑΓΙΑΝΑΚΟΥ). Η ΣΥΓΓΡΑΦΗ ΕΓΙΝΕ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ `KYLE` ΚΑΙ `VIM` (ΣΤΟ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ `UBUNTU LINUX`). ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΚΥΡΙΩΣ ΤΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ `TURBOMOLE 5.6`, `GAUSSIAN-03`, `PC-GAMESS 7.0`, `ORENMORAC 2007`, `CRYSTAL 2005` ΚΑΙ ΣΕ ΛΙΓΟΤΕΡΟ ΒΑΘΜΟ ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ `NWCHEM`. ΟΙ ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΓΙΝΑΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ `ORIGIN 8.0` ΚΑΙ `MATHEMATICA 6.1`, ΕΝΩ Η ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ `JASC PAINT SHOP PRO`, `IPR` ΚΑΙ `GIMP`.

Το εξώφυλλο αποτελεί σύνθεση από δομές που μελετώνται σε αυτή τη διατριβή. Οι δομές που απεικονίζονται είναι ένα φουλερενοειδές στερεοϊσομερές του συσσωματώματος Ni@Si_{12} με συμμετρία D_{2d} και το HOMO μοριακό τροχιακό του, ένα «μαγικό» υπέρλεπτο υδρογονομένο νανοσύρμα πυριτίου και ένα multidecker sandwich πυριτίου-άνθρακα με μέταλλο μετάπτωσης Fe. Το υπόβαθρο αποτελεί τμήμα κώδικα που εκτελεί διεργασία αυτοσυνεπούς πεδίου από πρόγραμμα που αναπτύξαμε για υπολογισμούς RHF.



ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

του υποψήφιου Διδάκτορα
κ. Εμμανουήλ Ν. Κουκάρα

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή αποτελούμενη από τους κκ. Α. Ζδέτση, Καθηγητή του Τμ. Φυσικής Παν/μίου Πατρών (Επιβλέποντα), Γ. Μαρούλη, Καθηγητή του Τμ. Χημείας Παν/μίου Πατρών, Π. Τζανετάκη, Καθηγητή του Τμ. Φυσικής Παν/μίου Κρήτης, Α. Γεώργα, Καθηγητή του Τμ. Φυσικής Παν/μίου Πατρών, Σ. Κουρή, Καθηγητή του Τμ. Φυσικής Παν/μίου Πατρών, Δ. Γκίκα, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμ. Φυσικής Παν/μίου Πατρών και Γ. Φρουδάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμ. Χημείας Παν/μίου Κρήτης, η οποία ορίστηκε στην αριθμ. 27/30–6–2009 Γενική Συνέλευση του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών για την εξέταση του ως άνω υποψήφιου Διδάκτορα, σύμφωνα με τις διατάξεις του Ν.2083/92 άρθρο 12 παρ. 5β, συνήλθε σήμερα 19–3–2010 στην αίθουσα εκδηλώσεων της Βιβλιοθήκης και Κέντρου Πληροφόρησης του Πανεπιστημίου Πατρών.

Ο υποψήφιος παρουσίασε τη διατριβή του δημόσια ενώπιον της Εξεταστικής Επιτροπής και σε ακροατήριο 20 περίπου ατόμων και απάντησε κατά ικανοποιητικό τρόπο στις ερωτήσεις που του υποβλήθηκαν.

Ο τίτλος της διατριβής είναι: «Θεωρητική Μελέτη Νανοσωματιδίων και Νανοδομημάτων Πυριτίου».

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε μια σειρά από διάφορα αντιπροσωπευτικά νανοφασικά συστήματα πυριτίου, αναζητώντας κοινές ιδιότητες και αρχές που θα βοηθήσουν, αφενός στην ορθολογική κατανόηση και περιγραφή τους, καθώς και σε μελλοντικές εφαρμογές σχεδιασμού μοριακών υλικών βασισμένων σε αυτά τα συστήματα. Εκτός από μελέτη των δομικών, ηλεκτρονικών, οπτικών και δονητικών ιδιοτήτων των συστημάτων αυτών, εστιάστηκε το ενδιαφέρον της μελέτης στην αναζήτηση μηχανισμών σταθεροποίησης και την εύρεση και καθορισμό κανόνων που μπορούν να λειτουργήσουν ως «εργαλεία» με τη γενικότερη δυνατή ισχύ. Οι κατηγορίες των συστημάτων τα οποία μελετήθηκαν είναι (α) υδρογονωμένα και μη-υδρογονωμένα νανοδομητάματα πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης, που αποτελούν χαρακτηριστικά μοντέλα ενδοεπιφανειακής μετάλλου–ημιαγωγού, (β) υπέρλεπτα υδρογονωμένα νανοδομητάματα πυριτίου και (γ) οργανομεταλλικά multidecker-sandwiches πυριτίου–άνθρακα.

Τα συσσωματώματα πυριτίου τα οποία περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης έχουν συνήθως δομή κλωβού (cage-like), σταθεροποιούνται μέσω των μετάλλων μετάπτωσης και χαρακτηρίζονται συχνά από υψηλή συμμετρία και μεγάλα χάσματα HOMO–LUMO. Οι ιδιότητες αυτές είναι επιθυμητές για τη χρήση τους ως βασική δομική μονάδα για νανοφασικά υλικά όπως νανοδομητάματα πυριτίου με μεταλλικούς πυρήνες. Στη μελέτη των νανοδομημάτων πυριτίου έγινε σύγκριση της σταθερότητας μεταξύ νανοδομημάτων με διαφορετικές επιφανειακές δομές ενώ διατυπώθηκε κανόνας «μαγικότητας» νανοδομημάτων με τον οποίο αποδίδεται η σταθερότητά τους στην κατανομή υδρογόνων στην επιφανειακή τους δομή. Μια διαφορετική προσέγγιση ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη και σχεδιασμό νανοδομών βασισμένων στο πυρίτιο όπως οργανομεταλλικών sandwich πολλαπλών επιπέδων. Η μελέτη αυτή βασίστηκε στην ισολοβική (isolobal) αρχή της «boron connection» που διατύπωσε σε σειρά εργασιών του ο Α. Δ. Ζδέτσης. Με βάση αυτή την αρχή σχεδιάστηκε και μελετήθηκε μια νέα κατηγορία πολλαπλών μοριακών στρώσεων «τύπου σάντουιτς» (multidecker sandwiches) οργανοπυριτίου.

Παράλληλα, αναπτύχθηκε εξ αρχής υπολογιστικός κώδικας (πλήρες πρόγραμμα) που πραγματοποιεί *ab initio* υπολογισμούς με τη μέθοδο Hartree–Fock χρησιμοποιώντας σύνολα βάσης τύπου Gaussian, καθώς επίσης και κώδικας για την επεξεργασία δεδομένων υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής της ύλης, που εκτελέστηκαν με βάση γνωστά υπολογιστικά πακέτα Κβαντικής Χημείας.

Από την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής προέκυψαν πέντε (5) δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και εννέα (9) ανακοινώσεις σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια.

Η Εξεταστική Επιτροπή στην σύσκεψή της μετά την εξέταση του υποψηφίου αποφασίζει ομόφωνα ότι:

- η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί σοβαρή συμβολή στην επιστημονική γνώση
- να εισηγηθεί στο Τμήμα Φυσικής να ανακηρυχθεί ο κ. Εμμανουήλ Ν. Κουκάρας Διδάκτωρ του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών, σύμφωνα με τις διατάξεις του Ν.2083/92.

Επίσης η Εξεταστική επιτροπή βαθμολογεί με άριστα τη Διδακτορική Διατριβή λόγω της σημασίας της, της συμβολής και της ποιότητάς της.

Η Εξεταστική Επιτροπή




Γεώργιος Μαρούλης
Καθηγητής Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Πατρών



Παναγιώτης Τζανετάκης
Καθηγητής Τμήματος Φυσικής
Πανεπιστημίου Κρήτης



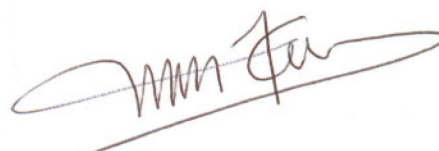
Αναστάσιος Γεώργας
Καθηγητής Τμήματος Φυσικής
Πανεπιστημίου Πατρών



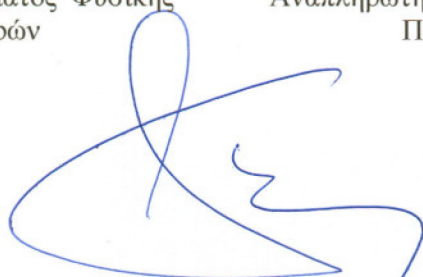
Στυλιανός Κουρής
Καθηγητής Τμήματος Φυσικής
Πανεπιστημίου Πατρών



Δημήτριος Γκίκας
Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής
Πανεπιστημίου Πατρών



Γεώργιος Φρουδάκης
Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Κρήτης



Αριστείδης Δ. Ζδέτισης
Καθηγητής Τμήματος Φυσικής
Πανεπιστημίου Πατρών

στη Χρύσα

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)*

Στην παρούσα εργασία μελετάμε μια σειρά από διάφορα αντιπροσωπευτικά ναυοφασικά συστήματα πυριτίου, αναζητώντας κοινές ιδιότητες και αρχές που θα βοηθήσουν σε μελλοντικές εφαρμογές σχεδιασμού μοριακών υλικών βασισμένων σε αυτά τα συστήματα. Εκτός από μελέτη των δομικών, ηλεκτρονικών, οπτικών και δονητικών ιδιοτήτων των συστημάτων, εστιάζουμε στην αναζήτηση μηχανισμών σταθεροποίησης και την εύρεση και καθορισμό κανόνων που μπορούν να λειτουργήσουν ως «εργαλεία» με τη γενικότερη δυνατή ισχύ. Οι κατηγορίες των συστημάτων με τα οποία ασχολούμαστε είναι (α) υδρογονωμένα και μη-υδρογονωμένα ναοσυσσωματώματα πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης, που αποτελούν χαρακτηριστικά μοντέλα ενδοεπιφάνειας μετάλλου-ημιαγωγού, (β) υπέρλεπτα υδρογονωμένα ναοσύρματα πυριτίου και (γ) οργανομεταλλικά multidecker-sandwiches πυριτίου-άνθρακα.

Τα συσσωματώματα πυριτίου τα οποία περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης έχουν συνήθως δομή κλωβού (cage-like), σταθεροποιούνται μέσω των μετάλλων μετάπτωσης και χαρακτηρίζονται συχνά από υψηλή συμμετρία και μεγάλα χάσματα HOMO-LUMO. Οι ιδιότητες αυτές είναι επιθυμητές για τη χρήση τους ως βασική δομική μονάδα για ναυοφασικά υλικά όπως ναοσύρματα πυριτίου με μεταλλικούς πυρήνες. Στη μελέτη των ναοσυρμάτων πυριτίου συγκρίνουμε την σταθερότητα μεταξύ ναοσυρμάτων με διαφορετικές επιφανειακές δομές ενώ διατυπώνουμε κανόνα «μαγικότητας» ναοσυρμάτων με τον οποίο αποδίδουμε την σταθερότητά τους στην κατανομή υδρογόνων στην επιφανειακή του δομή. Μια διαφορετική προσέγγιση ακολουθούμε για την ανάπτυξη και σχεδιασμό ναοδομών βασισμένων στο πυρίτιο όπως οργανομεταλλικών sandwich πολλοπλών επιπέδων. Βασιζόμενοι στην ισολοβική αρχή *the boron connection* που διατύπωσε σε σειρά εργασιών του ο Α. Ζδέτσης, σχεδιάζουμε και μελετάμε μια νέα κατηγορία multidecker sandwiches οργανοπυριτίου.

Η εργασία χωρίζεται σε τέσσερα μέρη. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται βασικές θεωρητικές έννοιες και μέθοδοι της μοριακής φυσικής και κβαντικής χημείας. Μέρος της θεωρίας αυτής χρησιμοποιείται στο δεύτερο μέρος σε μορφή πινάκων όπου παρουσιάζουμε την ανάπτυξη κώδικα (γραμμένο στη γλώσσα προγραμματισμού C++) για υπολογισμούς restricted Hartree-Fock. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται στο τρίτο μέρος της εργασίας όπου παρουσιάζουμε τη μελέτη των ναυοφασικών συστημάτων πυριτίου. Στο τελευταίο μέρος παρουσιάζουμε επιγραμματικά τον σχεδιασμό και ανάπτυξη του παράλληλου υπολογιστικού συστήματος τύπου Beowulf cluster, Moly, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν όλοι οι υπολογισμοί.

Μέρος της έρευνας στα συσσωματώματα πυριτίου 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 εργασία για τη συγκριτική μελέτη των συσσωματωμάτων Ni@Si₁₂ και Cu@Si₁₂ δημοσιεύτηκε στο επιστημονικό περιοδικό *Journal of Mathematical Chemistry* (*J. Math. Chem.* **46**, 971–980 (2009)). Τα αποτελέσματά μας για τα νανοσύρματα πυριτίου παρουσιάστηκαν στο διεθνές συνέδριο Micro & Nano 2007 (3rd International Conference on Micro–Nanoelectronics, Nanotechnology & MEMs) στον κέντρο ερευνών Δημόκριτος. Η πλήρης εργασία δημοσιεύτηκε σε δύο μέρη στα επιστημονικά περιοδικά *Physica Status Solidi (a)* (*Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 2625–2629 (2008)) και *Applied Physics Letters* (*Appl. Phys. Lett.* **91**, 203112 (2007)). Τα προκαταρκτικά αποτελέσματά μας για τα multidecker sandwiches οργανοπυριτίου παρουσιάστηκαν στο διεθνές συνέδριο ICCMSE 2008 για την οποία στον υπογράφοινα απονεμήθηκε το βραβείο *Young Scientist Excellence Award*. Η συνολική μελέτη έχει δημοσιευθεί στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό *Organometallics* (*Organometallics* **28**, 4308–4315 (2009)). Στη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής δημοσιεύτηκαν συνολικά 19 εργασίες είτε σε διεθνή περιοδικά είτε σε πρακτικά συνεδρίων. Οι εργασίες αυτές δίνονται σε σχετικό παράρτημα. Η πιο πρόσφατη εργασία σχετική με την επίδραση λιθίου σε συσσωματώματα πυριτίου είναι υπό δημοσίευση, παρατίθεται στο παράρτημα αλλά δεν αναπτύσσεται στο κυρίως κείμενο.

Στο Παράρτημα Α παραθέτουμε τις σχετικές εργασίες που προέκυψαν κατά την διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής ενώ στο Παράρτημα Β παραθέτουμε τον πηγαίο κώδικα των προγραμμάτων που αναπτύξαμε, συγκεκριμένα του προγράμματος για υπολογισμούς RHF, αυτό με το οποίο έγιναν οι υπολογισμοί των διαγραμμάτων DOS, PDOS και COOP και το πρόγραμμα με το οποίο χειριστήκαμε την καμπύλωση των νανοσυρμάτων.

Ευχαριστίες

Το κορυφαίο τούτο έργο της ζωής μου ήρθε σε πέρας με τη βοήθεια και στήριξη πολλών ανθρώπων. Θερμότατο ευχαριστώ απευθύνω στον καθηγητή μου κ. Αριστείδη Ζδέτση τόσο για την ουσιαστική καθοδήγηση και πολύτιμες συμβουλές του όσο και για την ηθική συμπαράσταση που μου έδειξε σκύβοντας με πολύ ανθρώπινο τρόπο πάνω από προβλήματα που μου παρουσιάστηκαν στη πορεία εκπόνησης αυτής της διατριβής. Ευχαριστώ απευθύνω και στον συνεργάτη μου κ. Χρήστο Γαρουφαλή για τις αποδοτικές συζητήσεις μας. Ευχαριστώ επίσης και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής μου, τους καθηγητές κ.κ. Γεώργιο Μαρούλη και Παναγιώτη Τζανετάκη. Στον κ. Μαρούλη οφείλω ένα επιπλέον ευχαριστώ για την ιδιότητα του ως διοργανωτή του επιτυχημένου διεθνούς συνεδρίου ICCMSE μέσω του οποίου δίνεται η δυνατότητα σε νέους ερευνητές να έρθουν σε επαφή, να συζητήσουν και να ανταλλάξουν απόψεις με κορυφαία ονόματα του χώρου, ενώ παρέχεται μηχανισμός αναγνώρισης του έργου τους μέσω ειδικών βραβείων.

Δεν θα μπορούσα παρά να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Νικόλαο και Αγγελική και την αδελφή μου Σοφία για την πολυετή στήριξή τους δίχως της οποίας το παρόν έργο θα ήταν αδύνατον να έρθει σε πέρας.

Στο σημείο αυτό νοιώθω την ανάγκη να αναφερθώ σε ένα συμβάν που επηρέασε άμεσα τον επίλογο της εκπόνησης της παρούσας, και που ανέδειξε με τον πιο δραματικό τρόπο την σπουδαιότητα που διαδραματίζουν οι άνθρωποι που βρίσκονται στη ζωή μας. Παραμονές του Ευαγγελισμού έγινα πρωταγωνιστής τροχαίου που θα μου στερούσε αυτονομία κινητικότητας για τους επόμενους μήνες. Η στάση πολλών ανθρώπων μου έδωσε αποδείξεις για πράγματα για τα οποία δεν χρειαζόμουν αποδείξεις. Ευχαριστώ τον καθηγητή μου Αριστείδη Ζδέτση και τη γυναίκα του κα. Νίκη Ζδέτση που μου στάθηκαν σαν νά' μουν μέλος της οικογένειάς τους, τόσο για την ηθική τους συμπαράσταση, όσο και για την ανάληψη πρωτοβουλίας για την διεκπεραίωση διαδικασιών και γραφειοκρατίας που αφορούσε τη νοσηλεία μου. Ευχαριστώ επίσης τους αντιπρυτάνεις κ. Κωνσταντίνο Ραβάνη και κ. Βασίλειο Αναστασόπουλο και τον πρόεδρο του Τμήματος Φυσικής κ. Χριστόφορο Κροντηρά, που φρόντισαν άμεσα και προσωπικά για την αποπεράτωση όλων των απαραίτητων διαδικασιών για τη νοσηλεία μου στο νοσοκομείο και στο κέντρο αποθεραπείας.

Εγκάρδιο ευχαριστώ απευθύνω στη κα. Μαριάννα Σαββαΐδου, στον κ. Σπύρο Κόκκαλη και στον Κωνσταντίνο Κόκκαλη για την αδιάκοπη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμασίας μου. Τέλος, απευθύνω μεγάλο ευχαριστώ σε όλους του φίλους μου, και δει στους Γιώργο Βασταρδή, Γιώργο Μανώλαρο, Πάνο Σκαλτσά, Σπύρο Κυρίτση, Παύλο Κοσμαδάκη, Παναγιώτη Τουλιάτο, Ρένα Κουμάκη, Τάσο Κατελούζο και Γιάννη Φυτίλη, που στις δύσκολες ώρες πραγματικά ξεπέρασαν εαυτό.

Εμμανουήλ Ν. Κουκάρης

Πάτρα, 2009.

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----------|
| Περίληψη | vii |
| Ευχαριστίες | ix |
| Εισαγωγή | 1 |
| I Ηλεκτρονική δομή της ύλης | 5 |
| 1 Υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής | 7 |
| 1.1 Προσέγγιση Born–Oppenheimer | 8 |
| 1.2 Αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις | 10 |
| 1.3 Θεωρία Μεταβολών | 11 |
| 1.4 Η προσέγγιση Hartree–Fock | 12 |
| 1.4.1 Εξισώσεις Hartree–Fock | 13 |
| 1.4.2 Εξισώσεις Roothaan | 15 |
| 1.4.3 Εξισώσεις Pople–Nesbet | 17 |
| 1.5 Σύνολα βάσης | 19 |
| 2 Ηλεκτρονική συσχέτιση | 25 |
| 2.1 Αλληλεπίδραση διαμορφώσεων | 25 |
| 2.2 Multiconfiguration μέθοδοι | 29 |
| 2.3 Θεωρία διαταραχών Møller–Plesset | 30 |
| 2.4 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας | 33 |
| 2.4.1 Θεωρήματα Hohenberg–Kohn | 36 |
| 2.4.2 Μέθοδος Kohn–Sham | 39 |
| 2.4.3 Μέθοδοι τοπικής πυκνότητας – LDA | 42 |
| 2.4.4 Μέθοδοι γενικευμένης βαθμίδας – GGA | 44 |
| 2.4.5 Υβριδικές μέθοδοι | 47 |
| 3 Θεωρία Ομάδων και Μοριακή Συμμετρία | 51 |
| 3.1 Μετασχηματισμοί συμμετρίας | 51 |
| 3.2 Στοιχεία θεωρίας ομάδων | 52 |
| 3.3 Ομάδες σημείου | 54 |
| 3.3.1 Διαδικασία εύρεσης ομάδας σημείου | 56 |
| 3.4 Αναπαραστάσεις ομάδων σημείου | 58 |
| 3.4.1 Αναγωγίσιμες και μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις | 59 |
| 3.4.2 Τα Θεωρήματα ορθογωνιότητας | 60 |
| 3.4.3 Πίνακες χαρακτήρων | 62 |
| 3.4.4 Ανάλυση αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων και ευθύ γινόμενο | 63 |
| 3.5 Εφαρμογές της μοριακής συμμετρίας | 65 |
| 3.5.1 Διπολική ροπή | 65 |
| 3.5.2 Οπτική ενεργότητα | 66 |
| 3.5.3 Εκφυλισμός ενεργειακών καταστάσεων | 66 |

| | | |
|---|--|------------|
| 3.5.4 | Ολοκληρώματα ενέργειας | 67 |
| 3.5.5 | Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις | 68 |
| 3.5.6 | Φάσματα IR και Raman | 69 |
| II Υπολογιστικές μέθοδοι, αλγόριθμοι και επεξεργασία δεδομένων ηλεκτρονικής δομής της ύλης | | 71 |
| 4 | Υπολογιστικές μέθοδοι | 73 |
| 4.1 | Εισαγωγή | 73 |
| 4.2 | Υπολογισμός Μοριακών Ολοκληρωμάτων | 74 |
| 4.2.1 | Ολοκληρώματα επικάλυψης | 75 |
| 4.2.2 | Ολοκληρώματα κινητικής ενέργειας | 76 |
| 4.2.3 | Ολοκληρώματα πυρηνικής έλξης | 76 |
| 4.2.4 | Ολοκληρώματα ηλεκτρονικής άπωσης | 80 |
| 4.2.5 | Χρήσιμες σχέσεις | 84 |
| 4.3 | Μέθοδος RHF σε μορφή πινάκων | 84 |
| 4.3.1 | Περιγραφή της διαδικασίας SCF | 87 |
| 4.4 | Βελτιστοποίηση πολλαπλασιασμού πινάκων | 93 |
| 4.4.1 | Λανθάνουσα μνήμη και διανυσματικές εντολές | 94 |
| 4.4.2 | Ανάπτυξη της ρουτίνας <i>gmpvd()</i> | 95 |
| 4.5 | Σύγκριση αποτελεσμάτων με εμπορικά και μη πακέτα προγραμμάτων | 101 |
| 4.6 | Επεξεργασία δεδομένων | 108 |
| 4.6.1 | Συνεχείς κατανομές από διακριτά φάσματα | 108 |
| 4.6.2 | Καμπύλωση νανοσυρμάτων | 116 |
| III Θεωρητική μελέτη νανοφασικών συστημάτων | | 119 |
| 5 | Συσσωματώματα πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης | 121 |
| 5.1 | Εισαγωγή | 121 |
| 5.2 | Μη υδρογονομένα συσσωματώματα πυριτίου και μέταλλα μετάπτωσης | 122 |
| 5.2.1 | Βασικοί δομικοί λίθοι | 123 |
| 5.3 | Το συσσωμάτωμα Ni@Si ₁₂ | 124 |
| 5.3.1 | Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών | 124 |
| 5.3.2 | Αποτελέσματα | 126 |
| 5.3.3 | Συμπεράσματα | 139 |
| 5.4 | Μικρότερα συσσωματώματα – Ni@Si ₁₀ | 139 |
| 5.4.1 | Αποτελέσματα | 140 |
| 5.5 | Παράλληλη μελέτη των συσσωματωμάτων Ni@Si ₁₂ και Cu@Si ₁₂ | 142 |
| 5.6 | Ισοηλεκτρονικά συσσωματώματα Co@Si ₁₂ ⁻ , Ni@Si ₁₂ και Cu@Si ₁₂ ⁺ | 145 |
| 5.7 | Υδρογονομένα συσσωματώματα πυριτίου | 147 |
| 5.8 | Θεωρητικό συμπλήρωμα | 149 |
| 5.8.1 | Φράγμα Schottky | 149 |
| 5.8.2 | Μεταφορά φορτίου | 154 |
| 6 | Υπέρλεπτα υδρογονομένα νανοσύρματα πυριτίου | 157 |
| 6.1 | Εισαγωγή | 158 |
| 6.2 | Εργαστηριακή παρασκευή και μελέτη νανοσυρμάτων πυριτίου | 160 |
| 6.3 | Θεωρητική μελέτη | 164 |
| 6.4 | Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών | 165 |
| 6.4.1 | Υπολογισμοί πραγματικού χώρου και pbc | 167 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.5 | Αποτελέσματα | 167 |
| 6.5.1 | Δομικές ιδιότητες | 167 |
| 6.5.2 | Ενέργεια συνοχής και συνδέσεως | 172 |
| 6.5.3 | Ενεργειακό χάσμα | 174 |
| 6.5.4 | Ενέργεια σχηματισμού και χημικό δυναμικό | 175 |
| 6.5.5 | Μηχανικές ιδιότητες | 178 |
| 6.6 | Συμπεράσματα | 185 |
| 6.7 | Θεωρητικό συμπλήρωμα | 186 |
| 6.7.1 | Στοιχεία θεωρίας δοκών | 186 |
| 6.7.2 | Επιφανειακή επαναδόμηση | 193 |
| 7 | Οργανομεταλλικά sandwich πολλαπλών επιπέδων | 197 |
| 7.1 | Εισαγωγή | 197 |
| 7.1.1 | Η ισολοβική αναλογία: The boron connection | 198 |
| 7.1.2 | Multidecker Sandwiches | 200 |
| 7.2 | Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών | 201 |
| 7.3 | Αποτελέσματα | 202 |
| 7.3.1 | Ενέργεια συνδέσεως και δομικές ιδιότητες | 202 |
| 7.3.2 | Χαρακτηριστικά τροχιακών για multideckers με $TM=Fe$ | 206 |
| 7.3.3 | Χαρακτηριστικά τροχιακών για multideckers με $TM=Co$ | 209 |
| 7.3.4 | Μαγνητικές ιδιότητες | 211 |
| 7.4 | Συμπεράσματα | 213 |
| 7.5 | Θεωρητικό συμπλήρωμα | 214 |
| 7.5.1 | Αρένια – Αρωματικότητα και μοτίβα υποκατάστασης | 214 |
| 7.5.2 | Κανόνες Wade μέτρησης ηλεκτρονίων για βοράνια | 215 |
| 7.5.3 | Πίνακες multi-center shared-electron number | 217 |
| IV | Υλοποίηση υπολογιστικών συστημάτων παράλληλης επεξεργασίας τύπου συστοιχίας Beowulf | 219 |
| 8 | Συστοιχίες υπολογιστών τύπου Beowulf | 221 |
| 8.1 | Ιστορικά στοιχεία | 221 |
| 8.2 | Σχεδίαση και υλοποίηση της Moly | 223 |
| 8.3 | Ρυθμίσεις της συστοιχίας | 225 |
| 8.3.1 | Δίκτυο | 225 |
| 8.3.2 | NFS και accounts | 226 |
| 8.3.3 | rsh και ssh | 227 |
| 8.3.4 | MPI | 228 |
| 8.4 | Συμπληρωματικές πληροφορίες | 228 |
| 8.4.1 | Συνήθεις όροι | 228 |
| V | Παραρτήματα | 231 |
| A' | Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά | 233 |
| B' | Κώδικας C των προγραμμάτων | 235 |
| | scfengine.cpp | 237 |
| | coopnisi.cpp | 272 |
| | bendnw.cpp | 277 |
| | Βιβλιογραφία | 285 |

Κατάλογος σχημάτων

| | | |
|------|--|-----|
| 1.1 | Προσέγγιση συναρτήσεων Slater με συναρτήσεις STO-NG | 21 |
| 2.1 | Σύγκριση PES από <i>ab initio</i> μεθόδους | 34 |
| 2.2 | Σύγκριση PES κοντά στο ελάχιστο, από <i>ab initio</i> μεθόδους | 34 |
| 3.1 | Διαδικασία πέντε βημάτων για τον χαρακτηρισμό της συμμετρίας των μορίων. | 58 |
| 4.1 | Προσπέλαση περιοχών μνήμης υπολογιστών | 96 |
| 4.2 | Διαγραμματική παράσταση της υπορουτίνας <i>gmprd()</i> | 97 |
| 4.3 | Σύγκριση αλγόριθμων πολλαπλασιασμού πινάκων | 99 |
| 5.1 | Σχηματισμός νανοσωλήνα πυριτίου συμμετρίας C_{5v} που περιβάλλει αλυσίδα ατόμων Ni. Εικόνα από [116]. | 123 |
| 5.2 | Τα ισομερή του συσσωματώματος Ni@Si ₁₂ χαμηλότερης ενέργειας, όπως αυτά προκύπτουν από υπολογισμούς με DFT. | 127 |
| 5.3 | Διαγράμματα κατανομής μικρών δεσμού 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. | 130 |
| 5.4 | Ενεργειακά διαγράμματα και διαγράμματα ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS, PDOS) του Ni@Si ₁₂ | 132 |
| 5.5 | Διαγράμματα μερικής πυκνότητας καταστάσεων (PDOS) της συνεισφοράς του Ni στις καταστάσεις και οι προβολές των Ni <i>d</i> -καταστάσεων. | 132 |
| 5.6 | Διαγράμματα Crystal Orbital Overlap Population (COOP) της επικάλυψης των Ni τροχιακών με αυτά όλων των Si, για επιλεγμένα ισομερή του Ni@Si ₁₂ | 134 |
| 5.7 | Υπέρουθρα και Raman φάσματα των τριών ενεργειακά χαμηλότερων ισομερών του Ni@Si ₁₂ | 135 |
| 5.8 | Τα ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του συσσωματώματος Ni@Si ₁₀ από υπολογισμούς DFT | 140 |
| 5.9 | Τα ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του συσσωματώματος Cu@Si ₁₂ από υπολογισμούς DFT | 143 |
| 5.10 | Συγκριτικό διάγραμμα μικρών δεσμού Ni@Si ₁₂ και Cu@Si ₁₂ | 144 |
| 5.11 | Συγκριτικό διάγραμμα HOMO των Ni@Si ₁₂ και Cu@Si ₁₂ | 145 |
| 5.12 | Συγκριτικό διάγραμμα ενεργειακών ιδιοτήτων των ισομερών των Co@Si ₁₂ ⁻ , Ni@Si ₁₂ και Cu@Si ₁₂ ⁺ | 146 |
| 5.13 | Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων ισομερών των Zn@Si ₁₂ και Ni@Si ₁₂ με Si ₁₂ H ₁₂ | 148 |
| 5.14 | Δημιουργία φράγματος Schottky κατά τον σχηματισμό της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (M-S), οπότε και επέρχεται εξίσωση των επιπέδων Fermi | 150 |
| 5.15 | Τομή του μοντέλου μιας διεπιφάνειας M-S όπως χρησιμοποιείται στη θεωρία πόλωσης δεσμού. | 152 |
| 5.16 | Υψηλής ανάλυσης εικόνα από TEM (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) της τομής πραγματικής διεπιφάνειας Ni-Si. | 153 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.17 | Διάγραμμα ρεύματος-τάσης, στους 190K, επιφανειών NiSi ₂ που προέκυψαν από επιταξία με μοριακές δέσμες σε υπόστρωμα Si. | 153 |
| 6.1 | Κατασκευή διόδου με διασταύρωση δύο νανοσυρμάτων πυριτίου. | 158 |
| 6.2 | Κατασκευή βιοανιχνευτών για γενετικούς καρκινικούς δείκτες. | 160 |
| 6.3 | Στάδια της διαδικασίας VLS για την παρασκευή νανοσυρμάτων πυριτίου. | 161 |
| 6.4 | Υπέρλεπτο υδρογονομένο νανοςύρμα πυριτίου με διεύθυνση ανάπτυξης την [110] του κρυσταλλικού πυριτίου. | 162 |
| 6.5 | Πειραματικές καμπύλες αγωγιμότητας για έξι νανοςύρματα διαφορετικών διαμετρημάτων. | 163 |
| 6.6 | Διατομές για υδρογονομένα νανοςύρματα διαφόρων διαμετρημάτων. | 164 |
| 6.7 | Ενέργεια σχηματισμού νανοσυρμάτων διάφορων διαμετρημάτων. | 165 |
| 6.8 | Διατομές και αξονική όψη νανοσυρμάτων πυριτίου. | 168 |
| 6.9 | Διυδρίτες πυριτίου και μηχανισμός καμπύλωσης νανοσυρμάτων. | 169 |
| 6.10 | Επιλογή ουδέτερου άξονα καμπυλομένου νανοςύρματος. | 171 |
| 6.11 | Περιστροφική συντεταγμένων σειράς ατόμων πυριτίου. | 171 |
| 6.12 | Καμπύλωση των νανοσυρμάτων συναρτήσει του μήκους τους. | 172 |
| 6.13 | Ενέργεια συνοχής των νανοσυρμάτων. | 174 |
| 6.14 | Ενεργειακό χάσμα των νανοσυρμάτων. | 175 |
| 6.15 | Οπτικό χάσμα νανοσυρμάτων. Προσαρμογή των τιμών της PBE στο B3LYP. | 176 |
| 6.16 | Εξάρτηση των λόγων N_H/N_{Si} και BE/N_{Si} σαν συνάρτηση του μήκους νανοσυρμάτων. | 177 |
| 6.17 | Ενέργεια σχηματισμού των νανοσυρμάτων. | 178 |
| 6.18 | Επιβολή καμπύλωσης σε νανοςύρματα. | 179 |
| 6.19 | Πολικά διαγράμματα καμπύλωσης νανοσυρμάτων. | 180 |
| 6.20 | Σύνθεση συνάρτησης καμπύλωσης. | 182 |
| 6.21 | Συνάρτηση καμπύλωσης νανοσυρμάτων. | 182 |
| 6.22 | Συνάρτηση καμπύλωσης νανοσυρμάτων υπό κλίμακα. | 183 |
| 6.23 | Καμπυλωμένο νανοςύρμα με πακτωμένα άκρα. | 183 |
| 6.24 | Καμπυλωμένο νανοςύρμα υπό την επίδραση αξονικής δύναμης. | 184 |
| 6.25 | Καμπύλωση δοκού με δύο ελεύθερα άκρα. | 188 |
| 6.26 | Καμπύλωση δοκού με σταθερό και ελεύθερο άκρο. | 190 |
| 6.27 | Καμπύλωση δοκού με σταθερά άκρα. | 192 |
| 6.28 | Θεμελιώδη ανύσματα διδιάστατου πλέγματος Bravais. | 194 |
| 6.29 | Δομή κοινών διατάξεων επιστρώσεων και ο αντίστοιχος συμβολισμός Wood. | 195 |
| 7.1 | Γενική μορφή tetra-decker sandwich | 198 |
| 7.2 | Η ισολοβική αρχή | 198 |
| 7.3 | The Boron connection | 199 |
| 7.4 | Ισόλοβες ενώσεις, δισθενές πυρίτιο και τρισθενές βοράνιο | 199 |
| 7.5 | Triple- και tetra-decker sandwich καρβοράνων και οργανοπυριτίων | 200 |
| 7.6 | Συνοριακά τροχιακά των tripledeckers με TM = Fe | 204 |
| 7.7 | Αρίθμηση των ατόμων του εσωτερικού των δομών sandwich | 205 |
| 7.8 | Ολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων, DOS, ρDOS, και διαγράμματα COOP των tripledecker sandwiches με TM = Fe | 207 |
| 7.9 | Συνοριακά τροχιακά των tripledeckers με TM = Co | 209 |
| 7.10 | Ολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων, DOS, ρDOS, και διαγράμματα COOP των tripledecker sandwiches με TM = Co | 210 |
| 7.11 | Ηλεκτρονική πυκνότητα των tripledecker sandwiches | 212 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.12 | Πυκνότητα spin ηλεκτρονίων των tripledecker sandwiches | 213 |
| 7.13 | Αρωματικοί υδρογονάνθρακες και συντονισμοί | 215 |
| 7.14 | Μοτίβα υποκατάστασης αρενίων | 215 |
| 8.1 | Η συστοιχία τύπου Beowulf, Marylou4. Στην 66 ^η θέση της λίστας top500, αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με gigabit ethernet δικτύωση, τον Νοέμβριο 2005. | 222 |
| 8.2 | Η συστοιχία τύπου Beowulf, Stallo. Στην 81 ^η θέση της λίστας top500, αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με gigabit ethernet δικτύωση, τον Νοέμβριο 2008. | 223 |
| 8.3 | Διάγραμμα διασύνδεσης της συστοιχίας τύπου Beowulf, Moly | 225 |

Κατάλογος πινάκων

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Σημειογραφία ολοκληρωμάτων ενός και δύο ηλεκτρονίων | 15 |
| 3.1 | Πίνακας πολλαπλασιασμού ομάδας | 53 |
| 3.2 | Πίνακας πολλαπλασιασμού δύο υποομάδων | 54 |
| 3.3 | Σύνοψη ομάδων συμμετρίας | 57 |
| 3.4 | Στοιχειώδης και συμπτυγμένος πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v} | 62 |
| 3.5 | Πλήρης πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{4v} | 63 |
| 3.6 | Παραδείγματα ευθέων γινομένων της ομάδας σημείου D_3 | 65 |
| 5.1 | Ενεργειακές ιδιότητες ισομερών του $Ni@Si_{12}$, ενέργεια συνδέσεως, BE (binding energy) ανά άτομο, ενεργειακό χάσμα (HOMO–LUMO), ενέργεια ενσωμάτωσης (embedding energy) EE , $EE2$ | 128 |
| 5.2 | Κυρίαρχες IR και Raman συχνότητες, Raman activities και IR intensities. | 136 |
| 5.3 | Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του $Ni@Si_{12}$, ενέργεια ιονισμού, χημικό δυναμικό. | 137 |
| 5.4 | Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του $Ni@Si_{10}$ | 141 |
| 5.5 | Συγκριτικός πίνακας ενεργειακών ιδιοτήτων των ισομερών του $Ni@Si_{12}$ και $Cu@Si_{12}$ | 144 |
| 5.6 | Συγκριτικός πίνακας ενεργειακών ιδιοτήτων των ισομερών των $Co@Si_{12}^-$, $Ni@Si_{12}$ και $Cu@Si_{12}^+$ | 145 |
| 5.7 | Πίνακας ενεργειακών ιδιοτήτων υδρογονομένων συσσωματωμάτων με Ni και Zn. | 147 |
| 6.1 | Ενέργεια συνοχής των νανοσυρμάτων. | 173 |
| 7.1 | Ενέργεια συνδέσεως των multidecker sandwich | 203 |
| 7.2 | Συνοριακά τροχιακά multidecker sandwich με $TM = Fe$ | 203 |
| 7.3 | Φορτία ατομικών κέντρων των tripledecker sandwich (QTAIM) | 205 |
| 7.4 | Σύγκριση δεσμικότητας πολλών κέντρων για tripledecker με $TM = Fe$ | 206 |
| 7.5 | Συνοριακά τροχιακά multidecker sandwich με $TM = Co$ | 208 |
| 7.6 | Πόλωση ηλεκτρονικού spin των tripledecker sandwiches | 213 |
| 7.7 | Τιμές SEN δύο-κέντρων των tripledecker sandwiches | 217 |
| 7.8 | Τιμές SEN τριών- και τεσσάρων-κέντρων των tripledecker sandwiches | 218 |

Listings

| | | |
|------|--|-----|
| 4.1 | Υπολογισμός ολοκληρωμάτων κινητικής ενέργειας επί GTFs. | 76 |
| 4.2 | Υπολογισμός ολοκληρωμάτων πυρηνικής απώσης επί GTFs. | 78 |
| 4.3 | Υπολογισμός συνάρτησης Boys με κλασικό αλγόριθμο (αναφοράς). . . . | 79 |
| 4.4 | Υπολογισμός ολοκληρωμάτων ηλεκτρονικής απώσης επί τεσσάρων GTFs. | 83 |
| 4.5 | Υπολογισμός του πίνακα- R από τον πίνακα των συντελεστών των μοριακών τροχιακών C | 88 |
| 4.6 | Τμήμα κώδικα της διαδικασίας SCF και εκτύπωσης αποτελεσμάτων. . . | 89 |
| 4.7 | Απόσπασμα της υπορουτίνας <i>gmprd()</i> . Πολλαπλασιασμός πινάκων κατά τεμάχια. | 98 |
| 4.8 | Απόσπασμα της υπορουτίνας <i>gmprdSSE2()</i> . Πολλαπλασιασμός πινάκων κατά τεμάχια με χρήση SSE2. | 100 |
| 4.9 | Απόσπασμα του προγράμματος <i>coopnisi.cpp</i> . Ανάγνωση συντελεστών μοριακών τροχιακών. | 113 |
| 4.10 | Απόσπασμα του προγράμματος <i>coopnisi.cpp</i> . Ανάγνωση του πίνακα επικάλυψης. | 114 |
| 4.11 | Απόσπασμα του προγράμματος <i>coopnisi.cpp</i> . Υπολογισμοί των διαγραμμάτων DOS, pDOS και COOP. | 115 |
| 4.12 | Απόσπασμα του προγράμματος <i>bendnw.cpp</i> . Καμπύλωση των νανοσυρμάτων σε παραβολή. | 117 |
| | <i>scfengine.cpp</i> | 237 |
| | <i>coopnisi.cpp</i> | 272 |
| | <i>bendnw.cpp</i> | 277 |

Εισαγωγή

Subjects which disclose their full power, meaning and beauty as soon as they are presented to the mind have very little of those qualities to disclose.

– Clarence Dutton - 1882 (1841 – 1912)

Η σύγχρονη τεχνολογία έχει σημειώσει ραγδαία ανάπτυξη από τα μέσα του 20ου αιώνα. Ίσως κανένας τομέας δεν έχει τόσο ισχυρή επίδραση στην ανάπτυξη αυτή όσο η τεχνολογία του πυριτίου¹. Η επιρροή αυτή είναι διεπιστημονική με την πιο άμεση σε τομείς ηλεκτρονικής, οπτικοηλεκτρονικής, ανιχνευτών, βιοτεχνολογίας και στην ιατρική.

Η αναζήτηση νέων υλικών βασισμένων στο πυρίτιο και η θεωρητική μελέτη των ιδιοτήτων τους είναι το κεντρικό θέμα της έρευνας που παρουσιάζουμε εδώ. Κεντρικής σημασίας είναι η αναγνώριση μηχανισμών σταθεροποίησης μοριακών δομών πυριτίου και η ανάπτυξη μεθόδων εκμετάλλευσής τους για πιθανές εφαρμογές. Στην πορεία αυτή πολλές φορές μπορεί να σημειωθεί πρόοδος αξιοποιώντας και γενικεύοντας μεθόδους από φαινομενικά ασύνδετους τομείς. Η μελέτη αυτή δεν μπορεί παρά να είναι συνυφασμένη με τις τελευταίες εξελίξεις που λαμβάνουν χώρα σε εργαστήρια.

Η έρευνα που παρουσιάζουμε εδώ αφορά (α) τη σταθεροποίηση συσσωματωμάτων πυριτίου τύπου κλωβού τα οποία μοντελοποιούν διεπιφάνειες μετάλλου–πυριτίου (β) το συσχετισμό δομικών, ηλεκτρονικών και ελαστικών χαρακτηριστικών καθώς και τη σταθεροποίηση υπέρλεπτων νανοσυρμάτων και (γ) το σχεδιασμό και σταθεροποίηση νέων δομών και μορφών λειτουργικών μονάδων ημιαγωγών–μετάλλων με βάση χημικές ομοιότητες και κανόνες που βασίζονται στην ισολοβική αρχή και που μας οδηγούν σε μια νέα κατηγορία οργανομεταλλικών ενώσεων. Τα θέματα αυτά αναπτύσσονται στα κεφάλαια 5, 6 και 7 αντίστοιχα η οποία αποτελεί και την χρονολογική σειρά ενασχόλησης με τα θέματα.

Από τις αρχές τις δεκαετίας του 1980 είχε ξεκινήσει μια συστηματική και έντονη προσπάθεια μελέτης συσσωματωμάτων πυριτίου. Οι δομές θεμελιώδους κατάστασης των συσσωματωμάτων αυτών είναι συμπαγείς γεγονός που οφείλεται στην προτίμηση του πυριτίου για sp^3 υβριδισμό. Στο τέλος της δεκαετίας υπήρχαν πειραματικές ενδείξεις ότι στην παρουσία μετάλλων μετάπτωσης οι δομές που προκύπτουν μπορεί να είναι τύπου κλωβού. Το τοπίο ξεκαθάρισε στις αρχές του 2001 όπου με μια πειραματική μελέτη διαπιστώθηκε ότι μπορούν να σχηματιστούν σταθερά συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού τα οποία σταθεροποιούνται από μέταλλα μετάπτωσης που βρίσκονται στο εσωτερικό του κλωβού. Τέτοιου τύπου συσσωματώματα παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς αποτελούν μια νέα κατηγορία υλικών

¹Μια πολύ σύγχρονη ανασκόπηση για την έρευνα και τεχνολογία πυριτίου και οργανοπυριτίου δίνεται στα βιβλία [34, 36]. Το βιβλίο [36] του V. Kumar κάνει αναφορά και σε πολλές εργασίες της ομάδας μας μεταξύ των οποίων και η πρώτη εργασία που παρουσιάζουμε στο κυρίως κείμενο, “Structure and properties of the Ni@Si₁₂ cluster from all-electron *ab initio* calculations”, Emmanuel N. Koukaras, Christos S. Garoufalidis and Aristides D. Zdetsis, *Phys. Rev. B* **73**, 235417 (2006)

ενώ υπάρχει υπόνοια ότι σχηματίζονται και στις διεπιφάνειες μετάλλων μετάπτωσης και υποστρώματος πυριτίου.

Σε αυτή τη διατριβή μελετάμε συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού με μέταλλα μετάπτωσης το Ni (νικέλιο), Co (κοβάλτιο), Zn (ψευδάργυρο) και Cu (χαλκό). Χρησιμοποιώντας μεθόδους υψηλής ακρίβειας και σε διαφορετικά επίπεδα θεωρίας αναγνωρίζουμε δομή τύπου κλωβού υψηλής συμμετρίας (D_{2d}) ως τη (πιθανότερη) δομή θεμελιώδους κατάστασης. Η μελέτη συνεχίζεται μελετώντας ισοσθενή (isovalent) συσσωματώματα με διαφορετικά μέταλλα μετάπτωσης και την αναζήτηση του ρόλου του d -band filling στο σχηματισμό τέτοιων συσσωματωμάτων. Επίσης συγκρίνουμε τη σταθεροποιητική επίδραση των μετάλλων μετάπτωσης με την επιφανειακή υδρογόνωση. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για τη χρήση τέτοιων δομών (ακόμα και μη-ευσταθών χαμηλής ενέργειας) ως θεμελιώδεις δομικούς λίθους για τον σχηματισμό νανοσυρμάτων με μεταλλικούς πυρήνες.

Η μελέτη συνεχίζει προς υπέρλεπτα υδρογονωμένα νανοςύρματα πυριτίου. Το 2003 μια πειραματική ομάδα (D. D. D. Ma *et al.* [112]) κατάφερε να παρασκευάσει συστημικά τέτοια νανοςύρματα με διαμετρήματα από 1.4 έως 7.1 nm. Σε εργασία που δημοσίευσαν στο περιοδικό Science παρατήρησαν ένα δομικό μοτίβο στα νανοςύρματα που σχηματίζονταν, χωρίς να εστιάζουν στη θεωρητική ερμηνεία παρά μόνο ως εικασία. Στο κεφάλαιο 6 ερμηνεύουμε πλήρως την παρουσία αυτών των δομών αλλά ακόμα πιο σημαντικά την απουσία άλλων παρόμοιων δομών. Η μορφή της επιφάνειας των νανοσυρμάτων είναι καθοριστικής σημασίας στην σταθερότητα αλλά και το σχήμα τους. Συγκρίνουμε νανοςύρματα ίδιου και διαφορετικού διαμετρήματος και για ποικιλία μηκών. Κατά τη μελέτη συγκεντρώνουμε τα πορίσματά μας διατυπώνοντας κανόνα μη-καμπύλωσης νανοσυρμάτων ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρακτικό εργαλείο για μελλοντικές θεωρητικές και πειραματικές εργασίες. Γίνεται σαφές ότι η αναγνώριση και διατύπωση τέτοιων κανόνων είναι υψηλής σπουδαιότητας. Επίσης, παρουσιάζουμε κάποιες αρχικές προσπάθειές μας για την μελέτη της ελαστικότητας νανοσυρμάτων (όχι αναγκαστικά υδρογονωμένων) συνδυάζοντας μεθόδους θεωρίας δοκών (συνεχών μέσων) με υπολογισμούς ημειμπειρικών μεθόδων ώστε να καταλήξουμε σε μια σύνθετη μέθοδο εκτίμησης μηχανικών χαρακτηριστικών των δομών αυτών.

Το 2008 σε μια σειρά από εργασίες² ο Α. Ζδέτσης έδειξε την ύπαρξη σχέσης μεταξύ βοράνων και ενώσεων πυριτίου συγκεντρώνοντας τα πορίσματά του στην ισολοβική αρχή *the boron connection*. Το νέο αυτό «εργαλείο» χρησιμοποιούμε για πρώτη φορά εδώ για τον σχεδιασμό μιας νέας κατηγορίας οργανομεταλλικών ενώσεων πυριτίου βασιζόμενοι σε ήδη υπάρχουσες καλά μελετημένες αλλά φαινομενικά ασύνδετες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές είναι multidecker sandwiches οργανοπυριτίου και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν επιλέγοντας κατάλληλα τα συνδετικά μέταλλα μετάπτωσης και το πλήθος των επιπέδων που απαρτίζουν τη δομή. Με τον τρόπο αυτό τονίζεται για άλλη μια φορά η σπουδαιότητα αναγνώρισης μοτίβων και διατύπωσης κανόνων.

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής ως παράλληλη ενασχόληση αναπτύξαμε κώδικα που πραγματοποιεί υπολογισμούς restricted Hartree-Fock (RHF). Ο κώδικας αυτός αποτελεί τη βάση για ολοκληρωμένο πρόγραμμα για υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής της ύλης. Η απόφαση για την ανάπτυξη του κώδικα πηγάζει από την ανάγκη της ομάδας μοριακού σχεδιασμού υλικών να διαθέτει πηγαίο κώδικα γραμμένο σε μια σύγχρονη και εύπλαστη γλώσσα προγραμματισμού (C++). Με την ύπαρξη του κώδικα αυτού θα δοθεί στην ομάδα η δυνατότητα να υλοποιεί άμεσα

²Aristides D. Zdetsis, *J. Chem. Phys.* **127**, 244308 (2007); *J. Phys. Chem. A* **112**, 5712 (2008) ; *J. Chem. Phys.* **128**, 184305 (2008); *Inorg. Chem.* **47**, 8823, (2008); *Comp. Lett.* **4**, 1 (2008); *AIP Conf. Proc.* **1108**, 231 (2009); *J. Chem. Phys.* **130**, 064303 (2009).

νέες ιδέες οι οποίες απουσιάζουν εντελώς από τα σύγχρονα εμπορικά (αλλά και από τα αντίστοιχα του ανοιχτού λογισμικού). Το πρόγραμμα βρίσκεται στα πρώτα στάδια του και ακόμα σχεδιάζεται η βασική αρχιτεκτονική του. Ωστόσο, η βασική «μηχανή» αυτοσυνεπούς πεδίου (scfengine, όπως την αποκαλούμε) δύναται να πραγματοποιήσει υπολογισμούς με την ακρίβεια εμπορικών πακέτων, όπως τα παραδείγματα που δίνουμε στο σχετικό κεφάλαιο. Σημειώνουμε ότι στο σχετικό κεφάλαιο δίνουμε όλες τις σχέσεις και μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε για την ανάπτυξη του κώδικα. Δώσαμε *μεγάλη έμφαση* στη απουσία τυπογραφικών σφαλμάτων στις σχέσεις καθώς η αναζήτηση τους αποτέλεσε ένα μεγάλο αγκάθι. Δυστυχώς τα τυπογραφικά λάθη που βρήκαμε στη σύγχρονη βιβλιογραφία (τόσο σε βιβλία όσο και σε εργασίες περιοδικών) δεν ήταν λίγα ενώ πολλές φορές υπήρχαν αμφισβησίες στον συμβολισμό (που πηγάζουν από το μεγάλο πλήθος απαιτούμενων δεικτών). Ο κώδικας είναι εξ' ολοκλήρου γραμμένος από τον υπογράφοντα και δίνεται σε παράρτημα ενώ στο συνοδευτικό CD δίνεται και το εκτελέσιμο αρχείο.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζουμε τις βασικές θεωρητικές μεθόδους που χρησιμοποιούμε στην έρευνά μας. Όπου κρίναμε σκόπιμο δώσαμε τις κατάλληλες αναφορές για να ανατρέξει ο αναγνώστης που ενδιαφέρεται για αποδείξεις και περισσότερες λεπτομέρειες. Φυσικά η παρουσίαση αυτή δεν εξαντλεί τις μεθόδους που υπάρχουν αλλά ούτε όλες όσες χρησιμοποιήσαμε. Μια τέτοια απόπειρα θα οδηγούσε σε υπερβολική αύξηση του όγκου του κειμένου χωρίς να προσφέρει τα ανάλογα.

Όλοι οι υπολογισμοί που παρουσιάζουμε εδώ πραγματοποιήθηκαν στα υπολογιστικά συστήματα της Ομάδας Μοριακού Σχεδιασμού Υλικών την οποία διευθύνει ο επιβλέπων καθηγητής μου Αριστείδης Ζδέτσης. Το βασικό σύστημα αποτελεί cluster υπολογιστών τύπου Beowulf ονόματι Moly, την αρχιτεκτονική, σχεδίαση και λεπτομέρειες ρυθμίσεων του οποίου δίνουμε σε σχετικό κεφάλαιο. Την σχεδίαση, υλοποίηση και διαχείριση είχε αναλάβει προσωπικά ο υπογράφων.

Μέρος Ι

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 Kekulé 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, χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger απ' όπου προκύπτει η ηλεκτρονική δομή των μορίων. Για βαριά άτομα και εσωτερικά ηλεκτρόνια απαιτείται η χρήση σχετικότητας. Τα σχετικιστικά φαινόμενα συνήθως λαμβάνονται υπόψη με έμμεσο τρόπο, είτε με διορθώσεις εκ των υστέρων είτε μεσου ψευδοδυναμικών (relativistic effective core potentials).

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 (στα πλαίσια της αρμονικής προσέγγισης¹) 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 κατειλημμένα και r, s, t, \dots όταν είναι μη κατειλημμένα. Οι πολυηλεκτρονιακοί τελεστές συμβολίζονται με κεφαλαίους καλλιγραφικούς χαρακτήρες (για παράδειγμα, η Hamiltonian είναι \mathcal{H}), ενώ οι μονοηλεκτρονιακοί 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 οι προσεγγιστικές κυματοσυναρτήσεις πολλών ηλεκτρονίων συμβολίζονται με Ψ (για παράδειγμα η θεμελιώδης Hartree–Fock κυματοσυνάρτηση είναι η Ψ_0 και η διπλά διεγερμένη κυματοσυναρ-

¹Κριτική ανάλυση των συνθηκών ισχύος της προσέγγισης Born–Oppenheimer σε σχέση με την αρμονική προσέγγιση δίνεται στις εργασίες M. Moshinsky and C. Kittel, “How Good is The Born–Oppenheimer Approximation?”, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* **60**, 1110–1113 (1968) και Rudolf Seiler, “A remark on the Born–Oppenheimer approximation”, *Int. J. Quant. Chem.* **25–32**, (1968).

τηση 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 η 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 διευθέτση. Αλλάζοντας τη διευθέτση των πυρήνων και επαναλαμβάνοντας τους υπολογισμούς προκύπτει άλλη λύση του ηλεκτρονικού προβλήματος. Από τις λύσεις αυτές προκύπτουν οι *επιφάνειες δυναμικής 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 (για σταθερούς πυρήνες) 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

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

Οι λύσεις της πυρηνικής εξίσωσης Schrödinger,

$$\mathcal{H}_{nucl} |\Phi_{nucl}\rangle = \mathcal{E} |\Phi_{nucl}\rangle \quad (1.8)$$

δίνουν τις δονήσεις, περιστροφές και μεταφορές του μορίου,

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

ενώ \mathcal{E} είναι η προσέγγιση της Born–Oppenheimer για την ολική ενέργεια (με χρήση της αρμονικής προσέγγισης) και περιλαμβάνει την ηλεκτρονική, δονητική, περιστροφική και μεταφορική ενέργεια (σύγκρινε την \mathcal{H} της 1.2 με την \mathcal{H}_{nucl} της 1.7).

Ο βαθμός των αποκλίσεων από την προσέγγιση Born–Oppenheimer γίνεται εξετάζοντας την επίδραση του όρου

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

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 συγκεντρωτικής 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 το 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 κυματοσυναρτησης 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

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

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 σπινών 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

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

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 η 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 *οππή 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 κυματοσυνάρτησης 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 -οστό 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), $\mathcal{H}_b(i)$, 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 κλασικό 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 ορισμένος Ερμιτιανός 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 κρίναμε 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 [48], 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 ορθοκανονικά²

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

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,

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

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 διαφορά $\delta[\chi_a|\chi_b] = [\delta\chi_a|\chi_b] + [\chi_a|\delta\chi_b]$) 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 προέχεται από το γεγονός ότι το σύνολο των spin-τροχιακών δεν είναι μοναδικό. Είναι δυνατόν 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

²Οι ορισμοί των συμβολισμών των ολοκληρωμάτων ενός και δύο ηλεκτρονίων δίνονται στον σχετικό πίνακα.

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: Σμειογραφία 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

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

ΧΩΡΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

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

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 (*restricted Hartree–Fock – RHF*) 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 σμειογραφία 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 $\alpha^*(\omega_1)$, ολοκλήρωσή της πάνω στα *spin*, χρήση της ορθοκανο-

νικότητας³ των spin, επανάληψη για τα β spin, και άθροιση των δύο αποτελεσμάτων.

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

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

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 Rootaan 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 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

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

³Οι δύο spin συναρτήσεις είναι πλήρεις και ορθοκανονικές: $\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1$, και $\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0$.

Η μορφή των εξισώσεων απλοποιείται ορίζοντας τον πίνακα επικάλυψης (*overlap matrix*) \mathbf{S} και τον πίνακα Fock (*Fock matrix*) \mathbf{F} με στοιχεία 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 $K \times K$ Ερμιτιανοί 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

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

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 (unrestricted Hartree-Fock – UHF)* 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

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

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

Στην έκφραση της ολικής ηλεκτρονικής ενέργειας οι παράγοντες $\frac{1}{2}$ που εμφανίζονται ανααιρούν 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 ολοκληροδιαφορικές 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 ολοκληροδιαφορικές εξισώσεις Hartree–Fock στις εξισώσεις Roothaan και Pople–Nesbet έγινε με την χρήση κατάλληλων συναρτίσεων 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 ηλεκτρονική συσχέτιση Coulomb (βλ. κεφ. 2). 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 συναρτίσεων 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 Boys⁴ 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

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

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

Η γωνιακή εξάρτηση των GTOs δηλαδή μπορεί να προκύψει είτε χρησιμοποιώντας σφαιρικές αρμονικές είτε ισοδύναμα με την χρήση ακέραιων δυνάμεων καρτεσιανών συντεταγμένων. 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 όψεως φαίνεται να υπάρχει πρόβλημα αφού για παράδειγμα σύμφωνα με τα παραπάνω υπάρχουν 6 τύπου-d GTOs αντί για 5. Η έκτη 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. Η ευκολία στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας GTOs πηγάζει από

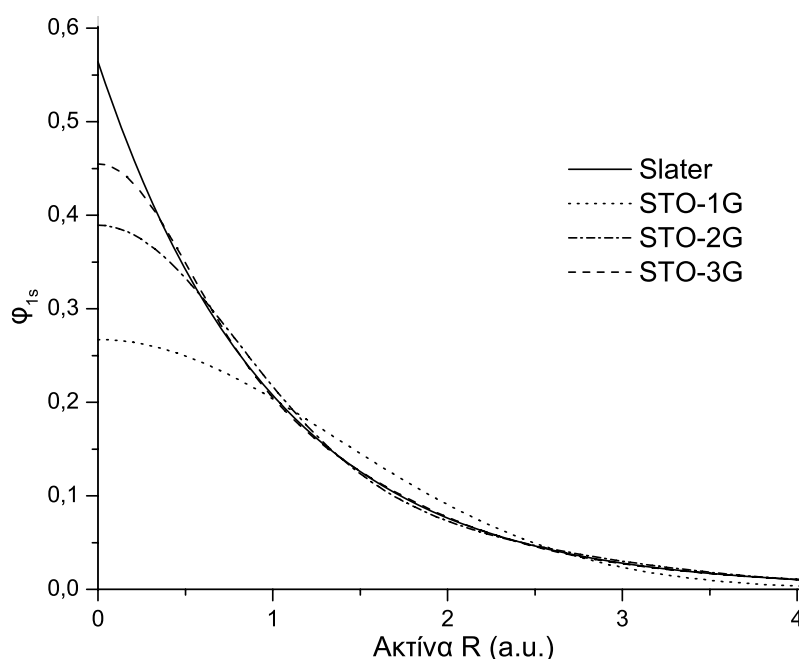
⁴S.F. Boys, "Electronic wave functions I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system", *Proc. R. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950); βλέπε επίσης M. Dupuis, J. Rys, H.F. King, "Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions", *J. Chem. Phys.* **65** 111 (1976).

το *θεώρημα πολλαπλασιασμού συναρτήσεων τύπου Gaussian*. Για παράδειγμα, για $1s$ συναρτήσεις Gaussian τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων τεσσάρων κέντρων 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 STO_s. Το πρώτο πρόβλημα είναι ότι για μεγάλες τιμές του r η συνάρτηση Gaussian $e^{-\alpha r^2}$ φθίνει πολύ πιο γρήγορα από την συνάρτηση Slater $e^{-\zeta r}$. Το δεύτερο πρόβλημα είναι ότι 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 εκφράζοντας 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 *συνεπτυγμένη 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 σύμπτυξης (contraction length)*, $d_{p\mu}$ είναι οι *συντελεστές σύμπτυξης (contraction coefficients)* και $\alpha_{p\mu}$ είναι οι *εκθέτες σύμπτυξης (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 σύμπτυξης. 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 συνεπτυγμένα σύνολα βάσης χρησιμοποιούνται παρενθέσεις, ενώ για συνεπτυγμένα 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 συνεπτυγμένη Gaussian. Με τον τρόπο αυτό, στο $(4s)/[2s]$ τρεις από τις πρωταρχικές χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό μιας συνεπτυγμένης 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 $\{\text{H}: 1s, \text{F}: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ 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 πα-

ράδειγμα, 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 αναπαριστάνονται από δύο συναρτήσεις βάσης ενώ τα εσωτερικά τροχιακά αναπαριστάνονται 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 αναπαριστάνονται με μια συνεπτυγμένη 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 (*crusp*). Κάθε τροχιακό σθένους αναπαριστάνεται με δύο GTOs, η μία είναι συνεπτυγμένη αποτελούμενη από 2 πρωταρχικές GTOs και η άλλη από 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

It turns out to be very difficult to predict precisely what will happen in a given chemical reaction: nevertheless the deepest part of theoretical chemistry must end up in quantum mechanics.

– Richard P. Feynman (1918 – 1988)

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* (*potential energy surfaces* – PES) 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 πραγματική ενέργεια αποτελεί κάτω όριο της ενέργειας Hartree–Fock, η ενέργεια συσχετισμού είναι αρνητική. Ο όρος ανταλλαγής που περιλαμβάνει η μέθοδος Hartree–Fock περιγράφει την συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρονίων με παράλληλα spin, η οποία συναντάται και ως *συσχέτιση Fermi*. Η συσχέτιση ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin, που προκύπτει από τις (στιγμιαίες) απώσεις Coulomb, δεν περιλαμβάνεται στη μέθοδο Hartree–Fock. Η ενέργεια συσχετισμού αναφέρεται στον συσχετισμό Coulomb. Η πιο απλή (εννοιολογικά, όχι υπολογιστικά) μέθοδος υπολογισμού της ενέργειας συσχετισμού είναι η *αλληλεπίδραση διαμορφώσεων* (*configuration interaction*)¹. Η μέθοδος αυτή, στο όριο της πλήρους βάσης δίνει την ακριβή ενέργεια

¹Η ηλεκτρονιακή συσχέτιση μπορεί να διαχωριστεί σε *δυναμική* και *στατική*. Η δυναμική ηλεκτρονιακή συσχέτιση πηγάζει από την κίνηση των ηλεκτρονίων και μπορεί να περιγραφεί από την μέθοδο αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων. Η στατική ηλεκτρονιακή συσχέτιση συναντάται σε περιπτώσεις όπου η κυματοσυνάρτηση θεμελιώδους κατάστασης του μορίου περιγράφεται μόνο από περισσότερες από

τόσο για τη θεμελιώδη κατάσταση όσο και για τις διεγερμένες καταστάσεις 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 -πλα 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 οποιοδήποτε τελεστή μετατίθεται με την Hamiltonian. Οι CSFs παρέχουν ακριβέστερη αναπαράσταση της κυματοσυναρτήσεως 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-τροχιακών²

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

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 $\binom{2K-N}{n}$

μία (σχεδόν εκφυλισμένες) ορίζουσες. Ο χειρισμός της στατικής ηλεκτρονιακής συσχέτισης γίνεται με μεθόδους πολλαπλής-αναφοράς (multi-configurational SCF).

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

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 πληρύτερη, 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 σύνολο βάσης.

Ο υπολογισμός της ενέργειας γίνεται, όπως και στην περίπτωση της μεθόδου 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 κατάστασης 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 κατάστασης και τριπλά ή τετραπλά διε-

γεργμένων 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



με $\Delta E = E_C - (E_A + E_B)$ και όπου E_X η ολική ενέργεια του μορίου X , 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 δίνει 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 τα κρυ-

σταλλικά. 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*)³ 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 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.

³Τα φυσικά τροχιακά προκύπτουν από τα Hartree–Fock τροχιακά με κατάλληλο μοναδιαίο μετασχηματισμό, βλ. P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955); [48] σελ. 252–255.

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 με εφαρμογή της θεωρίας 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

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

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

όπου $E_i^{(n)}$ η n -οστή τάξης διόρθωση στην ενέργεια. Στόχος είναι να βρεθεί έκφραση των ενεργειών n -οστής 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Απομένει να επιλυθούν οι (2.18) για τα $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ και ο υπολογισμός της n -οστής 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 (2.18β') 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 (2.19γ') και στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει η σχέση που δίνει την δεύτερης τάξης ενέργεια. Με τον ίδιο τρόπο προκύπτουν και οι τρίτης τάξης ενέργειες

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

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

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

Η MPPT αποτελεί εφαρμογή των παραπάνω όταν η Hamiltonian είναι η ηλεκτρο-

νική 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 κανόνες⁴ για τα στοιχεία πινάκων τέτοιων τελεστών, οπότε

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

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

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

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 (2.22α') 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

⁴Πολύ καλή ανάπτυξη και σύνοψη των κανόνων υπολογισμού στοιχείων πίνακα τελεστών ενός και δύο ηλεκτρονίων υπάρχει στο βιβλίο των Szabo και Ostlund [48], σελ. 68–81, 350–353.

διεγέρσεις της μορφής $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, και μετά από λίγες πράξεις προκύπτει

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

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

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

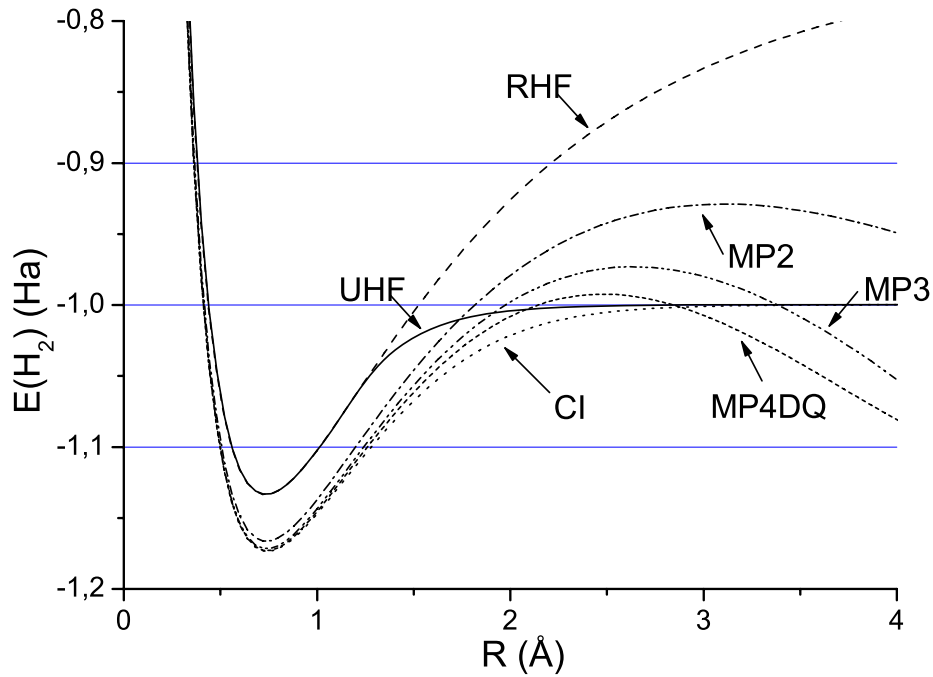
Η θεωρία διαταραχών Møller–Plesset δίνει πολύ καλά μήκη δεσμών ειδικά όταν από το σύστημα απουσιάζουν οι πολλαπλοί δεσμοί. Η ακρίβεια της μεθόδου φθίνει όταν εμφανίζονται μακροί δεσμοί στα συστήματα. Μια συνήθης τακτική είναι η βελτιστοποίηση γεωμετρίας με δευτέρας τάξης θεωρίας διαταραχών (MP2) και υπολογισμός της ενέργειας, στη γεωμετρία αυτή, σε κάποια μεγαλύτερη τάξη όπως MP4 ή με άλλη μέθοδο υψηλού επιπέδου. Μια πρόσφατη εργασία⁵ 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 επίπεδα θεωρίας. Η καμπύλη που αντιστοιχεί στην CI δίνεται ως σημείο αναφοράς για την ακριβή ενέργεια. Η βάση που έχει χρησιμοποιηθεί (cc-pVQZ) είναι πολύ μεγάλη, δίνοντας αποτελέσματα που στην περίπτωση της Hartree–Fock πλησιάζουν το όριο Hartree–Fock, ενώ στην CI πλησιάζουν την πραγματική ενέργεια του 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 Å) αλλά και της ενέργειας διαχωρισμού (*dissociation energy*, D_e).

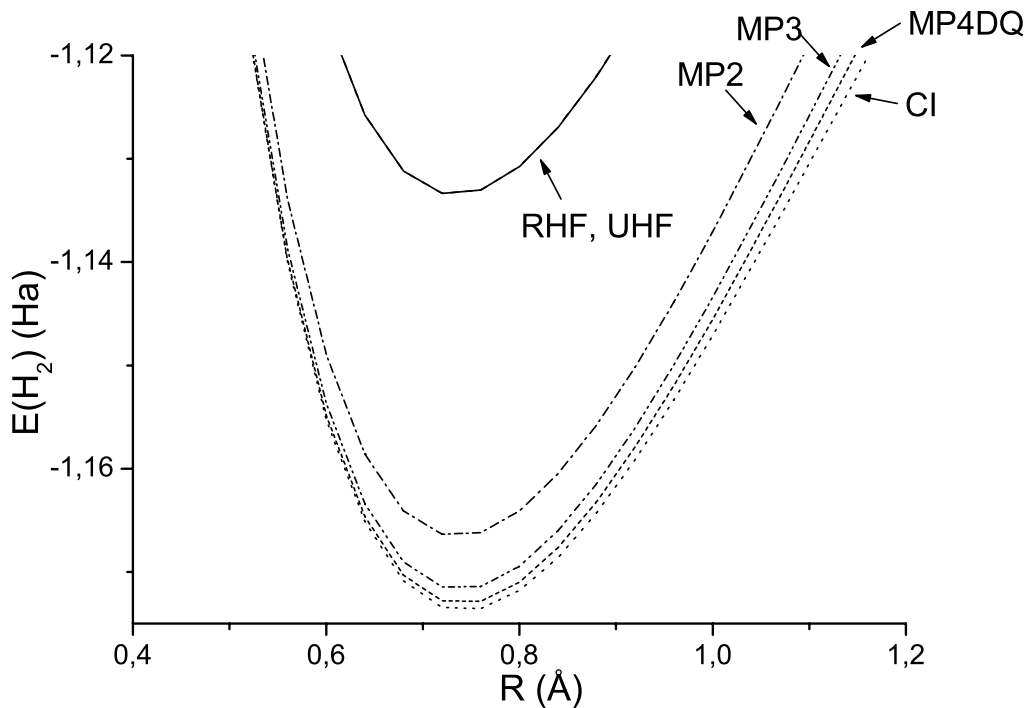
2.4 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας

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 αυτές είναι η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ που αποτελεί λύση

⁵M. 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 μονοηλεκτρονική βάση που χρησιμοποιήθηκε είναι η cc-pVQZ. Οι υπολογισμοί έγιναν με το πρόγραμμα GAUSSIAN.



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

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 εργασίες⁶ των Kohn, Hohenberg και Sham. Σημειώνουμε ότι η κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση των $3N$ συντεταγμένων θέσης (στην ανάπτυξη αυτή δεν κάνουμε ρητή αναφορά στο 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 αυξάνει⁷, 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 *εκθετικό τοίχο* (*exponential wall*)⁸.

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

⁶P. Hohenberg and W. Kohn “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

⁷Θυμίζουμε ότι για να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα μια περιορισμένη CI μέθοδος θα πρέπει η κυματοσυνάρτηση να περιλαμβάνει οριζόντιες που αντιστοιχούν σε όλο και μεγαλύτερης τάξης διεγέρσεις.

⁸Το πλήθος M των παραμέτρων που απαιτούνται για έναν υπολογισμό της ενέργειας μέχρι 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).

παράγεται ένας αριθμός από μια συνάρτηση, που με την σειρά της εξαρτάται από μεταβλητές. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση και η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι συναρτήσεις, ενώ η ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση ή την ηλεκτρονική 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 ηλεκτρονικής πυκνότητας, με την έννοια ότι σε δεδομένη πυκνότητα $n(x)$ αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη ενέργεια.

2.4.1 Θεωρήματα Hohenberg–Kohn

Η έννοια της ενέργειας ως συναρτησιακό της ηλεκτρονικής πυκνότητας προϋπήρχε της DFT σε προσεγγίσεις όπως η *θεωρία Thomas–Fermi* (1927) και η *μέθοδος Hartree–Fock–Slater* ή *μέθοδος Χα* (1950). Φορμαλιστική απόδειξη ότι η ενέργεια αποτελεί συναρτησιακό της ηλεκτρονικής 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 μορφή⁹

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

όπου

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

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

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

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 ηλεκτρονική 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 ηλεκτρονική πυκνότητα της μη εκφυλισμένης θεμελιώδους κατάστασης μέσα σε δυναμικό $v_1(\mathbf{r})$, που αντιστοιχεί στην θεμελιώδη κατάσταση Ψ_1 και την

⁹Η αναμενόμενη τιμή spin-free τελεστών ενός-ηλεκτρονίου \mathcal{O}_1 και δύο-ηλεκτρονίων \mathcal{O}_2 συναρτίζει της πυκνότητας n είναι

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

Για την απόδειξη βλ. [48], σελ. 14–33.

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 $v_2(\mathbf{r})$ διαφορετικό 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 ΗΚ, η πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ καθορίζει πλήρως το εξωτερικό δυναμικό $v(\mathbf{r})$, που με την σειρά του καθορίζει την Hamiltonian H του συστήματος. Έτσι, η $n(\mathbf{r})$ καθορίζει έμμεσα όλες τις ιδιότητες που μπορούν να προκύψουν από την γνώση της Hamiltonian H όπως είναι οι πολυηλεκτρονιακές ιδιοκαταστάσεις $\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots), \Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots), \dots$. 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

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

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 πολλαπλασιαστικός 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 κλασικό $J[n]$ και τον μη κλασικό $K[n]$, 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 κλασικό 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

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

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 Ερμιτιανός και συνεπώς διαγωνοποιείται με έναν κατάλληλο μοναδιαίο μετασχηματισμό και οι εξισώσεις έρχονται σε κανονική μορφή (canonical form) (2.68α). Οι εξισώσεις που ακολουθούν είναι οι *Kohn–Sham εξισώσεις* (*Kohn–Sham*

orbital equations, KS)

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

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

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

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 (2.68α') και (2.68γ').

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 μονοπλεκτρονιακές εξισώσεις για την περιγραφή πολυπλεκτρονιακών 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 ακριβείς 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. [39], 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*) (βλ. [39], σελ. 176–177)

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

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

ή χρησιμοποιώντας την ολική πυκνότητα και την spin-πόλωση

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

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 Alder¹⁰. 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)¹¹ και θεωρείται πολύ ακριβής προσαρμογή. Η

¹⁰D.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 τρίτο μεταξύ των δέκα εργασιών του περιοδικού *Physical Review Letters* με τις περισσότερες αναφορές, από το 1958 έως το 2009.

¹¹S.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).

παρεμβολή γίνεται μεταξύ των μη πολωμένων ($\zeta = 0$) και spin-πολωμένων ($\zeta = 1$) ορίων με την ακόλουθη συνάρτηση

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) &= \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \\ f(\zeta) &= \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \end{aligned} \quad (2.85)$$

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

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

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 συναρτίσεων $\varepsilon_{c/a}(r_s)$ δίνουν οι Perdew και Wang¹²

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

το οποίο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το αντίστοιχο συναρτησιακό ανταλλαγής. 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 ανταλλαγής 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-τοπικές¹³ (*non-*

¹²J.P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy” *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

¹³H – άστοχη – χρήση του όρου non-local εδώ γίνεται με σκοπό να τονίσει την διαφοροποίηση της μεθόδου σε σχέση με την *local density approximation*.

local) αλλά αυτό μπορεί να θεωρηθεί παραπειστικό 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 ανταλλαγής στην Hartree–Fock (1.23). Η γενική μορφή των συναρτησιακών ενέργειας ανταλλαγής–συσχέτισης είναι

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

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 θεμελιώδεις 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. Ακολουθώς παραθέτουμε μερικά από τα πιο γνωστά συναρτησιακά GGA που υπάρχουν.

PW86

Οι Perdew και Wang πρότειναν¹⁴ 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 πρότεινε¹⁵ 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).

¹⁴JP. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation” *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).

¹⁵A.D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

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.

LYP

Μια από τις πιο γνωστές ενέργειες συσχετισμού με διόρθωση βαθμίδας δόθηκε από τους Lee, Yang και Parr (LYP)¹⁶ 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).

¹⁶C. 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).

P86

Μια διόρθωση βαθμίδας στην (πυκνότητα) ενέργειας συσχετισμού που επίσης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς έδωσε ο Perdew το 1986¹⁷ και είναι

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

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 κλασικό μέρος της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου–ηλεκτρονίου και την διαφορά μεταξύ της κινητικής ενέργειας του μη-αλληλεπιδρώντος αερίου ηλεκτρονίων και της ακριβούς κινητικής ενέργειας. Είναι δυνατόν να βρεθεί σχέση μεταξύ της ενέργειας 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

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

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

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

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 οριζουσα 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 κυματοσυναρτίσεων (Hartree–Fock).

Η περίπτωση $\lambda = 1$ αντιστοιχεί σε σύστημα που περιλαμβάνει όλες τις μη-κλασικές συνεισφορές. Ο δεύτερος όρος της (2.96) δεν είναι γνωστός αλλά μπορεί να προσεγγιστεί. Όταν η προσέγγιση γίνεται με την LSDA προκύπτει η μέθοδος *Half-and-Half*

¹⁷J.P. Perdew “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas” *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).

(Half-and-Half method – H+H)

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

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 παρουσίασε¹⁸ 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 χρησιμοποίησε¹⁹ 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 ελάχιστα 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 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 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. [35] 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 λιγότε-

¹⁸A.D. Becke "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

¹⁹P.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.* **98**, 11623 (1994).

ρες 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 βάσει 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 ακριβεί αποτελέσματα, τότε η DFT είναι *ab initio*. Η μόνη διαφορά είναι ότι οι υπάρχουσες μέθοδοι δεν είναι σε θέση να παράγουν ακριβεί 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 βγάσουμε 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 Μετασχηματισμοί συμμετρίας

Η αναγνώριση της συμμετρίας που έχουν τα μόρια γίνεται μέσω των μετασχηματισμών συμμετρίας. *Μετασχηματισμός συμμετρίας* (*symmetry operation* – συναντάται και ως *πράξη* ή *διεργασία συμμετρίας*) ονομάζεται η πράξη 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 επίπεδό του το αφήνει αναλλοίωτο.

Στοιχείο συμμετρίας (*symmetry element*) είναι ένα σημείο, μια γραμμή ή ένα επίπεδο, ως προς το οποίο πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός 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 μετασχηματισμών συμμετρίας, τις οποίες παραθέτουμε παρακάτω με τους συμβολισμούς τους κατά Schoenflies

1. *Ταυτοτικός μετασχηματισμός, E* (*identity operation*). Συναντάται με τον συμβολισμό *E*. Ο μετασχηματισμός αυτός αφήνει το μόριο αμετάβλητο. Η ύπαρξη αυτού του μετασχηματισμού είναι απαραίτητη για τη θεωρία ομάδων.
2. *Ανάκλαση σε επίπεδο, σ* (*reflection through a plane*). Συναντάται με τον συμβολισμό *σ*. Ο μετασχηματισμός αυτός 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 . Ο αντίστροφος μετασχηματισμός του C_n^m είναι ο 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 . Ο μετασχηματισμός αυτός αντιστοιχεί σε περιστροφή που ακολουθείται από ανάκλαση. Ο ακέραιος n δηλώνει την τάξη του άξονα περιστροφής. Ο αντίστροφος μετασχηματισμός του S_n^m είναι ο S_n^{n-m} , για n άρτιο και S_n^{2n-m} , για n περιττό.
5. *Αναστροφή*, i (inversion). Ο μετασχηματισμός αυτός μεταφέρει κάθε άτομο του μορίου από το κέντρο του, τοποθετώντας το στην αντίθετη πλευρά του μορίου. Ο μετασχηματισμός της αναστροφής είναι ισοδύναμος με τον μετασχηματισμό 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 αντίστροφου 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

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

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.

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 |

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.

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 γεννάται 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.

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 |

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.

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

$$\mathcal{H} = \{H_1 = E, H_2, \dots, H_h\}$$

$$\mathcal{K} = \{K_1 = E, K_2, \dots, K_k\}$$

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 μετασχηματισμών συμμετρίας ενός μορίου έχει τη μαθηματική δομή ομάδας, με πράξη εσωτερικής σύνθεσης τον **πολλαπλασιασμό μετασχηματισμών συμμετρίας**. Ο πολλαπλασιασμός δύο μετασχηματισμών συμμετρίας Y και X δίνει ως αποτέλεσμα τον μετασχηματισμό συμμετρίας Z

$$YX = Z$$

όταν η εφαρμογή του μετασχηματισμού X και κατόπιν η εφαρμογή του μετασχηματισμού Y επιφέρει το ίδιο ολικό αποτέλεσμα με την εφαρμογή ενός μόνο μετασχηματισμού 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 όλους τους μετασχηματισμούς 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 μετασχηματισμών 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 τον μετασχηματισμό C_3 απαιτείται η ύπαρξη του μετασχηματισμού 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 επίπεδα 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 τον μετασχηματισμό 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 μετασχηματισμών συμμετρίας σε κλάσεις. Έτσι, για παράδειγμα ένας μετασχηματισμός C_n^m θα βρίσκεται στην ίδια κλάση με τον 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 τους μετασχηματισμούς συμμετρίας του κανονικού τετραέδρου (εγγεγραμμένο σε κύβο, με τις ακμές του τετραέδρου 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

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

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 τους μετασχηματισμούς 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 τους μετασχηματισμούς 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 τους μετασχηματισμούς 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 3.3 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.

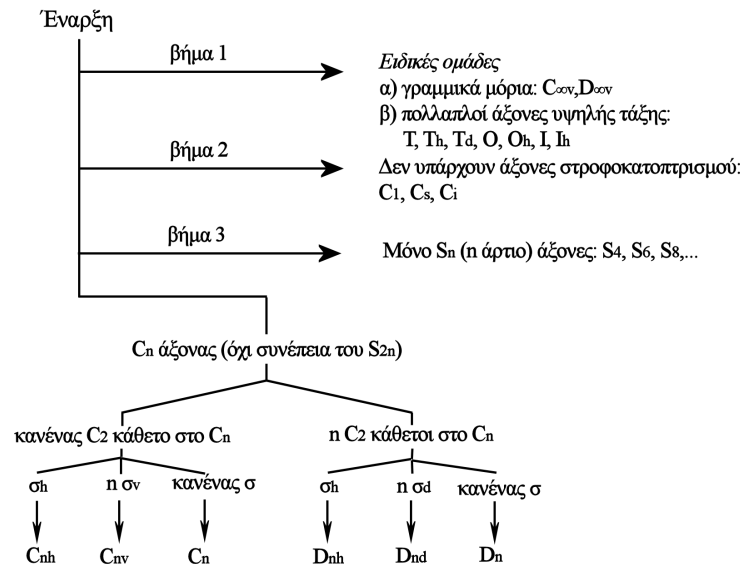
Πίνακας 3.3: Σύνοψη ομάδων συμμετρίας

| 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 | ∞ |

- 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 μετασχηματισμών σημαίνει ότι η ομάδα είναι μια από τις D_n , D_{nd} ή D_{nh} .
- 4) Αν έχουμε διαπιστώσει ότι το μόριο δεν ανήκει σε μια από τις προηγούμενες ομάδες, αναζητούμε τον υψηλότερης τάξης άξονα περιστροφής. Αν βρεθούν πολλοί άξονας 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_{nd} . 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.



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

3.4 Αναπαράστασεις 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. Σε κάθε μετασχηματισμό συμμετρίας μιας ομάδας μπορούμε να αντιστοιχίσουμε έναν *μη ιδιάζοντα* (*non-singular*)¹ πίνακα. Το σύνολο των πινάκων αποτελεί δηλαδή μια *πραγμάτωση* της ομάδας [1, 4]. Οι πίνακες αυτοί συνδυάζονται με τρόπο όμοιο με τον οποίο συνδυάζονται οι μετασχηματισμοί 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, συναρτήσεις ενός συναρτησιακού χώρου κ.α. Από τη δράση του τελεστή στα στοιχεία του συνόλου βάσης προκύπτει η αναπαράσταση του τελεστή (μετασχηματισμός) συμμετρίας. Για παράδειγμα, σε έναν τριδιάστατο χώρο, ο μετασχηματισμός της ταυτότητας αναπαρίσταται ως εξής

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, $\det(A) \neq 0$.

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

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

ο μετασχηματισμός της αναστροφής αναπαρίσταται ως εξής

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

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

ο μετασχηματισμός της ανάκλασης από επίπεδο κάθετο στον άξονα $-z$ ως εξής

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

$\sigma_{\mathbf{h}} \quad \cdot \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$

ο μετασχηματισμός της περιστροφής περί του άξονα $-z$ κατά γωνία θ ως εξής

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

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

ενώ ο μετασχηματισμός του στροφοκατοπτρισμού περί του άξονα $-z$ κατά γωνία θ ως εξής

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

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

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

²Ένας πίνακας U ονομάζεται μοναδιαίος (unitary) όταν ο συζυγοανάστροφος 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. $\langle Ux, Uy \rangle = \langle x, y \rangle$

νέες αναπαραστάσεις της ομάδας \mathcal{G} μικρότερων διαστάσεων, m και $n - m$ αντίστοιχα. Η μορφή (3.1) αποτελεί **αναγωγίσιμη αναπαράσταση** (*reducible representation*) της ομάδας.

Εάν $\Gamma(A)$ είναι 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 αναπαραστάσεις 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 αναπαραστάσεις $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_s$ δεν είναι αναγωγίσιμες και ονομάζονται **μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις** (*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 τομείς 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 αναπαραστάσεων

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

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 μετασχηματισμών \mathbf{A} , \mathbf{B} και \mathbf{C} οι οποίοι πληρούν τη σχέση $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{C}$ (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 \mathbf{A}' , \mathbf{B}' και \mathbf{C}' , για τους οποίους ισχύει ότι $\mathbf{A}' \cdot \mathbf{B}' = \mathbf{C}'$

$$\left[\begin{array}{c|c|c} \mathbf{A}_1 & & \\ \hline & \mathbf{A}_2 & \\ \hline & & \mathbf{A}_3 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c|c|c} \mathbf{B}_1 & & \\ \hline & \mathbf{B}_2 & \\ \hline & & \mathbf{B}_3 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c|c} \mathbf{C}_1 & & \\ \hline & \mathbf{C}_2 & \\ \hline & & \mathbf{C}_3 \end{array} \right] \quad (3.5)$$

Τότε θα ισχύει ότι $\mathbf{C}_1 = \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{B}_1$, $\mathbf{C}_2 = \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{B}_2$ και $\mathbf{C}_3 = \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{B}_3$.

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**,

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

που διατυπώνεται μαθηματικώς ως εξής

Θεώρημα 3.3 Μεγάλο Θεώρημα Ορθογωνιότητας. Έστω μια ομάδα τάξης h , R τα στοιχεία της (μετασχηματισμοί συμμετρίας) και $\Gamma^{(l)}$ μια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση 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 μετασχηματισμοί συμμετρίας της ομάδας,

$\Gamma_i(R)$, η i -οστή μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση του μετασχηματισμού 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 -οστής 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

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

η οποία μπορεί επίσης να γραφεί κάνοντας χρήση του χαρακτήρα της i -οστής 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

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = 0, \quad \text{για } i \neq j \quad (3.10)$$

- 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

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

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

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 μετασχηματισμοί συμμετρίας της ίδιας κλάσης έχουν ίσους χαρακτήρες σε κάθε μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση. Στη συμπτυγμένη μορφή του ο συμβολισμός $2C_3$ σημαίνει ότι η κλάση περιέχει δύο μετασχηματισμούς συμμετρίας.

Πίνακας 3.4: Στοιχειώδης και συμπτυγμένος 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 |

Στον πίνακα 3.5 δίνεται ο πλήρης πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{4v} . Η παράσταση 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 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 αναπαράσταση. Η διάσταση μιας μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης φαίνεται και από τον χαρακτήρα του μετασχηματισμού ταυτότητας E . Η διαφορά μεταξύ των A και B είναι ότι ο χαρακτήρας του κυρίου μετασχηματισμού 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 μετασχηματισμοί 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 φέρουν στον συμβολισμό τους 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 γραμμμάτων στην περίπτωση πολυπλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων και πεζών γραμμμάτων 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 είναι 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 , δίνει τις φορές που εμφανίζεται η μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_i στην αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_{red} .

h , η τάξη της ομάδας,

R , ένας μετασχηματισμός συμμετρίας της ομάδας,

χ^R , ο χαρακτήρας του μετασχηματισμού R στην αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_{red} ,

χ_i^R , ο χαρακτήρας του μετασχηματισμού R στη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_i ,

C^R , ο αριθμός των μελών της τάξης που ανήκει ο μετασχηματισμός 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 αναπαράστασεων 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

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

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 ένας μετασχηματισμός 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 μορίου είναι καθοριστική στον χαρακτηρισμό του μορίου ως οπτικώς ενεργό ή ανενεργό. Ο μετασχηματισμός στροφοκατοπτρισμού S_n αποτελείται από πράξη στροφής C_n ακολουθούμενη από πράξη ανάκλασης από επίπεδο σ . Ο μετασχηματισμός ανάκλασης είναι αυτός που δημιουργεί το κατοπτρικό είδωλο του μορίου. Εάν το μόριο διαθέτει άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n τότε ο μετασχηματισμός 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 ενεργά (όχι όμως απαραίτητα).

3.5.3 Εκφυλισμός ενεργειακών καταστάσεων

Έστω ένα μόριο που ανήκει σε μια ομάδα σημείου. Οποιοσδήποτε μετασχηματισμός συμμετρίας R της ομάδας σημείου αφήνει το μόριο σε μια ισοδύναμη διαμόρφωση. Συνεπώς, η ενέργεια του συστήματος είναι ίδια πριν και μετά τη δράση του μετασχηματισμού συμμετρίας. Αυτό σημαίνει ότι η Hamiltonian του συστήματος μετατίθεται με τους μετασχηματισμούς 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 τον μετασχηματισμό 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 μετασχηματισμούς 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, $f_A f_B d$

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

θα ισούται με μηδέν, εκτός αν η υπό ολοκλήρωση έκφραση παραμένει αναλλοίωτη κάτω από όλους τους μετασχηματισμούς συμμετρίας της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο ή, στην περίπτωση που μπορεί να γραφεί ως άθροισμα όρων, εκτός αν κάποιος όρος (του αθροίσματος) 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 μετασχηματισμού 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 όλους τους μετασχηματισμούς συμμετρίας, σημαίνει ότι αποτελεί βάση της ολικά συμμετρικής αναπαράστασης της ομάδας σημείου, ή, στην περίπτωση που μπορεί να γραφεί ως άθροισμα όρων, ότι κάποιος όρος (του αθροίσματος) αποτελεί βάση της ολικά συμμετρικής αναπαράστασης.

Αν Γ_{AB} είναι αναπαράσταση για την οποία η συνάρτηση $f_A f_B$ αποτελεί βάση, όπως έχουμε ήδη δει, 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

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

Το ολοκλήρωμα θα έχει μη μηδενική τιμή μόνο στην περίπτωση που κάποια από τις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις που εμφανίζονται στο άθροισμα είναι η ολικά συμμετρική. 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 n μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_A ισούτε με τη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_B .

Συνοψίζοντας έχουμε ότι, ένα ολοκλήρωμα $\int f_A f_B d\tau$ σε μία συμμετρική περιοχή ολοκλήρωσης είναι αναγκαστικά μηδέν εκτός αν n 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 πίνακα 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 τους μετασχηματισμούς 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 Ηλεκτρονικές μεταβάσεις

Μια άλλη, 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, \mathbf{I} , μιας μετάβασης από μια κατάσταση ψ_i σε μια άλλη ψ_j δίνεται από τη σχέση

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

όπου $\boldsymbol{\mu}$ 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 χαρακτηρίζεται ως «επιτρεπτή» χωρίς άλλη διευκρίνιση σημαίνει «ηλεκτρικού διπόλου επιτρεπτή».

Επειδή ο τελεστής ηλεκτρικής διπολικής ροπής $\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ είναι διανυσματική ποσότητα (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 εργαζόμεστε 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 στιγ-

μαία 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 τους μετασχηματισμούς συμμετρίας επί των καρτεσιανών ανυσμάτων βάσης, για παραπάνω πληροφορίες βλ. [28] σελ. 138-144 και [3] σελ. 110-112).

Στην IR φασματοσκοπία με την πρόσπτωση υπέρυθρης ακτινοβολίας στο μόριο αυτό διεγείρεται από μια κατάσταση δόνησης σε μια άλλη. 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) πρέπει 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 στα IR και Raman φάσματα προκύπτουν εύκολα όταν είναι γνωστή η συμμετρία 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 οι 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

Υπολογιστικές μέθοδοι,
αλγόριθμοι και επεξεργασία
δεδομένων ηλεκτρονικής δομής
της ύλης

Υπολογιστικές μέθοδοι

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 έρευνα στη μοριακή φυσική και κβαντική χημεία, πέραν της αμιγούς θεωρητικής προσέγγισης, είναι συνυφασμένη με την χρήση υπολογιστών, την μετάφραση της θεωρίας σε εκτελέσιμο κώδικα και την ανάπτυξη αριθμητικών μεθόδων. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε την θεωρία Hartree–Fock σε μορφή πινάκων και βασιζόμενοι στη μορφή αυτή αναπτύσσουμε τον σχετικό κώδικα (σε γλώσσα προγραμματισμού C/C++). Στόχος είναι η ανάπτυξη προγράμματος που πραγματοποιεί υπολογισμούς RHF σε μοριακά συστήματα με ευχέρεια επιλογής οποιουδήποτε γνωστού (στη βιβλιογραφία) συνόλου βάσης έως και f -πλεκτρονίων και κατά τρόπο άμεσο. Στην πορεία για το τελικό πρόγραμμα RHF παρουσιάζουμε επιμέρους αλγόριθμους και ρουτίνες, οι κυριότερες από τις οποίες σχετίζονται με τον υπολογισμό μοριακών ολοκληρωμάτων και δει ολοκληρωμάτων δύο πλεκτρονίων τεσσάρων κέντρων. Επιπλέον, παρουσιάζουμε μεθόδους επεξεργασίας δεδομένων (post-processing) υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής της ύλης συνοδευόμενες από τον σχετικό κώδικα. Τα κομμάτια του κώδικα που παρουσιάζουμε εδώ, καθώς και τα πλήρη προγράμματα που παρατίθενται σε σχετικό παράρτημα, είναι εξ' ολοκλήρου γραμμένα από τον υπογράφοινα.

4.1 Εισαγωγή

Για τις ανάγκες της ερευνητικής δουλειάς που παρουσιάζουμε στην εργασία αυτή αναπτύξαμε και κώδικα για την επεξεργασία αποτελεσμάτων (και προ-επεξεργασία δεδομένων εισόδου) από υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής. Παράλληλα αναπτύξαμε κώδικα που πραγματοποιεί υπολογισμούς RHF. Ο κώδικας αυτός αποτελεί την βάση για ένα πιο ολοκληρωμένο σύστημα υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής που θα εκτελεί υπολογισμούς θεωρίας διαταραχών πολλαπλών αναφορών (multireference perturbation theory – MRPT). Μέχρι στιγμής ο κώδικας είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού C, ενώ στόχος είναι η άμεση μετάβαση στη γλώσσα C++ και η ευρεία χρήση αντικειμένων. Η ύπαρξη τέτοιου κώδικα μας επιτρέπει την μελέτη και υλοποίηση μεθόδων χωρίς τους περιορισμούς που θέτουν τα υπάρχοντα πακέτα ανοιχτού λογισμικού που πηγάζουν εν μέρει από την παλαιότητα του κώδικα, τον όγκο τους που τα καθιστούν δυσκολομετάβλητα και από την επιλεγμένη γλώσσα

συγγραφής. Επιλέξαμε να παρουσιάσουμε τον πρόγραμμα HF στο σημείο αυτό, αντί σε κάποιο παράρτημα, τόσο επειδή αποτελεί φυσική συνέχεια της θεωρίας των προηγούμενων κεφαλαίων όσο για να υπάρχουν όλες οι υπολογιστικές μέθοδοι σε κοινό κεφάλαιο.

4.2 Υπολογισμός Μοριακών Ολοκληρωμάτων

Το πρόγραμμα HF βασίζεται στη μέθοδο ανάπτυξης σε πεπερασμένες βάσεις (υπολογισμοί πραγματικού χώρου). Από τεχνικής πλευράς η πιο απαιτητική πτυχή αυτής της μεθόδου αποτελεί ο υπολογισμός των ενεργειακών ολοκληρωμάτων πάνω στις συναρτήσεις βάσης, ϕ .

Στις σχέσεις που ακολουθούν χρησιμοποιούμε συμβολισμό που συμβαδίζει με τον κώδικα που αναπτύξαμε. Κάποιες σχέσεις τις έχουμε ξανασυναντήσει στο πρώτο κεφάλαιο στη γενική τους μορφή. Θεωρήσαμε σκόπιμο να μην παραθέσουμε αποδείξεις σχέσεων αλλά να δώσουμε αναφορές στη σύγχρονη βιβλιογραφία όπου κρίνεται απαραίτητο.

Τα μοριακά τροχιακά ψ αναπτύσσονται σε συναρτήσεις βάσης ϕ (μέθοδος LCAO). Οι συναρτήσεις βάσεις γράφονται ως γραμμικός συνδυασμός

$$\phi_i^{CGF}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{ki} \eta_k, \quad (4.1)$$

όπου d_{ki} είναι οι συντελεστές σύμπτυξης για τον σχηματισμό των συναρτήσεων βάσης ϕ_i από τις πρωταρχικές GTFs η_k . Χρησιμοποιείται ο όρος *σύμπτυξη* αντί *ανάπτυξη* για να τονιστεί ότι με την τεχνική αυτή μειώνεται το απαιτούμενο πλήθος συναρτήσεων για τον χειρισμό των ολοκληρωμάτων (δηλαδή βλέπουμε το θέμα από την πλευρά των πρωταρχικών συναρτήσεων αντί των συναρτήσεων βάσης). Η μείωση του πλήθους m των συναρτήσεων βάσης είναι σημαντική αφού το πλήθος των ολοκληρωμάτων ενός ηλεκτρονίου είναι περίπου m^2 (όχι τόσο σημαντικό) ενώ το πλήθος των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων είναι $m^4/8$.

Συμβολίζουμε το διάνυσμα θέσης του πυρήνα A με $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$, ενώ η σχέση μεταξύ των διανυσμάτων θέσης του γενικού συστήματος συντεταγμένων $\mathbf{r}(x, y, z)$ και του τοπικού (με κέντρο τους πυρήνες) συστήματος συντεταγμένων $\mathbf{r}_A(x_A, y_A, z_A)$ είναι

$$\begin{aligned} x_A &= x - A_x, \\ y_A &= y - A_y, \\ z_A &= z - A_z. \end{aligned}$$

Οι πρωταρχικές GTFs τότε γράφονται

$$\eta_i(\mathbf{A}, \alpha_i, l_i, m_i, n_i) = x_A^{l_i} y_A^{m_i} z_A^{n_i} e^{-\alpha_i r_A^2} = \left(x_A^{l_i} e^{-\alpha_i x_A^2} \right) \left(y_A^{m_i} e^{-\alpha_i y_A^2} \right) \left(z_A^{n_i} e^{-\alpha_i z_A^2} \right). \quad (4.2)$$

Οι πρωταρχικές GTFs κανονικοποιούνται με τον συντελεστή N

$$N = N_{l,m,n}^{GTO}(\alpha) = N_l(\alpha) N_m(\alpha) N_n(\alpha), \quad (4.3)$$

με

$$N_n(\alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (4\alpha)^{n/2} [(2n-1)!!]^{-1/2}, \quad (4.4)$$

και η τελική σχέση γίνεται

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(4\alpha)^{l+m+n}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}}. \quad (4.5)$$

Οι συνεπτυγμένες GTFs (συναρτήσεις βάσης) κανονικοποιούνται με τον συντελεστή N_{BF}

$$1/N_{BF} = \left[\frac{\pi^{3/2}(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}{2^{l+m+n}} \sum_{i,j}^{N_{prim}} \frac{d_i d_j}{(\alpha_i + \alpha_j)^{l+m+n+3/2}} \right]^{1/2}. \quad (4.6)$$

Στη συνέχεια δίνουμε τις σχέσεις που προκύπτουν για τα ολοκληρώματα επικάλυψης, κινητικής ενέργειας, πυρηνικής έλξης και ηλεκτρονικής άπωσης. Οι αποδείξεις των σχέσεων είναι απλές στην κατανόηση και ο ενδιαφερόμενος μπορεί να τις βρει στο κεφ. 7 της αναφοράς [21]. Δώσαμε μεγάλη έμφαση για την απουσία τυπογραφικών σφαλμάτων στις τελικές σχέσεις καθώς στην πορεία της αναζήτησης των σχέσεων διαπιστώσαμε την ύπαρξη πολλών τέτοιων σφαλμάτων στη σύγχρονη βιβλιογραφία (ακόμα και στην αναφορά [21] που προτείνουμε).

4.2.1 Ολοκληρώματα επικάλυψης

Για δύο πυρήνες A, B , με διανύσματα θέσης \mathbf{A} και \mathbf{B} αντίστοιχα, από το θεώρημα γινομένου Γκαουσιανών βρίσκουμε το διάνυσμα θέσης του νέου κέντρου \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{A}\alpha_1 + \mathbf{B}\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}. \quad (4.7)$$

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης δύο GTFs, $\eta_1(\mathbf{A}, \alpha, l_1, m_1, n_1)$, $\eta_2(\mathbf{B}, \beta, l_2, m_2, n_2)$ με κέντρα τις πυρηνικές θέσεις \mathbf{A}, \mathbf{B} και εκθέτες α, β αντίστοιχα, είναι

$$S = \int \eta_1 \eta_2 dx dy dz = \exp\left(\frac{-\alpha\beta|\mathbf{AB}|^2}{\gamma} S_x S_y S_z\right), \quad (4.8)$$

όπου $\gamma = \alpha + \beta$ και

$$S_x = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \sum_{j=0}^{(l_1+l_2)/2} f_{2j}(l_1, l_2, \mathbf{PA}_x, \mathbf{PB}_x) \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j}, \quad (4.9)$$

ενώ f_j είναι οι συντελεστές των όρων x^j στο ανάπτυγμα $(x+a)^l(x+b)^m$

$$f_j(l, m, a, b) = \sum_{k=\max(0, j-m)}^{\min(j, l)} \binom{l}{k} \binom{m}{j-k} a^{l-k} b^{m+k-j}. \quad (4.10)$$

4.2.2 Ολοκληρώματα κινητικής ενέργειας

Η δράση του τελεστή κινητικής ενέργειας $-\nabla^2/2$ σε GTF παράγει τρεις δυνατές GTFs με σταθερούς συντελεστές οπότε τα ολοκληρώματα κινητικής ενέργειας ανάγονται σε ολοκληρώματα επικάλυψης

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla^2\eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m, n) = & \alpha [2(l+m+n)+3]\eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m, n) \\ & -2\alpha^2[\eta(\mathbf{A}, \alpha, l+2, m, n) \\ & + \eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m+2, n) \\ & + \eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m, n+2)] \\ & -\frac{1}{2}[l(l-1)\eta(\mathbf{A}, \alpha, l-2, m, n) \\ & + m(m-1)\eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m-2, n) \\ & + n(n-1)\eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m, n-2)], \end{aligned} \quad (4.11)$$

όπου οι όροι $l-2$, $m-2$ ή $n-2$ παραλείπονται εκτός εάν $l \geq 2$, $m \geq 2$, $n \geq 2$ αντίστοιχα.

Ακολουθεί τμήμα κώδικα για τον υπολογισμό ολοκληρωμάτων κινητικής ενέργειας επί συναρτήσεων Gauss. Γίνεται εμφανής η αναγωγή του υπολογισμού σε υπολογισμό ολοκληρωμάτων επικάλυψης ενώ δίνεται και ο χειρισμός των όρων που παραλείπονται

```

1 if (l2>=2) S12=Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2-2,m2,n2,alpha,beta);
2 else S12=0.;
3 if (m2>=2) Sm2=Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2-2,n2,alpha,beta);
4 else Sm2=0.;
5 if (n2>=2) Sn2=Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2,n2-2,alpha,beta);
6 else Sn2=0.;
7
8 KE=beta*(2*(l2+m2+n2)+3)*Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2,n2,alpha,beta)
9   -2*beta*beta*(Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2+2,m2,n2,alpha,beta)
10     +Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2+2,n2,alpha,beta)
11     +Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2,n2+2,alpha,beta))
12   -.5*(l2*(l2-1)*S12 + m2*(m2-1)*Sm2 + n2*(n2-1)*Sn2);

```

Listing 4.1: Υπολογισμός ολοκληρωμάτων κινητικής ενέργειας επί GTFs.

4.2.3 Ολοκληρώματα πυρηνικής έλξης

Τα ολοκληρώματα πυρηνικής έλξης σε GTFs είναι της γενικής μορφής

$$\int \int \int \eta_i \left(-\frac{1}{r_C} \right) \eta_j dx dy dz, \quad (4.12)$$

δηλαδή της μορφής δύο κέντρων και ενός ηλεκτρονίου. Ο όρος $1/r_C$ εισάγει δυσκολίες στην ολοκλήρωση που εξαλείφονται με μετασχηματισμούς Fourier, ο οποίος ωστόσο εισάγει επιπλέον ολοκληρώσεις.

Τα πυρηνικά κέντρα είναι \mathbf{A} και \mathbf{B} ενώ οι όροι που χρησιμοποιούμε είναι

$$\begin{aligned}
 \gamma &= \alpha + \beta \\
 \epsilon &= \frac{1}{4\gamma} \\
 P_x &= \frac{A_x\alpha + B_x\beta}{\alpha + \beta} \\
 C_x &= \frac{\alpha\beta(A_x - B_x)^2}{\alpha + \beta} \\
 \mathbf{r}_P &= (x_P, y_P, z_P) = (x - P_x, y - P_y, z - P_z) \\
 \mathbf{r}_C &= (x_C, y_C, z_C) = (x - C_x, y - C_y, z - C_z) \\
 \mathbf{PC} &= \mathbf{P} - \mathbf{C}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

οι οποίοι πηγάζουν από το θεώρημα πολλαπλασιασμού συναρτήσεων Gaussian.

Η απόδειξη της τελικής σχέσης δίνεται αναλυτικά στην αναφορά [21]¹ και είναι

$$\begin{aligned}
 V &= \int \eta_i(\mathbf{A}, \alpha, l_1, m_1, n_1) \left(-\frac{1}{r_C}\right) \eta_j(\mathbf{B}, \beta, l_2, m_2, n_2) dV \\
 &= \frac{2\pi}{\gamma} \exp\left(\frac{-\alpha\beta|\mathbf{AB}|^2}{\gamma}\right) \\
 &\quad \times \sum_{l=0}^{l_1+l_2} \sum_{r=0}^{l/2} \sum_{i=0}^{[(l-2r)/2]} A_{l,r,i}(l_1, l_2, \mathbf{A}_x, \mathbf{B}_x, \mathbf{C}_x, \gamma) \\
 &\quad \times \sum_{m=0}^{m_1+m_2} \sum_{s=0}^{m/2} \sum_{j=0}^{[(m-2s)/2]} A_{m,s,j}(m_1, m_2, \mathbf{A}_y, \mathbf{B}_y, \mathbf{C}_y, \gamma) \\
 &\quad \times \sum_{n=0}^{n_1+n_2} \sum_{t=0}^{n/2} \sum_{k=0}^{[(n-2t)/2]} A_{n,t,k}(n_1, n_2, \mathbf{A}_z, \mathbf{B}_z, \mathbf{C}_z, \gamma) \\
 &\quad \times F_{l+m+n-2(r+s+t)-(i+j+k)}(\gamma|\mathbf{PC}|^2)
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

όπου ο διαχωρισμός σε καρτεσιανούς παράγοντες είναι εμφανής από τη συμμετρική εμφάνιση των όρων A οι οποίοι ορίζονται ως εξής

$$A_{l,r,i}(l_1, l_2, \mathbf{A}_x, \mathbf{B}_x, \mathbf{C}_x, \gamma) = (-1)^l f_l(l_1, l_2, \mathbf{PA}_x, \mathbf{PB}_x) \frac{(-1)^i l! \mathbf{PC}_x^{l-2r-2i} \epsilon^{r+i}}{r! i! (l-2r-2i)!}, \tag{4.15}$$

ενώ η συνάρτηση Boys $F_\nu(x)$ ορίζεται ως εξής

$$F_\nu(x) = \int_0^1 t^{2\nu} \exp(-xt^2) dt. \tag{4.16}$$

¹Η αρχική απόδειξη δίνεται στην εργασία των H. Taketa, S. Huzinaga και K. O-Ohata, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2313 (1966), στην οποία όμως υπάρχει πληθώρα τυπογραφικών σφαλμάτων και κακή χρήση συμβόλων (το i εμφανίζεται ταυτόχρονα ως δείκτης άθροισης και ως μιγαδική μονάδα στην ίδια σχέση, δημιουργώντας αμφισβησίες της μορφής i^i).

Για τον υπολογισμό της συνάρτησης Boys χρησιμοποιήσαμε την πιο κλασική μέθοδο, η οποία ίσως αποτελεί και την υπολογιστικά πιο σταθερή². Η μέθοδος αυτή προσεγγίζει την συνάρτηση με δύο διαφορετικά αναπτύγματα που εξαρτάται από την τιμή του x

Για $x \leq 10$

$$F_\nu(x) = \frac{1}{2} \exp(-x) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu + \frac{1}{2})}{\Gamma(\nu + i + \frac{3}{2})} x^i, \quad (4.17)$$

ενώ για $x > 10$

$$F_\nu(x) = \frac{\Gamma(\nu + \frac{1}{2})}{2x^{(\nu + \frac{1}{2})}} - \frac{1}{2} \exp(-x) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu + \frac{1}{2})}{\Gamma(\nu - i + \frac{3}{2})} x^{-i}. \quad (4.18)$$

Ακολουθεί τμήμα κώδικα για τον υπολογισμό ολοκληρωμάτων πυρηνικής άπωσης επί συναρτήσεων Gauss. Ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων ανάγεται σε βρόχο βάθους εννιά

```

1 // Find center of new GTF, P
2 P.x=(A.x*alpha + B.x*beta)/(alpha + beta);
3 P.y=(A.y*alpha + B.y*beta)/(alpha + beta);
4 P.z=(A.z*alpha + B.z*beta)/(alpha + beta);
5 // Find position vectors of nuclei, with respect to P (center of product GTF)
6 PC.x=(P.x - C.x);
7 PC.y=(P.y - C.y);
8 PC.z=(P.z - C.z);
9
10 for(l=0;l<=l1+l2;l++){
11   for(r=0;r<=l/2;r++){
12     for(i=0;i<=.5*(l-2*r);i++){
13       termx=AlphaNA(l, r, i, l1, l2, A.x, B.x, C.x, alpha, beta);
14       for(m=0;m<=m1+m2;m++){
15         for(s=0;s<=m/2;s++){
16           for(j=0;j<=.5*(m-2*s);j++){
17             termy=AlphaNA(m, s, j, m1, m2, A.y, B.y, C.y, alpha, beta);
18             for(n=0;n<=n1+n2;n++){
19               for(t=0;t<=n/2;t++){
20                 for(k=0;k<=.5*(n-2*t);k++){
21                   termz=AlphaNA(n, t, k, n1, n2, A.z, B.z, C.z, alpha, beta);
22                   nu=l+m+n-2*(r+s+t)-(i+j+k);
23                   V+=termx*termy*termz*fmch(nu,(alpha+beta)*(PC.x*PC.x+PC.y*PC.y+PC.z*PC.z));
24                 }
25             }
26         }
27     }
28     A0=2.*pi/(alpha + beta)*
29     exp(-alpha*beta*((A.x-B.x)*(A.x-B.x) + (A.y-B.y)*(A.y-B.y) + (A.z-B.z)*(A.z-B.z))/
30     (alpha + beta));

```

Listing 4.2: Υπολογισμός ολοκληρωμάτων πυρηνικής άπωσης επί GTFs.

Ο υπολογισμός της συνάρτησης Boys γίνεται με την συνάρτηση $fmch()$. Στον κώδικα που δίνεται ακολούθως έχουμε βελτιστοποιήσει το πλήθος των επαναλήψεων

²Στη σύγχρονη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές εργασίες στις οποίες γίνονται προσπάθειες υπολογισμού της συνάρτησης Boys με εναλλακτικές μεθόδους, είτε με αναπτύγματα ("New expansion of the Boys function", Miljenko Primorac, *Int. J. Quant. Chem.* **68**, 305 (1998)), είτε με αναλυτικές σχέσεις ("Evaluation of the Boys Function using Analytical Relations", I. I. Guseinov and B. A. Mamedov, *J. Math. Chem.* **40**, 179 (2006)) είτε με αναδρομικούς τύπους ("On the Evaluation of Boys Functions Using Downward Recursion Relation", B.A. Mamedov, *J. Math. Chem.* **36**, 301 (2004)).

των βρόχων (μεταβλητή nn) με αλληπάλληλες δοκιμές (trial & error)

```

1 // for x <= 10.0
2 if(x<=10.)
3 {
4   a=(double)2.*nu+1.;
5   term=1./a;
6   sum=term;
7
8   for(i=2;i<=50;i++){
9     a+=2.;
10    term=2.*term*x/a;
11    sum+=term;
12    if(term/sum < eps_fmch){
13      fmch=sum*exp(-x);
14      break;
15    }
16  }
17  if(i==51){
18    ERROR_FNCH=2;
19    printf("ERROR: fmch did not converge.\n");
20    return -1.;
21  }
22 }else{
23 // for x > 10.0
24   a=(double)nu;
25   aa=a+.5;
26   term1=sqrt(pi)/2.*(pow((1./x),(a+.5)));
27   if(nu!=0.){
28     for(i=1;i<=nu;i++){
29       aa-=1;
30       term1*=aa;
31     }
32   }
33   tmp=1.e+7;
34   // nn=2 initial terms will suffice for most cases
35   nn=2;
36   do{
37     aa=a+.5;
38     // calc numerators and denominators of continuous fraction's terms
39     for(i=1;i<=nn;i+=2){
40       qa[i]=1.;
41       qb[i]=x;
42     }
43     for(i=2;i<=nn;i+=2){
44       qa[i]=(double)i/2.-aa;
45       qb[i]=1.;
46     }
47     // calc continuous fraction terms
48     t=qa[nn]/qb[nn];
49     for(i=nn;i>=1;i--){
50       t=qa[i]/(qb[i]+t);
51     }
52     eps=fabs(tmp-t);
53     // nn 10 additional loops will almost always take you there.
54     nn=nn+5;
55     tmp=t;
56   }while(eps>eps_fmch);
57   fmch=term1-.5*exp(-x)*t;
58 }

```

Listing 4.3: Υπολογισμός συνάρτησης Boys με κλασικό αλγόριθμο (αναφοράς).

4.2.4 Ολοκληρώματα ηλεκτρονικής άπωσης

Τα ολοκληρώματα ηλεκτρονικής άπωσης είναι έξι διαστάσεων ενώ στη γενική τους μορφή είναι τεσσάρων κέντρων. Με τα ανύσματα \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} και \mathbf{D} να αντιστοιχούν στα πυρηνικά κέντρα τα ολοκληρώματα ηλεκτρονικής άπωσης για GTFs ορίζονται ως

$$G = \int \eta_1(\mathbf{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(\mathbf{r}_{A1}) \eta_2(\mathbf{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2)(\mathbf{r}_{B1}) \\ \times \frac{1}{r_{12}} \eta_3(\mathbf{C}, \alpha_3, l_3, m_3, n_3)(\mathbf{r}_{C2}) \eta_4(\mathbf{D}, \alpha_4, l_4, m_4, n_4)(\mathbf{r}_{D2}) dV_1 dV_2, \quad (4.19)$$

όπου έχουν χρησιμοποιηθεί οι συμβολισμοί

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{A1} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{A}, \\ \mathbf{r}_{B1} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{B}, \\ \mathbf{r}_{C2} &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{C}, \\ \mathbf{r}_{D2} &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{D}, \\ \mathbf{r}_{12} &= |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \end{aligned} \quad (4.20)$$

οι εκθέτες των αρχικών GTFs και τα πυρηνικά κέντρα \mathbf{P} και \mathbf{Q} των παραγόμενων GTFs είναι

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \alpha_1 + \alpha_2, \\ \gamma_2 &= \alpha_3 + \alpha_4, \\ \mathbf{P} &= \frac{\alpha_1 \mathbf{A} + \alpha_2 \mathbf{B}}{\gamma_1}, \\ \mathbf{Q} &= \frac{\alpha_3 \mathbf{A} + \alpha_4 \mathbf{D}}{\gamma_2}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

ενώ πολύ χρήσιμοι είναι οι ορισμοί των ανυσμάτων

$$\begin{aligned} \mathbf{AB} &= \mathbf{A} - \mathbf{B}, \\ \mathbf{CD} &= \mathbf{C} - \mathbf{D}, \\ \mathbf{r}_{P1} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{P}, \\ \mathbf{r}_{Q2} &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{Q}, \\ \mathbf{p} &= \mathbf{P} - \mathbf{Q}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Με τη συλλογή των όρων που προκύπτουν από το ανάπτυγμα των γινομένων των καρτεσιανών όρων, τη χρήση μετασχηματισμού Fourier για την απαλοιφή του όρου $1/r_{12}$ και ολοκλήρωση των όρων που περιέχουν τα ανύσματα \mathbf{k} από τους μετασχηματισμούς Fourier [21], η γενική σχέση που προκύπτει για το ολοκλήρωμα ηλεκτρονικής άπωσης επί τεσσάρων GTFs είναι

$$\begin{aligned}
G &= \int \eta_1(\mathbf{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(\mathbf{r}_{A1})\eta_2(\mathbf{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2)(\mathbf{r}_{B1}) \\
&\quad \times \frac{1}{r_{12}}\eta_3(\mathbf{C}, \alpha_3, l_3, m_3, n_3)(\mathbf{r}_{C2})\eta_4(\mathbf{D}, \alpha_4, l_4, m_4, n_4)(\mathbf{r}_{D2})dV_1dV_2 \\
&= \Omega \sum_{l=0}^{l_1+l_2} \sum_{r=0}^{[l/2]} \sum_{l'=0}^{l_3+l_4} \sum_{r'=0}^{[l'/2]} \sum_{i=0}^{[(l+l'-2r-2r')/2]} \\
&\quad B_{l,l',r,r',i}(l_1, l_2, \mathbf{A}_x, \mathbf{B}_x, \mathbf{P}_x, \gamma_1; l_3, l_4, \mathbf{C}_x, \mathbf{D}_x, \mathbf{Q}_x, \gamma_2) \\
&\quad \times \sum_{m=0}^{m_1+m_2} \sum_{s=0}^{[m/2]} \sum_{m'=0}^{m_3+m_4} \sum_{s'=0}^{[m'/2]} \sum_{j=0}^{[(m+m'-2s-2s')/2]} \\
&\quad B_{m,m',s,s',j}(m_1, m_2, \mathbf{A}_y, \mathbf{B}_y, \mathbf{P}_y, \gamma_1; m_3, m_4, \mathbf{C}_y, \mathbf{D}_y, \mathbf{Q}_y, \gamma_2) \\
&\quad \times \sum_{n=0}^{n_1+n_2} \sum_{t=0}^{[n/2]} \sum_{n'=0}^{n_3+n_4} \sum_{t'=0}^{[n'/2]} \sum_{k=0}^{[(n+n'-2t-2t')/2]} \\
&\quad B_{n,n',t,t',k}(n_1, n_2, \mathbf{A}_z, \mathbf{B}_z, \mathbf{P}_z, \gamma_1; n_3, n_4, \mathbf{C}_z, \mathbf{D}_z, \mathbf{Q}_z, \gamma_2) \\
&\quad \times F_\nu(\mathbf{p}^2/4\delta),
\end{aligned} \tag{4.23}$$

όπου

$$\begin{aligned}
\nu &= l + l' + m + m' + n + n' - 2(r + r' + s + s' + t + t') - (i + j + k), \\
\delta &= \frac{1}{4\gamma_1} + \frac{1}{4\gamma_2},
\end{aligned}$$

ενώ ο όρος Ω δίνεται από

$$\Omega = \frac{2\pi^2}{\gamma_1\gamma_2} \left(\frac{\pi}{\gamma_1 + \gamma_2} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\alpha_1\alpha_2\mathbf{A}\mathbf{B}^2}{\gamma_1} - \frac{\alpha_3\alpha_4\mathbf{C}\mathbf{D}^2}{\gamma_2} \right).$$

Ο όρος B (για την συνιστώσα- x) δίνεται από τη σχέση

$$\begin{aligned}
&B_{l,l',r,r',i}(l_1, l_2, \mathbf{A}_x, \mathbf{B}_x, \mathbf{P}_x, \gamma_1; l_3, l_4, \mathbf{C}_x, \mathbf{D}_x, \mathbf{Q}_x, \gamma_2) \\
&= (-1)^l \theta(l, l_1, l_2, \mathbf{P}\mathbf{A}_x, \mathbf{P}\mathbf{B}_x, r, \gamma_1) \theta(l', l_3, l_4, \mathbf{Q}\mathbf{C}_x, \mathbf{Q}\mathbf{D}_x, r', \gamma_2) \\
&\quad \times \frac{(-1)^i (2\delta)^{2(r+r')} (l + l' - 2r - 2r')! \delta^i \mathbf{p}_x^{l+l'-2(r+r'+i)}}{(4\delta)^{l+l'} i! [l + l' - 2(r + r' + i)]!},
\end{aligned} \tag{4.24}$$

όπου για λόγους απλοποίησης της μορφής των όρων B έχει εισαχθεί η ποσότητα θ , η οποία ορίζεται ως εξής

$$\theta(l, l_1, l_2, a, b, r, \gamma) = f_l(l_1, l_2, a, b) \frac{l! \gamma^{r-l}}{r! (l-2r)!}. \tag{4.25}$$

Από τη μορφή της σχέσης γίνεται εμφανές ότι το ολοκλήρωμα ηλεκτρονικής άπωσης είναι ένα σταθμικό άθροισμα των ολοκληρωμάτων $F_\nu(x)$. Το γεγονός αυτό αξιοποιείται σε μεθόδους υπολογισμού των ολοκληρωμάτων κάνοντας χρήση πολυωνύμων Rys. Παρά την πολυπλοκότητα της εξίσωσης 4.23 μπορεί να γραφεί ως

γραμμικός συνδυασμός τιμών της συνάρτησης $F_\nu(x)$

$$G = \sum_{\nu=0}^L C_\nu(x) F_\nu(x),$$

όπου έχουμε απλοποιήσει τον συμβολισμό θέτοντας $x = \mathbf{p}^2/4\delta$ και για $C_\nu(x)$ τον γραμμικό συνδυασμό των όρων B σε συμπαγή μορφή. Επειδή η συνάρτηση $F_\nu(x)$ είναι της μορφής

$$F_\nu(x) = \int_0^1 t^{2\nu} \exp(-xt^2) dt,$$

η ποσότητα G αποτελεί μονοδιάστατο ολοκλήρωμα ενός γινομένου πολυωνύμου με άρτιες δυνάμεις του x με τους συντελεστές C_ν

$$G = \int_0^1 P_L(t) \exp(-xt^2) dt,$$

$$P_L(t) = \sum_{\nu} C_\nu t^{2\nu}.$$

Στην περίπτωση που το ολοκλήρωμα μπορεί να γραφεί ως πεπερασμένο άθροισμα τιμών μιας συνάρτησης με αυτή τη μορφή τότε είναι δυνατός ο ακριβής υπολογισμός του ως σταθμισμένο άθροισμα $L/2 + 1$ τιμών του πολυωνύμου P_L της υπό ολοκλήρωσης ποσότητας

$$G = \sum_{i=0}^{L/2+1} P_L(t_i) W_i,$$

όπου τα σημεία t_i και οι αντίστοιχοι συντελεστές βάρους W_i προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης του πολυωνύμου³.

Στον τμήμα κώδικα που ακολουθεί φαίνεται η γενική περίπτωση υπολογισμού ολοκληρωμάτων ηλεκτρονικής άπωσης δηλαδή όταν έχουμε τέσσερα κέντρα. Ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων ανάγεται σε βρόχο βάρους δεκαπέντε και γίνεται υπολογιστικά ιδιαίτερα απαιτητικός με την εμφάνιση συναρτήσεων τύπου- f . Ο κώδικας υλοποιεί την μορφή των σχέσεων που εμφανίζονται στην παρούσα καθώς οι αντίστοιχες σχέσεις της βιβλιογραφίας εμπεριέχουν πολλά και σημαντικά σφάλματα

³Ορισμοί και περιγραφή του τρόπου χρήσης των πολυωνύμων Rys δίνονται στις εργασίες "Numerical integration using Rys polynomials", Harry F. King and Michel Dupuis, *J. Comp. Phys.* **21**, 144 (1976) και "Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions", Michel Dupuis, John Rys, and Harry F. King, *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976).

```

1 P.x=(A.x*alpha1 + B.x*alpha2)/(alpha1 + alpha2);
2 P.y=(A.y*alpha1 + B.y*alpha2)/(alpha1 + alpha2);
3 P.z=(A.z*alpha1 + B.z*alpha2)/(alpha1 + alpha2);
4 Q.x=(C.x*alpha3 + D.x*alpha4)/(alpha3 + alpha4);
5 Q.y=(C.y*alpha3 + D.y*alpha4)/(alpha3 + alpha4);
6 Q.z=(C.z*alpha3 + D.z*alpha4)/(alpha3 + alpha4);
7
8 p.x=P.x - Q.x;
9 p.y=P.y - Q.y;
10 p.z=P.z - Q.z;
11
12 // Formula found in D.Cook's book contain errors.
13 // Correct ones are used. ooof!
14 for(l=0;l<=l1+l2;l++)
15 for(r=0;r<=l/2;r++)
16 for(lp=0;lp<=l3+l4;lp++)
17 for(rp=0;rp<=lp/2;rp++)
18 for(i=0;i<=(l+lp-2*r-2*rp)/2;i++){
19 termx=BetaER(l,lp,r,rp,i,l1,l2,A.x,B.x,P.x,gamma1,l3,l4,C.x,D.x,Q.x,gamma2);
20 for(m=0;m<=m1+m2;m++)
21 for(s=0;s<=m/2;s++)
22 for(mp=0;mp<=m3+m4;mp++)
23 for(sp=0;sp<=mp/2;sp++)
24 for(j=0;j<=(m+mp-2*s-2*sp)/2;j++){
25 termy=BetaER(m,mp,s,sp,j,m1,m2,A.y,B.y,P.y,gamma1,m3,m4,C.y,D.y,Q.y,gamma2);
26 for(n=0;n<=n1+n2;n++)
27 for(t=0;t<=n/2;t++)
28 for(np=0;np<=n3+n4;np++)
29 for(tp=0;tp<=np/2;tp++)
30 for(k=0;k<=(n+np-2*t-2*tp)/2;k++){
31 termz=BetaER(n,np,t,tp,k,n1,n2,A.z,B.z,P.z,gamma1,n3,n4,C.z,D.z,Q.z,gamma2);
32 nu=l+lp+m+mp+n+np-2*(r+rp+s+sp+t+tp)-(i+j+k);
33 ER+=termx*termy*termz*fmch(nu,(p.x*p.x+p.y*p.y+p.z*p.z)/delta4);
34 }
35 }
36 }
37 omega=2.*pi*pi/((alpha1 + alpha2)*(alpha3 + alpha4))*pow(pi/(alpha1 + alpha2 + alpha3 + alpha4),.5)*
38 exp(-(alpha1*alpha2*(A.x - B.x)*(A.x - B.x) + (A.y - B.y)*(A.y - B.y) +
39 (A.z - B.z)*(A.z - B.z))/(alpha1 + alpha2)) -
40 (alpha3*alpha4*(C.x - D.x)*(C.x - D.x) + (C.y - D.y)*(C.y - D.y) + (C.z - D.z)*(C.z - D.z)
41 (alpha3 + alpha4));

```

Listing 4.4: Υπολογισμός ολοκληρωμάτων ηλεκτρονικής άπωσης επί τεσσάρων GTFs.

4.2.5 Χρήσιμες σχέσεις

Στην παράγραφο αυτή παραθέτουμε τύπους που κρίνονται εξαιρετικά χρήσιμοι για την απόδειξη των σχέσεων που δίνουν τα ολοκληρώματα ενέργειας.

Διπλό παραγοντικό

$$(2n - 1)!! = 1 \times 3 \times 5 \times \cdots \times (2n - 1), \quad (4.26)$$

Παραγωγή εκθετικών

$$\frac{\partial}{\partial x} \exp(-\alpha x_A^2) = -2x_A \alpha \exp(-\alpha x_A^2), \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{A}, \alpha, l, m, n)}{\partial x} = l\eta(\mathbf{A}, \alpha, l - 1, m, n) - 2\alpha\eta(\mathbf{A}, \alpha, l + 1, m, n), \quad (4.28)$$

Σχετικές με συναρτήσεις $\Gamma(x)$

$$\Gamma\left(\frac{2j+1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \frac{(2j-1)!!}{2^j}, \quad (4.29)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} t^j \exp(-\alpha t^2) dt = \frac{\Gamma\left(\frac{2j+1}{2}\right)}{\alpha^{(j+1)/2}}, \quad (4.30)$$

Ολοκληρώματα με εκθετικό

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma t^2) dt = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}, \quad (4.31)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} t^{2n} \exp(-\gamma t^2) dt = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma^{2n+1}}}, \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} t^n \exp(-at^2 + ibt) dt &= i^n n! \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^n \exp(-c^2) \\ &\times \sum_{j=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^j (2c)^{n-2j}}{j! (n-2j)!}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

Ολοκληρώματα για την απαλοιφή όρων $1/r$ (σχετικές με μετασχηματισμό Fourier)

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{-\frac{1}{2}} \exp(-sr^2) ds, \quad (4.34)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.35)$$

$$\exp(\epsilon k^2) = 2\epsilon k^2 \int_0^1 u^{-3} \exp\left(-\epsilon \frac{k^2}{u^2}\right) du. \quad (4.36)$$

4.3 Μέθοδος RHF σε μορφή πινάκων

Στο κεφάλαιο 1 αναπτύξαμε την θεωρία Hartree-Fock στην ολοκληροδιαφορική μορφή της δίνοντας τις τελικές εξισώσεις σε μορφή πινάκων για τις περιπτώσεις κλειστών (RHF) και ανοιχτών (UHF) φλοιών. Η πλήρης ανάπτυξη σε μορφή πινάκων έχει μεγάλη έκταση που πηγάζει από την πληθώρα τεχνικών λεπτομερειών και επί-

λυση επιμέρους προβλημάτων. Η καλύτερη πηγή (κατά την άποψη του συγγραφέα της παρούσας) για την πλήρη ανάπτυξη είναι η αναφορά [21]. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζουμε τους ορισμούς και όλες τις απαραίτητες σχέσεις σε μορφή πινάκων για την περίπτωση κλειστών φλοιών (RHF). Επίσης δίνονται και κάποιες λεπτομέρειες τις οποίες κρινούμε πολύ σημαντικές και που αφορούν την ανάπτυξη της διεργασίας SCF.

Στην μέθοδο RHF ο χειρισμός του spin γίνεται ξεχωριστά αφού οι μεταβλητές του spin βγαίνουν από τις εξισώσεις με ολοκλήρωση, όπως αναφέρουμε στο κεφάλαιο 1. Εργαζόμενοι με αμιγώς χωρικά τροχιακά η εξίσωση 1.41 δίνει την ανάπτυξη των μοριακών τροχιακών $\{\psi\}$ σε χωρικό σύνολο βάσης $\{\phi\}$. Το ανάπτυγμα αυτό μπορεί να γραφεί με πίνακες στην εξής συμπαγή μορφή

$$\psi = \phi \mathbf{C}, \quad (4.37)$$

όπου \mathbf{C} είναι πίνακας $m \times n$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

με m το πλήθος των χωρικών συναρτήσεων βάσης $\phi_s(\mathbf{r})$ και n το πλήθος των (διπλά κατειλημμένων) χωρικών μοριακών τροχιακών ψ_i και κατά συνέπεια $2n$ είναι το πλήθος των ηλεκτρονίων του συστήματος.

Από τον πίνακα συντελεστών \mathbf{C} σχηματίζουμε τον πίνακα πυκνότητας \mathbf{R} (**R**-matrix, density matrix)

$$\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{C}^T, \quad (4.39)$$

του οποίου τα διαγώνια στοιχεία είναι ο αριθμός κατάληψης (*occupation numbers*) των αντίστοιχων συναρτήσεων βάσης στην ολική πυκνότητα φορτίου και τα μη-διαγώνια στοιχεία είναι οι αριθμοί κατάληψης των κατανομών επικάλυψης μεταξύ των συναρτήσεων βάσης. Χρησιμοποιούμε τον ανάστροφο (transpose) πίνακα \mathbf{C}^T αντί του ερμητιανού συζυγούς επειδή πρόκειται για πραγματικούς πίνακες (χρησιμοποιούμε ερμητιανά συζυγή πίνακες όταν εργαζόμαστε με spin-τροχιακά αντί για χωρικά τροχιακά). Η φυσική αυτή ερμηνεία στηρίζεται στον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας

$$\int \rho(\mathbf{r})dV = \sum_{i,j=1}^m R_{i,j} \int \phi_j^* \phi_i dV = \text{tr}\mathbf{R}\mathbf{S},$$

η οποία, όταν οι συναρτήσεις βάσης είναι ορθοκανονικές, παίρνει τη μορφή

$$\int \rho(\mathbf{r})dV = \text{tr}\mathbf{R} = \sum_{i=1}^m R_{i,i}.$$

Εάν επιπλέον τα μοριακά τροχιακά είναι ορθοκανονικά, τότε

$$\text{tr}\mathbf{C}\mathbf{C}^T = \text{tr}\mathbf{C}^T\mathbf{C} = \text{tr}\mathbf{1} = n.$$

Στην περίπτωση αυτή

$$\text{tr}\mathbf{R} = n,$$

ενώ στη γενική περίπτωση

$$\text{trRS} = n.$$

Στα προηγούμενα χρησιμοποιούμε τον πίνακα επικάλυψης πάνω στις χωρικές συναρτήσεις βάσης τον οποίο ορίζουμε ως εξής

$$\mathbf{S} = \int \phi^T \phi dV. \quad (4.40)$$

Με τους ορισμούς αυτούς και λαμβανομένου υπόψη ότι στη θεωρία RHF έχουμε διπλά κατειλημμένα τροχιακά (κλειστοί φλοιοί) η χωρική πυκνότητα φορτίου ορίζεται ως $2\mathbf{R}$

$$\rho(\mathbf{r}) = \phi(2\mathbf{R})\phi^T. \quad (4.41)$$

Τα ολοκληρώματα ηλεκτρονικής άπωσης

$$(\phi_r \phi_s, \phi_t \phi_u) = \int dV_1 \int dV_2 \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_t(\mathbf{r}_2) \phi_u(\mathbf{r}_2), \quad (4.42)$$

υπολογίζονται και καταχωρούνται σε πίνακα τεσσάρων διαστάσεων στη μνήμη RAM του υπολογιστή. Στην περίπτωση αυτή η μέθοδος συνήθως καλείται *InCore*. Τα ολοκληρώματα μπορεί να αποθηκευτούν και σε αρχείο στον δίσκο οπότε η μέθοδος καλείται *συμβατική (conventional)* ενώ όταν υπολογίζονται τη στιγμή που χρειάζονται η μέθοδος καλείται *άμεση (direct)*. Επίσης μπορεί να γίνει συνδυασμός μεθόδων.

Ο Hamiltonian πίνακας ενός-ηλεκτρονίου (one-electron Hamiltonian matrix ή core-Hamiltonian matrix) ορίζεται ως

$$\mathbf{h} = \int \phi^T h \phi dV, \quad (4.43)$$

όπου h είναι ο τελεστής *core-Hamiltonian*

$$h = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}. \quad (4.44)$$

Έχοντας υπολογίσει αυτές τις ποσότητες μπορούμε να υπολογίσουμε τους βέλτιστους πραγματικούς συντελεστές των μοριακών τροχιακών επιλύοντας την εξίσωση

$$\mathbf{h}^F \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon, \quad (4.45)$$

όπου ο πραγματικός κλειστού-φλοιού πίνακας-Fock, \mathbf{h}^F , δίνεται από

$$\mathbf{h}^F = (\mathbf{h} + 2\mathbf{J} - \mathbf{K}) = \mathbf{h} + \mathbf{G}, \quad (4.46)$$

και τα στοιχεία του πίνακα \mathbf{G} ορίζονται ως

$$G_{rs} = \sum_{t,u=1}^m R_{tu} [2(\phi_r \phi_s, \phi_t \phi_u) - (\phi_r \phi_u, \phi_t \phi_s)]. \quad (4.47)$$

Από υπολογιστικής άποψης είναι χρήσιμη η ακόλουθη σχέση για την ηλεκτρονική ενέργεια (ενέργεια SCF) η οποία έχει μορφή που περιλαμβάνει μόνο τρεις πίνακες⁴

⁴Η απόδειξη είναι απλή και δίνεται στις σελίδες 75, 90, 112 της αναφοράς [21]. Η κυματοσυνάρτηση

$$E = \frac{\int \Phi^* H \Phi dV}{\int \Phi^* \Phi dV} = \text{tr} \mathbf{h}^F \mathbf{R} + \text{tr} \mathbf{h} \mathbf{R}. \quad (4.48)$$

4.3.1 Περιγραφή της διαδικασίας SCF

Η επίλυση της εξίσωσης ιδιοτιμών

$$\mathbf{h}^F \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon$$

πραγματοποιείται με αυτοσυνεπή μέθοδο η οποία μπορεί να περιγραφεί από διαδικασία έξι βασικών βημάτων. Πριν από την έναρξη των βημάτων θα πρέπει να έχουν υπολογιστεί τα ολοκληρώματα άπωσης, να έχει υπολογιστεί ο πίνακας core-Hamiltonian επί των συναρτήσεων βάσης και να έχουμε σχηματίσει τον πίνακα \mathbf{V} που θα χρησιμοποιηθεί για την ορθοκανονικοποίηση των συναρτήσεων βάσης. Συγκεκριμένα, τα βήματα έχουν ως εξής

1. Σχηματίζουμε τον πίνακα \mathbf{R} από τους συντελεστές του αναπτύγματος των μοριακών τροχιακών, γνωρίζοντας το πλήθος των συναρτήσεων βάσης (m) και το πλήθος των ηλεκτρονίων ($2n$).
2. Χρησιμοποιούμε τον πίνακα \mathbf{R} και τα αποθηκευμένα ολοκληρώματα άπωσης για τον σχηματισμό του πίνακα ηλεκτρονιακής-άπωσης \mathbf{G} .
3. Προσθέτουμε τον πίνακα ηλεκτρονιακής-άπωσης \mathbf{G} στον πίνακα Hamiltonian ενός-ηλεκτρονίου (core matrix) για να μας δώσει τον πίνακα Hartree-Fock επί των (μη-ορθογώνιων) συναρτήσεων βάσης.
4. Χρησιμοποιούμε τον πίνακα ορθογωνιοποίησης \mathbf{V} για να σχηματίσουμε τον πίνακα Hartree-Fock επί ορθοκανονικής βάσης.
5. Επιλύουμε το πρόβλημα ιδιοτιμών

$$\bar{\mathbf{h}}^F \bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{C}} \epsilon$$

επί της ορθοκανονικής βάσης.

6. Από τον πίνακα συντελεστών $\bar{\mathbf{C}}$ της ορθοκανονικής βάσης και τον πίνακα \mathbf{V} σχηματίζουμε τον αντίστοιχο πίνακα συντελεστών μοριακών τροχιακών επί της μη-ορθογώνιας βάσης

$$\mathbf{C} = \mathbf{V} \bar{\mathbf{C}}.$$

Για να ξεκινήσει η διαδικασία αυτή απαιτείται μια *αρχική εικασία* (initial guess) για τον πίνακα των συντελεστών των μοριακών τροχιακών \mathbf{C} . Στο παρόν πρόγραμμα επιλέγουμε την απλούστερη δυνατή αρχική εικασία η οποία οδηγεί στην core-Hamiltonian, δηλαδή επιλέγουμε ως \mathbf{C} τον μηδενικό πίνακα.

1. Υπολογισμός του πίνακα \mathbf{R} με την ρουτίνα *scfR()*.

Ο πίνακας \mathbf{R} (γνωστός και ως charge ή bond-order matrix) υπολογίζεται από τον πίνακα των (πραγματικών) συντελεστών των μοριακών τροχιακών \mathbf{C} από τη σχέση

Φ είναι κανονικοποιημένη, $\int \Phi^* \Phi dV = 1$.

$$\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{C}^T,$$

ή αναλυτικά σε μορφή στοιχείων πίνακα

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^m C_{ik}C_{jk}.$$

Η διαδικασία περιλαμβάνει έναν πολλαπλασιασμό πινάκων. Στην παράγραφο 4.4 παρουσιάζουμε έναν βελτιστοποιημένο αλγόριθμο για τον πολλαπλασιασμό πινάκων. Στη συγκεκριμένη διαδικασία η χρήση του βελτιστοποιημένου πολλαπλασιασμού δεν επιφέρει μεγάλη αύξηση στην ταχύτητα του υπολογισμού καθώς ο δεύτερος πίνακας έχει ήδη ανάστροφη μορφή και η προσπέλαση στη μνήμη του υπολογιστή γίνεται σε διαδοχικές θέσεις μνήμης (λεπτομερή ανάλυση της σπουδαιότητας του τρόπου προσπέλασης στοιχείων μνήμης δίνεται στην παράγραφο 4.4).

Ακολουθεί ο κώδικας που πραγματοποιεί την διεργασία αυτή και στην οποία φαίνεται ότι χρησιμοποιούμε ξεχωριστή ρουτίνα για τον πολλαπλασιασμό πινάκων και όχι την γενική βελτιστοποιημένη ρουτίνα *gprmd()*. Σημαντικό σημείο είναι ότι ο πολλαπλασιασμός γίνεται σε πλήθος *nocc* στοιχείων, δηλαδή στο πλήθος των κατειλημμένων τροχιακών.

```

1 // Calculation of the charge and bond order matrix R
2 void scfR(double **C, double **R, int m, int nocc){
3 int row, col, i;
4 double sum;
5
6 for(row=1;row<=m;row++)
7 for(col=1;col<=m;col++){
8 sum=0.;
9 for(i=1;i<=nocc;i++)
10 sum+=C[row][i]*C[col][i];
11 R[row][col]=sum;
12 }
13 }

```

Listing 4.5: Υπολογισμός του πίνακα- \mathbf{R} από τον πίνακα των συντελεστών των μοριακών τροχιακών \mathbf{C} .

2 και 3. Σχηματισμός του πίνακα-Fock.

Αφού έχει υπολογιστεί ο πίνακας- \mathbf{R} το μόνο που μένει για τον σχηματισμό του πίνακα ηλεκτρονικής άπωσης \mathbf{G} είναι ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων. Με τον πίνακα- \mathbf{G} διαθέσιμο μπορούμε να σχηματίσουμε τον πίνακα Fock απλά προσθέτοντάς τον στον πίνακα core-Hamiltonian.

Το τμήμα του κώδικα που πραγματοποιεί τους υπολογισμούς αυτούς δίνεται παρακάτω και είναι μεταξύ των γραμμών 30 και 37. Αναφέρουμε επίσης ότι ο υπολογισμός της ηλεκτρονικής (SCF) ενέργειας πραγματοποιείται βάση της σχέσης 4.48 σε δύο στάδια. Στις γραμμές 23-25 υπολογίζεται το ίχνος $\text{tr}\mathbf{h}\mathbf{R}$ ενώ στις γραμμές 37-40 συμπληρώνεται η τιμή της ενέργειας με το ίχνος $\text{tr}\mathbf{h}^F\mathbf{R}$ (αφού ο πίνακας \mathbf{H}^F

πλέον αντιστοιχεί στον πίνακα \mathbf{h}^F). Στον κώδικα υπάρχουν αρκετά σχόλια ώστε να διευκολυνθεί η ανάγνωσή του.

```

1 cycles=-1;
2 // ----- GO SCF -----
3 printf(" ----- Ignite SCF! -----\n");
4
5 // Initialize the R-matrix (& Rold-matrix)
6 for(i=1; i<=NBF; i++)
7   for(j=1; j<=NBF; j++){
8     R[i][j]=0.;
9     Rold[i][j]=0.;
10  }
11 // Initialize the V-transformation matrix
12 for(i=1; i<=NBF; i++)
13   for(j=1; j<=NBF; j++)
14     V[i][j]=S0mat[i][j];
15 shalf(V,NBF);
16 printf("\n");
17 printf("----- START SCF -----\n");
18 scfcstart=clock();
19 Eold=0.;
20 E=0.;
21 do{
22   Eold=E; E=0.; icon=0;
23   for(i=1; i<=NBF; i++)
24     for(j=1; j<=NBF; j++)
25       HF[i][j]=hcore[i][j];
26
27   for(i=1; i<=NBF; i++)
28     for(k=1; k<=NBF; k++)
29       E+=HF[i][k]*R[k][i];
30 // scfGR -- start
31   makeKmatrix(K, R, I2e, NBF);
32   makeJmatrix(J, R, I2e, NBF);
33   makeGmatrix(G, J, K, NBF);
34   for(i=1; i<=NBF; i++)
35     for(j=1; j<=NBF; j++)
36       HF[i][j]+=G[i][j];
37 // scfGR -- end
38   for(i=1; i<=NBF; i++)
39     for(k=1; k<=NBF; k++)
40       E+=HF[i][k]*R[k][i];
41   printf("\nCurrent Electronic Energy E(RHF) = %21.131E (H)\n",E);
42   printf("Change in Electronic Energy dE = %21.131E (H)\n",fabs(E-Eold));
43
44   gtprd(V,HF,R,NBF);
45   gmprd(R,V,HF,NBF,NBF,NBF); // HF is now HFbar (orthogonal basis)
46                               // Diagonalize HFbar.
47   eigenQL(HF,NBF,diag); // diag has diagonal elements. HF(=Cbar) has eigenvectors.
48   eigsrt(diag, HF, NBF);
49
50   gmprd(V,HF,Cmo,NBF,NBF,NBF); // Transform coefficients
51   scfR(Cmo,R,NBF,nocc); // Form the R-matrix
52
53   Rsum=0.;
54   for(i=1; i<=NBF; i++)
55     for(j=1; j<=NBF; j++){
56       term=fabs(R[i][j] - Rold[i][j]);

```

```

57   Rold[i][j] = R[i][j];
58   if(term > crit ) icon++;
59   Rsum+=term;
60 }
61 printf("Sum of differences in R = %21.131E. %d changing. ----- SCF CYCLE END ←
      =====\n", Rsum,icon);
62 cycles++;
63 }while(icon!=0);
64 scfcfinish=clock();
65 wallcfinish=clock();
66 scfduration=(double)(scfcfinish-scfstart)/CLOCKS_PER_SEC;
67 wallduration=(double)(wallcfinish-wallstart)/CLOCKS_PER_SEC;
68 printf(" ----- SCF done -----\n");
69 // ----- BYE SCF -----
70 printf("\n");
71
72 printf("\n");
73 printf("\n");
74 printf("-----\n");
75 printf("SCF CONVERGED AFTER %d CYCLES IN %3.11E (sec)\n",cycles,scfduration);
76 printf("HARTREE-FOCK ENERGY (TOTAL) E(RHF) =\t%16.131f (H)\n",E+NR);
77 printf("ELECTRONIC ENERGY EE (SCF) =\t\t%16.131f (H)\n",E);
78 // Potential Energy
79 // \chi_1 is the doubly_occupied MO, and thus our wavefunction
80 // Multiply \chi_1 coefficients Cmo[1] with one-electron Potential Energy Matrix (Nuclear ←
      Attraction)
81 // Doubly occupied, so we multiply by 2.
82 double PotEnNE,PotEnEE,PotEnNN,PotEn;
83 PotEnNE=PotEnEE=PotEnNN=PotEn=0.;
84 for(k=1;k<=nocck;k++)
85 for(i=1;i<=NBF;i++)
86 for(j=1;j<=NBF;j++){
87   PotEnNE-=2.*Cmo[i][k]*NAmat[i][j]*Cmo[j][k];
88   PotEnEE+=Cmo[i][k]*G[i][j]*Cmo[j][k];
89   // PotEnNE-=2.*Cmo[i][1]*NAmat[i][j]*Cmo[j][1];
90   // PotEnEE+=Cmo[i][1]*G[i][j]*Cmo[j][1];
91 }
92 PotEnNN=NR;
93 PotEn=PotEnNE+PotEnEE+PotEnNN;
94 printf("-----\n");
95 printf("ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =\t%18.121f (H)\n",PotEnEE);
96 printf("NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =\t%18.121f (H)\n",PotEnNE);
97 printf("NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =\t%18.121f (H)\n",PotEnNN);
98 printf("-----\n");
99 // Kinetic Energy
100 // \chi_1 is the doubly_occupied MO, and thus our wavefunction
101 // Multiply \chi_1 coefficients Cmo[1] with Kinetic Energy Matrix
102 // Doubly occupied, so we multiply by 2.
103 double KinEn;
104 KinEn=0.;
105 for(k=1;k<=nocck;k++)
106 for(i=1;i<=NBF;i++)
107 for(j=1;j<=NBF;j++){
108   KinEn+=2.*Cmo[i][k]*KEmat[i][j]*Cmo[j][k];
109   // KinEn+=2.*Cmo[i][1]*KEmat[i][j]*Cmo[j][1];
110 printf("TOTAL KINETIC ENERGY KE =\t\t%18.121f (H)\n",KinEn);
111 printf("TOTAL POTENTIAL ENERGY =\t\t%18.121f (H)\n",PotEn);
112 printf("VIRIAL RATIO =\t\t\t%18.121f\n",-PotEn/KinEn);
113 printf("-----\n");
114 double EN1E,EN2E;
115 EN1E=EN2E=0.;
116 EN1E=KinEn+PotEnNE;
117 EN2E=PotEnEE;

```

```

118 printf("ONE ELECTRON ENERGY =\t\t\t%18.121f (H)\n",EN1E);
119 printf("TWO ELECTRON ENERGY =\t\t\t%18.121f (H)\n",EN2E);
120 printf("-----\n");
121 // Fock Energy is the HF Electronic Energy minus the G contribution.
122 double FockEn,BareEn;
123 FockEn=E+PotEnEE;
124 BareEn=E-PotEnEE;
125 printf("FOCK ENERGY =\t\t\t\t%18.121f (H)\n",FockEn);
126 printf("BARE ENERGY =\t\t\t\t%18.121f (H)\n",BareEn);
127 printf("-----\n");
128 printf("HOMO-LUMO ENERGY GAP = \t%8.51f (H) = %8.51f (eV)\n",
129       fabs(diag[nocc]-diag[nocc+1]),fabs(diag[nocc]-diag[nocc+1])*H2EV);
130 printf("-----\n");

```

Listing 4.6: Τμήμα κώδικα της διαδικασίας SCF και εκτύπωσης αποτελεσμάτων.

4. Σχηματισμός του πίνακα-Fock.

Ορίζουμε ως εξίσωση Hartree-Fock

$$\mathbf{h}^F \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon, \quad (4.49)$$

για την περίπτωση που ο πίνακας ιδιοτιμών ϵ είναι διαγώνιος⁵. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να εφαρμόσουμε μετασχηματισμό \mathbf{V} στις συναρτήσεις βάσης που να απλοποιεί τη μορφή της εξίσωσης Hartree-Fock.

Στην εξίσωση μπορούμε να εισάγουμε τον μοναδιαίο πίνακα

$$\mathbf{h}^F \mathbf{1} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{1} \mathbf{C} \epsilon,$$

ενώ χρησιμοποιώντας συγκεκριμένη αναπαράσταση του μοναδιαίου $\mathbf{1} = \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1}$, έχουμε

$$\mathbf{h}^F \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} \epsilon,$$

την οποία πολλαπλασιάζουμε με \mathbf{V}^T

$$\left(\mathbf{V}^T \mathbf{h}^F \mathbf{V} \right) \left(\mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} \right) = \left(\mathbf{V}^T \mathbf{S} \mathbf{V} \right) \left(\mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} \right) \epsilon.$$

Ορίζοντας

$$\bar{\mathbf{h}}^F = \mathbf{V}^T \mathbf{h}^F \mathbf{V} \quad ; \quad \bar{\mathbf{C}} = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C},$$

και θέτοντας

$$\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{V}^T \mathbf{S} \mathbf{V} \quad (4.50)$$

η εξίσωση Hartree-Fock παίρνει μορφή αντίστοιχη με την αρχική

$$\bar{\mathbf{h}}^F \bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{C}} \epsilon.$$

Η εξίσωση αυτή είναι σε άλλη βάση από αυτή της αρχικής. Το σημαντικό σημείο στη μορφή αυτή είναι ότι έχουμε την ευχέρεια να επιλέξουμε την βάση από πίνακα \mathbf{V} . Επιλέγοντας τον πίνακα \mathbf{V} έτσι ώστε $\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{1}$ (υπό την προϋπόθεση ότι η ορίζουσα

⁵Ο πίνακας ϵ διαγωνιοποιείται εύκολα μετασχηματίζοντας τα μοριακά τροχιακά $\chi' = \chi \mathbf{D}$ οπότε ο διαγωνιοποιημένος πίνακας ιδιοτιμών παίρνει την μορφή $\epsilon' = \mathbf{D}^\dagger \epsilon \mathbf{D}$ (βλ. σελ. 84 από την αναφορά [21]).

του πίνακα \mathbf{S} είναι μη-μηδενική), δηλαδή

$$\mathbf{V}^T \mathbf{S} \mathbf{V} = \mathbf{1} \quad ; \quad \mathbf{V} = \mathbf{V}^T = \mathbf{S}^{-1/2},$$

η εξίσωση Hartree–Fock εκφράζεται σε ορθοκανονική βάση με την εξής απλή μορφή

$$\bar{\mathbf{h}}^F \bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{C}} \epsilon. \quad (4.51)$$

Η μορφή αυτή έχει μεγάλη σημασία από υπολογιστικής άποψης. Το ερώτημα που γεννάται είναι γιατί να πραγματοποιούμε τόσους μετασχηματισμούς και να μη εργαζόμαστε εξαρχής σε ορθοκανονική βάση και με αυτή τη μορφή της εξίσωσης Hartree–Fock. Ο λόγος είναι τεχνικός και προκύπτει από το ότι τα ολοκληρώματα άπωσης υπολογίζονται επί μη-ορθογώνιου συνόλου βάσης και ενώ δεν είναι υπολογιστικά δύσκολος ο μετασχηματισμός της μονοπλεκτρονιακής Hamiltonian σε ορθογώνιο σύνολο βάσης

$$\bar{\mathbf{h}} = (\mathbf{V}^T \mathbf{h}) \mathbf{V}, \quad (4.52)$$

ο μετασχηματισμός των ηλεκτρονίων άπωσης σε νέα βάση είναι μείζονα υπολογιστική διεργασία η οποία απαιτεί πολύ περισσότερο χρόνο από ολόκληρο τον υπολογισμό αυτοσυνεπούς πεδίου.

Από την εξίσωση 4.52 βλέπουμε ότι ο μετασχηματισμός του πίνακα–Fock γίνεται με δύο πολλαπλασιασμούς πινάκων, ένας με τον ανάστροφο πίνακα \mathbf{V}^T από τα αριστερά και έναν με τον πίνακα \mathbf{V} από τα δεξιά. Στον κώδικα της διεργασίας αυτοσυνεπούς πεδίου που δίνουμε παραπάνω οι μετασχηματισμοί (πολλαπλασιασμοί) αυτοί πραγματοποιούνται στις γραμμές 44 και 45. Χρησιμοποιούμε τις ρουτίνες *gtrpd()* και *gmprd()* τις οποίες αναπτύξαμε σε βελτιστοποιημένη μορφή όπως περιγράφουμε σε επόμενη παράγραφο. Στις γραμμές αυτές ο πίνακας \mathbf{R} χρησιμοποιείται ως προσωρινή αποθηκευτική μνήμη, ενώ ο πίνακας HF στο τέλος των μετασχηματισμών αντιστοιχεί στον πίνακα $\bar{\mathbf{h}}^F$.

5. Το πρόβλημα ιδιοτιμών.

Η αριθμητική επίλυση του προβλήματος ιδιοτιμών πινάκων

$$\mathbf{A} \mathbf{B} = \mathbf{B} \mathbf{a},$$

όπου \mathbf{A} είναι ένας συμμετρικός πίνακας και \mathbf{a} είναι ένας πραγματικός διαγώνιος πίνακας, είναι ένα πολύ καλά μελετημένο πρόβλημα με πληθώρα διαθέσιμων σταθερών αριθμητικών μεθόδων από τις οποίες μπορεί κανείς να επιλέξει.

Στη γενική περίπτωση ο πίνακας \mathbf{B} είναι μη-τετράγωνος. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να παράγουμε m γραμμικώς ανεξάρτητες στήλες συνιστωσών n καθεμία από τις οποίες επαληθεύουν την εξίσωση

$$\mathbf{A} \mathbf{b}^i = a_i \mathbf{b}^i,$$

όπου $a_i = a_{ii}$ είναι τα διαγώνια στοιχεία του \mathbf{a} και \mathbf{b}^i είναι οι αντίστοιχες στήλες του πίνακα \mathbf{B} .

Στην περίπτωση που εξετάζουμε χρειαζόμαστε μόνο τις n στήλες, $\bar{\mathbf{c}}^i$, του $\bar{\mathbf{C}}$ που επιλύουν την εξίσωση πινάκων

$$\bar{\mathbf{h}}^F \bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{C}} \epsilon,$$

προκειμένου να σχηματίσουμε τον πίνακα- \mathbf{R} για τον επόμενο κύκλο της διαδικασίας αυτοσυνεπούς πεδίου. Μόνο τα n μοριακά τροχιακά, τα οποία είναι αντίστοιχα αυτών των σπινλών, καθορίζονται από τη μέθοδο μεταβολών. Στη γραμμή 51 του κώδικα της διαδικασίας SCF φαίνεται ότι χρησιμοποιούνται μόνο οι *noc* στήλες για τον σχηματισμό του πίνακα- \mathbf{R} .

Οι πιο γνωστές μέθοδοι για τη διαγωνιοποίηση πινάκων είναι οι μέθοδοι *Jacobi*, *Givens* και *Householder*. Από αυτές τις μεθόδους η απλούστερη στην υλοποίηση και οικονομικότερη από άποψης μνήμης είναι η μέθοδος *Jacobi*. Ταυτόχρονα όμως είναι η πιο αργή αφού έχει εξάρτηση N^4 από τις διαστάσεις του πίνακα (ενώ οι άλλες δύο έχουν εξάρτηση N^3) και ενέχει τον κίνδυνο της μη-σύγκλισης αφού αποτελεί επαναληπτική μέθοδο. Οι μέθοδοι *Givens* και *Householder* μετασχηματίζουν τον πίνακα σε τριδιαγώνια (tridiagonal) μορφή οπότε απαιτείται πρόσθετη μέθοδος όπως οι μέθοδοι *QR* ή *QL* για να τον φέρουν σε διαγώνια μορφή και για την εύρεση των ιδιοτιμών και ιδιοανυσμάτων. Σε δοκιμαστικές εκτελέσεις σε πραγματικά (μικρά) συστήματα ο συνδυασμός *Householder* και *QL* αποδείχτηκε έως και 10 φορές ταχύτερος από την μέθοδο *Jacobi*⁶.

Στον κώδικα του αυτοσυνεπούς πεδίου η διαγωνιοποίηση πραγματοποιείται στη γραμμή 47 όπου καλούμε τη συνάρτηση *eigenQL()* με την οποία διαλέγουμε μεταξύ των μεθόδων *Householder* ή *Jacobi*.

6. Σχηματισμός του πίνακα \mathbf{C} .

Μετά την επίλυση του προβλήματος ιδιοτιμών μπορούμε να επαναφέρουμε τον πίνακα $\bar{\mathbf{C}}$ από την ορθοκανονική βάση στον πίνακα \mathbf{C} εκφρασμένο στην αρχική (μη-ορθογώνια) βάση. Αυτό πραγματοποιείται με απλό πολλαπλασιασμό με τον πίνακα \mathbf{V} στη γραμμή 50 του κώδικα SCF. Στη γραμμή αυτή έχουμε χρησιμοποιήσει τον πίνακα \mathbf{HF} ως προσωρινή αποθήκευση του πίνακα $\bar{\mathbf{C}}$.

Τέλος, σχηματίζουμε τον πίνακα- \mathbf{R} και τον συγκρίνουμε με τον παλιό πίνακα \mathbf{R}_{old} για να ελέγχουμε τη σύγκλιση της διεργασίας ως προς τα στοιχεία του πίνακα- \mathbf{R} . Ο έλεγχος της σύγκλισης μόνο από την τιμή της ηλεκτρονικής ενέργειας είναι επισφαλής καθώς η εμπειρία δείχνει ότι η ηλεκτρονική ενέργεια κατασταλάζει στην τελική τιμή της πολύ πριν σταθεροποιηθούν οι συντελεστές των μοριακών τροχιακών (δηλαδή πολύ πριν συγκλίνει η κυματοσυνάρτηση).

4.4 Βελτιστοποίηση πολλαπλασιασμού πινάκων

Ο πολλαπλασιασμός πινάκων είναι μια πράξη που επαναλαμβάνεται σε αρκετά σημεία του εσωτερικού βρόχου της ρουτίνας των υπολογισμών αυτοσυνεπούς πεδίου. Κρίναμε σκόπιμο να σχεδιάσουμε και να υλοποιήσουμε μια βελτιστοποιημένη υπορουτίνα που να αναλαμβάνει την πράξη του πολλαπλασιασμού πινάκων την οποία ονομάσαμε *gmprd()*. Στόχος μας ήταν η υπορουτίνα να έχει υψηλές και σταθερές επιδόσεις ανεξάρτητα των διαστάσεων των πινάκων και να είναι μεταφέρσιμη σε οποιαδήποτε υπολογιστική αρχιτεκτονική (portable).

Ο αλγόριθμος που αναπτύξαμε υπάρχει στη βιβλιογραφία από το 2001⁷, γεγονός

⁶Οι μέθοδοι *Jacobi*, *Givens* και *Householder* περιγράφονται αναλυτικά στις αναφορές [27, 40, 47]. Κάναμε χρήση των ρουτίνων *tred2()* και *qqli()* της αναφοράς [40] που αποτελούν σταθερές και καλά δουλεμένες υλοποιήσεις των μεθόδων *Householder reduction* και *QL decomposition* αντίστοιχα.

⁷"Emerald: a fast matrix-matrix multiply using Intel's SSE instructions", *Concurrency Computat.: Pract. Exper.*, D. Aberdeen and J. Baxter, 13, 103-119 (2001). Ο αλγόριθμος Emerald αναπτύχθηκε το 2001 μόνο για υπολογισμούς κινητής υποδιαστολής απλής ακρίβειας ενώ αξιοποιεί το επεκταμένο σύνολο εντολών SSE της Intel. Εταιρίες κατασκευής επεξεργαστών υλοποιούσαν τον συγκεκριμένο αλγόριθμο στις βιβλιοθήκες τους ακόμα νωρίτερα όπως φαίνεται από την τεχνική αναφορά "High

που αγνοούσαμε τη στιγμή της υλοποίησης, ενώ πλέον συναντάται ως πολλαπλασιασμός πινάκων σε τεμάχια (block matrix multiplication). Με την υπορουτίνα *gmprd()* προσπαθούμε να παρακάμψουμε το πρόβλημα της συχνής προσπέλασης στη βασική μνήμη του υπολογιστή που παρουσιάζεται κατά τον πολλαπλασιασμό πινάκων μεγάλων διαστάσεων.

4.4.1 Λανθάνουσα μνήμη και διανυσματικές εντολές

Η βασική μνήμη του υπολογιστή είναι πολύ αργή (τόσο σε εύρος ζώνης όσο σε περίοδο λανθάνουσας κατάστασης) σε σχέση με τις δυνατότητες μεταγωγής δεδομένων των σύγχρονων επεξεργαστών. Για τον λόγο αυτό οι κατασκευαστές εφοδιάζουν τους επεξεργαστές με ενδιάμεση λανθάνουσα μνήμη (cache memory) με την οποία η επικοινωνία γίνεται σε υψηλή ταχύτητα. Η υψηλή ταχύτητα της λανθάνουσας μνήμης πηγάζει από το ότι αποτελεί μέρος του ολοκληρωμένου κυκλώματος του επεξεργαστή. Το γεγονός αυτό όμως θέτει σημαντικούς περιορισμούς στο μέγεθος της μνήμης. Οι πιο πρόσφατοι επεξεργαστές διαθέτουν δύο ή τρία επίπεδα λανθάνουσας μνήμης οι οποίες είναι σε διαφορετικό χρονοισμό (συνεπώς διαφορετικής ταχύτητας προσπέλασης) με την μνήμη πρώτου επιπέδου L1 cache να χρονίζεται στην συχνότητα του πυρήνα του επεξεργαστή. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η σειρά επεξεργαστών i7 της Intel διαθέτει τρία επίπεδα λανθάνουσας μνήμης με μέγεθος 64 KiB (32 KiB data + 32 KiB instruction) ανά πυρήνα για την L1 cache, 256 KiB ανά πυρήνα μοιρασμένα για δεδομένα και εντολές για την L2 cache και 8MiB κοινή σε όλους τους πυρήνες μοιρασμένα για δεδομένα και εντολές για την L3 cache. Το εύρος ζώνης (bandwidth) της μνήμης του επεξεργαστή i7 965 EE είναι για την L1 cache 51 GiB/s (1.2 ns latency), L2 cache 34 GiB/s (3.2 ns latency), L3 cache 18 GiB/s (5.7 ns latency) και RAM^a της τάξης των 14 GiB/s (42.2 ns latency).

Μια άλλη πτυχή που εξετάσαμε στην ανάπτυξη της υπορουτίνας *gmprd()* είναι η χρήση εντολών τύπου «μια εντολή πολλαπλά δεδομένα» SIMD (single instruction multiple data) που διαθέτουν οι σύγχρονοι επεξεργαστές μέσω των συνόλων επεκτεταμένων εντολών SSE (Streaming SIMD Extensions). Οι εντολές SIMD, που σχετίζονται άμεσα με τους διανυσματικούς επεξεργαστές της Cray και CDC της δεκαετίας του 1970 και 1980, διαθέτουν καταχωρητές των 128bit οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παράλληλη εκτέλεση πράξεων (με μια εντολή) μεταξύ πολλών ακεραίων ή πραγματικών (απλής και διπλής ακρίβειας) αριθμών. Όπως έχει η κατάσταση σήμερα, ανάλογα με την επιζητούμενη πράξη, η ταχύτητα εκτέλεσης μπορεί θεωρητικά να αυξηθεί έως και 8 φορές. Ωστόσο, τα σύνολα εντολών SSE εμφανίστηκαν αρχικά για την εξυπηρέτηση συγκεκριμένων υπολογιστικών αναγκών της κατηγορίας των πολυμέσων, μια τακτική που ακολουθείται μέχρι σήμερα. Για παράδειγμα, η εντολή PSADBW (Packed Sum of Absolute Differences) προσθέτει τις απόλυτες διαφορές δύο συνόλων ακεραίων $\{x_0, x_1, \dots, x_8\}$ και $\{y_0, y_1, \dots, y_8\}$ δίνοντας $|x_0 - y_0| + |x_1 - y_1| + |x_2 - y_2| + |x_3 - y_3| + |x_4 - y_4| + |x_5 - y_5| + |x_6 - y_6| + |x_7 - y_7|$ (πράξη που χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην αποκωδικοποίηση video υψηλής ευκρίνειας – HD).

Για τις ανάγκες του προγραμματισμού επιστημονικών εφαρμογών στην πλειοψηφία των περιπτώσεων απαιτείται η χρήση τύπου δεδομένων πραγματικών αριθμών διπλής ακρίβειας. Οι υπάρχοντες καταχωρητές XMM εύρους 128 bit του συνόλου SSE χωρούν δύο πραγματικούς αριθμούς διπλής ακρίβειας των 64 bit. Αυτό μας επιτρέπει να πραγματοποιήσουμε δύο πράξεις πρόσθεσης ή πολλαπλασιασμού σε

Performance Software on Intel Pentium Pro Processors or Micro-Ops to TeraFLOPS”, Bruce Greer, Technical Report Intel (1997).

^aΟι τιμές είναι για την περίπτωση μνήμης RAM DDR3 τριπλού καναλιού στα 1033 MHz.

κάθε κύκλο μηχανής⁹. Ωστόσο, η αρχιτεκτονική της μονάδας κινητής υποδιαστολής (fpu, floating point unit) των σύγχρονων επεξεργαστών έχει εξελιχθεί σε σημείο που διαθέτουν δύο ξεχωριστές και ανεξάρτητες θύρες για την εκτέλεση των `fadd` και `fmul` σε ένα και δύο κύκλους αντίστοιχα. Βελτιστοποιήσεις αξιοποιώντας λεπτομέρειες αυτής της μορφής όμως παράγουν κώδικα με σημαντικές διακυμάνσεις στις επιδόσεις ανάλογα με την αρχιτεκτονική ενώ σε συστήματα που διαθέτουν αυτή τη δυνατότητα η παράλληλη εκτέλεση των `fadd` και `fmul` πρακτικά αποτυγχάνει σε πάνω από 60% των περιπτώσεων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα που δίνουν οι μονάδες SSE και fpu δεν είναι πάντα ίδια αφού, για διπλής ακρίβειας υπολογισμούς, χρησιμοποιώντας εντολές SSE οι πράξεις είναι μεταξύ πραγματικών των 64 bit ενώ στην fpu οι πράξεις εκτελούνται εσωτερικά στα 80 bit και σώνονται τελικά στα 64 bit (μειώνοντας σημαντικά τα σφάλματα στρογγύλευσης). Αναπτύξαμε μια έκδοση της υπορουτίνας `gmprd()` κάνοντας χρήση του συνόλου εντολών SSE2 και όπως φαίνεται από το Σχ. 4.3 η διαφοροποίηση των επιδόσεων έχει μεγάλη εξάρτηση από τον επεξεργαστή. Επίσης, με την χρήση εντολών SSE η ρουτίνα αποκτάει εξάρτηση από την αρχιτεκτονική κάνοντάς την λιγότερο μεταφέρσιμη.

4.4.2 Ανάπτυξη της ρουτίνας `gmprd()`

Ο βασικότερος λόγος που ένας επεξεργαστής δεν μπορεί να αποδώσει το μέγιστο των δυνατοτήτων του πηγάζει από το ότι τα δεδομένα που καλείται να επεξεργαστεί σώνονται και ανακτώνται από τη βασική μνήμη του υπολογιστή. Η εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας ταχείας λανθάνουσας μνήμης αίρει τις καθυστερήσεις που πηγάζουν από την προσπέλαση στη βασική μνήμη. Η λανθάνουσα μνήμη όμως είναι πολύ λίγη σε σχέση με την βασική μνήμη του υπολογιστή οπότε όταν ο όγκος των δεδομένων είναι μεγάλος μόνο ένα μικρό ποσοστό βρίσκεται στη λανθάνουσα μνήμη. Ο επεξεργαστής προσπαθεί να κρατάει ενήμερη την λανθάνουσα μνήμη με προεξαγωγή (prefetching) των δεδομένων που πρόκειται να χρησιμοποιήσει. Σε κάθε εξαγωγή δεδομένων το ποσό της μνήμης που μεταφέρεται είναι ανάλογο με το μέγεθος της cacheline του επεξεργαστή. Τυπικά μεγέθη της cacheline είναι 32 bytes (Intel Pentium III), 64 bytes (Intel Core 2) αλλά φτάνει και στα 512 bytes (UltraSPARC IV). Αν τα δεδομένα που καλείται να προσπελάσει ο επεξεργαστής είναι συνεχόμενα (έχουν διαδοχικές διευθύνσεις μνήμης) τότε κατά την αρχική πρόσβαση φορτώνεται ολόκληρο τεμάχιο μνήμης ίσο με την cacheline και εξασφαλίζεται έτσι ότι η πρόσβαση στους επόμενους κύκλους θα είναι από και προς την λανθάνουσα μνήμη. Αν όμως τα δεδομένα απέχουν μεταξύ τους (όπως συμβαίνει στην τυχαία προσπέλαση μνήμης) τότε σε κάθε προεξαγωγή φορτώνονται στην λανθάνουσα μνήμη και άχρηστα δεδομένα. Στην περίπτωση αυτή η λανθάνουσα μνήμη γεμίζει ταχύτατα, έχουμε αστοχία πρόσβασης στη λανθάνουσα μνήμη (cache miss) και απαιτείται απευθείας πρόσβαση στη βασική μνήμη.

Στο Σχ. 4.1 φαίνεται μια περιοχί διευθυνσιοδοτημένης μνήμης. Αν αρχικά προσπελάσουμε την διεύθυνση μνήμης 0x0000 τότε φορτώνεται στην λανθάνουσα μνήμη περιοχί ίση με την cacheline. Για cacheline ίση με 16 bytes αυτό σημαίνει ότι φορτώνεται η πρώτη γραμμή. Αν οι επόμενες προσπελάσεις είναι στην περιοχί μνήμης από 0x0000 έως 0x000F τότε οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα στην λανθάνουσα μνήμη (cache hit).

Όταν δεσμεύουμε μνήμη (memory allocation) για έναν διδιάστατο πίνακα η απόδοση των διευθύνσεων γίνεται ως προς τις σειρές (row major, για την γλώσσα C)¹⁰.

⁹“Inside the Machine”, Jon Stokes, ars technica library (2007), σελ. 261

¹⁰Στην FORTRAN το allocation γίνεται ως προς γραμμές – column major – αλλά το πρόβλημα πρόσβασης στα στοιχεία μνήμης μεταφέρεται στον πρώτο πίνακα.

| | | | | |
|--------|--------|--------|-----|--------|
| 0x0000 | 0x0001 | 0x0002 | ... | 0x000F |
| 0x0010 | 0x0011 | 0x0012 | ... | 0x001F |
| 0x0020 | 0x0021 | 0x0022 | ... | 0x002F |
| . | . | . | | . |
| . | . | . | | . |
| . | . | . | | . |

Σχήμα 4.1: Οι πίνακες δεδομένων σώζονται στη μνήμη του υπολογιστή διαδοχικά σε θέσεις μνήμης με αύξουσα τιμή διεύθυνσης. Η τυχαία προσπέλαση μνήμης είναι πιο αργή από την τυχαία προσπέλαση καθώς τα δεδομένα βρίσκονται στη βασική μνήμη και όχι στην λανθάνουσα μνήμη.

Για παράδειγμα, αν αντιστοιχίσουμε την περιοχή μνήμης του σχήματος 4.1 σε πίνακα δύο διαστάσεων 16×16 (με τιμές ενός byte) τότε οι τιμές της πρώτης γραμμής αντιστοιχούν στην πρώτη γραμμή του πίνακα. Η διεύθυνση 0x0000 αντιστοιχεί στο στοιχείο `matrix[0][0]`, η 0x0001 στο `matrix[0][1]` κ.ο.κ. Από τη στιγμή που γίνει προσπέλαση στο `matrix[0][0]`, δηλαδή στη διεύθυνση 0x0000, ολόκληρη η πρώτη γραμμή έχει φορτωθεί στην λανθάνουσα μνήμη και οι επόμενες προσπελάσεις ως προς στήλες, δηλαδή για τα στοιχεία `matrix[0][1]` ... `matrix[0][15]`, γίνονται εντός της λανθάνουσας μνήμης. Το κρίσιμο σημείο όμως κρύβεται στην περίπτωση όπου μετά το στοιχείο `matrix[0][0]` γίνει πρόσβαση στο `matrix[1][0]`, ή κάποιο άλλο εκτός της πρώτης γραμμής. Μετά από πολλές τέτοιες αποτυχιές λανθάνουσας συσσωρεύονται οι ποινές αποτυχίας λανθάνουσας ενώ αυξάνει η διαμεταγωγή από και προς την βασική μνήμη. Αυτό το απλουστευμένο μοντέλο δείχνει την σπουδαιότητα της διάταξης των στοιχείων στη μνήμη δηλαδή της χωρικής τοπικότητας των δεδομένων (spatial locality) και το πόσο εύκολα μπορούμε να έχουμε αστοχία λανθάνουσας μνήμης¹¹.

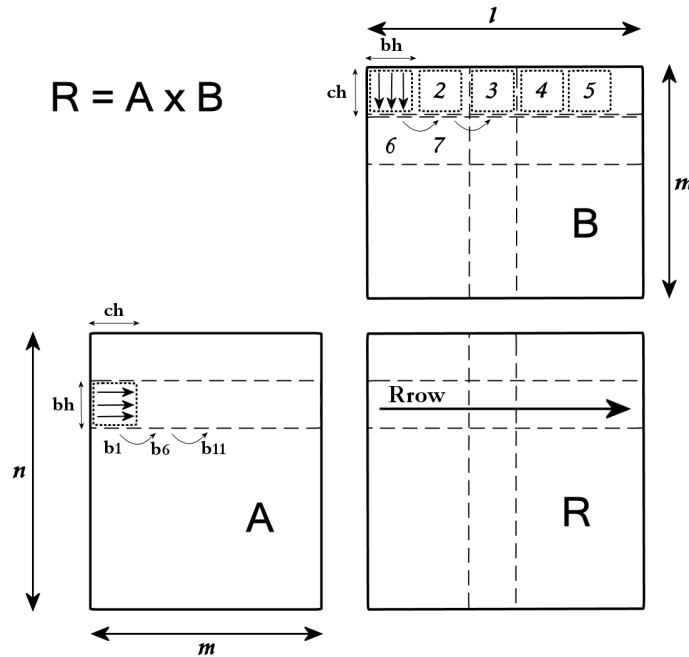
Το πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τον πολλαπλασιασμό πινάκων $\mathbf{R} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$ πηγάζει από το γεγονός ότι πολλαπλασιάζουμε στοιχεία της πρώτης γραμμής του πίνακα \mathbf{A} με τα στοιχεία της πρώτης στήλης του πίνακα \mathbf{B} . Όσο οι πίνακες είναι μικρών διαστάσεων τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα τα στοιχεία των στηλών του πίνακα \mathbf{B} να βρίσκονται στη λανθάνουσα μνήμη. Όταν οι πίνακες είναι μεγάλων διαστάσεων τότε η πρόσβαση των στοιχείων του πίνακα \mathbf{B} γίνεται από την κύρια μνήμη. Χρειαζόμαστε ένα τέχνασμα για να εξασφαλίσουμε ότι κατά τον πολλαπλασιασμό των στοιχείων των πινάκων η πρόσβαση γίνεται εξ' ολοκλήρου στη λανθάνουσα μνήμη, ανεξάρτητα των διαστάσεων των πινάκων. Η ρουτίνα `gmprd()` επιτυγχάνει αυτό ακριβώς.

Στο Σχ. 4.2 φαίνεται η διαγραμματική παράσταση του αλγόριθμου που υλοποιούμε με την ρουτίνα `gmprd()` για τον πολλαπλασιασμό των πινάκων \mathbf{A} ($m \times n$) και \mathbf{B} ($m \times l$). Το τεμάχιο-γραμμή *Rrow* αποτελείται από b_h γραμμές του πίνακα \mathbf{R} . Ο υπολογισμός των στοιχείων του *Rrow* γίνεται ανά τεμάχια (blocks) των πινάκων \mathbf{A} και \mathbf{B} . Η διαδικασία ξεκινάει από το τεμάχιο που φαίνεται στον πίνακα \mathbf{A} (διαστάσεων $b_h \times c_h$) και το τεμάχιο 1 του πίνακα \mathbf{B} (διαστάσεων $c_h \times b_h$). Ο πολλαπλασιασμός των δύο τεμαχίων γίνεται με τη γνωστή μέθοδο του πολλαπλασιασμού πινάκων ενώ τα αποτελέσματα πρέπει να προσθέτονται στο σωστό στοιχείο του πίνακα \mathbf{R} . Μετά το πέρας του πολλαπλασιασμού των δύο τεμαχίων μεταφερόμαστε στο τεμάχιο 2 του πίνακα \mathbf{B} και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Όταν φτάσουμε στο τελευταίο τεμάχιο του πίνακα \mathbf{B} μεταφερόμαστε στην επόμενη γραμμή στο τεμάχιο 6 ενώ ταυτόχρονα μεταβαίνουμε στο επόμενο τεμάχιο στον πίνακα \mathbf{A} (όπως τονίζεται στο σχήμα με $b_1 \rightarrow b_6$). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να μεταβούμε σε όλα τα τεμάχια

¹¹Λεπτομέρειες δίνονται στο βιβλίο "Computer Architecture: A quantitative approach", John L. Hennessy και David A. Patterson, 4^η εκδ. (2007), κεφ. 5.

στην ενεργή γραμμή του πίνακα **A**, οπότε και συμπληρώνονται οι υπολογισμοί για το τεμάχιο-γραμμή *Rrow*. Για τα στοιχεία μετά το τεμάχιο 5 του πίνακα **B** που δεν συμπληρώνουν ολόκληρο τεμάχιο υπάρχει ειδική μέριμνα με ξεχωριστό κώδικα.

Ο αλγόριθμός μας έχει πολύ γενική μορφή αφού μπορεί να καθοριστούν οι διαστάσεις b_h και c_h των τεμαχίων. Οι διαστάσεις αυτές εξαρτώνται από το μέγεθος της L2 cache (ή L3 ανάλογα με τον επεξεργαστή) και πρέπει να βελτιστοποιούνται για κάθε επεξεργαστή. Ο γενικός κανόνας που προτείνουμε είναι $c_h = \frac{l}{m} b_h$ και $b_h = \frac{L2/8}{m+2l}$. Με τον τεμαχισμό των πινάκων αυξάνεται η χρονική τοπικότητα των δεδομένων του πίνακα **B**.



Σχήμα 4.2: Διαγραμματική παράσταση της υπορουτίνας *gmprd()* για τον πολλαπλασιασμό πινάκων σε τεμάχια. Ο σχηματισμός των στοιχείων του πίνακα **R** γίνεται τμηματικά. Ο υπολογισμός των στοιχείων του τεμαχίου *Rrow* γίνεται ανά τεμάχιο των πινάκων **A** και **B**. Η σειρά που ακολουθείται είναι (α) το τεμάχιο του πίνακα **A** που φαίνεται στο σχήμα πολλαπλασιάζεται ως πίνακας με το τεμάχιο 1 του πίνακα **B**, (β) αφού ολοκληρωθούν οι πράξεις μεταβαίνουμε στο τεμάχιο 2 του πίνακα **B** κ.ο.κ., (γ) όταν ολοκληρωθεί η πρώτη γραμμή τεμαχίων του πίνακα **B** μεταφερόμαστε στην δεύτερη γραμμή στο τεμάχιο b_6 , ενώ στον πίνακα **A** μεταφερόμαστε στο δεύτερο τεμάχιο ($b_1 \rightarrow b_6$) όπως φαίνεται στο σχήμα, (δ) όταν τελειώσει η διαδικασία για όλα τα τεμάχια της ενεργής γραμμής μεταβαίνουμε στη γραμμή κάτω από την *Rrow*.

Ακολουθεί ο βασικός κώδικας της ρουτίνας *gmprd()*. Οι μεταβλητές που χρησιμοποιούνται είναι ίδιες με αυτές που φαίνονται στο διάγραμμα του σχήματος 4.2. Οι βοηθητικές μεταβλητές που χρησιμοποιούνται έχουν σχετικά ονόματα. Βλέπουμε ότι οι τρεις βρόχοι που απαιτούνται για την απλούστερη μέθοδο πολλαπλασιασμού πινάκων έχουν γίνει έξι. Αυτό πηγάζει από το γεγονός ότι τα επιμέρους τεμάχια πολλαπλασιάζονται ως πίνακες. Οι αλληλέπληλοι βρόχοι και οι βοηθητικές μεταβλητές φορτώνουν την υπορουτίνα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατόν να πετύχει την μέγιστη θεωρητική απόδοση. Στις γραμμές 21 έως 24 γίνονται οι πολλαπλασιασμοί και προσθέσεις. Χρησιμοποιούνται δύο ξεχωριστές μεταβλητές για τέσσερις διαδοχικούς πολλαπλασιασμούς και προσθέσεις ώστε να αξιοποιηθεί η δυνατότητα της μονάδας κινητής υποδιαστολής να πραγματοποιεί πολλαπλές πράξεις (του είδους αυτού) ανά κύκλο μηχανής. Ο κώδικας μπορεί να απλουστευτεί σημαντικά θέτοντας $b_h = 1$ και

ξανασχεδιάζοντας τους βρόχους. Από την γραμμή 31 και μετά χειριζόμαστε στοιχεία που δεν έφταναν να σχηματίσουν ολόκληρο τεμάχιο στο τέλος των γραμμών.

```

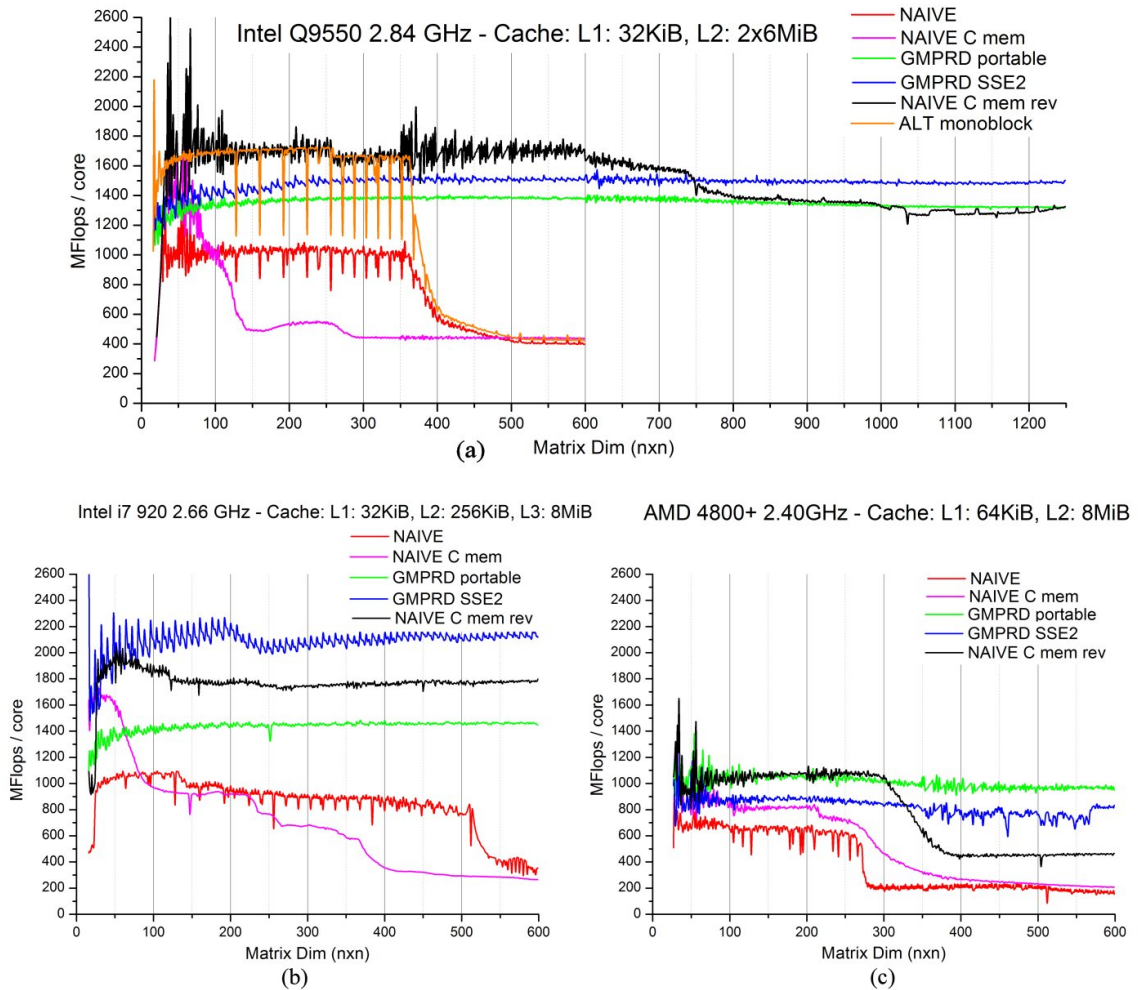
1  if(lgt4==1){
2  for(Rrow=1; Rrow<=n; Rrow+=bH) // Move to next Row
3  for(Brow=1; Brow<=1; Brow+=cH) // Move to next row of B – Scan B rows, Move to next ↔
   block of A
4  for(Bcol=1; Bcol<=m; Bcol+=bH){ // Move to next block in same row of B – Scan B blocks
5  // ---- Do row in block of A ----
6  RrowbH=Rrow+bH-1;
7  rowend=(n<RrowbH ? n:RrowbH);
8  for(row=Rrow; row <= rowend; row++){ // row of current (Rrow) block
9  // ---- Do columns in block of B ----
10 BcolbH=Bcol+bH-1;
11 colend=(m<BcolbH ? m:BcolbH);
12 for(col=Bcol ; col<= colend; col++){
13     sum=0.;
14     sum1=0.;
15     iend=(cH<l-Brow ? cH:l-Brow);
16     for(i=0;i< iend ;i+=4){ // i scans the row(A) & column(B)
17         Browi=Brow+i;
18         Brow1=Browi+1;
19         Brow2=Browi+2;
20         Brow3=Browi+3;
21         sum+=A[row][Browi]*B[Browi][col]; // Any SIMD should go here...
22         sum1+=A[row][Brow1]*B[Brow1][col]; // Will be usefull when cpu can perform
23         sum+=A[row][Brow2]*B[Brow2][col]; // 4 DPFlo per cycle... not yet!
24         sum1+=A[row][Brow3]*B[Brow3][col];
25     }
26     R[row][col]+=sum+sum1;
27 }
28 }
29 }
30 }
31 // Calculate remaining elements, if any
32 if(lisodd==1 || lgt4==0){
33     if(lgt4==0) l=0;
34     for(row=1;row<=n;row++)
35     for(col=1;col<=m;col++)
36     for(i=1+l;i<=l+ini;i++)
37         R[row][col]+=A[row][i]*B[i][col];
38 }
39 }

```

Listing 4.7: Απόσπασμα της υπορουτίνας *gmprd()*. Πολλαπλασιασμός πινάκων κατά τεμάχια.

Συγκρίναμε τις επιδόσεις της υπορουτίνας *gmprd()* με άλλες ρουτίνες μεταξύ των οποίων είναι και της *naive()* η οποία αποτελεί την απλούστερη υλοποίηση πολλαπλασιασμού πινάκων και που χρησιμοποιεί η ρουτίνα ορισμού *DGEMM()* της βιβλιοθήκης BLAS (Basic Linear Algebra Subprograms). Οι επιδόσεις της *gmprd()* είναι συγκρίσιμες με αυτές της βελτιστοποιημένης βιβλιοθήκης ATLAS (Automatically Tuned Linear Algebra Software) ενώ υπολείπεται της εμπορικής βιβλιοθήκης MKL (Intel Math Kernel Library) και της GotoBLAS (Texas Advanced Computing Center).

Στο Σχ. 4.3 δίνεται συγκριτικό διάγραμμα με τις επιδόσεις της *gmprd()* σε σχέση με άλλες μεθόδους και για τρεις διαφορετικούς επεξεργαστές. Το πράσινο αντιστοιχεί στην *gmprd()* ενώ το κόκκινο στην απλούστερη μέθοδο *naive()*. Σε κάθε περίπτωση



Σχήμα 4.3: Σύγκριση αλγόριθμων πολλαπλασιασμού πινάκων σε τρεις σύγχρονους, τους (a) Intel Q9550, (b) Intel i7 920 και (c) AMD 64 4800+. Ο αλγόριθμος της ρουτίνας *gmprd()* που αναπτύξαμε δίνει συστηματικά υψηλές επιδόσεις σε πίνακες μεγάλων διαστάσεων και ανεξάρτητα του επεξεργαστή. Η ρουτίνα είναι γραμμένη σε C και έχει το προτέρημα ότι είναι μεταφέρσιμη (portable) σε όλες τις αρχιτεκτονικές επεξεργαστών και λειτουργικά συστήματα. Δίνεται το μέγεθος της λανθάνουσας μνήμης για δεδομένα του κάθε επεξεργαστή.

με την *gmprd()* υπάρχει σημαντική βελτίωση των επιδόσεων ενώ φαίνεται ότι για μεγάλους πίνακες η κλασική μέθοδος *naive()* γίνεται σημαντικά πιο αργή. Εκεί όπου πέφτει απότομα η καμπύλη είναι που ξεκινούν οι αστοχίες λανθάνουσας μνήμης (cache misses). Οι βυθίσεις στην *naive()* είναι αποτέλεσμα της έλλειψης ευθυγράμμισης δεδομένων (data alignment) για τα συγκεκριμένα μεγέθη πινάκων (η επίδραση μη ευθυγραμμισμένων δεδομένων ήταν συγκριτικά σημαντικά μικρότερη στους επεξεργαστές της AMD, μέχρι την εμφάνιση της σειράς i7 της Intel).

Η ροζ γραμμή αντιστοιχεί στην *naive()* με εναλλακτική μέθοδο προσπέλασης μνήμης (ως διδιάστατο πίνακα της C). Επειδή η δέσμευση μνήμης γίνεται διάσπαρτα (πολλαπλά allocations) υπάρχει σοβαρό αντίκτυπο στις επιδόσεις. Μια πολύ ενδιαφέρουσα παραλλαγή είναι η *naive_rev()* που αντιστοιχεί στην μαύρη καμπύλη. Στην περίπτωση αυτή, για κάθε κλήση της συνάρτησης δημιουργείται ο αντίστροφος (transpose) πίνακας του \mathbf{B} και χρησιμοποιείται αυτός για τον πολλαπλασιασμό των \mathbf{A} και \mathbf{B} . Παρά τις επιπλέον λειτουργίες που απαιτούνται για την αντιστροφή του πίνακα \mathbf{B} , η ρουτίνα αυτή τα καταφέρνει πολύ καλά, με αρνητικό σημείο την

επιπλέον μνήμη που απαιτείται. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό ίσως είναι απατηλό αφού η δέσμευση την μνήμης γίνεται μόνο μια φορά, ενώ σε πραγματικό πρόγραμμα θα χρειαζόταν να δεσμεύεται και αποδεσμεύεται σε κάθε κλίση της ρουτίνας (γεγονός που μειώνει σημαντικά τις επιδόσεις). Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στην έκδοση της ρουτίνας *gmprd()* στην οποία κάναμε χρήση εντολών από το σύνολο SSE2 (με συγγραφή κώδικα και όχι αυτόματη συμβολομετάφραση). Στην περίπτωση αυτή έχουμε μεγάλη διακύμανση μεταξύ των επιδόσεων του κάθε επεξεργαστή. Η βελτίωση που παρουσιάζεται στον *i7* αποδίδεται στην αποδοτικότερη εκτέλεση της εντολής *MOVUPD* του συνόλου SSE2 που φορτώνει δύο πραγματικούς διπλής ακρίβειας από μη ευθυγραμμισμένες θέσεις μνήμης.

Στο διάγραμμα του *iQ9550* δίνουμε τις επιδόσεις για πίνακες πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων. Τόσο η μεταφέρσιμη έκδοση της *gmprd()* όσο και η μη μεταφέρσιμη (SSE2) διατηρούν τις επιδόσεις με την αύξηση των διαστάσεων. Ακολουθεί μέρος του κώδικα της *gmprd()* όπου φαίνονται τα σημεία που αντικαταστήσαμε με εντολές (εσωτερικές εντολές – *intrinsics*) SSE2.

```

1  for(col=Bcol ; col< colend; col++){
2  _mm_prefetch((char *)&B[col][Brow], _MM_HINT_NTA);
3  XMMSUM=_mm_setzero_pd();
4  iend=(cH<1-Brow ? cH:1-Brow);
5  for(i=0;i< iend ;i+=8){ // i scans the row(A) & column(B)
6      Browi=Brow+i;
7      Brow2=Browi+2;
8      Brow4=Browi+4;
9      Brow6=Browi+6;
10     XMMAC=_mm_loadu_pd(&A[row][Browi]);
11     XMMBD=_mm_loadu_pd(&B[col][Browi]);
12     XMMAC2=_mm_loadu_pd(&A[row][Brow2]);
13     XMMBD2=_mm_loadu_pd(&B[col][Brow2]);
14
15     XMMEF1=_mm_mul_pd(XMMAC, XMMBD); // Multiplies a*b, c*d
16     XMMEF2=_mm_mul_pd(XMMAC2, XMMBD2); // Multiplies a*b, c*d
17     XMMSUM=_mm_add_pd(XMMSUM,XMMEF1); // XMMSUM is saved till the end
18
19     XMMAC=_mm_loadu_pd(&A[row][Brow4]);
20     XMMBD=_mm_loadu_pd(&B[col][Brow4]);
21     XMMAC2=_mm_loadu_pd(&A[row][Brow6]);
22     XMMBD2=_mm_loadu_pd(&B[col][Brow6]);
23
24     XMMSUM=_mm_add_pd(XMMSUM,XMMEF2); // XMMSUM is saved till the end
25     XMMEF1=_mm_mul_pd(XMMAC, XMMBD); // Multiplies a*b, c*d
26     XMMSUM=_mm_add_pd(XMMSUM,XMMEF1);
27     XMMEF2=_mm_mul_pd(XMMAC2, XMMBD2); // Multiplies a*b, c*d
28     XMMSUM=_mm_add_pd(XMMSUM,XMMEF2); // XMMSUM is saved till the end
29 }
30 _mm_storeu_pd(&R1.e, XMMSUM);
31 sum=R1.e+R1.f;
32 R[row][col]+=sum;
33 }

```

Listing 4.8: Απόσπασμα της υπορουτίνας *gmprdSSE2()*. Πολλαπλασιασμός πινάκων κατά τεμάχια με χρήση SSE2.

Επιτύχαμε τον κύριο στόχο για υψηλές και σταθερές επιδόσεις ανεξάρτητα των διαστάσεων των πινάκων. Υπάρχουν περιθώρια για επιπλέον βελτιστοποίηση αφού το θεωρητικό μέγιστο είναι περίπου δύο φορές περισσότερο (όριο που δεν μπορεί να επιτευχθεί λόγω των πρόσθετων λειτουργιών – *overheads* – του αλγόριθμου) από τις επιδόσεις που έχουμε επιτύχει ως τώρα. Η τακτική που θα ακολουθήσουμε είναι το

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με εμπορικά και μη πακέτα προγραμμάτων 101

ξετύλιγμα των εσωτερικών βρόχων, χρήση σταθερή τιμής της μεταβλητής b_h (για $b_h = 1$ απλουστεύεται σημαντικά ο κώδικας, μειώνονται οι επικουρικές μεταβλητές και οι εσωτερικοί βρόχοι), μείωση της διαμεταγωγής από τη βασική μνήμη με πρόσβαση στα στοιχεία του **R** μόνο μια φορά ανά κλίση και ενδεχομένως καλύτερο έλεγχο του translation lookaside buffer (TLB, που έχει μεγάλη εξάρτηση από την αρχιτεκτονική του επεξεργαστή). Οι πρώτες δοκιμές προς την κατεύθυνση αυτή έχουν αποδώσει αφού έχουμε επιτύχει 2350 Mflops διπλής ακρίβειας στον iQ9550 συχνότητας 2.8 GHz φτάνοντας πολύ κοντά στο θεωρητικό μέγιστο.¹².

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με εμπορικά και μη πακέτα προγραμμάτων

Θεωρήσαμε σκόπιμο να παραθέσουμε αποτελέσματα υπολογισμών που έγιναν με το πρόγραμμα που αναπτύξαμε σε αντιπαράθεση με αυτά που δίνουν γνωστά εμπορικά προγράμματα για τα ίδια συστήματα και χρησιμοποιώντας τα ίδια σύνολα βάσεων. Τα συστήματα που επιλέξαμε είναι τα μόρια H_2 , H_2O και Si_3 . Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήσαμε το σύνολο βάσης STO-3G καθώς οι διάφοροι πίνακες γίνονται υπερβολικά μεγάλοι με μεγαλύτερες βάσεις για τις ανάγκες της παρουσίασης. Σημειώνουμε πάντως ότι έχουν εκτελεστεί υπολογισμοί με το πρόγραμμα μας ακόμα και με μεγάλες βάσεις όπως η cc-pVTZ και TZVPP.

Για το μόριο H_2 το πρόγραμμα (ανοιχτού λογισμικού) GAMESS δίνει ως τελικά αποτελέσματα τα εξής

```
-----
ENERGY COMPONENTS
-----

WAVEFUNCTION NORMALIZATION =      1.0000000000

      ONE ELECTRON ENERGY =     -2.5405484249
      TWO ELECTRON ENERGY =      0.6800561331
      NUCLEAR REPULSION ENERGY =    0.7429864065
-----
      TOTAL ENERGY =          -1.1175058852

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =    0.6800561331
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =   -3.7489605218
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =    0.7429864065
-----
      TOTAL POTENTIAL ENERGY =   -2.3259179822
      TOTAL KINETIC ENERGY =      1.2084120970
      VIRIAL RATIO (V/T) =          1.9247721767

..... PI ENERGY ANALYSIS .....

ENERGY ANALYSIS:
      FOCK ENERGY=          -1.1804361586
      BARE H ENERGY=         -2.5405484249
      ELECTRONIC ENERGY =     -1.8604922917
      KINETIC ENERGY=          1.2084120970
      N-N REPULSION=           0.7429864065
      TOTAL ENERGY=          -1.1175058852
      SIGMA PART(1+2)=         -1.8604922917
      (K, V1, 2)=               1.2084120970          -3.7489605218          0.6800561331
      PI PART(1+2)=             0.0000000000
```

¹²Αν θεωρηθεί ότι ο επεξεργαστής δύναται να εκτελέσει μια πράξη κινητής υποδιαστολής ανά κύκλο μηχανής τότε στα 2.8 GHz έχουμε μέγιστο 2800 Mflops. Μια τέτοια υπόθεση όμως είναι ελαφρώς αυθαίρετη αφού δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί η συμπεριφορά του επεξεργαστή σε χρόνο εκτέλεσης, αν θα χρησιμοποιηθούν οι παράλληλες μονάδες εκτέλεσης ή αν θα γίνει μορ-fusion των fadd και fmul προς fmul_add για τους πυρήνες που έχουν τη δυνατότητα.

```

(K,V1,2)=      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
SIGMA SKELETON, ERROR=  -1.1175058852      0.0000000000
MIXED PART= 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00
..... END OF PI ENERGY ANALYSIS .....

```

Αποτελέσματα του προγράμματος GAMESS για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂.

Τα αποτελέσματα δίνονται με ακρίβεια 10 δεκαδικών ψηφίων. Στο δικό μας πρόγραμμα δίνουμε όλα τα ψηφία των ποσοτήτων διπλής ακρίβειας (double precision) μόνο για αναφορά. Η πραγματική ακρίβεια των υπολογισμών τελειώνει στο έβδομο δεκαδικό ψηφίο αφού εκεί θέσαμε τα κριτήρια σύγκλισης. Το γεγονός ότι συμφωνούν σε περισσότερα των επτά δεκαδικών ψηφίων απορρέει από το ότι εκτός της ηλεκτρονικής (scf) ενέργειας έχουμε θέσει και κριτήρια σύγκλισης του πίνακα πυκνότητας. Εκτός από την ολική και ηλεκτρονική ενέργεια υπολογίσαμε πολλές από τις ενεργειακές ποσότητες που δίνονται από το πρόγραμμα GAMESS, όπως η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης E-E, E-N και N-N, την ενέργεια Fock αλλά και τον λόγο virial.

Το δικό μας πρόγραμμα δίνει αντίστοιχα

```

-----
SCF CONVERGED AFTER 1 CYCLES IN 0.0e+000 (sec)
HARTREE-FOCK (TOTAL) ENERGY E(RHF) =  -1.1175058851575 (H)
ELECTRONIC ENERGY EE (SCF) =  -1.8604922916558 (H)
-----
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =  0.6800561332143 (H)
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =  -3.7489605218739 (H)
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =  0.7429864064983 (H)
-----
TOTAL KINETIC ENERGY KE =  1.2084120970038 (H)
TOTAL POTENTIAL ENERGY =  -2.3259179821613 (H)
VIRIAL RATIO =  1.9247721765847
-----
ONE ELECTRON ENERGY =  -2.5405484248701 (H)
TWO ELECTRON ENERGY =  0.6800561332143 (H)
-----
FOCK ENERGY =  -1.1804361584415 (H)
BARE ENERGY =  -2.5405484248701 (H)
-----
*** MOLECULAR ORBITALS ***
              1              2
EIGENVALUES  -0.5902180792207  0.7006457515333
              -0.5458587726531 -1.2462425159714
              -0.5458587726531  1.2462425159714
-----

```

Αποτελέσματα του προγράμματός μας, HF, για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂.

Βλέπουμε ότι σε κάθε περίπτωση οι τιμές είναι ίδιες σε όλα τα (συγκρίσιμα) σημαντικά ψηφία.

Όπως ήταν αναμενόμενο, από τον πίνακα που δίνει τους συντελεστές του αναπτύγματος των μοριακών τροχιακών βλέπουμε ότι έχουμε δύο λύσεις για αυτά, μια συμμετρική και μια αντισυμμετρική. Επειδή πρόκειται για το μόριο H₂ μόνο η πρώτη λύση είναι κατειλημμένη με ηλεκτρόνια όπως φαίνεται και από τις ιδιοτιμές ενέργειας (το μοριακό τροχιακό 1 έχει αρνητική ιδιοτιμή ενέργειας). Έστω ότι αναπτύσσουμε τα μοριακά τροχιακά ψ στα ατομικά τροχιακά ϕ_a και ϕ_b

$$\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b.$$

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με εμπορικά και μη πακέτα προγραμμάτων 103

Τα ατομικά τροχιακά ϕ_a και ϕ_b έχουν κέντρο στους πυρήνες 1 και 2 αντίστοιχα. Η πυκνότητα πιθανότητας για ένα ηλεκτρόνιο σε αυτό το μοριακό τροχιακό είναι

$$\psi^2 = c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b.$$

Η πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια σε συμμετρικές περιοχές του κάθε πυρήνα πρέπει να είναι ίδια επειδή οι πυρήνες είναι ίδιοι. Η συνθήκη συμμετρίας αυτή ικανοποιείται μόνο όταν

$$c_a^2 = c_b^2,$$

από την οποία προκύπτουν δύο δυνατές λύσεις

$$\begin{aligned} c_a &= c_b, \\ c_a &= -c_b. \end{aligned}$$

Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά για το μόριο H_2

$$\psi_g = c_g(\phi_a + \phi_b), \quad (4.53)$$

$$\psi_u = c_u(\phi_a - \phi_b). \quad (4.54)$$

Οι δείκτες g και u σημαίνουν *συμμετρικό* και *αντισυμμετρικό* αντίστοιχα και προέρχονται από τις γερμανικές λέξεις *gerade* και *ungerade*. Η συμμετρικότητα είναι ως προς την χωρική αντιστροφή, $\psi_g(-\mathbf{r}) = \psi_g(\mathbf{r})$. Από τον πίνακα των αποτελεσμάτων βρίσκουμε τους συντελεστές των ατομικών τροχιακών και οι δύο αυτές κυματοσυναρτήσεις γράφονται

$$\psi_g = -0.546(\phi_a + \phi_b), \quad (4.55)$$

$$\psi_u = -1.246(\phi_a - \phi_b). \quad (4.56)$$

Σημειώνουμε ότι για να υπολογιστεί ο συντελεστής κανονικοποίησης απαιτείται και ο πίνακας επικάλυψης αφού $\psi_g = (2 + 2S_{ab})^{-1/2}(\phi_a + \phi_b)$ και $\psi_u = (2 - 2S_{ab})^{-1/2}(\phi_a - \phi_b)$.

Το δεύτερο παράδειγμα είναι το μόριο H_2O . Τα αποτελέσματα που δίνει το δικό μας πρόγραμμα για τις ενέργειες, τους συντελεστές του αναπτυγμάτων των μοριακών τροχιακών και τις ιδιοτιμές ενέργειάς του είναι

```

-----
SCF CONVERGED AFTER 15 CYCLES IN 0.0E+000 (sec)
HARTREE-FOCK ENERGY (TOTAL) E(RHF) = -74.9659010161886 (H)
ELECTRONIC ENERGY EE (SCF) = -83.8743158189880 (H)
-----
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 37.962949097837 (H)
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -196.356330020121 (H)
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 8.908414802799 (H)
-----
TOTAL KINETIC ENERGY KE = 74.519064927889 (H)
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -149.484966119485 (H)
VIRIAL RATIO = 2.005996267722
-----
ONE ELECTRON ENERGY = -121.837265092233 (H)

```

```

TWO ELECTRON ENERGY =                37.962949097837 (H)
-----
FOCK ENERGY =                        -45.911366721151 (H)
BARE ENERGY =                       -121.837264916825 (H)
-----
HOMO-LUMO ENERGY GAP =                0.97471 (H) = 26.52330 (eV)
-----

```

***** MOLECULAR ORBITALS *****

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| EIGENVALUES | -20.25160061365 | -1.25769178650 | -0.59388035531 | -0.45985548858 | -0.39265520424 |
| 1 | 0.00558554990 | -0.15560659400 | -0.44923286187 | 0.29507136670 | -0.00000000000 |
| 2 | 0.00558554990 | -0.15560659400 | 0.44923286187 | 0.29507136670 | 0.00000000000 |
| 3 | -0.99421605591 | 0.23375324806 | 0.00000000000 | 0.10407490673 | 0.00000000000 |
| 4 | -0.02585038862 | -0.84436180637 | -0.00000000000 | -0.53836724316 | -0.00000000000 |
| 5 | -0.00000000000 | 0.00000000000 | 0.00000000000 | 0.00000000000 | -1.00000000000 |
| 6 | 0.00000000000 | -0.00000000000 | -0.61277256234 | 0.00000000000 | -0.00000000000 |
| 7 | 0.00416736466 | 0.12294799846 | -0.00000000000 | -0.75578237507 | -0.00000000000 |

| | 6 | 7 |
|-------------|----------------|----------------|
| | V | V |
| EIGENVALUES | 0.58205052910 | 0.69278811590 |
| 1 | 0.76924185676 | 0.81486350447 |
| 2 | 0.76924185676 | -0.81486350447 |
| 3 | 0.12582932505 | 0.00000000000 |
| 4 | -0.82036982460 | -0.00000000000 |
| 5 | -0.00000000000 | 0.00000000000 |
| 6 | 0.00000000000 | -0.95977967311 |
| 7 | 0.76378646842 | 0.00000000000 |

```

-----
WALL TIME:                1.0E+000 (sec)
-----

```

Αποτελέσματα του προγράμματός μας, HF, για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂O.

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το σύνολο βάσης STO-3G. Αυτή τη φορά συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με το πρόγραμμα GAUSSIAN. Το GAUSSIAN δεν δίνει συγκεντρωτικά όλα αυτές τις τιμές οπότε δίνουμε τις αντίστοιχες γραμμές που βρίσκονται στο αρχείο εξόδου

```

SCF Done: E(RHF) = -74.9659010202 A.U. after 7 cycles
          Convg = 0.2089D-09          -V/T = 2.0060
N-N= 8.908414802800D+00 E-N=-1.963563295733D+02 KE= 7.451906421956D+01
Total kinetic energy from orbitals= 7.451906421956D+01
Molecular Orbital Coefficients

```

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| EIGENVALUES -- | -20.25160 | -1.25769 | -0.59388 | -0.45986 | -0.39266 |
| 1 1 H 1S | -0.00559 | 0.15561 | 0.44923 | -0.29507 | 0.00000 |
| 2 2 H 1S | -0.00559 | 0.15561 | -0.44923 | -0.29507 | 0.00000 |
| 3 3 O 1S | 0.99422 | -0.23375 | 0.00000 | -0.10407 | 0.00000 |
| 4 2S | 0.02585 | 0.84436 | 0.00000 | 0.53837 | 0.00000 |
| 5 2PX | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 1.00000 |
| 6 2PY | 0.00000 | 0.00000 | 0.61277 | 0.00000 | 0.00000 |
| 7 2PZ | -0.00417 | -0.12295 | 0.00000 | 0.75578 | 0.00000 |

| | 6 | 7 |
|----------------|----------|----------|
| | V | V |
| EIGENVALUES -- | 0.58205 | 0.69279 |
| 1 1 H 1S | -0.76924 | -0.81486 |
| 2 2 H 1S | -0.76924 | 0.81486 |
| 3 3 O 1S | -0.12583 | 0.00000 |
| 4 2S | 0.82037 | 0.00000 |
| 5 2PX | 0.00000 | 0.00000 |
| 6 2PY | 0.00000 | 0.95978 |
| 7 2PZ | -0.76379 | 0.00000 |

Αποτελέσματα του προγράμματος GAUSSIAN για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂O.

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με εμπορικά και μη πακέτα προγραμμάτων 105

Όπως και στο προηγούμενο παράδειγμα, για τα αποτελέσματα του δικού μας προγράμματος δίνουμε περισσότερα δεκαδικά ψηφία μόνο για αναφορά. Τα αποτελέσματα που δίνουν τα δύο προγράμματα συμφωνούν απόλυτα. Η διαφορά στα πρόσημα των συντελεστών του αναπτύγματος των μοριακών τροχιακών δεν είναι πρόβλημα αφού μόνο οι απόλυτες τιμές και οι σχετικές εναλλαγές του πρόσημου τους πρέπει να είναι ίδια. Η διαφορά στα πρόσημα σχετίζεται με το ότι χρησιμοποιούμε διαφορετικό αλγόριθμο διαγωνιοποίησης πινάκων. Οι ιδιοτιμές ενέργειας ταυτίζονται.

Εκτός από τα αποτελέσματα αυτά δίνουμε για σύγκριση και τον πίνακα επικάλυψης, τον πίνακα κινητικής ενέργειας, τον πίνακα πυρηνικής έλξης και τον πίνακα core-Hamiltonian. Τα αποτελέσματα του δικού μας προγράμματος είναι

```
**** Overlap Matrix ****
 1.000000E+00  2.511849E-01  5.002185E-02  4.540390E-01  0.000000E+00  2.926798E-01 -2.456590E-01
 2.511849E-01  1.000000E+00  5.002185E-02  4.540390E-01  0.000000E+00 -2.926798E-01 -2.456590E-01
 5.002185E-02  5.002185E-02  1.000000E+00  2.367039E-01  0.000000E+00  0.000000E+00 -6.373961E-018
 4.540390E-01  4.540390E-01  2.367039E-01  1.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  1.457493E-017
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  1.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00
 2.926798E-01 -2.926798E-01  0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  1.000000E+00  0.000000E+00
-2.456590E-01 -2.456590E-01 -6.373961E-018  1.457493E-017  0.000000E+00  0.000000E+00  1.000000E+00

**** Kinetic Energy Matrix ****
 7.600319E-001  8.365795E-003 -4.536202E-003  1.137780E-001  0.000000E+000  1.993209E-001 -1.672987E-001
 8.365795E-003  7.600319E-001 -4.536202E-003  1.137780E-001  0.000000E+000 -1.993209E-001 -1.672987E-001
-4.536202E-003 -4.536202E-003  2.900320E+001 -1.680110E-001  0.000000E+000  0.000000E+000 -1.107442E-016
 1.137780E-001  1.137780E-001 -1.680110E-001  8.081279E-001  0.000000E+000  0.000000E+000  4.261696E-017
 0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000  2.528731E+000  0.000000E+000  0.000000E+000
 1.993209E-001 -1.993209E-001  0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000  2.528731E+000  0.000000E+000
-1.672987E-001 -1.672987E-001 -1.049177E-016  8.523391E-018  0.000000E+000  0.000000E+000  2.528731E+000

**** Nuclear Attraction Energy (potential energy) Matrix ****
 5.716884E+000  1.569718E+000  1.615334E+000  3.657445E+000  0.000000E+000  2.089840E+000 -1.826892E+000
 1.569718E+000  5.716884E+000  1.615334E+000  3.657445E+000  0.000000E+000 -2.089840E+000 -1.826892E+000
 1.615334E+000  1.615334E+000  6.168836E+001  7.436329E+000  0.000000E+000  8.673617E-019 -1.868932E-002
 3.657445E+000  3.657445E+000  7.436329E+000  1.011026E+001  0.000000E+000  6.938894E-018 -2.222693E-001
 0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000  9.959623E+000  0.000000E+000  0.000000E+000
 2.089840E+000 -2.089840E+000 -2.168404E-019  6.938894E-018  0.000000E+000  1.009576E+001  0.000000E+000
-1.826892E+000 -1.826892E+000 -1.868932E-002 -2.222693E-001  0.000000E+000  0.000000E+000  1.005553E+001

**** Core Hamiltonian (h) Matrix ****
-4.956852E+000 -1.561352E+000 -1.619870E+000 -3.543667E+000  0.000000E+000 -1.890519E+000  1.659593E+000
-1.561352E+000 -4.956852E+000 -1.619870E+000 -3.543667E+000  0.000000E+000  1.890519E+000  1.659593E+000
-1.619870E+000 -1.619870E+000 -3.268516E+001 -7.604340E+000  0.000000E+000 -8.673617E-019  1.868932E-002
-3.543667E+000 -3.543667E+000 -7.604340E+000 -9.302131E+000  0.000000E+000 -6.938894E-018  2.222693E-001
 0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000  0.000000E+000 -7.430891E+000  0.000000E+000  0.000000E+000
-1.890519E+000  1.890519E+000  2.168404E-019 -6.938894E-018  0.000000E+000 -7.567027E+000  0.000000E+000
 1.659593E+000  1.659593E+000  1.868932E-002  2.222693E-001  0.000000E+000  0.000000E+000 -7.526799E+000
```

Αποτελέσματα του προγράμματός μας, HF, για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂O.

Ακολουθούν οι ίδιοι πίνακες όπως υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα GAUSSIAN. Συγκεντρώσαμε τους πίνακες αφού βρίσκονται διάσπαρτοι στο αρχείο εξόδου του GAUSSIAN.

```
*** Overlap ***
      1          2          3          4          5
 1  0.100000D+01
 2  0.251185D+00  0.100000D+01
 3  0.500219D-01  0.500219D-01  0.100000D+01
 4  0.454039D+00  0.454039D+00  0.236704D+00  0.100000D+01
 5  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.100000D+01
 6  0.292680D+00 -0.292680D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00
 7 -0.245659D+00 -0.245659D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00
```

```

          6          7
        6 0.100000D+01
        7 0.000000D+00 0.100000D+01
*** Kinetic Energy ***
          1          2          3          4          5
        1 0.760032D+00
        2 0.836580D-02 0.760032D+00
        3 -0.453620D-02 -0.453620D-02 0.290032D+02
        4 0.113778D+00 0.113778D+00 -0.168011D+00 0.808128D+00
        5 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.252873D+01
        6 0.199321D+00 -0.199321D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00
        7 -0.167299D+00 -0.167299D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00
          6          7
        6 0.252873D+01
        7 0.000000D+00 0.252873D+01
***** Potential Energy *****
          1          2          3          4          5
        1 0.571688D+01
        2 0.156972D+01 0.571688D+01
        3 0.161533D+01 0.161533D+01 0.616884D+02
        4 0.365745D+01 0.365745D+01 0.743633D+01 0.101103D+02
        5 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.995962D+01
        6 0.208984D+01 -0.208984D+01 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00
        7 -0.182689D+01 -0.182689D+01 -0.186893D-01 -0.222269D+00 0.000000D+00
          6          7
        6 0.100958D+02
        7 0.000000D+00 0.100555D+02
***** Core Hamiltonian *****
          1          2          3          4          5
        1 -0.495685D+01
        2 -0.156135D+01 -0.495685D+01
        3 -0.161987D+01 -0.161987D+01 -0.326852D+02
        4 -0.354367D+01 -0.354367D+01 -0.760434D+01 -0.930213D+01
        5 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00 -0.743089D+01
        6 -0.189052D+01 0.189052D+01 0.000000D+00 0.000000D+00 0.000000D+00
        7 0.165959D+01 0.165959D+01 0.186893D-01 0.222269D+00 0.000000D+00
          6          7
        6 -0.756703D+01
        7 0.000000D+00 -0.752680D+01

```

Αποτελέσματα του προγράμματός GAUSSIAN για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂O.

Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα ταυτίζονται.

Το τελευταίο σύστημα που παρουσιάζουμε είναι το Si₃. Ο υπολογισμός έγινε χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης STO-3G, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επειδή στην περίπτωση αυτή οι πίνακες είναι εκτενείς δίνουμε τις τιμές ενέργειας αλλά μόνο τις ιδιοτιμές ενέργειας των μοριακών τροχιακών (αντί να δώσουμε και τους συντελεστές του αναπτύγματος στις συναρτήσεις βάσης)

```

-----
SCF CONVERGED AFTER 34 CYCLES IN 1.8E-001 (sec)
HARTREE-FOCK ENERGY (TOTAL) E(RHF) = -856.5427253569135 (H)
ELECTRONIC ENERGY EE (SCF) = -986.4976400567260 (H)
-----
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 472.937780721875 (H)
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -2306.189125396760 (H)
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 129.954914699813 (H)
-----
TOTAL KINETIC ENERGY KE = 846.753662886953 (H)
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -1703.296429975072 (H)
VIRIAL RATIO = 2.011560746213
-----
ONE ELECTRON ENERGY = -1459.435462509808 (H)
TWO ELECTRON ENERGY = 472.937780721875 (H)
-----
FOCK ENERGY = -513.559859334851 (H)

```

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με εμπορικά και μη πακέτα προγραμμάτων 107

BARE ENERGY = -1459.435420778601 (H)

HOMO-LUMO ENERGY GAP = 0.29761 (H) = 8.09837 (eV)

***** MOLECULAR ORBITALS EIGENVALUES *****

| | | |
|----|---|-----------------|
| 1 | 0 | -67.82148612840 |
| 2 | 0 | -67.82147467864 |
| 3 | 0 | -67.66214544150 |
| 4 | 0 | -5.83787741465 |
| 5 | 0 | -5.83785998908 |
| 6 | 0 | -5.70643160054 |
| 7 | 0 | -3.85434174676 |
| 8 | 0 | -3.85421579689 |
| 9 | 0 | -3.85392749967 |
| 10 | 0 | -3.85392749967 |
| 11 | 0 | -3.85362475460 |
| 12 | 0 | -3.85362475460 |
| 13 | 0 | -3.73313010901 |
| 14 | 0 | -3.72743962772 |
| 15 | 0 | -3.72743962772 |
| 16 | 0 | -0.61595766691 |
| 17 | 0 | -0.50434665718 |
| 18 | 0 | -0.28422356436 |
| 19 | 0 | -0.16160758404 |
| 20 | 0 | -0.10743419554 |
| 21 | 0 | -0.10743419554 |
| 22 | V | 0.19017299042 |
| 23 | V | 0.19017299042 |
| 24 | V | 0.39619569126 |
| 25 | V | 0.39619569126 |
| 26 | V | 0.45490292795 |
| 27 | V | 0.92828084965 |

Αποτελέσματα του προγράμματός μας, HF, για υπολογισμό RHF/STO-3G στο H₂O.

Το πρόγραμμα GAUSSIAN για υπολογισμό RHF με το σύνολο βάσης STO-3G στο σύστημα Si₃ δίνει αντίστοιχα τα εξής αποτελέσματα

SCF Done: E(RHF) = -856.542725519 A.U. after 9 cycles
Convg = 0.3351D-08 -V/T = 2.0116
N-N= 1.299549146998D+02 E-N=-2.306189077596D+03 KE= 8.467536510952D+02
Orbital energies and kinetic energies (alpha):

| | 1 | 2 |
|----|---|--------------------|
| 1 | 0 | -67.82149 89.39738 |
| 2 | 0 | -67.82148 89.39828 |
| 3 | 0 | -67.66213 89.38985 |
| 4 | 0 | -5.83788 14.77050 |
| 5 | 0 | -5.83786 14.77281 |
| 6 | 0 | -5.70642 14.73156 |
| 7 | 0 | -3.85434 11.15415 |
| 8 | 0 | -3.85422 11.16127 |
| 9 | 0 | -3.85393 11.19279 |
| 10 | 0 | -3.85393 11.19279 |
| 11 | 0 | -3.85363 11.20051 |
| 12 | 0 | -3.85363 11.20051 |
| 13 | 0 | -3.73312 11.02874 |
| 14 | 0 | -3.72743 11.18486 |
| 15 | 0 | -3.72743 11.18486 |
| 16 | 0 | -0.61596 1.63685 |
| 17 | 0 | -0.50435 1.72646 |
| 18 | 0 | -0.28422 1.85741 |
| 19 | 0 | -0.16161 1.88155 |
| 20 | 0 | -0.10743 1.65684 |
| 21 | 0 | -0.10743 1.65684 |
| 22 | V | 0.19017 1.87633 |
| 23 | V | 0.19017 1.87633 |

| | | |
|------|---------|---------|
| 24 V | 0.39620 | 2.23398 |
| 25 V | 0.39620 | 2.23398 |
| 26 V | 0.45490 | 2.72776 |
| 27 V | 0.92828 | 3.61915 |

Total kinetic energy from orbitals= 8.467536510952D+02

Αποτελέσματα του προγράμματός GAUSSIAN για υπολογισμό RHF/STO-3G στο Si₃.

Οι όποιες μικροδιαφορές σχετίζονται με τον επιλεγμένο αλγόριθμο υπολογισμού των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει εμείς χρησιμοποιούμε τη βασική μέθοδο Boys ενώ το GAUSSIAN τα προσεγγίζει με τη μέθοδο των πολυωνύμων Rys που είναι κατά πολύ ταχύτερη.

4.6 Επεξεργασία δεδομένων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζουμε βασικές μεθόδους και τεχνικές προεπεξεργασίας και προετοιμασία δεδομένων για να χρησιμοποιηθούν ως είσοδο σε προγράμματα υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής της ύλης, καθώς και ανάλυσης αποτελεσμάτων των προγραμμάτων αυτών. Ο κώδικας που αναπτύξαμε ως υλοποίηση των μεθόδων δίνεται σε σχετικό παράρτημα.

4.6.1 Συνεχείς κατανομές από διακριτά φάσματα

Η ανάλυση δεδομένων πολύ συχνά αποδεικνύεται αποδοτικότερη με την χρήση διαγραμμάτων. Είναι συνηθισμένο επιστημονικοί υπολογισμοί (δεν περιοριζόμαστε σε υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής της ύλης) να δίνουν ως αποτέλεσμα διακριτό φάσμα τιμών κάποιας φυσικής ποσότητας. Επίσης, πολλές φορές όταν επεξεργαζόμαστε δεδομένα καταλήγουμε να δημιουργούμε διακριτά φάσματα κάποιας ποσότητας. Η δημιουργία διαγραμμάτων που αναπαριστούν συνεχείς κατανομές των διακριτών φασμάτων είναι πολύ χρήσιμη κυρίως για δύο λόγους, πρώτον επειδή τα διαγράμματα συνεχών κατανομών παρέχουν τη δυνατότητα αμεσότερης επίβλεψης και εκτίμησης των αποτελεσμάτων, και δεύτερον επειδή παρέχουν τη δυνατότητα σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα τα οποία συνήθως δίνονται σε μορφή συνεχών διαγραμμάτων (ακόμα και όταν πραγματοποιούμε μέτρηση για την εύρεση διακριτής τιμής πάντα υπάρχει κάποιο εύρος στη διακριτική ικανότητα της συσκευής). Παραδείγματα φασμάτων διακριτών τιμών είναι το φάσμα συχνοτήτων του υπέρυθρου και Raman από υπολογισμούς συχνοτήτων, φάσμα συχνοτήτων στην ορατή περιοχή από υπολογισμούς διεγερμένων καταστάσεων, το φάσμα των ενεργειακών καταστάσεων (ιδιοτιμές ενέργειας) ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος, το φάσμα των μηκών δεσμού ή γωνιών μεταξύ των ατόμων ενός πολυατομικού συστήματος, κ.α. Τέλος, στις τιμές του διακριτού φάσματος μπορεί να αντιστοιχηθούν συντελεστές βάρους, οι οποίοι μεταφέρονται με κατάλληλο τρόπο και στη συνεχή κατανομή (βλ. διαγράμματα COOP).

Στη συνέχεια παρουσιάζουμε τις βασικές σχέσεις και μεθοδολογία για τη μετάβαση από διακριτό φάσμα σε συνεχή κατανομή δουλεύοντας με την περίπτωση της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων.

Ολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων

Η οπτικοποίηση των ενεργειακών επιπέδων αποδεικνύεται πολύ 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

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i). \quad (4.57)$$

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, όπως δείχνουμε παρακάτω. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε περίπτωση που έχουμε διακριτό φάσμα τιμών και θέλουμε να αναπαραστήσουμε την πυκνότητα αυτών των τιμών με συνεχή καμπύλη. Εφαρμόζεται για παράδειγμα και σε περιπτώσεις που έχουμε διακριτό φάσμα από 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

$$\begin{aligned} \text{DOS}(\epsilon) &= \sum_i \exp \left[-\frac{(\ln 2)(\epsilon - \epsilon_i)^2}{\Gamma^2} \right] \\ &= \sum_i \exp(-k(\epsilon - \epsilon_i)^2), \end{aligned} \quad (4.58)$$

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 ύψος από την κορυφή. 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

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_i \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\epsilon - \epsilon_i)^2}. \quad (4.59)$$

Στη γενική περίπτωση, συμβολίζοντας με F την *Gaussian* ή *Lorentzian* συνάρτηση, έχουμε σε αντιστοιχία με την εξίσωση (4.57)

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_i F(\epsilon - \epsilon_i). \quad (4.60)$$

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 συντελεστί βάρους τον χαρακτήρα του

τεμαχίου $C_{A,i}$. Οι χαρακτήρες $C_{A,i}$ μπορεί να προκύψουν με πολλές μεθόδους, εκ των οποίων η πιο συνηθισμένη είναι η *ανάλυση πληθυσμών Mulliken (Mulliken Population Analysis – MPA)*. Έτσι προκύπτει η *μερική πυκνότητα καταστάσεων (Partial Density of States – PDOS)*

$$\text{PDOS}_A(\epsilon) = \sum_i C_{A,i} F(\epsilon - \epsilon_i). \quad (4.61)$$

Το άθροισμα των PDOS όλων των τεμαχίων ισούται με την ολική πυκνότητα καταστάσεων, οπότε ισχύει ο κανόνας άθροισης

$$\text{DOS}(\epsilon) = \sum_A \text{PDOS}_A(\epsilon). \quad (4.62)$$

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

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu, \quad (4.63)$$

όπου ο δείκτης μ αθροίζει πάνω σε ατομικά τροχιακά.

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης μεταξύ δύο συναρτήσεων βάσης θα είναι

$$S_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}), \quad (4.64)$$

Για ευκολία θεωρούμε την πιο απλή περίπτωση, ένα μοριακό τροχιακό δύο κέντρων

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2, \quad (4.65)$$

το οποίο κανονικοποιούμε

$$\begin{aligned} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau = 1 &= \int |c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2|^2 d\tau \\ &= c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

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

$$\sum_\nu c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}. \quad (4.67)$$

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

$$\%_{A,i} = 100 * \sum_{\alpha \in A} \sum_{\nu} c_{\alpha i} c_{\nu i} S_{\alpha \nu}, \quad (4.68)$$

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

$$\%_{A,i} = 100 * \left(\sum_{\alpha \in A} \sum_{\alpha' \in A} c_{\alpha i} c_{\alpha' i} S_{\alpha \alpha'} + \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \notin A} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha \beta} \right). \quad (4.69)$$

Οι σχέσεις (4.68) και (4.69) δίνουν τις τιμές των χαρακτήρων $C_{A,i}$ που χρειάζονται για τον υπολογισμό την μερικής πυκνότητας καταστάσεων (4.61).

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

$$\frac{c_{\mu i}^2}{\sum_{\nu} c_{\nu i}^2}, \quad (4.70)$$

όπου το ν αθροίζει σε όλα τα ατομικά τροχιακά.

Διαγράμματα 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 [89, 92] 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 "co-op". Τα διαγράμματα COOP συναντώνται στη βιβλιογραφία και ως διαγράμματα OPDOS [8] από το Overlap Population Density of States.

Από τη σχέση (4.67) γίνεται εμφανές ότι ο όρος επικάλυψης $2c_1 c_2 S_{12}$ 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 (4.61) με συντελεστές βάρους τους πληθυσμούς επικάλυψης $OP_{AB,i}$ των τεμαχίων A και B στο i -οστό μοριακό τροχιακό, έχουμε

$$COOP_{AB}(\epsilon) = \sum_i OP_{AB,i} F(\epsilon - \epsilon_i), \quad (4.71)$$

με

$$OP_{AB,i} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} 2c_{\alpha} c_{\beta} S_{\alpha \beta}. \quad (4.72)$$

Κώδικας για τον υπολογισμό DOS, ρDOS και COOP

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζουμε τα βασικά τμήματα του κώδικα που αναπτύξαμε και χρησιμοποιήσαμε για τον υπολογισμό της ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS, ρDOS) καθώς και για τα crystal orbital overlap populations. Για τον υπολογισμό χρειαζόμαστε τους συντελεστές των μοριακών τροχιακών (MO) καθώς και τον πίνακα επικάλυψης. Για να τυπώσει το πρόγραμμα GAUSSIAN τους συντελεστές MO και τον πίνακα επικάλυψης στο αρχείο εξόδου του προσθέτουμε στο αρχείο εισόδου τις εντολές: `pop=full iop(3/33=1,3/36=-1)`.

Το πρόγραμμα GAUSSIAN τυπώνει τους συντελεστές των μοριακών τροχιακών σε γραμμές των 5 στηλών στο πάνω μέρος των οποίων δίνονται οι ιδιοτιμές ενέργειας των MO (basis functions), η συμμετρία τους και το αν είναι κατειλημμένα ή όχι. Επίσης αριθμούνται τα ατομικά τροχιακά, τα άτομα και τα ατομικά τροχιακά του κάθε ατόμου ξεχωριστά. Η γενική μορφή στο αρχείο εξόδου είναι

| Molecular Orbital Coefficients | | | | | | |
|--------------------------------|---------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | | (A1)--0 | (A1)--0 | (A1)--0 | (A1)--0 | (E1)--0 |
| EIGENVALUES -- | | -299.86609 | -66.20166 | -66.20027 | -66.17643 | -66.17642 |
| 1 | 1 Si 1S | 0.00000 | 0.00002 | 0.00014 | 0.00620 | -0.00156 |
| 2 | 2S | 0.00001 | -0.00001 | -0.00005 | -0.00022 | 0.00006 |
| 3 | 3S | 0.00002 | -0.00003 | -0.00010 | -0.00017 | 0.00005 |
| 4 | 4S | -0.00008 | 0.00016 | 0.00015 | 0.00041 | -0.00017 |
| 5 | 5S | -0.00065 | 0.00125 | 0.00243 | 0.00436 | -0.00049 |
| 6 | 6PX | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 7 | 6PY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00001 | 0.00000 |
| 8 | 6PZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00001 | -0.00001 |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |

Μορφοποίηση εξόδου των συντελεστών των μοριακών τροχιακών από το πρόγραμμα GAUSSIAN

Αντίστοιχα, ο πίνακας επικάλυψης δίνεται σε διαγώνια μορφή σε γραμμές των πέντε στηλών στην εξής μορφή

| *** Overlap *** | | | | | | |
|-----------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 0.100000D+01 | | | | | |
| 2 | -0.172955D+00 | 0.100000D+01 | | | | |
| 3 | 0.272319D+00 | -0.862131D+00 | 0.100000D+01 | | | |
| 4 | 0.651794D-01 | -0.305371D+00 | 0.550865D+00 | 0.100000D+01 | | |
| 5 | 0.306498D-01 | -0.150091D+00 | 0.295215D+00 | 0.830115D+00 | 0.100000D+01 | |
| 6 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | |
| 7 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |

Μορφοποίηση εξόδου του πίνακα επικάλυψης από το πρόγραμμα GAUSSIAN

Ακολουθώς δίνουμε απόσπασμα από το πρόγραμμα COOPNISI με το οποίο διαβάζουμε από το αρχείο εξόδου του GAUSSIAN τους συντελεστές των μοριακών τροχιακών και τις ιδιοτιμές ενέργειας. Το βασικό τμήμα του κώδικα είναι από τις γραμμές 12 έως 42. Η απόδοση των ιδιοτιμών ενέργειας και των τιμών των συντελεστών μοριακών τροχιακών γίνεται στις γραμμές 21 και 35 αντίστοιχα. Ο μηχανισμός παρακολούθησης των τμημάτων των πινάκων ανά πέντε στήλες γίνεται στις γραμμές 30 έως 33 και στη γραμμή 36 από τη μεταβλητή *remaining* (μετράει το πλήθος των συναρτίσεων βάσης που απομένουν).

```

1 // ----- Read MO coefficients -----
2 if((in = fopen("MOs.dat", "rt"))!=NULL){
3 //Dummy reads
4 fgets( line, 100, in);
5 fgets( line, 100, in);
6 sscanf(line, " %s %s %s %s %s",
7         temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5]);
8 NiAA=atol(temp[0]);
9 printf("Ni atom AA=%ld\n", NiAA);
10 printf("reading molecular orbital coefficients...");
11 fgets( line, 100, in);
12 for(j=0;j<numbasfunc;j+=5){
13 //Dummy read
14 fgets( line, 100, in);
15 fgets( line, 100, in);
16 //read eigenvalues
17 fgets( line, 100, in);
18 sscanf(line, " %s %s %s %s %s",
19         temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5]);
20 for(ltemp=j;ltemp<j+( 5<(numbasfunc-j))?5:(numbasfunc-j) );ltemp++)
21     Eigen[ltemp]=atof(temp[ltemp-j]);
22
23 remaining=5*numbasfunc;
24 for(i=0;i<numbasfunc;i++){
25     fgets( line, 100, in);
26 // sixth entry is for \cr
27     sscanf(line, "%s %s %s %s %s ",
28            temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5]);
29 // 5 columns per loop, at most
30     if(remaining>5)
31         endclmj=5;
32     else
33         endclmj=remaining;
34     for(innerj=0;innerj<endclmj;innerj++)
35         Cmo[i][j+innerj]=atof(temp[innerj]);
36     remaining-=5;
37 }
38 }
39 printf("ok\n");
40 fclose(in);
41 }
42 else
43     q_exit("\noverlap file not found!");
44 /*
45 for(j=0;j<numbasfunc;j+=5){
46     for(i=0;i<numbasfunc;i++){
47         printf("%+8.5f %+8.5f %+8.5f %+8.5f %+8.5f ",
48                Cmo[i][j], Cmo[i][j+1], Cmo[i][j+2], Cmo[i][j+3], Cmo[i][j+4]);
49         printf("\n");
50     }
51 }*/

```

Listing 4.9: Απόσπασμα του προγράμματος coorpnisi.cpp. Ανάγνωση συντελεστών μοριακών τροχιακών.

Με παρόμοιο τρόπο γίνεται η ανάγνωση του πίνακα επικάλυψης. Στο απόσπασμα που ακολουθεί δίνουμε τον κώδικα με τον οποίο διαβάζουμε από το αρχείο εξόδου του GAUSSIAN τον πίνακα επικάλυψης. Η απόδοση του πίνακα επικάλυψης στον αντίστοιχο πίνακα του προγράμματος γίνεται στη γραμμή 22. Ο μηχανισμός ελέγχου των τμημάτων του πίνακα ανά πέντε στήλες είναι παρόμοιος με την προηγούμενη περίπτωση. Στις γραμμές 35 έως 38 μετατρέπουμε τον διαγώνιο πίνακα σε συμμετρικό

για την απλοποίηση του υπόλοιπου κώδικα.

```

1 // ----- Read overlap -----
2 if((in = fopen("overlap.dat","rt"))!=NULL){
3   printf("reading overlap matrix...");
4   //Dummy reads
5   fgets( line, 100, in);
6   fgets( line, 100, in);
7   for(j=0;j<numbasfunc;j+=5){
8     remaining=5*(numbasfunc-j);
9     //Dummy read
10    fgets( line, 100, in);
11    for(i=j;i<numbasfunc;i++){
12      fgets( line, 100, in);
13      // sixth entry is for \cr
14      sscanf(line, "%s %s %s %s %s %s",
15             temp[0], temp[1], temp[2], temp[3], temp[4], temp[5], temp[6]);
16      // 5 columns per loop, at most
17      if(remaining>5)
18        endclmj=5;
19      else
20        endclmj=remaining;
21      for(innerj=0;innerj<endclmj;innerj++){
22        overlap[i][j+innerj]=atof(temp[innerj+1]);
23        remaining-=5;
24      // for(innerj=0;innerj<endclmj;innerj++)
25      //   printf("%+13.6E ",overlap[i][j+innerj]);
26      //   printf("\n");
27      }
28    }
29    printf("ok\n");
30    fclose(in);
31  }
32  else
33    q_exit("\noverlap file not found!");
34
35 // convert overlap from lower diagonal to symmetric
36 for(j=0;j<numbasfunc;j++)
37   for(i=j+1;i<numbasfunc;i++)
38     overlap[j][i]=overlap[i][j];

```

Listing 4.10: Απόσπασμα του προγράμματος coornisi.cpp. Ανάγνωση του πίνακα επικάλυψης.

Μετά την ανάγνωση των συντελεστών των μοριακών τροχιακών και του πίνακα επικάλυψης έχουμε όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τον υπολογισμό της ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων και των COOP. Στον κώδικα που ακολουθεί είναι σε συνεπτυγμένη μορφή. Ο υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων γίνεται από τη σχέση 4.58 με την οποία πραγματοποιούμε ταυτόχρονα και διεύρυνση Gaussian στις καταστάσεις. Το μόνο που απαιτείται είναι οι ενεργειακές ιδιοτιμές των μοριακών τροχιακών ενώ ο υπολογισμός πραγματοποιείται στη γραμμή 40.

Ο υπολογισμός της μερικής πυκνότητας καταστάσεων και των COOP ακολουθεί την ίδια διαδικασία, όπως φαίνεται από τις σχέσεις 4.61 και 4.71, και διαφέρουν μόνο στον τρόπο υπολογισμού των συντελεστών των gaussian καμπάνων. Στην περίπτωση του pDOS οι συντελεστές αποτελούν προϊόν διπλού αθροίσματος, ένα σε όλα τα τροχιακά του τεμαχίου A και ένα σε όλα τα ατομικά τροχιακά του μορίου (βλ. εξ. 4.69). Στην περίπτωση των COOP ο δεύτερος συντελεστής αθροίζεται μόνο στα τροχιακά του τεμαχίου B (βλ. εξ. 4.72). Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται στο τμήμα του κώδικα από τη γραμμή 13 έως 27 στο τέλος του οποίου σχηματίζεται ο

πίνακας $OP[i]$ ο οποίος περιέχει τους συντελεστές διεύρυνσης Gaussian. Ο κώδικας είναι γραμμένος συγκεκριμένα για το σύστημα $Ni@Si_{12}$. Για το πρώτο άθροισμα έχουμε τη δυνατότητα επιλογής αν θα γίνεται σε όλες τις καταστάσεις του Ni, σε όλες τις d -καταστάσεις του Ni ή σε συγκεκριμένες d -καταστάσεις του Ni, επιλέγοντας μία από τις γραμμές 15, 17 ή 19 αντίστοιχα. Κάνοντας χρήση όλων των επιλογών αυτών προκύπτουν τα διαγράμματα pDOS στη μελέτη που πραγματοποιήσαμε για το συσσωμάτωμα $Ni@Si_{12}$. Για το δεύτερο άθροισμα μπορούμε να επιλέξουμε αν θα γίνεται πάνω σε όλα τα ατομικά τροχιακά του μορίου (οπότε προκύπτει η pDOS) ή αν θα γίνεται σε όλα τα ατομικά τροχιακά όλων των πυριτίων (οπότε προκύπτει το COOP, και ως τεμάχιο B εκλαμβάνονται όλα τα άτομα Si).

```

1 // ----- Make COOP, pDOS, DOS -----
2 out = fopen("COOP.txt","wt");
3 printf("writing results (COOP)...");
4 //Calculate Overlap Population between fragments A and B
5 //fragment A are Ni d-AOs
6 //fragment B are Si AOs
7 //Calculating OP between Ni d-AOs and every Si AO
8 //The easiest way is to find which Ni AOs NOT to include in the calculation.
9 //We only want 15 Ni AOs, ranging from 16-30.
10 //So we do not include 1-15, and 31-33.
11
12 // we have as many states as we do basis functions, so i goes up to numbasfunc
13 for(i=0;i<numbasfunc;i++)
14 // For Ni d-state contributions, use:
15   for(suma=(NiAA-1)*22+15;suma<((NiAA-1)*22+30);suma++)
16 // For all Ni contributions, change above, to:
17   /// for(suma=(NiAA-1)*22;suma<((NiAA-1)*22+33);suma++)
18 // For specific Ni d AO contributions, change both above, to:
19   /// for(suma=(NiAA-1)*22+15;suma<((NiAA-1)*22+30);suma+=5)
20   //FOR D0:15, D+1:16, D-1:17, D+2:18, D-2:19
21   //each Si prior to Ni has 22 AOs. and then come 15 Ni AOs!=d
22   for(sumb=0;sumb<numbasfunc;sumb++)
23     //do not include Ni AOs in sumb
24 //For PDOS remark the following if():
25 //unremark for COOP with all Si atoms
26   if( sumb<(NiAA-1)*22 || sumb>(NiAA-1)*22+32 )
27     OP[i]+=Cmo[suma][i]*Cmo[sumb][i]*overlap[suma][sumb];
28
29 k=4.*log(2.)/(fwhm*fwhm);
30 if(out!=NULL){
31   fprintf(out,"Crystal Orbital Overlap Population - Gaussian broadened.\n");
32   fprintf(out,"Energy in eV.\n");
33   fprintf(out," Energy COOP DOS\n");
34   fprintf(out,"-----\n");
35   for(x=rangei;x<rangef;x+=step){
36     sumgauss=0.0;
37     sumgauss2=0.0;
38     for(i=0;i<numbasfunc;i++){
39       sumgauss += OP[i]*exp(-k*(x - Eigen[i])*(x - Eigen[i]));
40       sumgauss2 += exp(-k*(x - Eigen[i])*(x - Eigen[i]));
41     }
42     fprintf(out,"%11.6f %16.10f %16.10f\n", x*H2EV, sumgauss,sumgauss2);
43   }

```

Listing 4.11: Απόσπασμα του προγράμματος coornisi.cpp. Υπολογισμοί των διαγραμμάτων DOS, pDOS και COOP.

4.6.2 Καμπύλωση νανοσυρμάτων

Για τις ανάγκες της μελέτης υπέρλεπτων υδρογονωμένων νανοσυρμάτων πυριτίου που παρουσιάζουμε σε επόμενο κεφάλαιο γράψαμε πρόγραμμα το οποίο καμπυλώνει τα νανοσύρματα. Η καμπύλωση των νανοσυρμάτων γίνεται προσαρμόζοντας τις συντεταγμένες των ατόμων σε παραβολή της μορφής $y = ax^2$. Ο συντελεστής a δίνει μέτρο της καμπυλότητας του νανοσύρματος.

Το πρόγραμμα καλείται BENDNW και βρίσκει τον άξονα του νανοσύρματος, υπολογίζει το μήκος του και καμπυλώνει το νανοσύρμα κατά ποσό που ορίζει η παράμετρος a της παραβολής. Για τη διεύθυνση της καμπύλωσης μπορεί να επιλεγεί είτε εύρος γωνιών είτε συγκεκριμένη διεύθυνση. Επίσης, δημιουργεί και κατάλληλο αρχείο εισόδου για το πρόγραμμα MORAC με τις νέες συντεταγμένες του καμπυλωμένου νανοσύρματος καθώς και αρχείο δέσμης ενεργειών (batch files) για την εκτέλεση όλων των υπολογισμών σε σειρά.

Η καμπύλωση νανοσύρματος που έχει κύριο άξονα στον x -άξονα ως προς παραβολή γίνεται από τις σχέσεις

$$\begin{aligned}r_{new \cdot x} &= r_{old \cdot x} \\r_{new \cdot y} &= r_{old \cdot y} + a(r_{old \cdot x})^2 \\r_{new \cdot z} &= r_{old \cdot z}\end{aligned}$$

όπου r_{old} , r_{new} οι αρχικές και τελικές συντεταγμένες των ατόμων. Με τον τρόπο αυτό η παραβολή σχηματίζεται στον xy -επίπεδο. Χρειαζόμαστε όμως τρόπο να καμπυλώσουμε τα νανοσύρματα σε τυχαία διεύθυνση (u_1, u_2) , κάθετη στον κύριο άξονα του νανοσύρματος. Αν το διάνυσμα (u_1, u_2) σχηματίζει γωνία ϕ με τον y -άξονα τότε μπορούμε να γράψουμε

$$\begin{aligned}u_1 &= \sin(\phi), \\u_2 &= \cos(\phi),\end{aligned}$$

ενώ οι εξισώσεις καμπύλωσης γίνονται

$$\begin{aligned}r_{new \cdot x} &= r_{old \cdot x} \\r_{new \cdot y} &= r_{old \cdot y} + u_1 a (r_{old \cdot x})^2 \\r_{new \cdot z} &= r_{old \cdot z} + u_2 a (r_{old \cdot x})^2\end{aligned}\tag{4.73}$$

Στο τμήμα του κώδικα που ακολουθεί πραγματοποιούμε την καμπύλωση των νανοσυρμάτων σύμφωνα με τις εξισώσεις 4.73. Στις γραμμές 2 έως 4 σχηματίζονται τα διανύσματα (u_1, u_2) . Αυτό γίνεται για διάφορες τιμές της γωνίας ϕ της οποίας το εύρος και βήμα αύξησης καθορίζεται κατά την εκτέλεση του προγράμματος. Για περιπτώσεις στις οποίες δίνουμε ως είσοδο καθορισμένο άνυσμα διεύθυνσης εκτελούνται οι γραμμές 5 έως 21 όπου υπάρχει το επιπλέον βήμα της κανονικοποίησής του. Ο υπολογισμός των νέων συντεταγμένων των ατόμων, όπως δίνονται από τις εξισώσεις 4.73, γίνεται στις γραμμές 30 έως 41.

```

1 // Bend NW
2 angle=j*anglestep;
3 u1 = sin(angle/RAD2DEG);
4 u2 = cos(angle/RAD2DEG);
5 if(b_customvectors){
6     switch(axis){
7         case 1: norm=sqrt(v2[j]*v2[j] + v3[j]*v3[j]);
8             u1=v2[j]/norm;
9             u2=v3[j]/norm;
10            break;
11         case 2: norm=sqrt(v1[j]*v1[j] + v3[j]*v3[j]);
12             u1=v1[j]/norm;
13             u2=v3[j]/norm;
14            break;
15         case 3: norm=sqrt(v1[j]*v1[j] + v2[j]*v2[j]);
16             u1=v1[j]/norm;
17             u2=v2[j]/norm;
18            break;
19     }
20     angle=asin(u1)*RAD2DEG;
21 }
22 fprintf(out,"AM1 EF GEO-OK LET DDMIN=0.0 GNORM=0.3 ITRY=200 PL\n");
23 fprintf(out,"NW Length:%6.1f A, Bend Angle: %5.1f Degrees, a: %6.5f, axis: %d↵
24     .\n\n",
25     length,angle,a,axis);
26 fprintf(outg,"# AM1\n\n");
27 fprintf(outg,"NW Length:%6.1f A, Bend Angle: %5.1f Degrees, a: %6.5f, axis: %d↵
28     . First %d atoms \\  

29     fixed\n\n0 1\n",length,angle,a,axis,numfixedatoms);
30 count=numfixedatoms;
31 for(i=0;i<numatoms;i++){
32     switch(axis){
33         case 1: rnew[i].x = r[i].x;
34             rnew[i].y = r[i].y + u1*a*r[i].x*r[i].x;
35             rnew[i].z = r[i].z + u2*a*r[i].x*r[i].x; break;
36         case 2: rnew[i].y = r[i].y;
37             rnew[i].x = r[i].x + u1*a*r[i].y*r[i].y;
38             rnew[i].z = r[i].z + u2*a*r[i].y*r[i].y; break;
39         case 3: rnew[i].z = r[i].z;
40             rnew[i].x = r[i].x + u1*a*r[i].z*r[i].z;
41             rnew[i].y = r[i].y + u2*a*r[i].z*r[i].z; break;
42     }
43     if(count>0){
44         fprintf(out,"%2s %14.8lf 0 %14.8lf 0 %14.8lf 0\n", r[i].atom, rnew[i].x, rnew[i].↵
45             y, rnew[i].z);
46         count--;
47         fflush(out);
48     }else
49         fprintf(out,"%2s %14.8lf 1 %14.8lf 1 %14.8lf 1\n", r[i].atom, rnew[i].x, rnew[i].↵
50             y, rnew[i].z);
51     fprintf(outg,"%2s %14.8lf %14.8lf %14.8lf\n", r[i].atom, rnew[i].x, rnew[i].y, rnew[↵
52         i].z);
53 }
54 fclose(out);
55 fclose(outg);
56 }
57 fclose(in);

```

Listing 4.12: Απόσπασμα του προγράμματος bendnw.cpp. Καμπύλωση των νανοσυρμάτων σε παραβολή.

Μέρος ΙΙΙ

Θεωρητική μελέτη νανοφασικών συστημάτων

Συσσωματώματα πυριτίου με ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης

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)

Ενα από τα σημαντικότερα θέματα της μοριακής φυσικής και κβαντικής χημείας 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.

5.1 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 που συμπίπτει χρονικά με την ευρεία διάδοση υπολογιστικών συστημάτων. Ειδικά για συσσωματώματα καθαρά ατόμων άνθρακα ή 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 [154] και της σχέσης της διακυμανόμενης (fluxional, συνεχής εναλλαγή) συμπεριφοράς των δομών με τους μαγικούς αριθμούς.

5.2 Μη υδρογονομένα συσσωματώματα πυριτίου και μέταλλα μετάπτωσης

Σε αντίθεση με τα αμιγή συσσωματώματα άνθρακα που σχηματίζουν δομές τύπου φουλερενίων¹ και κλωβού, τα συσσωματώματα (καθαρά) πυριτίου σχηματίζουν κυρίως συμπαγείς δομές. Το 1987 και 1989 ο S.M. Beck έδειξε πειραματικά [56, 57] ότι το πυρίτιο αντιδρά με μέταλλα και σχηματίζονται μικτά συσσωματώματα πυριτίου-μέταλλου. 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), Χρώμιο (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-μέταλλου, 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 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.

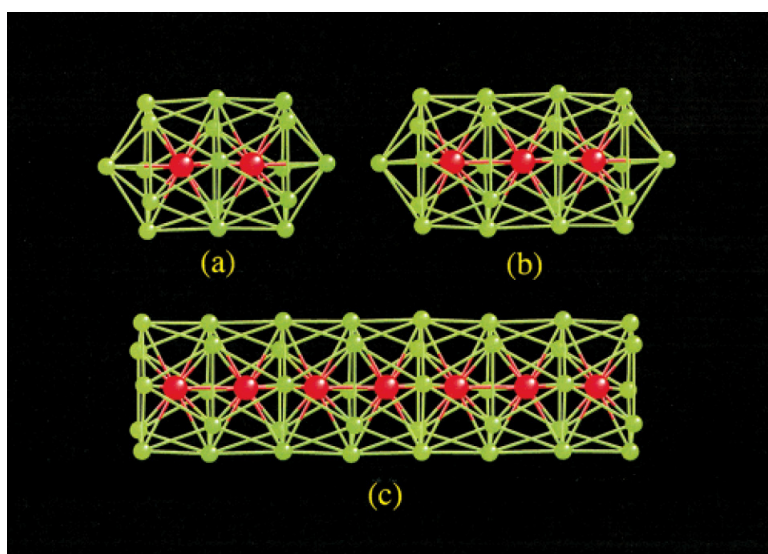
Το 2001 η ομάδα των Hiura *et al.* έδειξε πειραματικά ότι μέταλλα μετάπτωσης (transition metals, TM) αντιδρούν με σιλάνιο (silane, SiH₄) και παράγονται συσσωματώματα πυριτίου τύπου κλωβού που εμπεριέχουν ένα μέταλλο μετάπτωσης. Οι σχηματιζόμενες δομές TM@Si_n (το σύμβολο @ χρησιμοποιείται για να δηλώσει ότι το μέταλλο μετάπτωσης είναι ενδοεδρικό) παύουν να αντιδρούν με το σιλάνιο όταν το *n* φτάσει 12, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα συσσωματώματα TM@Si₁₂ 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 sp³ υβριδισμό. Σε αντίθεση με το πυρίτιο, ο άνθρακας δημιουργεί sp² 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.

¹ Αναφερόμαστε σε μεγάλα συσσωματώματα αφού τα μικρά σχηματίζουν επίπεδες δομές ή γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες.

5.2.1 Βασικοί δομικοί λίθοι

Από θεωρητικής πλευράς, οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων TM@Si_n έχουν γίνει αντικείμενο έντονης μελέτης τα τελευταία επτά χρόνια. Η ποικιλία των μεθόδων που εφαρμόζονται δίνουν αποτελέσματα που δεν είναι πάντα συμβατά μεταξύ τους. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν αυτές οι μέθοδοι. Ακόμα και για μικρά συστήματα υπάρχουν ανοιχτά ζητήματα αλλά και αντιθέσεις τόσο μεταξύ των αποτελεσμάτων διαφορετικών μεθόδων όσο και μεταξύ πειράματος και θεωρίας [76,154]. Με την ενσωμάτωση μετάλλων μετάπτωσης εισάγονται μερικώς συμπληρωμένοι d -φλοιοί, και πιθανώς διαφορετικές καταστάσεις spin, που δυσχεραίνουν την κατάσταση ακόμα περισσότερο.

Μια ενδιαφέρουσα πιθανή πρακτική εφαρμογή για συσσωματώματα τύπου κλωβού είναι η χρήση τους ως βασικούς δομικούς λίθους για την κατασκευή νανοφασικών υλικών. Πρωτοπόρες εργασίες σε αυτό το αντικείμενο έχουν γίνει [53,116,141] από τις ομάδες του Y. Kawazoe (V. Kumar και A.K. Singh) και του G. Froudakis (A. Andriotis, G. Mourtzakis και M. Menon, ομάδα που εδρεύει στο Πανεπιστήμιο Κρήτης). Για το σκοπό αυτό, το 2002 οι Menon *et al.* πραγματοποίησαν σειρά υπολογισμών [116] 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 5.2i), και το χρησιμοποίησαν ως θεμελιώδη δομικό λίθο στη κατασκευή νανοσωλήνων πυριτίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.1. 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 [141].



Σχήμα 5.1: Σχηματισμός νανοσωλήνα πυριτίου συμμετρίας C_{5v} που περιβάλλει αλυσίδα ατόμων Ni. Εικόνα από [116].

Το ισομερές 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.* [141] οι οποίοι το κατατάσσουν τρίτο ενεργειακά σύμφωνα με τους υπολογισμούς τους. Οι δικόι 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 συνδέσεως (binding energy)*, *ενέργεια ενσωμάτωσης (embedding energy)*, *ενεργειακό χάσμα (HOMO–LUMO – HLGap)*, *χημικό δυναμικό (chemical potential)*, *δυναμικό ιονισμού (ionization potential)*, *πλεκτροσυγγένεια (electron affinity)* και *χημική σκληρότητα (chemical hardness)*.

5.3 Το συσσωμάτωμα Ni@Si₁₂

Το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας εργασίας αφορά υπολογισμούς για το συσσωμάτωμα Ni@Si₁₂. Σε επόμενες παραγράφους παρουσιάζουμε υπολογισμούς με άλλα μέταλλα μετάπτωσης, μελετάμε το ρόλο του υδρογόνου σε υδρογονωμένα συσσωματώματα καθώς και συσσωματώματα Ge αντίστοιχα του Si.

5.3.1 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 τρόπος 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 [58] με το σύνολο βάσης SVP [137] 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) [69, 70]. 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 των αποτελεσμάτων. 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 [144]. Επίσης, έγινε χρήση του μεγαλύτερου, τριπλού ζήτα, συνόλου βάσης TZVP [138] 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). Δεν έγινε χρήση της προσέγγισης RI–J καθώς δεν υπήρχε

η αντίστοιχη υλοποίηση στο TURBOMOLE 5.6 για την περίπτωση των υβριδικών συναρτησιακών. Βασισμένοι σε προηγούμενη εμπειρία μας [76], 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 [154] 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 υπερεπιφάνειας 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 συμβάλλει 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* [12,13]. 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 (υπολογιζόμενης) 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 [96]. Για τους υπολογισμούς θεωρίας διαταραχών Møller–Plesset και των Raman activities χρησιμοποιήθηκε με το πρόγραμμα GAUSSIAN-03 [73]. Οι υπολογισμοί ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (total and partial density of states – DOS, PDOS) καθώς και οι υπολογισμοί για τα crystal orbital overlap

populations (COOP) έγιναν με το πρόγραμμα COOPNISI, το οποίο γράψαμε για το σκοπό αυτό, του οποίου τον κώδικα-C παραθέτουμε στο παράρτημα Β. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων όπως η παραγωγή κατανομών μικρών δεσμού, γωνιών καθώς και γκαουσιανή διεύρυνση (gaussian broadening) σε ενεργειακά φάσματα έγιναν με δικά μας προγράμματα.

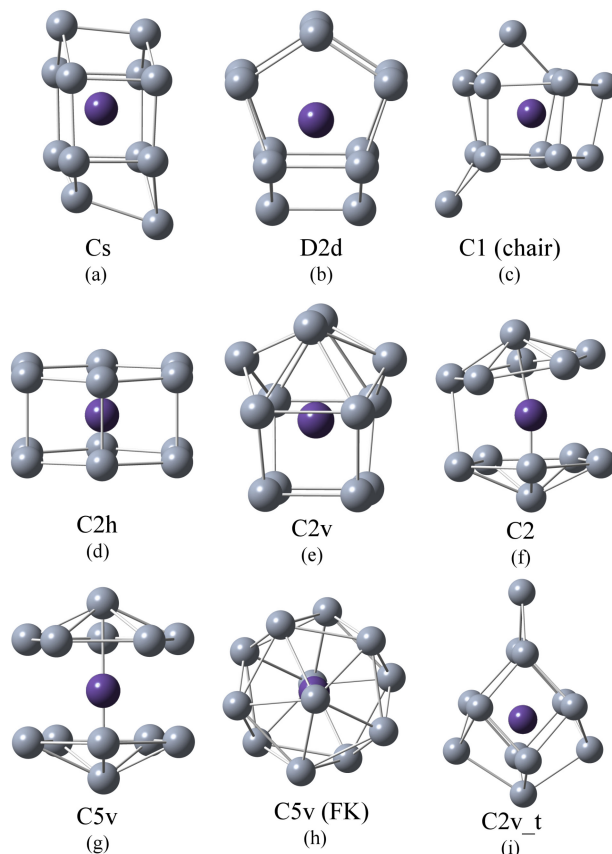
5.3.2 Αποτελέσματα

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 5.2a, έχει προταθεί από τους Singh *et al.* [141] 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 επιμηκυσμένους δεσμούς. Η δομή D_{2d} , η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 5.2b, 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 5.2c, 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 συχνότητας 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 [102], 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. Αυτό πηγάζει από το ότι το πυρίτιο παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει sp^3 δεσμούς. Επειδή η ιδανική γωνία μεταξύ sp^3 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 sp^3 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).



Σχήμα 5.2: 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.

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 5.2d. Η εξαγωνική αυτή δομή είναι από μόνη της σημαντική καθώς εμφανίζει αξιοσημείωτη σταθερότητα ανεξαρτήτως του μετάλλου μετάπτωσης που ενσωματώνει [140]. Ωστόσο, υπολογισμοί συχνότητας 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 συχνότητας 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 συχνότητας 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 5.1: Ενεργειακές ιδιότητες ισομερών του Ni@Si₁₂, ηλεκτρονική ενέργεια (άνευ της ενέργειας μηδενικού σημείου), διόρθωση μηδενικού σημείου ϵ , ενέργεια συνδέσεως 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 (H) | 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 5.1 βρίσκονται οι ενέργειες των δομών του σχήματος 5.2. 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 θεωρίας 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 Si₆ [154], και είναι ενδεικτικές της σημασίας της ηλεκτρονικής συσχέτισης που περιλαμβάνεται στον υπολογισμό για την ενεργειακή διάταξη των δομών.

Ενεργειακά χαμηλή δομή είναι και αυτή που φαίνεται στο σχήμα 5.2i, 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 5.2i 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 5.2h είναι γνωστό και

ως δομή Frank–Kasper (FK) δώδεκα γειτόνων [72]. Η δομή αυτή έχει μελετηθεί στο παρελθόν με tight binding molecular dynamics (TBMD) και DFT [116]. 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 [116]. Η δομική σταθερότητα των νανοσωλήνων αυτών ενδεχομένως να μην σχετίζεται άμεσα με την σταθερότητα του ισομερούς FK, όπως υπέθεσαν οι συγγραφείς της [53], αλλά να αποτελεί εγγενή ιδιότητα των ίδιων των νανοσωλήνων.

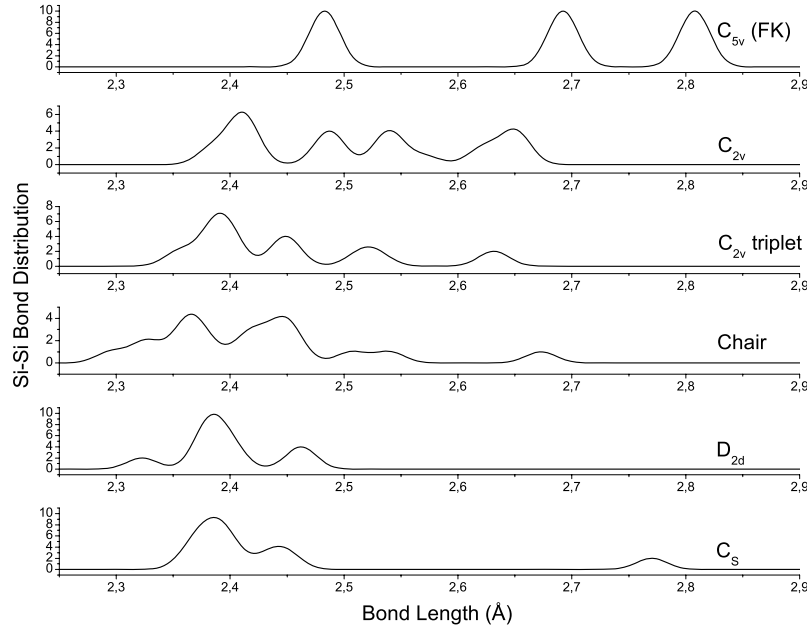
Κατανομή μικρών δεσμού

Τα δομικά χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων μπορούν να απεικονιστούν κατά τρόπο οικονομικό με τη χρήση διαγραμμάτων κατανομής μικρών 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 5.3 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 μικρών δεσμού). Όπως φαίνεται στο σχήμα, για τα ισομερή C_s και D_{2d} η κατανομή των μικρών 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 (shared electron number)* για τους δεσμούς αυτούς είναι 0.6, τιμή αρκετά μεγάλη για να χαρακτηριστεί 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 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 θα εξετάσουμε τις ενέργειες ενσωμάτωσης, αυτό το διαισθητικά αναμενόμενο αποτέλεσμα δεν επαληθεύεται.

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



Σχήμα 5.3: Διαγράμματα κατανομής μικρών δεσμού 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

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 συσσωματώμα πυριτίου και τις συμβολίζουμε εδώ ως EE και $EE2$. Για την περίπτωση του συσσωματώματος $Ni@Si_{12}$ που εξετάζουμε, οι ορισμοί γίνονται

$$EE = [E(Si_{12})_{\kappa\kappa} + E(Ni)] - E(Ni@Si_{12}) \quad (5.1)$$

και

$$EE2 = [E(Si_{12})_{\vartheta\kappa} + E(Ni)] - E(Ni@Si_{12}) \quad (5.2)$$

όπου $(Si_{12})_{\kappa\kappa}$ είναι ο κούφιος κλωβός ατόμων πυριτίου που μένει με την αφαίρεση του κεντρικού ατόμου Ni, και $(Si_{12})_{\vartheta\kappa}$ είναι η δομή της θεμελιώδους κατάστασης του συσσωματώματος Si_{12} [167]. Εάν θεωρήσουμε δύο ισομερή $isom1$ και $isom2$, μπορούμε να δείξουμε ότι οι διαφορά στις ενέργειες ενσωμάτωσής τους σύμφωνα με τον ορισμό $EE2$ ισούται με την διαφορά στις ενέργειες συνδέσεώς τους

$$\begin{aligned} \Delta EE2 &= EE2_{isom1} - EE2_{isom2} \\ &= \{[E(Si_{12})_{\vartheta\kappa} + E(Ni)] - E(Ni@Si_{12})_{isom1}\} \\ &\quad - \{[E(Si_{12})_{\vartheta\kappa} + E(Ni)] - E(Ni@Si_{12})_{isom2}\} \\ &= E(Ni@Si_{12})_{isom2} - E(Ni@Si_{12})_{isom1} \\ &= \{[E(Ni) + 12E(Si_{12})] - BE(Ni@Si_{12})_{isom2}\} \\ &\quad - \{[E(Ni) + 12E(Si_{12})] - BE(Ni@Si_{12})_{isom1}\} \\ &= BE(Ni@Si_{12})_{isom1} - BE(Ni@Si_{12})_{isom2} \\ &= \Delta BE \end{aligned} \quad (5.3)$$

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 [111] ταυτόχρονα και οι δύο τύποι διαγραμμάτων, ενώ η ομοιότητά τους σχολιάζεται ως αξιοσημείωτο και όχι ως κάτι εντελώς αναμενόμενο.

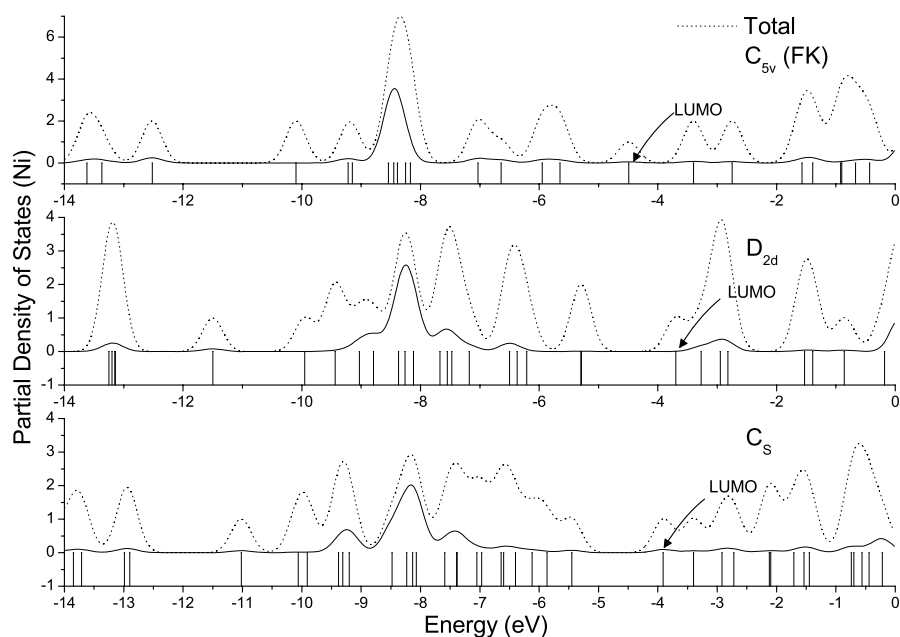
Ο πρώτος ορισμός μας δίνει πληροφορία για την σταθεροποίηση που επιφέρει σε συγκεκριμένη δομή η ενσωμάτωση ατόμου Ni, ενώ ο δεύτερος ορισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης της σταθερότητας των διαφόρων ισομερών Ni@Si₁₂. Ο δεύτερος ορισμός συναντάται και ως *ενέργεια σχηματισμού (formation energy, FE)* [140]. 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 5.1 βρίσκονται οι τιμές για τις ενέργειες ενσωμάτωσης όπως προέκυψαν από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήσαμε με DFT στα πλαίσια του 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. Την 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 συνδέσεως, 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 συνδέσεως 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.

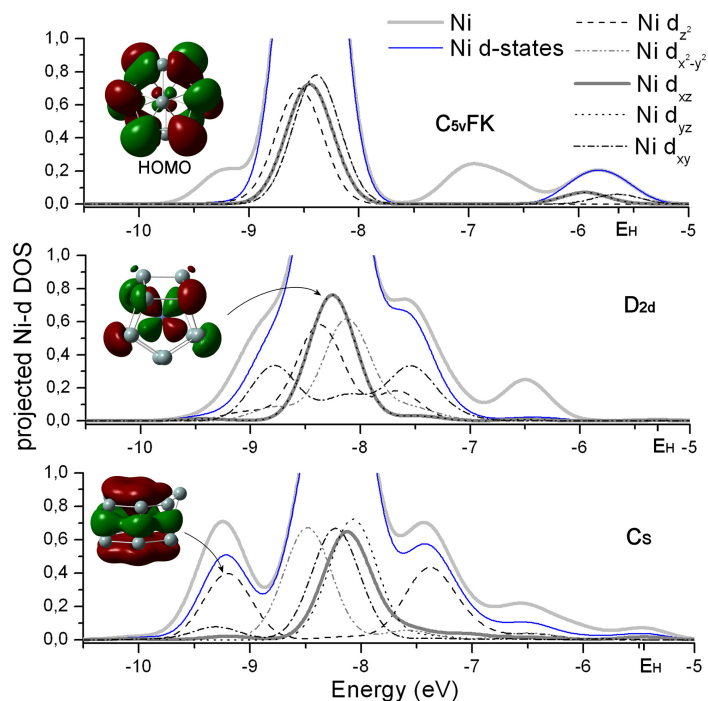
Πυκνότητα καταστάσεων

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 5.4 παραθέτουμε τα διαγράμματα ενεργειακών καταστάσεων μαζί με τα διαγράμματα DOS (διακεκομμένες γραμμές) και PDOS (συμπαγείς γραμμές) για τρία ισομερή του Ni@Si₁₂, 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* 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 εμφανής απ' ό,τι για την D_{2d} . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ανομοιογενές (μη ισοτροπικό) πεδίο που δημιουργούν τα άτομα Si που περιστοιχίζουν το Ni. Το φαινόμενο δεν παρατηρείται στην περίπτωση της C_{5v}



Σχήμα 5.4: 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 5.5: 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.

δομής, η οποία έχει πιο σφαιρικό σχήμα και υψηλότερη συμμετρία και κατά συνέπεια δημιουργεί ομοιόμορφο πεδίο στο κέντρο.

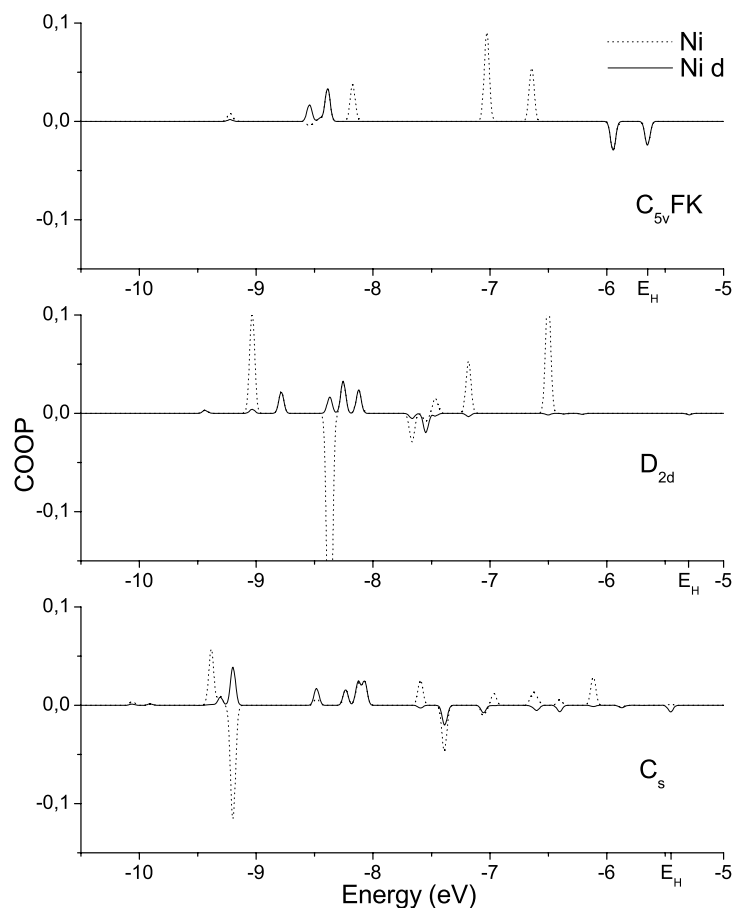
Στο σχήμα 5.5 φαίνονται οι πυκνότητες των επιμέρους Ni-3d καταστάσεων, δηλαδή καθενός εκ των $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ (e_g) και d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_{2g}) καταστάσεων. Η διερεύνηση της δεσμικότητας των καταστάσεων έγινε με τα διαγράμματα *Crystal Orbital Overlap Population (COOP)* [89, 92] του σχήματος 5.6. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην επικάλυψη των d ατομικών τροχιακών του Ni με όλα τα τροχιακά όλων των ατόμων 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 στο κεφάλαιο 4. 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 (4.71). 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 5.5 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 5.5 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 του σχήματος 5.5 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.

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 5.5 για την περίπτωση αυτή φαίνεται το HOMO του ισομερούς C_{5v} όπου διακρίνονται αυτά τα χαρακτηριστικά (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



Σχήμα 5.6: 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 .

το HOMO (ή ένα μικρό υποσύνολο των υψηλότερων κατειλημμένων επιπέδων) και από το LUMO (ή ένα μικρό υποσύνολο των χαμηλότερων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών) [89]. 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 Μπουμπρακίς *et al.* [121], οι οποίοι βρήκαν ότι πηγαίνοντας από αριστερά προς τα δεξιά στη 3*d*-σειρά των μετάλλων μετάπτωσης ο χαρακτήρας των μετωπικών τροχιακών² 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

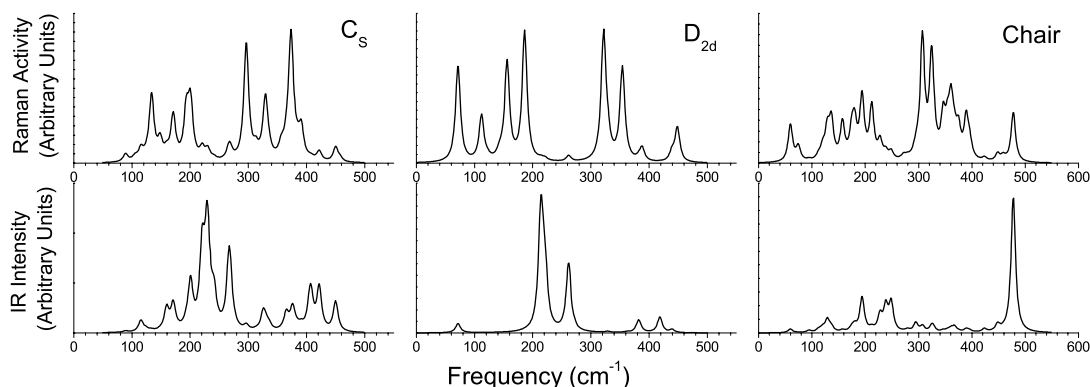
²Τα HOMO και LUMO τροχιακά συλλογικά καλούνται μετωπικά τροχιακά (*frontier orbitals*)

εικόνα του σχήματος 5.5.

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 *s* ή *p* ηλεκτρόνιο, συμπεραίνουμε ότι 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.

IR και Raman φάσματα

Ο υπολογισμός των infrared (υπέρυθρο – IR) και Raman φασμάτων των ισομερών έγινε με σκοπό τη διευκόλυνση της πειραματικής αναγνώρισης των ισομερών. Στο σχήμα 5.7 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 5.2 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 5.7: 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.

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 τρό-

Πίνακας 5.2: 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 | — | — | — |

πος 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 5.2a) ταλαντώνονται αντισυμμετρικά μεταξύ τους, 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.

Μέσο μεταφοράς φορτίου

Μια πολύ ενδιαφέρουσα πιθανή πρακτική εφαρμογή των συσσωματωμάτων πυριτίου με ενσωματωμένο μέταλλο μετάπτωσης, ή υλικών που προκύπτουν 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 5.8.2) μέσω 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 - n) σε διεπιφάνειες μ - n [56, 57]. Ο συστηματικός καθορισμός του ύψους των φραγμάτων Schottky είναι σημαντικό θέμα στη βιομηχανία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Πίνακας 5.3: Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του Ni@Si₁₂, (vertical) ενέργεια ιονισμού IP , (vertical) ηλεκτροσυγγένεια EA , χημικό δυναμικό μ , χημική σκληρότητα η και ενεργειακό χάσμα HL . Τα ισομερή χαρακτηρίζονται από την ομάδα σημείου τους.

| Sym | IP (eV) | EA (eV) | μ (eV) | η (eV) | μ/η | HL χάσμα (eV) |
|---------------|---------|---------|------------|-------------|------------|---------------|
| C_s | 6.69 | 2.54 | -4.62 | 2.07 | -2.23 | 1.55 |
| D_{2d} | 6.57 | 1.92 | -4.24 | 2.33 | -1.82 | 1.60 |
| C_1 (chair) | 6.70 | 2.59 | -4.64 | 2.06 | -2.26 | 1.53 |
| C_{2h} | 5.90 | 2.31 | -4.10 | 1.80 | -2.28 | 1.02 |
| C_{2v_t} | 6.59 | 2.67 | -4.63 | 1.96 | -2.37 | 1.20 |
| C_{2v} | 6.89 | 2.64 | -4.76 | 2.13 | -2.24 | 1.55 |
| C_2 | 7.05 | 2.69 | -4.87 | 2.18 | -2.23 | 1.68 |
| C_{5v} | 7.31 | 2.69 | -5.00 | 2.31 | -2.16 | 1.67 |
| C_{5v} (FK) | 7.16 | 3.05 | -5.11 | 2.05 | -2.49 | 1.16 |

Οι ποσότητες με τις οποίες εργαζόμαστε είναι το χημικό δυναμικό (*chemical potential*) μ , η χημική σκληρότητα³ (*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 [39, 118].

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 [39]. Ο υπολογισμός τους γίνεται με προσέγγιση διαφορών τριών σημείων (*three-point finite-difference approximation*) η οποία δίνει τις εξισώσεις (5.26) και (5.25)

³Το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO και η χημική σκληρότητα συσχετίζονται στο πλαίσιο ισχύος του θεωρήματος Koopman. Συγκεκριμένα, η τιμή της χημικής σκληρότητας βρίσκεται στο μέσο της ενεργειακής περιοχής μεταξύ του HOMO και του LUMO. Συνέπεια αυτού είναι ότι η χημική σκληρότητα δίνει μηδενικής τάξης προσέγγιση των μεταβολών του ενεργειακού χάσματος HL. Με βάση αυτό λέμε ότι *σκληρά μόρια* (*hard molecules*) έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα HL, ενώ *μαλακά μόρια* (*soft molecules*) έχουν μικρό ενεργειακό χάσμα HL. Λεπτομέρειες δίνονται στην εργασία Ralph G. Pearson, "Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory.", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83**, 8440 (1986)

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

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 n πειραματική ηλεκτροσυγγένεια είναι αρνητική, ο υπολογισμός της ηλεκτροσυγγένειας ενέχει προβλήματα [145]. 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 [145]. Στη δική μας περίπτωση, όπου οι τιμές της EA είναι ξεκάθαρα θετικές, οι σχέσεις (5.26) και (5.25) δίνουν τα πιο ακριβή αποτελέσματα.

Στον πίνακα 5.3 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 τα οποία έχουμε δείξει ότι είναι δυναμικά ασταθή (π.χ. C_{5v} FK) για λόγους σύγκρισης με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, όπου στο μεγαλύτερο μέρος των εργασιών 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} [167] έδωσε τιμή 7.39 eV, η οποία είναι σε άριστη συμφωνία με το πειραματικό εύρος από 7.17 έως 7.46 eV [75].

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.* [118]). Στην τελευταία στήλη του πίνακα 5.3 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.

5.3.3 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας και χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό B3LYP βρήκαμε τη δομή της θεμελιώδους κατάστασης του ισομερούς Ni@Si₁₂ 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 μη-δενικού 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 ενεργειακά σημαντικά υψηλότερα. Με σκοπό τον μελλοντικό πειραματικό χαρακτηρισμό των δομών παραθέτουμε τα IR και Raman φάσματα των δύο ενεργειακά χαμηλότερων ισομερών. Τέλος, υπολογίζοντας το δυναμικό ιονισμό, ηλεκτροσυγγένεια, χημικό δυναμικό και τη χημική σκληρότητα, εξετάσαμε τη δυνατότητα χρήσης των συσσωματωμάτων αυτών ως δέκτες μεταφοράς φορτίου προς άλλα υλικά.

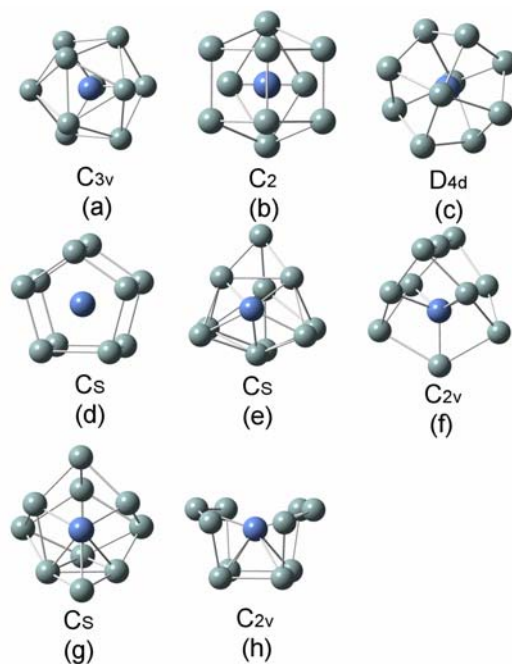
Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν στη συστοιχία υπολογιστών Moly της ομάδας μοριακού σχεδιασμού υλικών, στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών. Περισσότερα στοιχεία για τη συστοιχία Moly, αλλά και γενικότερα για συστοιχίες τύπου Beowulf δίνονται σε επόμενο κεφάλαιο.

5.4 Μικρότερα συσσωματώματα – Ni@Si₁₀

Έχοντας μελετήσει με χαρακτηριστικά αναλυτικό τρόπο τις δομικές, ηλεκτρονικές και δονητικές ιδιότητες για το συσσωμάτωμα Ni@Si₁₂ και γνωρίζοντας πλέον τις κύριες δυσκολίες που ενέχουν υπολογισμοί σε συστήματα που περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης, είμαστε σε θέση να προχωρήσουμε σε μια ολοκληρωμένη μελέτη της σειράς συσσωματωμάτων Ni@Si_{*n*} για τιμές *n* από 3 έως 12. Μια μελέτη αυτού του τυπου μπορεί να αποκαλύψει κάποιο σχήμα ανάπτυξης μεταξύ συσσωματωμάτων που ενσωματώνουν μέταλλο μετάπτωσης με διαφορετικό πλήθος ατόμων πυριτίου. Ξεκινάμε προς την κατεύθυνση αυτή με την μελέτη του συσσωματώματος Ni@Si₁₀.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται και τεχνικές λεπτομέρειες είναι όμοιες με αυτές που αναφέρουμε στην περίπτωση Ni@Si₁₂. Συνοπτικά, ο κύριος όγκος των υπολογισμών βασίζεται στη θεωρία συναρτησιακού ηλεκτρονιακής πυκνότητας κάνοντας χρήση του υβριδικού συναρτησιακού B3LYP [144] με το σύνολο βάσης τριπλού ζίτα TZVP [138]. Για τις τέσσερις ενεργειακά χαμηλότερες τελικές δομές (με συμμετρία C_{3v} , C_2 , D_{4d} και C_s) πραγματοποιούμε και συγκριτική μελέτη με άλλο επίπεδο θεωρίας, συγκεκριμένα με θεωρία διαταραχών Møller–Plesset δευτέρας και τετάρτης τάξης. Οι αρχικές γεωμετρίες υιοθετούνται από τις τελικές γεωμετρίες του συσσωματώματος Ni@Si₁₂ που παρουσιάσαμε στις προηγούμενες παραγράφους με κατάλληλη αφαίρεση δύο ατόμων Si. Η αφαίρεση των ατόμων πυριτίου για τον σχηματισμό των αρχικών γεωμετριών έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να προκύπτουν αντιπροσωπευτικές

γεωμετρίες και από τα τρία δομικά μοτίβα, συγκεκριμένα το κυβικό, εξαγωνικό και εικοσαεδρικό. Χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον αρχικές γεωμετρίες οι οποίες σχηματίστηκαν από τα ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του συσσωματώματος Si_{10} τοποθετώντας ένα άτομο Ni πλησίον του κέντρου. Η συγκεκριμένη μέθοδος έδωσε μαλλον «φτωχές» αρχικές γεωμετρίες. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν αρχικές γεωμετρίες που προκύπτουν από τα ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του συσσωματώματος Si_{11} με αντικατάσταση (μεμονομένων) επιλεγμένων ατόμων Si από Ni.



Σχήμα 5.8: Τα ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του συσσωματώματος Ni@Si_{10} , όπως αυτά προκύπτουν σε επίπεδο θεωρίας DFT/B3LYP. Η διάταξη των δομών είναι αύξουσας ενέργειας και χαρακτηρίζονται από την ομάδα σημείου τους. Οι δεσμοί Ni-Si έχουν αφαιρεθεί όπου κρίθηκε απαραίτητο για λόγους διαύγειας των σχημάτων.

5.4.1 Αποτελέσματα

Οι υπολογισμοί στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού ηλεκτρονιακής πυκνότητας με τον συνδυασμό συναρτησιακού και συνόλου βάσης B3LYP/TZVP μας δίνουν τέσσερα ενεργειακά χαμηλά και σχεδόν ισοενεργειακά ισομερή για το συσσωμάτωμα Ni@Si_{10} . Οι ομάδες σημείου των ισομερών είναι C_{3v} , C_2 , D_{4d} και C_s . Στο Σχ. 5.8 φαίνονται τα ισομερή αυτά μαζί με τα αμέσως ενεργειακά υψηλότερά τους. Ο προσανατολισμός των δομών στο Σχ. 5.8 είναι τέτοιος που ο κύριος άξονας συμμετρίας είναι σχεδόν κάθετος (με ελαφρά κλίση για λόγους προοπτικής) στη σελίδα (προς τα έξω).

Το ισομερές υψηλότερης συμμετρίας είναι το 5.8c με συμμετρία D_{4d} . Το ισομερές αυτό προκύπτει από βελτιστοποίηση γεωμετρίας χρησιμοποιώντας ως αρχική γεωμετρία το τρίτο ενεργειακά χαμηλότερο ισομερές του Si_{10} (Σχ. 10c της αναφοράς [166]) και τοποθετώντας ένα άτομο Ni στο κέντρο. Η δομή αυτή παρουσιάζει μια ασθενή δυναμική αστάθεια καθώς δονητική ανάλυση αποκάλυψε τρόπους δόνησης με μιγαδικές συχνότητες. Επειδή οι τιμές των συχνοτήτων έχουν απολύτως μικρές τιμές είναι πιθανό σε άλλο επίπεδο θεωρίας να είναι ευσταθείς. Παραμορφώνοντας ελαφρά τη δομή ακολουθώντας τα ιδιοδιανύσματα των τρόπων ταλάντωσης με τις μιγαδικές

συχνότητες οδηγούμαστε στη δομή του Σχ. 5.8b (με συμμετρία C_2). Στην ίδια δομή καταλήγουμε με βελτιστοποίηση γεωμετρίας αρχικής δομής η οποία προκύπτει από τη δομή ελάχιστης ενέργειας του συσσωματώματος Ni@Si₁₂ (με κατάλληλη αφαίρεση δύο ατόμων Si). Η δομή 5.8a (με συμμετρία C_{3v}) προκύπτει από βελτιστοποίηση γεωμετρίας αρχικής δομής βασισμένης στη γεωμετρία θεμελιώδους κατάστασης του συσσωματώματος Si₁₀, δηλαδή του ισομερούς 10a της αναφοράς [166], έχοντας τοποθετήσει άτομο Ni στο κέντρο του. Οι δομές που αναφέραμε φαινομενικά μοιάζουν πολύ μεταξύ τους και μπορούν εύκολα η μία να προκύψει από την άλλη με σχετικά μικρές διαταραχές. Ωστόσο, έχουν σημαντικές διαφορές όπως μαρτυρεί το γεγονός της ύπαρξης κυρίων αξόνων συμμετρίας διαφορετικής τάξης.

Εξετάζοντας τον πίνακα 5.4 γίνεται εμφανές ότι από τους υπολογισμούς B3LYP/TZVP δεν μπορούμε να οδηγηθούμε σε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τη γεωμετρία θεμελιώδους κατάστασης του συσσωματώματος Ni@Si₁₀. Οι ενεργειακές διαφορές είναι πολύ μικρές μεταξύ των πρώτων τριών δομών, αλλά η τάση είναι η υποψίφια δομή να είναι είτε συμμετρίας C_{3v} είτε C_2 (με χαλαρά κριτήρια C_{2v}). Υπολογισμοί με θεωρία διαταραχών Møller–Plesset δευτέρας τάξης δεν ξεκαθαρίζουν οριστικά το τοπίο όπως φαίνεται από τις πρώτες τιμές εντός παρενθέσεων στον πίνακα 5.4. Οι πρώτες τιμές στις παρενθέσεις αντιστοιχούν στις ίδιες δομές βελτιστοποιημένες όμως σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών Møller–Plesset δευτέρας τάξης. Οι τιμές των διαφορών ενέργειας ενισχύουν την προηγούμενη εκτίμηση που κάναμε, ότι δηλαδή η δομή είναι είτε συμμετρίας C_{3v} είτε C_2 . Το τοπίο ξεκαθαρίζεται πραγματοποιώντας ενεργειακό υπολογισμό (single point) για τις γεωμετρίες που δίνει η θεωρία MP2, σε επίπεδο πλήρους θεωρίας διαταραχών Møller–Plesset τετάρτης τάξης (MP4(SDQ) ή full MP4). Τα αποτελέσματα που δίνονται στον πίνακα 5.4 ως οι δεύτερες τιμές εντός παρενθέσεων δείχνουν ότι στο επίπεδο MP4 η δομή θεμελιώδους κατάστασης είναι η 5.8a συμμετρίας C_{3v} .

Πίνακας 5.4: Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του Ni@Si₁₀, διαφορά ενέργειας από τη θεμελιώδη γεωμετρία ΔE , ενεργειακό χάσμα HL , ενέργεια συνδέσεως BE και ενέργεια συνδέσεως ανά άτομο $BE/\text{άτομο}$. Τα ισομερή χαρακτηρίζονται από την ομάδα σημείου τους ενώ δίνεται η αντιστοιχία τους με τα ισομερή του Σχ. 5.8. Οι τιμές προκύπτουν από DFT στο επίπεδο του συναρτησιακού B3LYP κάνοντας χρήση του συνόλου βάσης TZVP. Οι τιμές εντός παρενθέσεων προκύπτουν στο επίπεδο θεωρίας διαταραχών Møller–Plesset δευτέρας τάξης και τετάρτης τάξης.

| Sym | ισομερές | ΔE (eV) | HL (eV) | BE (eV) | BE/άτομο (eV/άτομο) |
|----------|----------|-------------------|---------|---------|---------------------|
| C_{3v} | a | 0.00 (0.00, 0.00) | 2.93 | 34.88 | 3.17 |
| C_2 | b | 0.00 (0.02, 0.28) | 2.89 | 34.88 | 3.17 |
| D_{4d} | c | 0.01 (0.23) | 2.97 | 34.86 | 3.17 |
| C_s | d | 0.43 (1.81) | 1.09 | 34.44 | 3.13 |
| C_s | e | 0.90 | 2.68 | 33.97 | 3.09 |
| C_{2v} | f | 1.23 | 2.77 | 33.65 | 3.06 |
| C_s | g | 1.26 | 2.42 | 33.62 | 3.06 |
| C_{2v} | h | 1.47 | 1.79 | 33.40 | 3.04 |

Τα ισομερή στα σχήματα 5.8e και 5.8g, των οποίων η συμμετρία είναι C_s , προκύπτουν από βελτιστοποίηση γεωμετρίας δομών βασισμένων σε χαμηλής ενέργειας ισομερή του συσσωματώματος Si₁₁. Συγκεκριμένα, οι αρχικές γεωμετρίες σχηματίστηκαν υποκαθιστώντας ένα άτομο Si με άτομο Ni στα ισομερή 11b και 11a της αναφοράς [166], αντίστοιχα. Στα ισομερή 5.8e και 5.8g τα άτομα Ni είναι και στις δύο περιπτώσεις εξωεδρικά. Το άτομο Ni στις δομές 5.8f και 5.8h δεν είναι εξωεδρικό,

ωστόσο δεν περιβάλλεται εξ' ολοκλήρου από άτομα Si. Συγκεκριμένα, στις δύο αυτές περιπτώσεις υπάρχει σημαντική επιφάνεια στην οποία το άτομο Ni μένει εκτεθειμένο.

Τα αποτελέσματα αυτά δεν μας δίνουν κάποιον βέβαιο μηχανισμό που να μας επιτρέπει να προβλέπουμε την ανάπτυξη (αύξηση του n) των θεμελιωδών δομών συσσωματωμάτων με μέταλλο μετάπτωσης. Γίνεται ωστόσο αντιληπτό ότι γειτονικά συσσωματώματα (παραπλήσιο n) διαθέτουν ισομερή χαμηλής ενέργειας που ανήκουν στα ίδια δομικά μοτίβα (αν όχι στις ίδιες ομάδες σημείου). Συγκεκριμένα για την περίπτωση που εξετάζουμε, έχουμε συγγενικά (δηλ. με σημαντικές δομικές ομοιότητες) ισομερή για $n = 12$ και $n = 10$ με συμμετρία C_s (5.8d) και C_2 . Το ισομερές C_s για $n = 10$ αποτελείται από δύο πεντάγωνα σε παράλληλα επίπεδα, ενώ αντίστοιχα για $n = 12$ είναι εξάγωνα σε παράλληλα επίπεδα. Όπως είδαμε, για $n = 12$ η δομή έρχεται δεύτερη ενεργειακά, πολύ κοντινή της θεμελιώδους δομής D_{2d} . Το ισομερές C_2 για $n = 10$ σχηματίζει έναν κλωβό με έδρες τετράγωνα (n ακριβέστερα ρόμβους) που συνορεύουν με τρίγωνα. Η δομή αυτή έχει σημαντικές ομοιότητες με τη φουλερενοειδή θεμελιώδη δομής D_{2d} για $n = 12$.

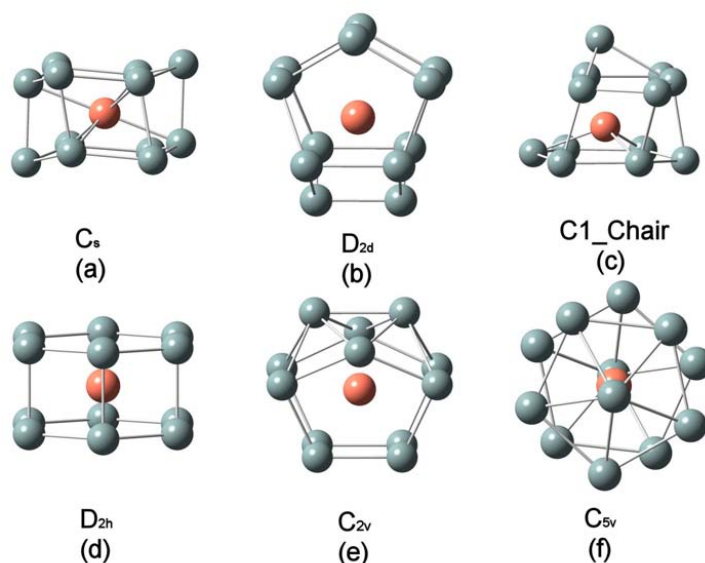
Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί στο διεθνές συνέδριο ICCMSE 2006 και δημοσιεύει στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* **7B**, 1182–1185 (2006).

5.5 Παράλληλη μελέτη των συσσωματωμάτων Ni@Si₁₂ και Cu@Si₁₂

Ένα βήμα προς την κατανόηση της σπουδαιότητας της πλήρωσης d -φλοιών (d -shell filling) είναι μέσω της μελέτης της επίδρασης που επιφέρει στα συστήματα n αλλαγή του ενσωματωμένου μετάλλου μετάπτωσης. Οι d -καταστάσεις εισάγονται στα συστήματα από τα ενσωματωμένα μέταλλα μετάπτωσης. Τα μέταλλα μετάπτωσης (της $3d$ σειράς που μελετάμε) διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το πλήθος των d -ηλεκτρονίων που διαθέτουν. Μεταβάλλοντας το μέταλλο μετάπτωσης αλλάζει η σταθεροποιητική επίδραση που επιφέρουν στα συσσωματώματα τύπου κλωβού στα οποία ενσωματώνονται. Στην παράγραφο αυτή μελετάμε δύο συστήματα με διαφορετικό spd -υβριδισμό, συγκεκριμένα επιλέγουμε για μέταλλα μετάπτωσης το Ni και Cu με ηλεκτρονική κατάληψη $[Ar]3d^84s^2$ και $[Ar]3d^{10}4s^1$ αντίστοιχα και μελετάμε τα συσσωματώματα Ni@Si₁₂ και Cu@Si₁₂.

Οι τεχνικές λεπτομέρειες και μέθοδοι που ακολουθήσαμε είναι παρόμοιες με αυτές που περιγράφονται στη μελέτη του συσσωματώματος Ni@Si₁₂. Στη συγκριτική μελέτη περιλαμβάνουμε τη θεμελιώδη δομή για την περίπτωση του συσσωματώματος Cu@Si₁₂ καθώς και τα αμέσως ενεργειακά υψηλότερα ισομερή τύπου κλωβού. Στην αναφορά [153] γίνεται μια εκτενής μελέτη και αναζήτηση σταθερών ισομερών του συσσωματώματος Cu@Si₁₂ και δίνονται τρία ισομερή ενεργειακά χαμηλότερα από το δεύτερο ισομερές που παρουσιάζουμε εδώ (συμμετρίας D_{2d}). Δύο από τα ισομερή αυτά (ενεργειακά ενδιάμεσα των C_s και D_{2d}) είναι τύπου υποκατάστασης και ένα τύπου προσρόφησης. Στο Σχ. 5.9 δίνουμε τα χαμηλότερης ενέργειας ισομερή τύπου κλωβού, τα οποία είναι σε πολύ καλή αντιστοιχία με αυτά του συσσωματώματος Ni@Si₁₂, με τα οποία έχουν ίδια συμμετρία και δομική προέλευση.

Οι δομικές διαφορές και ομοιότητες των δύο χαμηλότερων ισομερών (C_s και D_{2d}) μπορούν εύκολα και συγκεντρωτικά να εκτιμηθούν κάνοντας χρήση των διαγραμμάτων μικρών δεσμού που δίνουμε στο Σχ. 5.10. Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι το ισομερές C_s του συσσωματώματος Cu@Si₁₂ είναι πιο συμμετρικό από το αντίστοιχο του Ni@Si₁₂, αφού έχουμε πιο περιορισμένο εύρος κατανομής μικρών δεσμού, ενώ δεν υπάρχει η κορυφή στα 2.77 Å. Το γεγονός αυτό θα πρέπει να αντανακλάται

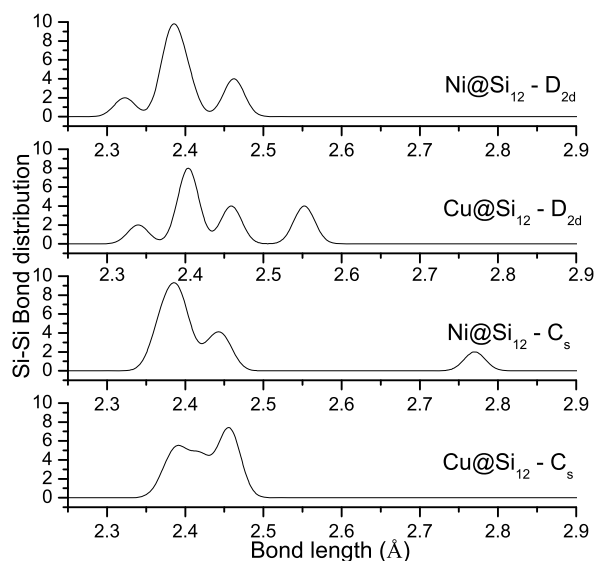


Σχήμα 5.9: Τα ενεργειακά χαμηλότερα ισομερή του συσσωματώματος Cu@Si₁₂, όπως αυτά προκύπτουν σε επίπεδο θεωρίας DFT/B3LYP. Η διάταξη των δομών είναι αύξουσας ενέργειας και χαρακτηρίζονται από την ομάδα σημείου τους. Οι δεσμοί Cu–Si έχουν αφαιρεθεί όπου κρίθηκε απαραίτητο για λόγους διαύγειας των σχημάτων.

και στα ηλεκτρονικά και ενεργειακά (ενέργεια συνδέσεως) χαρακτηριστικά τους. Η υψηλότερη μέση συμμετρία των δομών με Cu σε σχέση με αυτές του Ni είναι γενικότερο χαρακτηριστικό όλων των υπό εξέταση δομών. Για παράδειγμα, το ισομερές του συσσωματώματος Ni@Si₁₂ για το οποίο δίνουμε συμμετρία D_{2h} , εάν χρησιμοποιηθούν αυστηρά κριτήρια συμμετρίας αυτή γίνεται C_{2h} , ενώ το αντίστοιχο ισομερές του Cu@Si₁₂ έχει συμμετρία D_{6h} (με χαλαρά κριτήρια συμμετρίας). Αυτό σχετίζεται με την σφαιρική συμμετρία του συμπληρωμένου 3d-φλοιού του Cu. Σημειώνουμε ότι και οι δύο δομές C_s έχουν προκύψει από στρεβλώσεις ενός αρχικού εξαγωνικού πρίσματος το οποίο παρουσιάζει αυξημένη σταθερότητα ανεξάρτητα του ενσωματωμένου μετάλλου μετάπτωσης. Ωστόσο, δομικές διαταραχές τύπου Jahn–Teller αναμένεται να χαμηλώσουν (σπάσουν) την υψηλή συμμετρία, όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις που εξετάζουμε για Ni και Cu. Εναλλακτικά, η δυναμική σταθερότητα των δομών εξετάζεται με δονητική ανάλυση. Τέτοιες αναλύσεις για τις δομές υψηλής συμμετρίας του Ni (αντίστοιχες των Σχ. 5.9d και 5.9f) πράγματι αποκαλύπτουν την ύπαρξη τρόπων ταλάντωσης με μιγαδικές συχνότητες.

Τα διαγράμματα κατανομής μικρών δεσμού του Σχ. 5.10 δείχνουν και την τάση των ατόμων Ni και Cu να έχουν δέκα εγγύτατους γείτονες αντί για δώδεκα. Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Andriotis *et al.* που έδειξαν [53] ότι σταθεροί νανοσωλήνες πυριτίου (κατασκευασμένα χρησιμοποιώντας προχωρημένα 3d-μετάλλα μετάπτωσης) προτιμούν στρεβλωμένη δομή συμμετρίας C_{5v} , στην οποία τα άτομα των μετάλλων μετάπτωσης έχουν δέκα εγγύτατους γείτονες. Ωστόσο, το ισομερές C_{5v} που παρουσιάζουμε εδώ είναι δυναμικά ασταθές, γεγονός που υποδηλώνει ότι η σταθερότητα του C_{5v} νανοσωλήνα είναι μάλλον εγγενής και όχι απόρροια αυτής του C_{5v} συσσωματώματος.

Στον πίνακα 5.5 δίνονται σε αντιπαράθεση οι ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του Ni@Si₁₂ και Cu@Si₁₂, συγκεκριμένα η διαφορά ενέργειας από τη θεμελιώδη δομή, ΔE , το ενεργειακό χάσμα, HL , η ενέργεια συνδέσεως ανά άτομο, $BE/\text{άτομο}$, και οι ενέργειες ενσωμάτωσης EE και $EE2$. Οι ενέργειες ενσωμάτωσης που δίνονται στον



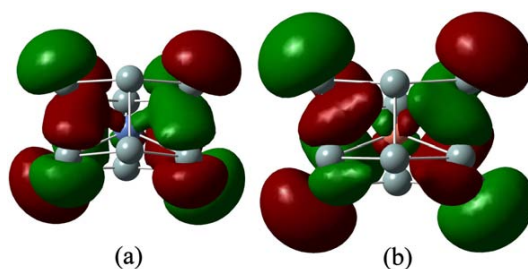
Σχήμα 5.10: Συγκριτικό διάγραμμα μηκών δεσμού Si-Si για τα ισομερή C_s και D_{2d} των συσσωματωμάτων $Ni@Si_{12}$ και $Cu@Si_{12}$.

Πίνακας 5.5: Ενεργειακές ιδιότητες των ισομερών του $Ni@Si_{12}$ και $Cu@Si_{12}$, διαφορά ενέργειας από τη θεμελιώδη δομή ΔE , ενεργειακό χάσμα HL , ενέργεια συνδέσεως ανά άτομο $BE/\text{άτομο}$ και ενέργειες ενσωμάτωσης EE και $EE2$.

| Ισομερές | $Ni@Si_{12}$ | | | | | $Cu@Si_{12}$ | | | | |
|----------|--------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------|--------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------|
| | ΔE (eV) | HL (eV) | $BE/\text{άτομο}$ (eV)/άτομο | EE (eV) | $EE2$ (eV) | ΔE (eV) | HL (eV) | $BE/\text{άτομο}$ (eV)/άτομο | EE (eV) | $EE2$ (eV) |
| C_s | 0.00 | 1.55 | 3.17 | 5.43 | 3.32 | 0.00 | 1.05 | 3.08 | 4.03 | 2.11 |
| D_{2d} | 0.04 | 1.60 | 3.17 | 6.02 | 3.28 | 0.74 | 1.13 | 3.02 | 4.25 | 1.37 |
| chair | 0.51 | 1.53 | 3.13 | 5.43 | 2.82 | 1.09 | 1.53 | 2.99 | 3.70 | 1.02 |
| D_{2h} | 0.52 | 1.02 | 3.13 | 5.44 | 2.80 | 1.32 | 0.42 | 2.97 | 3.57 | 0.80 |
| C_{2v} | 0.69 | 1.20 | 3.12 | 5.69 | 2.64 | 1.56 | 1.12 | 2.96 | 3.54 | 0.56 |
| C_{5v} | 2.06 | 1.16 | 3.01 | 4.49 | 1.26 | 1.66 | 1.39 | 2.95 | 3.96 | 0.45 |

πίνακα 5.5 έχουν οριστεί στις σχέσεις 5.1 και 5.2. Παρατηρούμε ότι τόσο οι ενέργειες συνδέσεως όσο οι ενέργειες ενσωμάτωσης των ισομερών του συσσωματώματος $Ni@Si_{12}$ είναι καλύτερες από τις αντίστοιχες για το $Cu@Si_{12}$ κατά περίπου 0.1 eV για την $BE/\text{άτομο}$ και 1.4 έως και 1.8 eV για την EE . Επιβεβαιώνουμε έτσι την ικανότητα των ατόμων Ni να σταθεροποιούν τις δομές τύπου κλωβού καλύτερα από τα άτομα Cu. Τα μεγαλύτερα ενεργειακά χάσματα HL στα ισομερή του $Ni@Si_{12}$ (κατά περίπου 0.5 eV) επίσης επιβεβαιώνουν αυτή τη σταθερότητα.

Τα ισομερή συμμετρίας C_s και D_{2d} τόσο του συσσωματώματος $Ni@Si_{12}$ όσο και του $Cu@Si_{12}$ κυριαρχούνται από καταστάσεις sp πυριτίου. Στο Σχ. 5.11 φαίνονται τα HOMO του ισομερούς συμμετρίας C_s των συσσωματωμάτων $Ni@Si_{12}$ και $Cu@Si_{12}$. Στην περίπτωση του Ni έχουμε ελαφρώς μεγαλύτερη συμβολή d -καταστάσεων στο HOMO. Αυτό είναι σε συμφωνία με τα συμπεράσματα της αναφοράς [121] σύμφωνα με την οποία έχουμε αύξηση του d -χαρακτήρα στα HOMO καθώς μεταβαίνουμε από Cu προς Ni. Αυτό ισχύει εν μέρει και για τα LUMO. Από ανάλυση διαγραμμάτων COOP αλλά και από επισκόπηση των τροχιακών στο Σχ. 5.11 βρίσκουμε ότι για τις C_s δομές στο $Ni@Si_{12}$ η συμβολή των d -καταστάσεων έχουν ελαφρώς δεσμικό χαρακτήρα ενώ στο $Cu@Si_{12}$ η συμβολή είναι ελαφρώς αντιδεσμική (και στις δύο περιπτώσεις



Σχήμα 5.11: Σύγκριτικό διάγραμμα των HOMO για το ισομερές C_s των συσσωματωμάτων (a) Ni@Si_{12} και (b) Cu@Si_{12} .

πάντως τείνουμε στη μη-δεσμική συμβολή). Η συνολική συμβολή του ατόμου Ni στις καταστάσεις είναι περίπου 7% (για το C_s ισομερές) ενώ του ατόμου Cu είναι σχεδόν μηδενική (μηδενική συμβολή s και p και οριακή συμβολή d). Τέλος, η μεγάλη διαφορά μεταξύ των ενεργειών ενσωμάτωσης για τις δύο περιπτώσεις (Ni και Cu) αποδίδονται στον πιο αδρανή $3d$ -φλοιό του Cu (αφού είναι συμπληρωμένος) και στη σφαιρική συμμετρία του ημισυμπληρωμένου $4s$ -φλοιού.

5.6 Ισοηλεκτρονικά συσσωματώματα Co@Si_{12}^- , Ni@Si_{12} και Cu@Si_{12}^+

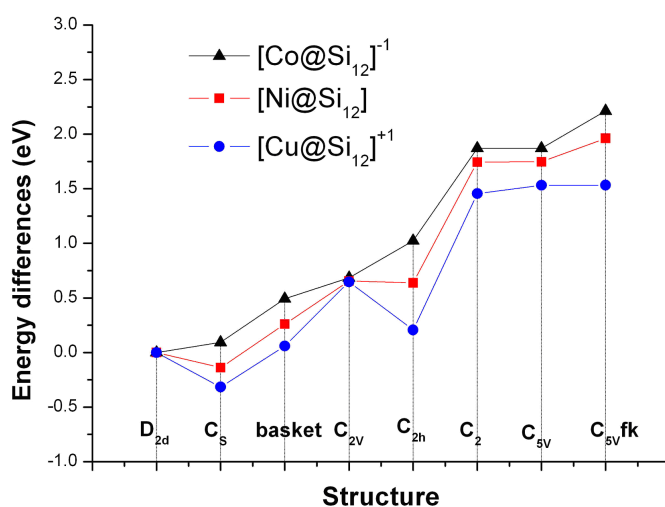
Σε μια τελική προσπάθεια για την εκτίμηση του ρόλου και της σπουδαιότητας της πλήρωσης d -φλοιών σχετικά με τις δομικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων πυριτίου με μέταλλα μετάπτωσης, πραγματοποιούμε παράλληλη και συγκριτική μελέτη ισοηλεκτρονικών συστημάτων. Συγκεκριμένα, μελετάμε τρία διαφορετικά συσσωματώματα που περιέχουν για μέταλλο μετάπτωσης Co, Ni και Cu. Η επιλογή των μετάλλων μετάπτωσης είναι τέτοια που να διαφέρουν από τον ατομικό αριθμό του Ni κατά ένα. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να σχηματίσουμε ισοηλεκτρονικά συστήματα φορτίζοντας κατάλληλα το σύστημα με φορτίο +1 ή -1, και έτσι τα τελικά προς μελέτη συστήματα είναι Co@Si_{12}^- , Ni@Si_{12} και Cu@Si_{12}^+ .

Πίνακας 5.6: Συγκριτικός πίνακας διαφοράς ενέργειας από το ισομερές D_{2d} , ΔE , των συσσωματωμάτων Co@Si_{12}^- , Ni@Si_{12} και Cu@Si_{12}^+ . Οι ενέργειες προκύπτουν από υπολογισμούς DFT με το συναρτησιακό B3LYP και χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης 6-31G*.

| Sym | ΔE (eV) | | |
|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| | $[\text{Co@Si}_{12}]^-$ | Ni@Si_{12} | $[\text{Cu@Si}_{12}]^+$ |
| D_{2d} | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C_s | 0.08 | -0.14 | -0.30 |
| $C_1(\text{chair})$ | 0.49 | 0.24 | 0.08 |
| C_{2v} | 0.68 | 0.65 | 0.65 |
| C_{2h} | 1.03 | 0.63 | 0.22 |
| C_2 | 1.88 | 1.71 | 1.47 |
| C_{5v} | 1.88 | 1.74 | 1.55 |
| $C_{5v}(\text{FK})$ | 2.23 | 1.96 | 1.55 |

Η μεθοδολογία και τεχνικές λεπτομέρειες που ακολουθούμε εδώ είναι όμοιες με αυτές που αναφέρουμε στη μελέτη του συσσωματώματος Ni@Si_{12} . Η σημαντικότερη

διαφορά αφορά την ποιότητα της επιλεγμένης βάσης. Για το είδος των υπολογισμών που πραγματοποιούμε εδώ η βάση που χρησιμοποιούμε, συγκεκριμένα η 6-31G*, μολονότι χρησιμοποιείται ευρέως στη διεθνή βιβλιογραφία, είναι μάλλον ανεπαρκής για τελικά αποτελέσματα παραγωγής του είδους που εξετάζουμε. Κύρια πηγή της ανεπάρκειας αυτής είναι οι υπολογισμοί στο αρνητικά φορτισμένο συσσωμάτωμα Co@Si_{12}^- . Σε αρνητικά φορτισμένα συστήματα ένα μικρό σύνολο βάσης, ειδικά αν δεν περιλαμβάνει διάχυτες συναρτήσεις, μπορεί να προκαλέσει τεχνητή δέσμευση των ηλεκτρονίων στο σύστημα, επηρεάζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο σημαντικά τόσο τις ενεργειακές όσο τις δομικές ιδιότητες του συστήματος. Όμως, η χρήση σημαντικά μεγαλύτερου συνόλου βάσης (σε όλους τους υπολογισμούς και για όλες τις δομές) δεν κρίνεται σκόπιμη καθώς με επικουρική ανάλυση δεδομένων, όπως για παράδειγμα η ύπαρξη υψηλών τιμών για το ενεργειακό χάσμα, είναι δυνατή η αναγνώριση πλασματικών αποτελεσμάτων.



Σχήμα 5.12: Συγκριτικό διάγραμμα διαφοράς ενέργειας από το ισομερές D_{2d} , ΔE , των συσσωματωμάτων Co@Si_{12}^- , Ni@Si_{12} και Cu@Si_{12}^+ . Οι ενέργειες προκύπτουν από υπολογισμούς DFT με το συναρτησιακό B3LYP και χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης 6-31G*.

Στον πίνακα 5.6 και Σχ. 5.12 δίνονται οι σχετικές ενεργειακές διαφορές των ισομερών των συσσωματωμάτων. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις από το γενικό σχήμα μεταβολών παρουσιάζονται στις περιπτώσεις των ισομερών C_{2h} (κυρίως) και C_s . Οι δύο αυτές δομές ανήκουν στο ίδιο εξαγωνικό δομικό μοτίβο, το οποίο μάλιστα παρουσιάζει αυξημένη σταθερότητα ανεξάρτητα του ενσωματωμένου μετάλλου μετάπτωσης. Επικουρικοί υπολογισμοί σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών Møller–Plesset δευτέρας και τετάρτης τάξης αντιστρέφουν την ενεργειακή κατάταξη και σε κάθε περίπτωση η δομή συμμετρίας D_{2d} εμφανίζεται σταθερότερη της δομής C_s . Σημειώνουμε ότι σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών Møller–Plesset οι υπολογισμοί μας έδειξαν να υπάρχει, αν όχι σημαντική τουλάχιστον αξιοσημείωτη, εξάρτηση από το χρησιμοποιούμενο σύνολο βάσης. Συγκεκριμένα, επαναλαμβάνοντας κάποιους υπολογισμούς με το μεγαλύτερο σύνολο βάσης TZVP αντί του 6-31G* οι διαφορές που προκύπτουν στην σχετική ενεργειακή κατάταξη των δομών είναι μικρότερου εύρους. Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει σχετικά άμεσα από τους υπολογισμούς είναι ότι παρά τις όποιες μικρές διακυμάνσεις η πλήρωση d -φλοιών και ο σχηματιζόμενος spd -υβριδισμός είναι καθοριστικής σημασίας τουλάχιστον στις δομικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων.

5.7 Υδρογονομένα συσσωματώματα πυριτίου

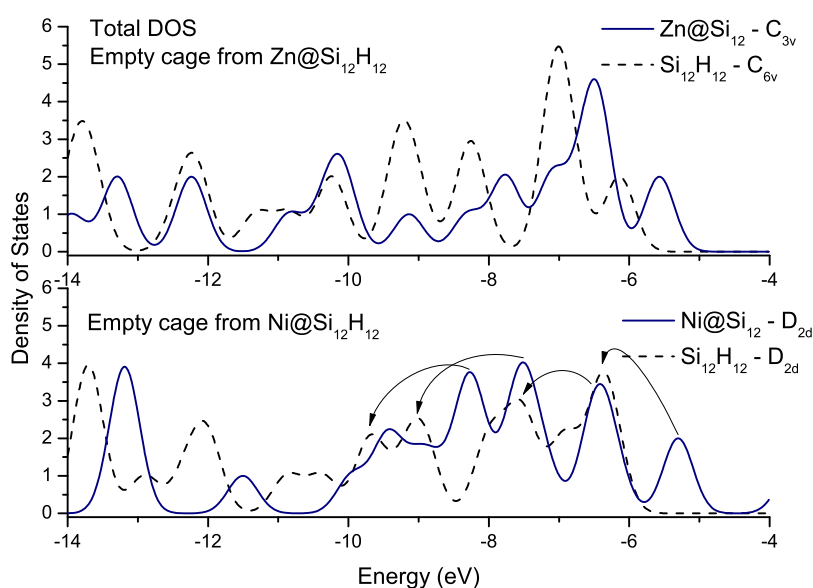
Ο σταθεροποιητικός ρόλος των μετάλλων μετάπτωσης μπορεί να συγκριθεί με τον ρόλο του επιφανειακού υδρογόνου. Τα συσσωματώματα εν γένει έχουν ως χαρακτηριστικό μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο. Τα εξωτερικά άτομα πυριτίου στα συσσωματώματα έχουν ασυμπλήρωτους (ή σπασμένους) ομοιοπολικούς δεσμούς, λόγω της έλλειψης γειτονικών ατόμων, γνωστούς ως *dangling bonds* (αιωρούμενοι δεσμοί). Οι αιωρούμενοι δεσμοί δεν αποτελούν ενεργειακά συμφέρουσα διαμόρφωση και η επιφάνεια τείνει να αναδομηθεί (surface reconstruction) ή να προσροφήσει άτομα για να μειωθεί η ενέργεια επιφάνειας. Το επιφανειακό υδρογόνο ως προσροφόμενο άτομο (adatom) συμπληρώνει τους αιωρούμενους δεσμούς. Η δράση αυτή μπορεί να συγκριθεί με αυτή των ενσωματωμένων μετάλλων μετάπτωσης, με τη διαφορά ότι τα μέταλλα μετάπτωσης δρουν σε πολλά επιφανειακά άτομα και ότι δρουν εσωτερικά της δομής. Η δράση εκ των έσω δεν συμπληρώνει με την ίδια αποτελεσματικότητα τους αιωρούμενους δεσμούς καθώς η εξωτερική επιφάνεια του συσσωματώματος παραμένει εκτεθειμένη, αν και πιο ανενεργή. Στα συμπεράσματα αυτά οδηγούμαστε από την παρατήρηση ότι η σταθεροποιητική δράση των μετάλλων μετάπτωσης εξασθενίζεται σημαντικά όταν συμπληρωθούν με υδρογόνο οι αιωρούμενοι δεσμοί. Ειδική και ίσως ακραία περίπτωση αποτελεί αυτή όπου το επιλεγμένο μέταλλο μετάπτωσης είναι ο ψευδάργυρος Zn, με ηλεκτρονική κατάληψη $[Ar]3d^{10}4s^2$. Στην περίπτωση αυτή, δηλαδή του υδρογονομένου συσσωματώματος με ενσωματωμένο άτομο Zn, το άτομο του Zn μπορεί να απωθηθεί από το εσωτερικό του συσσωματώματος ξεπερνώντας ένα ασθενές ενεργειακό φράγμα [156]. Αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση του μη υδρογονομένου συσσωματώματος και υποδηλώνει κάποια συνάφεια στους ρόλους του μετάλλου μετάπτωσης και του επιφανειακού υδρογόνου.

Πίνακας 5.7: Πίνακας ενεργειακών ιδιοτήτων υδρογονομένων συσσωματωμάτων με Ni και Zn. Δίνεται η ενέργεια συνδέσεως ανά άτομο, *BE/άτομο*, ενέργεια ενσωμάτωσης, *EE*, και το ενεργειακό χάσμα, *HL*. Οι τιμές προκύπτουν από υπολογισμούς DFT με το συναρτησιακό B3LYP και χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης TZVP.

| Δομή | BE/άτομο (eV/άτομο) | EE (eV) | HL (eV) |
|--|------------------------|------------|------------|
| Zn@Si ₁₂ (<i>C</i> _{3v}) | 2.90 | 2.00 | 2.45 |
| Zn@Si ₁₂ (<i>C</i> _{5v}) | 2.78 | 2.31 | 2.76 |
| Zn@Si ₁₂ (<i>D</i> _{2d}) | 2.78 | 1.37 | 1.25 |
| Zn@Si ₁₂ H ₁₂ (<i>C</i> _{6v}) | 5.65 | -2.51 | 4.13 |
| Zn@Si ₁₂ H ₁₂ (<i>D</i> _{2d}) | 5.36 | -1.33 | 1.54 |
| Ni@Si ₁₂ (<i>D</i> _{2d}) | 3.22 | 6.49 | 1.60 |
| Ni@Si ₁₂ H ₁₂ (<i>D</i> _{2d}) | 5.78 | 0.74 | 2.74 |

Στον πίνακα 5.7 δίνουμε τιμές για το ενεργειακό χάσμα, *HL*, την ενέργεια δέσμευσης ανά άτομο, *BE/άτομο*, και την ενέργεια ενσωμάτωσης, *EE*, για υδρογονομένα και μη υδρογονομένα συσσωματώματα με μέταλλα μετάπτωσης Ni και Zn. Τα αποτελέσματα προκύπτουν από υπολογισμούς βασισμένους σε θεωρία συναρτησιακού ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα πλαίσια του υβριδικού συναρτησιακού B3LYP [144] με το σύνολο βάσης τριπλού ζήτα TZVP [138] (για τεχνικές λεπτομέρειες και μεθοδολογία βλέπε μελέτη του Ni@Si₁₂). Σύμφωνα με αυτά, οι μη υδρογονομένες δομές με Zn έχουν αρκετά υψηλή ενέργεια ενσωμάτωσης, η οποία όμως είναι σαφώς χαμηλότερη από τις αντίστοιχες των δομών με Ni. Η δε ενέργεια δέσμευσης των συσσωματωμά-

των με Zn είναι μικρότερη από αυτή των συσσωματωμάτων με Ni. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με όσα έχουμε αναφέρει στις προηγούμενες παραγράφους και οφείλονται στην πλήρωση του d -φλοιού του Zn, σε αντίθεση με το Ni. Στις υδρογονομένες δομές η ενέργεια ενσωμάτωσης είναι είτε σχεδόν μηδενική (Ni) είτε αρνητική (Zn). Στις δομές που δεν είναι κλειστός ο κλωβός το μέταλλο μετάπτωσης βρίσκει διέξοδο να εξέλθει της δομής. Το ολικό ενεργειακό κέρδος για την εξαγωγή του ατόμου Zn από το εσωτερικό του εξαγωνικού κλωβού συμμετρίας C_{6v} είναι 2.51 eV. Το ενεργειακό φράγμα είναι περίπου 0.75 eV και εντοπίζεται στα 0.4 Å πάνω από την επιφάνεια των πυριτίων αλλά σαφώς κάτω από την επιφάνεια των υδρογόνων. Αν το άτομο Zn βρεθεί πάνω από το σημείο αυτό τότε θα ωθηθεί μακριά από την επιφάνεια. Κάτω από το σημείο αυτό θα εισέλθει του κλωβού.



Σχήμα 5.13: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων ισομερών των $Zn@Si_{12}$ και $Ni@Si_{12}$ με τα αντίστοιχα υδρογονομένα συσσωματώματα αμιγώς πυριτίου $Si_{12}H_{12}$. Οι ενεργειακές καταστάσεις προκύπτουν από υπολογισμούς DFT με το συναρτησιακό B3LYP και χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης TZVP. Οι ομοιότητες είναι εμφανείς ειδικά στην περίπτωση του Ni.

Στο Σχ. 5.13 δίνουμε συγκριτικά διαγράμματα ολικής πυκνότητας καταστάσεων μεταξύ συσσωματωμάτων τύπου $TM@Si_{12}$ και τύπου $Si_{12}H_{12}$. Οι ενεργειακές καταστάσεις προκύπτουν από υπολογισμούς στα πλαίσια της DFT κάνοντας χρήση του συνδυασμού B3LYP/ TZVP. Η ομοιότητα μεταξύ των διαγραμμάτων είναι πιο εμφανής στην περίπτωση του Ni. Για την περίπτωση του Zn οι ομοιότητες είναι λιγότερο εμφανείς, με τις κύριες διαφορές να εντοπίζονται σχετικά κοντά στα μετωπικά τροχιακά (-10 έως -8 eV). Στην περίπτωση του Ni, εκ πρώτης όψης, η κύρια διαφορά εντοπίζεται στο HOMO, το οποίο είναι μετατοπισμένο κατά περίπου 1 eV υψηλότερα από το HOMO του αμιγούς συσσωματώματος πυριτίου. Θα περίμενε κανείς, βάσει αυτής της παρατήρησης, το HOMO να είναι κατάσταση που εισάγεται από το άτομο Ni. Η σχετική ανάλυση (κάνοντας χρήση διαγραμμάτων COOP) δείχνει ότι η συμβολή του Ni στο HOMO είναι πολύ μικρή. Με αυτό κατά νου και με μια δεύτερη ματιά αποκαλύπτεται ότι μετατοπίζοντας κατά περίπου 1.5 eV προς χαμηλότερες ενέργειες ολόκληρη την πυκνότητα καταστάσεων του συσσωματώματος $Ni@Si_{12}$ έχουμε πάρα πολύ καλή ταύτηση κατανομών. Η επίδραση δηλαδή του ατόμου Ni δεν είναι τόσο ότι αλλάζει ή εισάγει καταστάσεις (τουλάχιστον έως τα -14 eV που εξετάζουμε) αλλά

στο ότι μετατοπίζει το ενεργειακό φάσμα προς υψηλότερες ενέργειες. Στο Σχ. 5.13 δείχνουμε αυτή τη μετατόπιση στις καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi για την περίπτωση του Ni. Αυτό γίνεται ιδιαίτερα εμφανές εξετάζοντας την συμβολή του Ni στις καταστάσεις. Το Ni έχει σημαντική συμβολή στις καταστάσεις της περιοχής -9 έως -7 eV. Στην ενεργειακή αυτή περιοχή η ταύτιση της πυκνότητας καταστάσεων του Ni@Si₁₂ με αυτή του αντίστοιχου Si₁₂H₁₂ είναι υψηλή (έχοντας φυσικά πραγματοποιήσει την μετατόπιση του 1.5 eV). Καταλήγουμε έτσι στο συμπέρασμα ότι ο ρόλος του Ni είναι συγκρίσιμος με τον ρόλο του υδρογόνου και αφορά την πλήρωση των αιωρούμενων δεσμών. Επίσης, η μετατόπιση της πυκνότητας καταστάσεων προς υψηλότερες ενέργειες που επιφέρει η παρουσία του Ni σχετίζεται με την αύξηση του όγκου του κλωβού που προκαλεί το Ni. Το άτομο Ni λόγω του χώρου που απαιτεί το ίδιο, «ανοίγει» και σταθεροποιεί τη δομή σε μεγαλύτερο όγκο, και με τον τρόπο αυτό επιμηκύνονται οι δεσμοί Si-Si. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας των υψηλότερων τροχιακών (αντίστοιχο της κλασικής εικόνας ηλεκτρονίων σε μεγαλύτερη απόσταση από το ελκτικό κέντρο).

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί στο διεθνές συνέδριο ICCMSE 2007 και δημοσιευτεί στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό *American Institute of Physics Conference Proceedings* **963**, 395–398 (2007).

5.8 Θεωρητικό συμπλήρωμα

Στο σημείο αυτό θα παρουσιάσουμε αναλυτικότερα θέματα στα οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως. Αν και η κατανόηση τους δεν είναι κρίσιμη, βοηθάει ωστόσο στην καλύτερη εκτίμηση της σπουδαιότητάς τους σε σχέση με το θεματικό τους πλαίσιο.

5.8.1 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 επαφή M-S 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 επαφή M-S λειτουργεί ως διάδος που καλείται *διάδος Schottky* (*Schottky diode*). Σε μια απλουστευμένη ιδανική περίπτωση όπου οι επαφές M-S 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 διάδοι Schottky είναι σημαντικές καθώς λειτουργούν σε μικρότερες τάσεις ενώ έχουν μικρότερους χρόνους αναστροφής επαναφοράς.

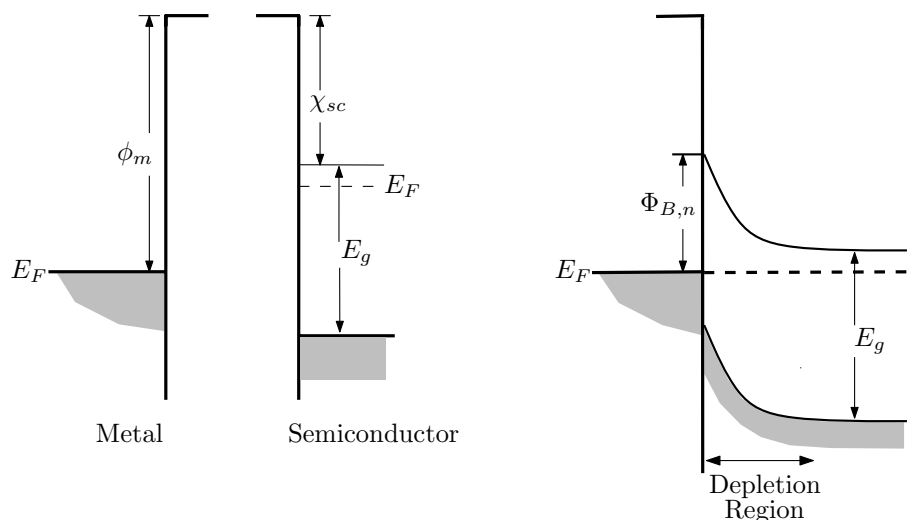
Η μελέτη διεπαφών M-S αποτελεί αντικείμενο έντονης έρευνας [55,134], ενώ μόλις πρόσφατα βρέθηκε μια ικανοποιητική, περισσότερο ποιοτική παρά ποσοτική, ερμηνεία για τους μηχανισμούς σχηματισμού του φράγματος Schottky [146]. Ωστόσο, για οποιαδήποτε αριθμητική σύγκριση με το πείραμα θα πρέπει να συμπληρωθεί 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)⁴ και οι δείκτες *n* και *p* για τον προσδιορισμό του τύπου του ημιαγωγού π.χ., $\Phi_{B,n}^0$.

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, συνεπώς το καθένα έχει το δικό του επίπεδο Fermi, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.14α. 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 5.14β. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού δίπολου από τη μεταφορά φορτίου μεταξύ του μετάλλου και του ημιαγωγού κατά τον 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

$$\Phi_{B,n} = \chi_{sc} - \phi_m \quad (5.4)$$

Η σχέση 5.4 είναι γνωστή ως σχέση *Schottky–Mott*.



Σχήμα 5.14: (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 5.14 προκύπτει επειδή οι καταστάσεις που βρίσκονται εντός του χάσματος του ημιαγωγού πρέπει

⁴Η συνθήκη για *flatband*, όπως καλείται, είναι η απουσία κάμψης των ζωνών πλησίον των διεπιφανειών M–S. Όταν έχουμε κάμψη ζωνών απαιτείται εφαρμογή εξωτερικής τάσης (bias) για επιστροφή σε flatband.

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 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

$$\Phi_{B,n} = \chi_{sc} - \phi_m^{eff} \quad (5.5)$$

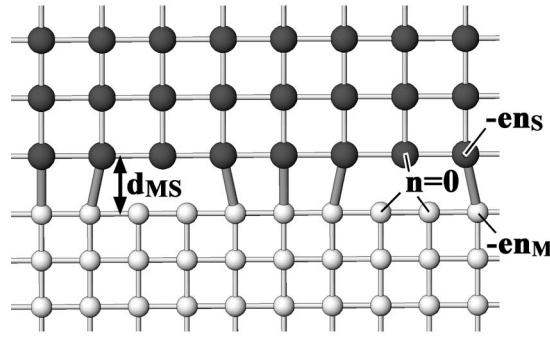
Στο σκεπτικό αυτό κινείται εν μέρει και ο Beck [56,57] που αναφέρει ότι συσσωματώματα, όπως αυτά που μελετάμε στη παρούσα εργασία, ίσως να αποτελούν τα πρώτα προϊόντα αντιδράσεων στη διεπιφάνεια M–S. Όμως, αυτό δεν αποτελεί παρά εικασία καθώς δεν έχει γίνει συστηματική μελέτη σε αυτό το θέμα.

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 [146] 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 σταθμική μέση τιμή (weighted average) των διακυμάνσεων αυτών. Η θεωρία είναι γνωστή ως *θεωρία πόλωσης δεσμού* (*bond polarization theory*). Στο σχήμα 5.15 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.

Προκειμένου να εκτιμήσει το ηλεκτρικό δίπολο στη διεπιφάνεια θεωρεί ότι η ενέργεια του i -οστού ατόμου, στο οποίο έχει μεταφερθεί φορτίο Q_i , δίνεται σε δεύτερης τάξης προσέγγιση από

$$E_i(Q_i) = E_i^0 + U_i + \frac{1}{2}Y_i Q_i^2 + \dots \quad (5.6)$$

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 $Y_i = (\partial^2 E_i / \partial Q_i^2)_{Q_i=0}$.



Σχήμα 5.15: Τομή του μοντέλου μιας διεπιφάνειας M-S όπως χρησιμοποιείται στη θεωρία πόλωσης δεσμού. Οι παχιοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου (κάτω) και του ημιαγωγού (πάνω). Μεταφορά φορτίου συμβαίνει μόνο μεταξύ ατόμων που μετέχουν στους δεσμούς της διεπιφάνειας.

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

$$E_{tot}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \sum_i^N (E_i^0 + U_i + \frac{1}{2}Y_i Q_i^2) + \sum_{i \neq j}^N \frac{Q_i Q_j J_{ij}}{2} \quad (5.7)$$

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

$$\Phi_{B,n}^0 = \gamma_B(\phi_M - \chi_S) + (1 - \gamma_B)\frac{E_g}{2} \quad (5.8)$$

ενώ

$$\Phi_{B,p}^0 = \gamma_B(I_S - \phi_M) + (1 - \gamma_B)\frac{E_g}{2} \quad (5.9)$$

με

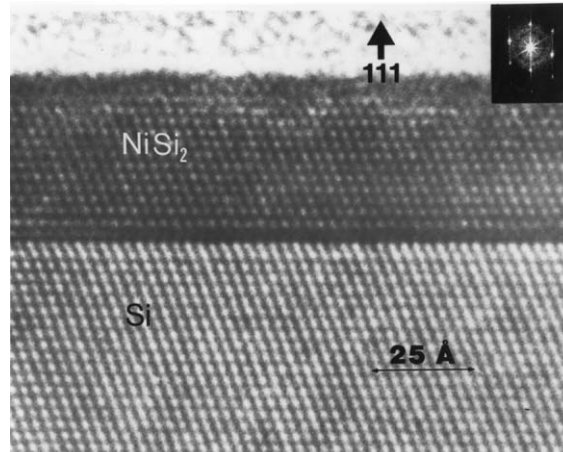
$$\gamma_B = 1 - \frac{e^2 N_B d_{MS}}{e_{it}(E_g + \kappa)} \quad (5.10)$$

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 περιοχί της διεπιφάνειας.

Οι σχέσεις (5.8) και (5.9) 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.

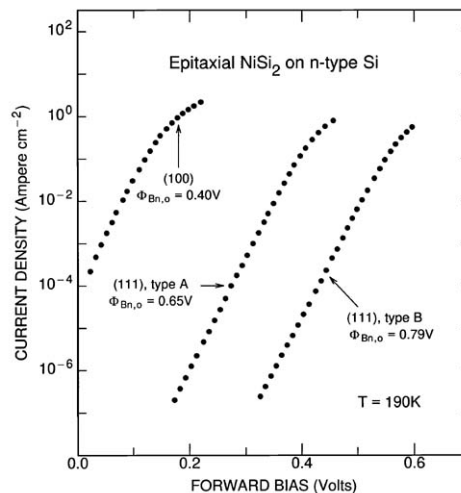
Στην εικόνα 5.16 φαίνεται τομή πραγματικής διεπιφάνειας μεταξύ πυριτίου και νι-

κελίου που έχει προκύψει επιταξιακά. Η επιταξιακή κατασκευή διεπιφανειών πολύ συχνά δίνει ομογενείς 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.



Σχήμα 5.16: Υψηλής ανάλυσης εικόνα από TEM (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) της τομής πραγματικής διεπιφάνειας Ni-Si.

Η εξάρτηση του SBH από τον προσανατολισμό των επιπέδων, και κατά συνέπεια των χημικών δεσμών στη διεπιφάνεια, φαίνεται στο σχήμα 5.17, για τρεις διαφορετικούς προσανατολισμούς, συγκεκριμένα για NiSi₂/Si(100) και δύο NiSi₂/Si(111) (τύπου A και B).



Σχήμα 5.17: 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

5.8.2 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 αυτής της ιδιότητας γίνεται βάση του *χημικού δυναμικού* και της *χημικής σκληρότητας*, ο οποίος όμως ανάγεται πρακτικά σε υπολογισμό του *δυναμικού ιονισμού* και *πλεκτροσυγγένειας* των ισομερών.

Η έννοια του χημικού δυναμικού που χρησιμοποιούμε εδώ είναι όπως αυτή εμφανίζεται στη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας [39], και στην οποία έχει κεντρικό ρόλο. Το χημικό δυναμικό ορίζεται από την σχέση

$$\mu = \left. \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right|_v = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (5.11)$$

ενώ προκύπτει ότι

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_v \quad (5.12)$$

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,

$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$,

$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \mu\eta$ κλασικός όρος

Ο όρος J είναι η κλασική (αυτο)άπωση της πυκνότητας ρ

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.13)$$

ενώ ο $\mu\eta$ κλασικός 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 (5.11) 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 υπολογισμο 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 πλεκτραρνητικότητας του Sanderson.

Η συμπεριφορά αυτή θυμίζει το χημικό δυναμικό στη κλασική 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) Α και Β. Όπως ακριβώς στη κλασική θερμοδυναμική δημιουργείται ροή ουσίας από το υποσύστημα με υψηλό χημικό δυναμικό προς αυτό με χαμηλό χημικό δυναμικό, έτσι και στην περίπτωσή μας, όταν $\mu_B^0 > \mu_A^0$, δημιουργείται ροή ηλεκτρονίων από το Β στο Α προς σχηματισμού του ΑΒ. Αυτό μπορούμε να το δείξουμε ως εξής:

Έστω $E(N)$ η ολική ενέργεια συστήματος N ηλεκτρονίων, τότε για $\Delta N \ll N$

έχουμε

$$E(N + \Delta N) \simeq E(N) + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_v \Delta N + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right|_v (\Delta N)^2 + \dots \quad (5.14)$$

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

$$E_A = E_A^0 + \mu_A^0(N_A - N_A^0) + \eta_A(N_A - N_A^0)^2 + \dots \quad (5.15)$$

$$E_B = E_B^0 + \mu_B^0(N_B - N_B^0) + \eta_B(N_B - N_B^0)^2 + \dots \quad (5.16)$$

όπου

$$\eta = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right|_v = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_v \quad (5.17)$$

Οι ποσότητες με άνω δείκτες 0 αναφέρονται σε μόρια έξω από το σύνθετο σύστημα AB.

Η ολική ενέργεια του σύνθετου συστήματος AB θα είναι

$$E_A + E_B = E_A^0 + E_B^0 + (\mu_A^0 - \mu_B^0)\Delta N + (\eta_A + \eta_B)(\Delta N)^2 + \dots \quad (5.18)$$

όπου

$$\Delta N = N_B^0 - N_B = N_A - N_A^0 \quad (5.19)$$

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 (5.18) δίνει

$$\mu_A = \mu_B \quad (5.20)$$

όπου

$$\mu_A = \left. \frac{\partial E_A}{\partial N_A} \right|_v = \mu_A^0 + 2\eta_A \Delta N_A + \dots \quad (5.21)$$

$$\mu_B = \left. \frac{\partial E_B}{\partial N_B} \right|_v = \mu_B^0 - 2\eta_B \Delta N_B + \dots \quad (5.22)$$

Από τις παραπάνω, προκύπτει άμεσα ότι

$$\Delta N = \frac{\mu_B^0 - \mu_A^0}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (5.23)$$

Η μεταφορά φορτίου, δηλαδή, είναι ευθέως ανάλογη της διαφοράς των χημικών δυναμικών των αρχικών συστημάτων. Από τις σχέσεις (5.18) και (5.23) προκύπτει ότι η μεταβολή στην ενέργεια λόγω μεταφοράς φορτίου είναι

$$\Delta E = -\frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (5.24)$$

Η ενέργεια συνδέσεως (5.24) στην οποία καταλήξαμε μπορεί να θεωρηθεί ως μια πρώτη προσέγγιση του αποτελέσματος που δίνει η πλήρης θεωρία συναρτησιακού

πυκνότητας. Από τις σχέσεις (5.23) και (5.24) προκύπτει ότι για την εύκολη μεταφορά φορτίου από το σύστημα Β στο σύστημα Α 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 ώστε να αντιστοιχούν στις ενέργειες των συστημάτων (-1) , και $(+1)$ 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

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (5.25)$$

και

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (5.26)$$

Υπέρλεπτα υδρογονομένα νανοσύρματα πυριτίου

There is no subject, however complex, which,
if studied with patience and intelligence
will not become more complex.

– Gordon D. Rohman (1964)

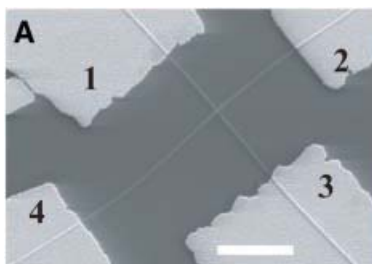
Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται μια έκρηξη ερευνητικού ενδιαφέροντος για νανοσύρματα (nanowires) ημιαγωγών. Το ενδιαφέρον αυτό πηγάζει από τις μοναδικές οπτοηλεκτρονικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Το ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών των μονοκρυσταλλικών νανοσυρμάτων είναι εντυπωσιακό και καλύπτουν αντικείμενα όπως την τεχνολογία υπολογιστών, τηλεπικοινωνίες, φασματοσκοπική ανίχνευση, εναλλακτικές πηγές ενέργειας και βιολογικές επιστήμες. Τα συστήματα ημιαγωγών με περιορισμό φωνονίων ή ηλεκτρονίων σε δύο διαστάσεις προσφέρονται για τη μελέτη ηλεκτρικών, θερμικών, μηχανικών και οπτικών φαινομένων σαν συνάρτηση των διαστάσεων τους. Εργαστηριακά υπάρχει η δυνατότητα να παρασκευάζονται νανοσύρματα με ρυθμιζόμενη διατομή από 1 έως 500 nm και με μήκος από εκατοτάδες νανόμετρα έως χιλιοστόμετρα. Οι δυνατότητές μας να συνθέτουμε νανοσύρματα εξελίσσονται με ταχείς ρυθμούς γεγονός που γεννάει άμεσα την ανάγκη για την ολοένα και καλύτερη θεωρητική κατανόηση των συστημάτων αυτών.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε θεωρητική μελέτη υπέρλεπτων υδρογονομένων νανοσυρμάτων πυριτίου κάνοντας χρήση *ab initio* και ημειμπειρικών μεθόδων. Τα νανοσύρματα έχουν κύριο άξονα κατά την [110] διεύθυνση του κρυσταλλικού πυριτίου με διαμετρήματα διατομής από 0.7 έως 1.4 nm. Η μελέτη αφορά κυρίως νέες δομικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων αυτών για τις οποίες δεν υπήρχε πρότερη θεωρητική ανάλυση (από άλλες ερευνητικές ομάδες), καθώς και το πώς συσχετίζονται με ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Διατυπώνουμε κανόνα «μαγικότητας» ή *μη-καμπύλωσης* νανοσυρμάτων που συσχετίζει την σταθερότητα των νανοσυρμάτων με την επιφανειακή δομή τους. Οι τιμές που υπολογίζουμε για το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές της ομάδας D.D.D. Ma *et al.*, ενώ αναγνωρίζουμε την επιρροή του *κβαντικού περιορισμού* (quantum confinement) σε αυτές τις τιμές. Επίσης, παρουσιάζουμε συστηματική μέθοδο για τη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων όπως η ελαστικότητα των νανοσυρμάτων συνδυάζοντας θεωρία δοκών και μεθόδους ηλεκτρονικής δομής. Στο τέλος του κεφαλαίου παραθέτουμε θεωρητικό συμπλήρωμα στο οποίο αναπτύσσονται θέματα στα οποία γίνονται αναφορές στο κυρίως μέρος του κειμένου. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγουμε την παρουσίασή τους στο κυρίως κείμενο όπου θα είχαν εκτενώς παραρτητική μορφή.

6.1 Εισαγωγή

Τα νανοσύρματα είναι μονοδιάστατα συστήματα ατόμων των οποίων το πάχος ή διαμέτρηση είναι της τάξης των 10^{-7} έως 10^{-9} μέτρα και μήκους που πρακτικά φτάνουν το χιλιοστό. Όπως συμβαίνει και στα νανοσυσσωματώματα, καθώς μικραίνουν οι διαστάσεις των νανοσυρμάτων εμφανίζονται φαινόμενα που πηγάζουν από τον κβαντικό περιορισμό (quantum confinement). Για τον λόγο αυτό συχνά καλούνται και *κβαντικά σύρματα* (*quantum wires*) ειδικά στην περίπτωση των λεπτών και υπέρλεπτων νανοσυρμάτων. Παρά το ότι τα συστήματα αυτά καλούνται μονοδιάστατα από τεχνικής πλευράς δεν ισχύει κάτι τέτοιο αφού, όπως προαναφέραμε, έχουν διατομές με διάφορα διαμετρήματα. Λειτουργικά όμως μπορεί να θεωρηθούν ως μονοδιάστατα συστήματα αφού ένα ηλεκτρόνιο δύναται να κινηθεί εντός τους σε μια μόνον διάσταση.

Αν και μόλις σχετικά πρόσφατα έχει επιτευχθεί η εργαστηριακή παρασκευή μονοκρυσταλλικών νανοσυρμάτων, μια πληθώρα εφαρμογών έχουν προταθεί ενώ πολλές λειτουργικές διατάξεις έχουν ήδη εμφανιστεί στα εργαστήρια. Οι μέθοδοι παρασκευής μονοκρυσταλλικών νανοσυρμάτων μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες τακτικής, στις προσεγγίσεις τύπου «πάνω προς τα κάτω» και στις προσεγγίσεις «κάτω προς τα πάνω». Στις προσεγγίσεις «πάνω προς τα κάτω» τα νανοσύρματα σχηματίζονται από μεγαλύτερο κομμάτι του υλικού το οποίο κόβεται σε μικρότερα κομμάτια με διάφορους τρόπους. Στις προσεγγίσεις «κάτω προς τα πάνω» ο σχηματισμός των νανοσυρμάτων είναι αποτέλεσμα σύνθεσης προσροφούμενων ατόμων του υλικού. Η πλειοψηφία των μεθόδων ανήκει στην δεύτερη κατηγορία.



Σχήμα 6.1: Κατασκευή διόδου με διασταύρωση δύο νανοσυρμάτων πυριτίου. Η εικόνα είναι από FESEM και δείχνει δύο διασταυρούμενα νανοσύρματα τα οποία τερματίζουν σε επαφές Al/Au. Η μπάρα κλίμακας είναι 2 μ m. Τα διαμετρήματα των νανοσυρμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη είναι από 20 έως 50 nm. Δουλεύοντας με νανοσύρματα τύπου-p και -n μελετήθηκαν επαφές p-p, n-n και p-n. Τα νανοσύρματα αποτελούν και την διόδο και την καλωδίωση με το υπόλοιπο κύκλωμα. Εικόνα από την αναφορά [63].

Η ραγδαία εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής μας έχει οδηγήσει σε ολοκληρωμένα κυκλώματα των οποίων τα στοιχεία φτάνουν τα 35 nm¹. Μέχρι σήμερα έχει επιτευχθεί η εργαστηριακή κατασκευή λειτουργικού μικροεπεξεργαστή στα 32 nm ενώ οι πρώτες δοκιμές δείχνουν ότι η τεχνολογία των 22 nm θα είναι έτοιμη το έτος 2012². Με την αύξηση ολοκλήρωσης αυξάνουν και οι δυσκολίες που παρουσιάζουν οι κλασικές τεχνικές κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Τα νανοσύρματα ημιαγωγών προσφέρουν πιθανή διέξοδο στο πρόβλημα. Το μεγάλο προτέρημά τους είναι ότι

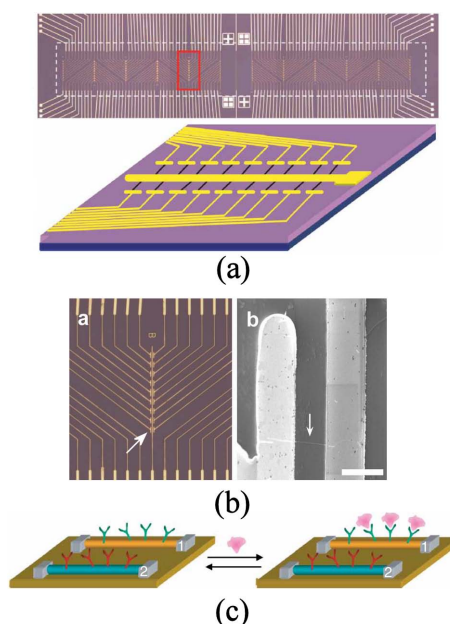
¹Στην ηλεκτρονική η κλίμακα ολοκλήρωσης των κυκλωμάτων δίνει τις διαστάσεις των τμημάτων που απαρτίζουν τα στοιχεία του κυκλώματος. Για παράδειγμα, κυκλώματα με ολοκλήρωση στα 35 nm έχουν τρανζίστορ οι πύλες των οποίων καταλαμβάνουν επιφάνεια περίπου 35×35 nm.

²Οι δύο ανταγωνιστικές τεχνικές φωτολιθογραφίας είναι οι *extreme ultraviolet*, *EUV* και *immersion lithography*, με την δεύτερη να εμφανίζεται ως η πιθανότερη τεχνική που θα οδηγήσει σε ολοκλήρωση έως και 11 nm.

τα νανοσύρματα μπορούν να λειτουργήσουν ταυτόχρονα και ως τα σύρματα που θα καλωδιώνουν τα στοιχεία των κυκλωμάτων αλλά και ως τα ίδια τα στοιχεία. Οι πρώτες επιτυχίες προς την κατεύθυνση αυτή σημειώθηκαν ήδη από το 2001 όταν η ομάδα του Charles Lieber κατόρθωσε να κατασκευάσει [63] διόδους και τρανσίστορ διασταυρώνοντας νανοσύρματα πυριτίου με διαμετρήματα από 20 έως 50 nm. Στο Σχ. 6.1 απεικονίζεται μια τέτοια δίοδος. Η επιτυχία του Lieber στο να χρησιμοποιήσει τα νανοσύρματα ως θεμελιώδη δομικά υλικά για την κατασκευή νανοφασικών ηλεκτρονικών συσκευών άνοιξε τον δρόμο για ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Παρόμοια προτερήματα εμφανίζουν και οι νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι και αυτοί έχουν προταθεί και ήδη χρησιμοποιηθεί ως βασικά δομικά συστατικά προηγμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Ωστόσο, συγκριτικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, τα νανοσύρματα πυριτίου θεωρούνται πιο υποσχόμενο υλικό για τα ολοκληρωμένα κυκλώματα του μέλλοντος. Πέραν της δυνατότητας παρασκευής νανοσυρμάτων πολύ μικρών διαμετρημάτων (έως και 1 nm), το βασικό πλεονέκτημά τους προέρχεται από τη δυνατότητα παρασκευής κανονικών δομών με ομογενείς ηλεκτρονικές ιδιότητες. Η συστηματικότητα στην παρασκευαστική τους διαδικασία παρέχει την απαιτούμενη ομοιογένεια για την κατασκευή των μελλοντικών ηλεκτρονικών υψηλών επιδόσεων. Αντιθέτως, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρασκευάζονται σε δέσμες διαφορετικών μεγεθών και ιδιοτήτων, των οποίων οι επιδόσεις μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Μέχρι να βρεθεί συστηματική, αποδοτική και οικονομική μέθοδος διαχωρισμού των δεσμών αυτών η χρήση τους σε ολοκληρωμένα κυκλώματα καθίσταται δύσκολη.

Τα προτερήματα και η ευελιξία που προσφέρουν τα νανοσύρματα φαίνεται από τη μικρή χρονική διαφορά μεταξύ των πρώτων απόπειρων παρασκευής τους και των πρώτων λειτουργικών εργαστηριακών διατάξεων. Νανοσύρματα έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή νανοβολόμετρων³. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας υπεργώγιμα νανοσύρματα τιτανίου έχουν κατασκευαστεί [133,152] νανοβολόμετρα υψηλής ευαισθησίας για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των απώτερων υπέρυθρων μικρών κύματος. Η ευαισθησία των διατάξεων αυτών φτάνει την μονοφωτονική ανίχνευση για ρυθμούς έως και 10,000 φωτονίων ανά δευτερόλεπτο ενώ η ακρίβεια της μετρούμενης ενέργειας των φωτονίων φτάνει το 90% της πραγματικής. Άμεση εφαρμογή των νανοβολόμετρων αυτών είναι στην αστροφυσική με την κατασκευή τηλεσκοπίων απώτερου υπέρυθρου φάσματος (περιοχή terahertz). Μια άλλη εντυπωσιακή εφαρμογή νανοσυρμάτων πυριτίου είναι η κατασκευή βιοανιχνευτών υψηλής ευαισθησίας πολλαπλών ουσιών χαμηλής συγκέντρωσης. Συγκεκριμένο παράδειγμα τέτοιας διάταξης αποτελεί η κατασκευή [164] από την ομάδα του Charles M. Lieber μιας συστοιχίας από νανοσύρματα πυριτίου τροποποιημένων με επιφανειακούς υποκαταστάτες η οποία απεικονίζεται στο Σχ. 6.2. Οι υποκαταστάτες αυτοί είναι υποδοχείς διαφόρων βιολογικών μορίων και συγκεκριμένα πρωτεϊνών που αποτελούν γενετικούς καρκινικούς δείκτες (cancer markers). Όταν ένας μοριακός δείκτης δεσμευτεί από τον αντίστοιχο υποδοχέα του τότε προκαλείται αλλαγή στην αγωγιμότητα του νανοσύρματος πυριτίου στον οποίο είναι προσαρμοσμένος ο εν λόγω υποδοχέας. Στα νανοσύρματα τα οποία δεν έχουν υποστεί υποκατάσταση με τον συγκεκριμένο υποδοχέα δεν μεταβάλλεται η αγωγιμότητα. Με συστοιχίες από νανοσύρματα με διαφορετικούς υποκαταστάτες κατασκευάστηκε ανιχνευτής καρκινικών δεικτών για τέσσερα είδη πρωτεϊνών που πραγματοποιεί ανάλυση σε πραγματικό χρόνο καθώς και διαστάυρωση των αποτελεσμάτων για την αποφυγή ψευδών ανιχνεύσεων.

³Βολόμετρο είναι συσκευή για τη μέτρηση της ενέργειας προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτονίων).



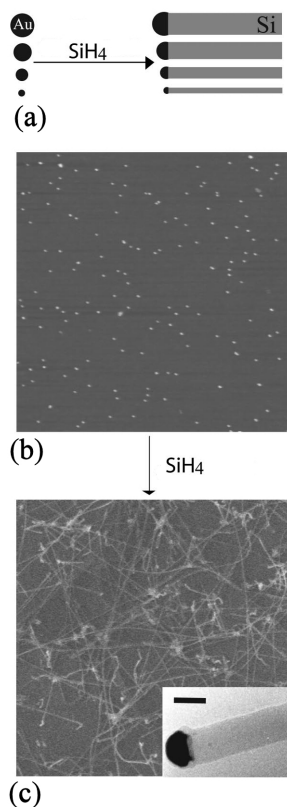
Σχήμα 6.2: Κατασκευή βιοανιχνευτών για γενετικούς καρκινικούς δείκτες. (a) Οπτική εικόνα της διάταξης. Το κόκκινο ορθογώνιο περιβάλλει τις επαναλαμβανόμενες περιοχές όπου σχηματίζονται οι ανιχνευτές των νανοσυρμάτων. Το ορθογώνιο με τις άσπρες διακεκομμένες δείχνει το κανάλι από το οποίο περνάει το υγρό (διαστάσεων $6\text{mm} \times 500\ \mu\text{m}$). Το σχήμα αποτελεί διάγραμμα της διάταξης στο κόκκινο ορθογώνιο και δείχνει τα ηλεκτρόδια σε χρυσό και τα νανοσύρματα σε μπλε. (b.a) Οπτική εικόνα των διευθυνσιοδοτούμενων στοιχείων της διάταξης που τονίζεται από το κόκκινο ορθογώνιο και που αναπαρίστανται από το προηγούμενο σχήμα. Το άσπρο βέλος δείχνει ένα τέτοιο στοιχείο. Διαστάσεις εικόνας $350\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$. (b.b) Εικόνα από SEM ενός στοιχείου της συσκευής. Το λευκό βέλος δείχνει το νανοσύρμα το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο επαφών. Η μπάρα κλίμακας είναι $2\ \mu\text{m}$. (c) Σχηματική αναπαράσταση δύο στοιχείων συσκευής νανοσωλίνων, 1 και 2, μέρος της διάταξης, όπου τα νανοσύρματα έχουν τροποποιηθεί με διαφορετικούς (1: πράσινο, 2: κόκκινο) υποδοχείς αντισωμάτων. Ένας πρωτεϊνικός καρκινικός δείκτης ενώνεται μόνο με τον δικό του υποδοχέα (στο νανοσωλίνα 1) και επιφέρει αλλαγή στην αγωγιμότητα, χαρακτηριστική του επιφανειακού φορτίου της πρωτεΐνης, μόνο στο νανοσωλίνα 1. Οι εικόνες είναι από την αναφορά [164].

6.2 Εργαστηριακή παρασκευή και μελέτη νανοσυρμάτων πυριτίου

Δύο από τις σημαντικότερες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους παρασκευής νανοσυρμάτων είναι η διεργασία ατμός-υγρό-στερεό (vapor-liquid-solid – VLS) και η ανάπτυξη υποβοηθούμενη από οξείδιο (oxide-assisted growth – OAG). Οι μέθοδοι αυτές είναι συγγενικές, ωστόσο έχουν αρκετές διαφορές που τις καθιστούν ξεχωριστές.

Η μέθοδος VLS για την παρασκευή νανοσυρμάτων είναι εξέλιξη της παλιότερης ομόνυμής της. Ο μηχανισμός της παλιότερης μεθόδου χρησιμοποιήθηκε (1964) για την ερμηνεία της ανάπτυξης whiskers πυριτίου από αέρια φάση παρουσία σταγονιδίων χρυσού σε υπόστρωμα πυριτίου. Η σταγόνα χρυσού δρα ως καταλύτης προσροφώντας τους ατμούς πυριτίου φέρνοντας τις συγκεντρώσεις σε υπέρκορα επίπεδα. Η ανάπτυξη των whiskers γίνεται στη διεπιφάνεια σταγόνας-υποστρώματος (υγρού-στερεού). Το διαμέτρημα των whiskers εξαρτάται από την ακτίνα της σταγόνας χρυσού. Για την παρασκευή νανοσυρμάτων αντί για σταγόνα χρυσού χρησιμοποιούνται συσσωματώματα μετάλλου (συνήθως χρυσού ή σιδήρου) [62, 90, 120].

Επειδή η ποιότητα των μεταλλικών συσσωματωμάτων επιρρεάζει πολύ την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων αυτά παρασκευάζονται με συστηματικό τρόπο και έχουν καλά ορισμένο διαμέτρημα. Τα συσσωματώματα εναποτίθενται πάνω στο υπόστρωμα (μονή στρώση – monolayer) και δρουν ως καταλύτες προσροφώντας σιλάνιο (SiH_4). Το σιλάνιο συνήθως προκύπτει με αποκόλληση laser (laser ablation) του υποστρώματος. Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων πραγματοποιείται στις εστίες των συσσωματωμάτων (βλ. Σχ. 6.3). Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 370°C όταν χρησιμοποιείται Au και 1150°C με Fe [163]. Τα νανοςύρματα που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν χαρακτηριστική κορυφή στην οποία ξεχωρίζει το συσσωμάτωμα μετάλλου.

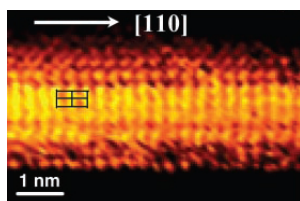


Σχήμα 6.3: Στάδια της διαδικασίας VLS για την παρασκευή νανοσυρμάτων πυριτίου. (a) Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης νανοσυρμάτων πυριτίου με έλεγχο μεγέθους από συσσωματώματα χρυσού. Η θερμοκρασία είναι τέτοια ώστε τα συσσωματώματα χρυσού-πυριτίου να παραμένουν σε ρευστή κατάσταση. Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινάει μόλις το υγρό υπερκορεστεί από πυρίτιο και συνεχίζει όσο το συσσωμάτωμα παραμένει σε υγρή μορφή και υπάρχει παροχή πυριτίου. (b) Εικόνα από AFM νανοσυσσωματωμάτων χρυσού διαμετρήματος 10 nm διασκορπισμένα στο υπόστρωμα. Οι διαστάσεις της εικόνας είναι $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$. (c) Εικόνα από FESEM των νανοσυρμάτων πυριτίου. Στην ένθετη εικόνα φαίνεται νανοςύρμα πυριτίου διαμετρήματος 20.6 nm με το συσσωμάτωμα χρυσού (καταλύτης ανάπτυξης) προσκολλημένο στην κορυφή. Η μπάρα κλίμακας στην ένθετη εικόνα είναι 20 nm. Οι διαστάσεις της εικόνας είναι $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$. Οι εικόνες είναι από την αναφορά [63].

Σε ένα εύρος θερμοκρασιών γύρω απ' τους 900°C παρατηρήθηκε ότι υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης νανοσυρμάτων πυριτίου χωρίς την ανάγκη ύπαρξης μεταλλικού καταλύτη. Αντί για συσσωματώματα μετάλλου μπορεί να χρησιμοποιηθεί [163] οξείδιο του πυριτίου και η αντίστοιχη μέθοδος καλείται ανάπτυξη υποβοηθούμενη από οξείδιο (oxide-assisted growth – OAG). Στις θερμοκρασίες αυτές έχει προταθεί [163] ότι η ανάπτυξη νανοσυρμάτων κυριαρχείται από την επίδραση του οξειδίου ενώ

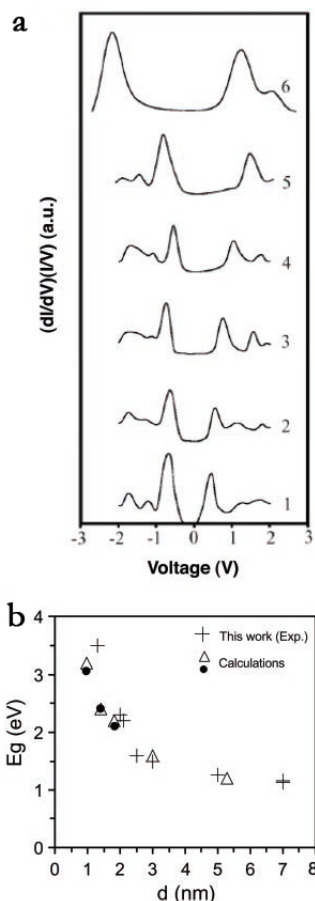
ο ρόλος τυχόν μεταλλικού συσσωματώματος είναι δευτερεύουσας σπουδαιότητας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας για να συνεχίσει η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι απαραίτητη η συνεχής παροχή οξειδίου του πυριτίου (δεν επαρκεί η παροχή μόνο σιλανίου). Τα παραγόμενα νανοσύρματα διαφέρουν και οπτικά από αυτά που παρασκευάζονται με την μέθοδο VLS αφού απουσιάζει από την κορυφή τους το χαρακτηριστικό μεταλλικό συσσωμάτωμα.

Το 2003 ο Ma και οι συνεργάτες του μελέτησαν [112] υπέρλεπτα υδρογονομένα νανοσύρματα πυριτίου εφαρμόζοντας την μέθοδο OAG για την παρασκευή τους (στους 900°C). Τα νανοσύρματα που παρασκεύασαν οι Ma *et al.* είχαν διαμετρήματα από 7 έως 1.3 nm και αποτελούσαν τα λεπτότερα νανοσύρματα που είχαν ως τότε παρασκευαστεί. Η σπουδαιότητα της παρασκευής νανοσυρμάτων με τόσο μικρά διαμετρήματα πηγάζει από το ότι φαινόμενα κβαντικού περιορισμού αρχίζουν να εμφανίζονται σε διαμετρήματα μικρότερα των 3 nm. Τα νανοσύρματα όπως παρασκευάζονται από την διεργασία OAG έχουν έναν πυρήνα κρυσταλλικού πυριτίου που περιβάλλεται από οξείδιο του πυριτίου μέχρι το ένα τρίτο του διαμετρήματός τους. Μετά την παρασκευή τους η ομάδα του Ma χρησιμοποίησε διάλυμα HF για να αφαιρέσει το περίβλημα του οξειδίου αφήνοντας τον κρυσταλλικό πυρήνα των νανοσυρμάτων με τον επιφανειακό τερματισμό τους να είναι από άτομα Η. Στο Σχ. 6.4 φαίνεται εικόνα από STM ενός νανοσύρματος που παρασκεύασαν με διεύθυνση ανάπτυξης την [110] του κρυσταλλικού πυριτίου.



Σχήμα 6.4: Εικόνα από STM ενός υπέρλεπτου υδρογονομένου νανοσύρματος πυριτίου με διεύθυνση ανάπτυξης την [110] του κρυσταλλικού πυριτίου. Η εικόνα είναι από την αναφορά [112].

Στα νανοσύρματα που παρασκεύασαν, εφαρμόζοντας την τεχνική scanning tunneling spectroscopy (STS), πραγματοποίησαν μετρήσεις ρεύματος (I) σαν συνάρτηση της τάσης (V). Οι μετρήσεις έγιναν σε περισσότερο από 20 σημεία κατά μήκος των νανοσυρμάτων ενώ διαφόρησαν και κανονικοποίησαν $[(dI/dV)/(I/V)]$ τις τιμές για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας. Η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη της (τοπικής) ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων των υπό εξέταση νανοσυρμάτων. Στο σχήμα 6.5 φαίνονται οι πειραματικές καμπύλες της κανονικοποιημένης αγωγιμότητας για έξι νανοσύρματα με διαμετρήματα 7, 5, 3, 2.5, 2 και 1.3 nm. Από τις καμπύλες αυτές εύκολα προκύπτουν οι πειραματικές τιμές για τα ενεργειακά χάσματα, όπως φαίνεται από το Σχ. 6.5b. Η μη συμμετρική κατανομή των καμπυλών δείχνει ότι στα νανοσύρματα είχαν εισχωρήσει προσμίξεις από το υπόστρωμα κατά τη διαδικασία παρασκευής τους. Το ενεργειακό χάσμα στα 7 nm είναι κοντά στη τιμή του κρυσταλλικού πυριτίου στα 1.1 eV, ενώ αυξάνει σταδιακά στην κατά πολύ υψηλότερη τιμή των 3.5 eV καθώς το διαμέτρημα μειώνεται στα 1.3 nm. Η αύξηση αυτή του χάσματος με την μείωση του διαμετρήματος αποτελεί ξεκάθαρη περίπτωση φαινομένου κβαντικού περιορισμού. Στην θεωρητική μελέτη που παρουσιάζουμε εδώ, μεταξύ των άλλων, επιβεβαιώνουμε τις τιμές αυτές για το ενεργειακό χάσμα με πολύ καλή ακρίβεια. Η μελέτη του ενεργειακού χάσματος μάλιστα γίνεται σε συνάρτηση με κάποιες συγκεκριμένες δομικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων, στις οποίες θα αναφερθούμε παρακάτω.



Σχήμα 6.5: (a) Πειραματικές καμπύλες αγωγιμότητας για έξι νανοσύρματα διαφορετικών διαμετρημάτων, συγκεκριμένα τα νανοσύρματα 1 έως 6 έχουν διάμετρομα 7, 5, 3, 2.5, 2 και 1.3 nm αντίστοιχα. (b) Τα αντίστοιχα ενεργειακά χάσματα μαζί με κάποιες τιμές από θεωρητικούς υπολογισμούς. Η εικόνα είναι από την αναφορά [112].

Οι Ma *et al.* παρατήρησαν μια διαφοροποίηση στην επιφάνεια των νανοσυρμάτων σε σχέση με την επιφάνεια δίσκων (wafer) πυριτίου. Οι διαφορές σχετίζονται με τις σχηματιζόμενες επιφανειακές φάσεις διϋδριτών του πυριτίου (SiH_2) και τριϋδριτών του πυριτίου (SiH_3). Στις επιφάνειες των δίσκων πυριτίων, για παράδειγμα της διεύθυνσης [001], εντοπίζονται δύο διαφορετικές και ισοδύναμες φάσεις διϋδριτών του πυριτίου με τους δεσμούς Si–H κάθετους μεταξύ τους. Οι δυο αυτές περιοχές αναγνωρίζονται με τη χρήση μικροσκοπίου STM. Ωστόσο, στις επιφανειακές όψεις της διεύθυνσης [001] των νανοσυρμάτων πυριτίου οι Ma *et al.* εντόπισαν μόνο μια περιοχή διϋδριτών, συγκεκριμένα αυτή με τους δεσμούς Si–H κάθετους στον άξονα ανάπτυξης του νανοσύρματος. Στη φάση αυτή οι δεσμοί Si–Si (back bonds) είναι παράλληλοι στον άξονα του νανοσύρματος και συμπεραίνουν ότι η διάταξη αυτή δεν προκαλεί τάσεις και εννοείται ενεργειακά ο σχηματισμός της. Στο σημείο αυτό κάνουν μια εικασία αποδίδοντας τον σχηματισμό μόνο τέτοιων περιοχών στην ύπαρξη τάσης καμπύλωσης στην επιφάνεια λεπτών νανοσυρμάτων. Στην άλλη φάση διϋδριτών, δηλαδή αυτή με τους δεσμούς Si–H παράλληλους στον άξονα του νανοσύρματος, οι δεσμοί Si–Si (back bonds) είναι κάθετοι στον άξονα του νανοσύρματος, εκτείνονται από την τάση καμπύλωσης και κατά συνέπεια είναι πιο ασταθής διάταξη. Συνεχίζουν αναφέροντας ότι πιθανώς η τάση καμπύλωσης είναι αποτέλεσμα της επαναδόμησης των *αιωρούμενων δεσμών* (*dangling bonds*) στις ακμές που ενώνουν γειτονικές όψεις.

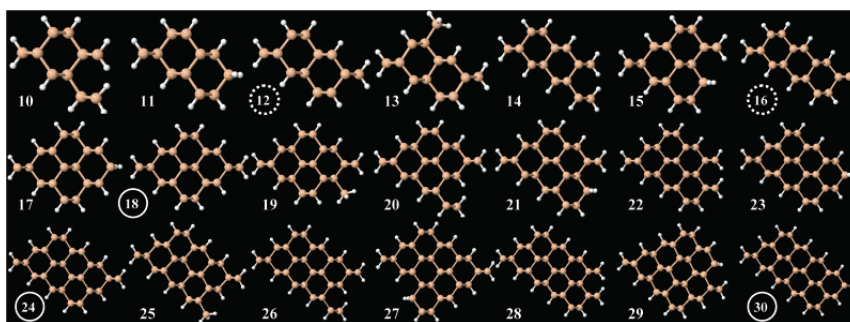
Στη μελέτη που πραγματοποιήσαμε και που ακολουθεί, μεταξύ των άλλων, διαλευκάνουμε επακριβώς τι συμβαίνει, επιβεβαιώνουμε και θεωρητικά την ύπαρξη τάσης καμπύλωσης και εντοπίζουμε τον *ακριβή* μηχανισμό που δημιουργεί αυτή την τάση. Τα συμπεράσματά μας ακολουθούν σε γενικές γραμμές την εικασία των *Ma et al.* αλλά διαφέρουν ως προς την ποιότητα (εντοπίζουμε σωστά την επίδραση της κάθε φάσης) και την πληρότητα (ποσοτικοποιούμε τις επιδράσεις αυτές). Η ύπαρξη της τάσης καμπύλωσης καθιστά τα υδρογονομένα λεπτά νανοσύρματα πιο σταθερά στην οξείδωση από τους αντίστοιχους δίσκους πυριτίου. Συγκεκριμένα με την έκθεση δίσκων πυριτίου σε αέρα η επιφανειακή δομή τους παραμένει σταθερή για μερικές μόνον ώρες, ενώ αντίστοιχα στα νανοσύρματα παραμένει σταθερή για αρκετές ημέρες.

6.3 Θεωρητική μελέτη

Η πρωτοποριακή για την εποχή εργασία της ομάδας *Ma* έφερε στο φως νέα δεδομένα τόσο για τις ηλεκτρονικές όσο για τις δομικές ιδιότητες λεπτών και υπέρλεπτων νανοσυρμάτων πυριτίου. Οι πρώτες εκτενείς προσπάθειες θεωρητικής ερμηνείας των πειραματικών ευρημάτων των *Ma et al.* έγιναν από την ομάδα του *Ciobanu* [60] σε εργασία τους που παρουσιάστηκε αρχές του 2006. Η θεωρητική αυτή μελέτη αφορά υπέρλεπτα υδρογονομένα νανοσύρματα πυριτίου με διεύθυνση ανάπτυξης την [110] του κρυσταλλικού πυριτίου. Για τον εντοπισμό σταθερών δομών των νανοσυρμάτων η ομάδα *Ciobanu* έκανε χρήση γενετικού αλγόριθμου σε συνδιασμό με βελτιστοποίηση γεωμετρίας βασισμένη στη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας. Η μοντελοποίηση των νανοσυρμάτων έγινε με τη μέθοδο των υπερκυψελίδων (supercells) οι οποίες επαναλαμβάνονταν περιοδικά σε μια διάσταση. Το κριτήριο εισαγωγής μιας δομής στη γενετική δεξαμενή (genetic pool) ήταν η ενέργεια σχηματισμού f

$$f = (E - \mu_{H\eta H})/n - \mu, \quad (6.1)$$

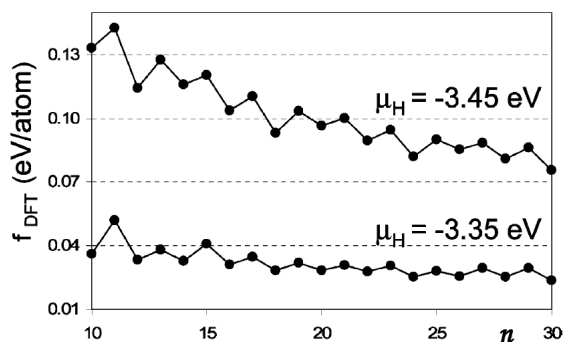
όπου E είναι η ολική ενέργεια του υπολογιστικού κελιού με n άτομα πυριτίου και n_H άτομα υδρογόνου, μ είναι η τιμή της ενέργειας συνοχής του πυριτίου στην κρυσταλλική του μορφή και μ_H είναι το χημικό δυναμικό του υδρογόνου. Το χημικό δυναμικό του υδρογόνου το ρύθμισαν έτσι ώστε να είναι θερμοδυναμικά δυνατές κάποιες χημικές αντιδράσεις. Οι δομές στις οποίες κατέληξαν φαίνονται στο Σχ. 6.6.



Σχήμα 6.6: Διατομές για υπέρλεπτα υδρογονομένα νανοσύρματα διαφόρων διαμετρημάτων για $n = 10$ έως $n = 30$. Οι τιμές του n που αντιστοιχούν σε *μαγικά* νανοσύρματα είναι εγκλεισμένα σε κύκλο. Η εικόνα είναι από την αναφορά [60].

Οι υπολογισμοί τους δείχνουν ότι οι δομές με περιττό πλήθος ατόμων πυριτίου στη διατομή του νανοσύρματος έχουν μικρότερη σταθερότητα σε σχέση με αυτά με

άρτιο πλήθος. Κριτήριο της σταθερότητας είναι η ενέργεια σχηματισμού, την οποία δίνουμε στο Σχ. 6.7 σαν συνάρτηση του πλήθους των ατόμων πυριτίου n . Η μειωμένη σταθερότητα των δομών με περιττό πλήθος ατόμων πυριτίου στη διατομή οφείλεται στην ύπαρξη ατόμων πυριτίου που προεξέχουν από την επιφάνεια των νανοσυρμάτων. Οι Ciobanu *et al.* προχώρησαν στον να χαρακτηρίσουν κάποιες από τις δομές ως *μαγικές*. Οι δομές αυτές φαίνονται στο Σχ. 6.6 και αντιστοιχούν σε αυτές στις οποίες ο αριθμός των ατόμων πυριτίου είναι εγκλεισμένος σε κύκλο. Τα κριτήρια βάση των οποίων χαρακτήρισαν τις δομές αυτές ως *μαγικές* είναι η αυξημένη σχετική σταθερότητα (ελεγχόμενη από την ενέργεια σχηματισμού) των δομών καθώς και το ότι οι διατομές αποτελούν κλειστές δομές με εξαγωνικούς δακτύλιους. Παρατηρούμε όμως ότι το μεν πρώτο κριτήριο είναι ασαφές αφού από το Σχ. 6.7 φαίνεται καθαρά ότι υπάρχει σημαντική εναλλαγή των ελάχιστων, το δε δεύτερο δεν δίνει ερμηνεία για την σπουδαιότητα που προσφέρουν οι κλειστοί δακτύλιοι ούτε παρέχει ερμηνεία για τον μηχανισμό με τον οποίο αυξάνεται η σταθερότητα από την ύπαρξη των κλειστών δακτυλίων. Μια σημαντική παράβλεψη σχετίζεται με τη μέθοδο που επέλεξε η ομάδα να μοντελοποιήσει τα νανοσύρματα. Μοντελοποιώντας νανοσύρματα με μια υπολογιστική κυψέλη περιοδικά σε μια διάσταση δεν παρέχεται η απαιτούμενη ευελιξία για να ληφθούν υπόψη φαινόμενα όπως η δομική καμπύλωση τους, ούτε για τη σωστή περιγραφή των κλίσεων που μπορούν να λάβουν οι επιφανειακοί διυδρίτες πυριτίου SiH_2 . Όπως δείχνουμε στην παρούσα εργασία, τέτοια δομικά φαινόμενα είναι κρίσιμα για την ερμηνεία της σταθερότητας των δομών, ενώ παρέχουμε αυστηρό κριτήριο μη καμπύλωσης νανοσυρμάτων το οποίο μάλιστα σχετίζεται με την *μαγικότητα* (όρο τον οποίο γενικεύουμε) των νανοσυρμάτων.



Σχήμα 6.7: Ενέργεια σχηματισμού νανοσυρμάτων διαφόρων διαμετρημάτων, για $n = 10$ έως $n = 30$ και για δύο διαφορετικές τιμές του χημικού δυναμικού του υδρογόνου. Η εικόνα είναι από την αναφορά [60].

6.4 Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιούμε θεωρητική μελέτη σε υπέρλεπτα υδρογονομένα νανοσύρματα πυριτίου. Στη μελέτη περιλαμβάνουμε νανοσύρματα με ένα σημαντικό εύρος διατομών, από 0.7 έως 1.3 nm, αλλά και για διάφορα μήκη, από 1.7 έως 15.4 nm, χωρίς να λείπουν υπολογισμοί σε νανοσύρματα απείρου μήκους με περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Η μορφή των διατομών των νανοσυρμάτων είναι όμοια με κάποιες από αυτές που παρουσιάζονται από την ομάδα Ciobanu [60]. Το μεγαλύτερο μέρος των υπολογισμών είναι πραγματικού χώρου οι οποίοι επιτρέπουν τον εντοπισμό και την ανάδειξη των νέων δοκιμών ιδιοτήτων. Επίσης, το είδος των μεθόδων που χρησιμοποιούμε επιτρέπει τη μελέτη νανοσυρμάτων που έχουν υποστεί

επιφανειακή επαναδόμηση.

Για όλα τα νανοσύρματα που μελετάμε ο άξονας τους είναι στη διεύθυνση [110] του κρυσταλλικού πυριτίου. Για την μοντελοποίηση της αρχικής γεωμετρίας κάθε νανοσύρματος, αφού αποφασιστεί η μορφή της διατομής, του δημιουργούμε το νανοσύρμα με ευθύ άξονα και με συγκεκριμένο μήκος. Επίσης, σε μερικές περιπτώσεις γίνονται οι απαραίτητες μετατροπές για να μελετηθούν και νανοσύρματα που έχουν υποστεί επιφανειακή επαναδόμηση, συγκεκριμένα επαναδόμηση τύπου 2×1 και 3×1 .

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 GGA συναρτησιακού των Perdew, Burke και Ernzerhof, PBE [130] με το σύνολο βάσης SVP [137] του Ahlrichs. Η ποιότητα της βάσης αυτής είναι [4s3p1d] για το πυρίτιο. Η έλλειψη δεσμών συμμετρίας κρίνεται απαραίτητη καθώς επιτρέπεται έτσι στο σύστημα να καμπυλωθεί και να συστραφεί υπό την επίδραση των εσωτερικών τάσεων που προκύπτουν από τις δομικές λεπτομέρειες κάθε συστήματος. Στο στάδιο αυτό έγινε χρήση της προσέγγισης resolution of the identity (RI-J) [69,70]. 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. Για επιλεγμένα νανοσύρματα και επιλεγμένα μήκη πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί απλού σημείου (single point) κάνοντας χρήση του υβριδικού συναρτησιακού των Becke, Lee, Yang και Parr, B3LYP [144]. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν για δομές που έδωσαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας με το συναρτησιακό PBE. Βασισμένοι σε προηγούμενη εμπειρία μας [76], 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 [154] 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). Βάση των υπολογισμών που έγιναν και με τα δύο συναρτησιακά (PBE και B3LYP), έγινε βαθμονόμηση των αποτελεσμάτων που δίνει η PBE έτσι ώστε να ταιριάζουν βασικές ιδιότητες (ενέργεια συνδέσεως, ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO και οπτικό χάσμα) με αυτά που δίνει το μεγαλύτερης ακρίβειας συναρτησιακό B3LYP.

Οι υπολογισμοί σε πραγματικό χώρο επιτρέπουν επιπλέον να μελετηθεί η εξάρτηση των ιδιοτήτων των νανοσυρμάτων σε σχέση με το μήκος του. Με στόχο τη μελέτη νανοσυρμάτων σημαντικά μεγαλύτερων μηκών πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς με την ημιεμπειρική μέθοδο AM1 (Austin Model 1) [66]. Η μέθοδος AM1 βρήκαμε ότι δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για την ενέργειες συνοχής ενώ υστερεί κάπως στις γεωμετρίες που δίνει (όχι τόσο στα μήκη δεσμών όσο με τις γωνίες δεσμών).

Όλοι οι υπολογισμοί σε νανοσύρματα πεπερασμένου μήκους (πραγματικού χώρου) πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα TURBOMOLE 5.6 [96], κάνοντας χρήση της μεθόδου Ahlrichs [54] για τη βελτιστοποίηση γεωμετρίας σε χώρο εσωτερικών συντεταγμένων. Τα κριτήρια σύγκλισης για τις παραμένουσες δυνάμεις (μέγιστο norm των καρτεσιανών συντεταγμένων) είναι μικρότερα των 10^{-4} ατομικών μονάδων. Οι υπολογισμοί με την ημιεμπειρική μέθοδο AM1 έγιναν με το πρόγραμμα GAUSSIAN-03 [73].

6.4.1 Υπολογισμοί πραγματικού χώρου και pbc

Πέραν των υπολογισμών πραγματικού χώρου, πραγματοποιήσαμε και υπολογισμούς σε άπειρα συστήματα. Συγκεκριμένα πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς με περιοδικές συνοριακές συνθήκες κάνοντας χρήση των συναρτησιακών PBE και B3LYP. Αυτό μας επιτρέπει να έχουμε ακριβή εκτίμηση ασυμπτωτικών τιμών σημαντικών ιδιοτήτων όπως το ενεργειακό χάσμα και η ενέργεια συνοχής. Ταυτόχρονα μας παρέχει το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι είμαστε σε θέση να κάνουμε συγκρίσεις με άλλες εργασίες της βιβλιογραφίας οι οποίες κάνουν χρήση παρόμοιων μεθόδων με περιοδικές συνθήκες.

Για τους υπολογισμούς σε νανοσύρματα απείρου μήκους χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα CRYSTAL 2006 [6]. Διευκρινίζουμε ότι για την περιγραφή της κυματοσυνάρτησης δεν έγινε ανάπτυξη σε επίπεδα κύματα (plane-waves) ούτε έγινε χρήση ψευδοδυναμικών (pseudopotentials). Για τη δειγματοληψία των σημείων-k της ζώνης Brillouin χρησιμοποιήθηκε δίχτυ 8×8 Pack-Monkhorst [119]. Τα κριτήρια σύγκλισης που επιβλήθηκαν για το RMS της βάρθρωσης ήταν μικρότερο των 3×10^{-4} au και για το RMS της μετατόπισης μικρότερο των 1.2×10^{-3} au με απόλυτο μέγιστο στις 1.8×10^{-3} au.

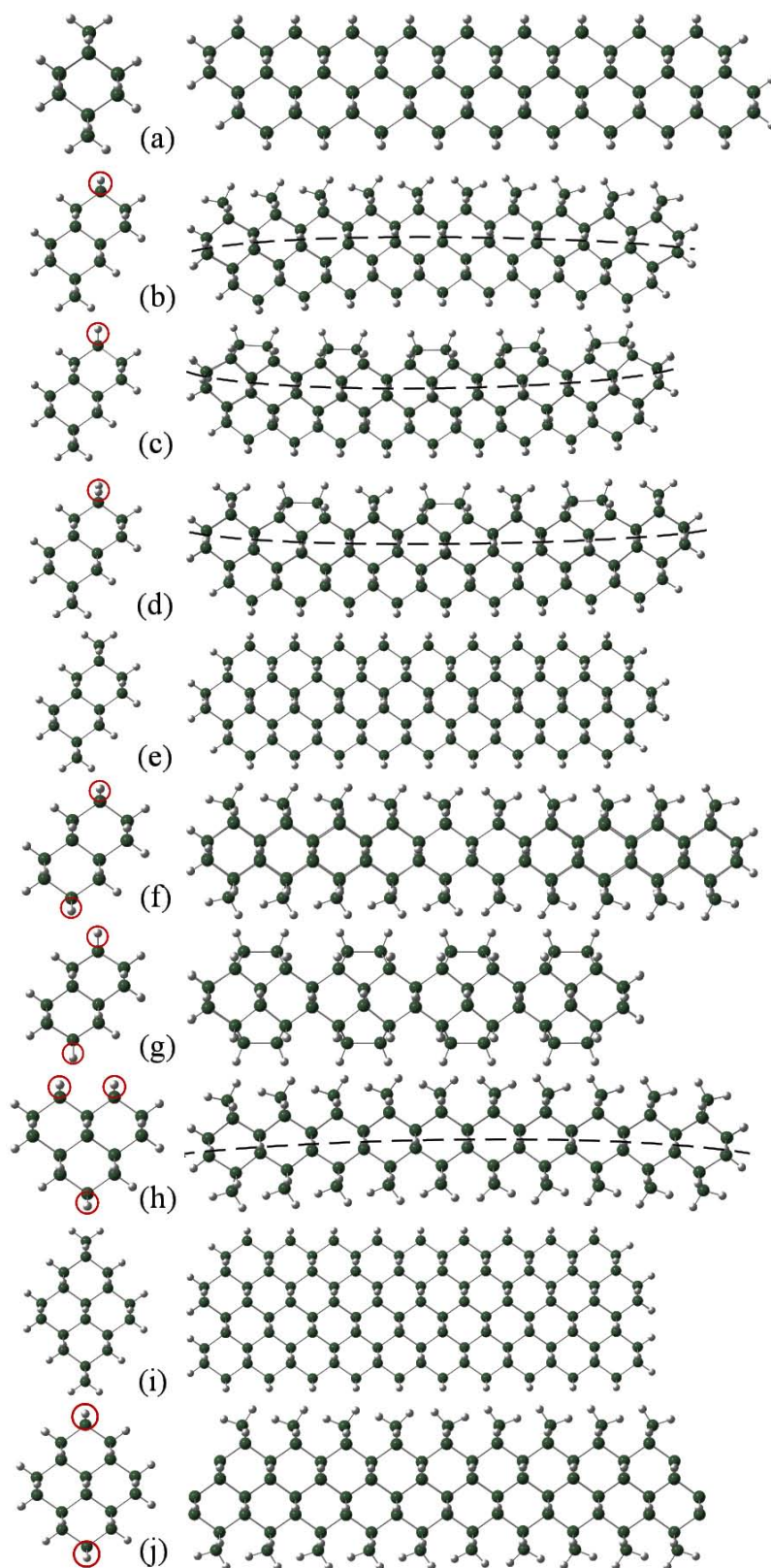
6.5 Αποτελέσματα

6.5.1 Δομικές ιδιότητες

Στο σχήμα 6.8 φαίνεται η διατομή καθώς και η αξονική όψη της πλειοψηφίας των νανοσυρμάτων που μελετήσαμε σε αυτή την εργασία. Στην εικόνα αυτή δείχνουμε νανοσύρματα που έχουν ευθύ άξονα και νανοσύρματα με καμπύλο άξονα.

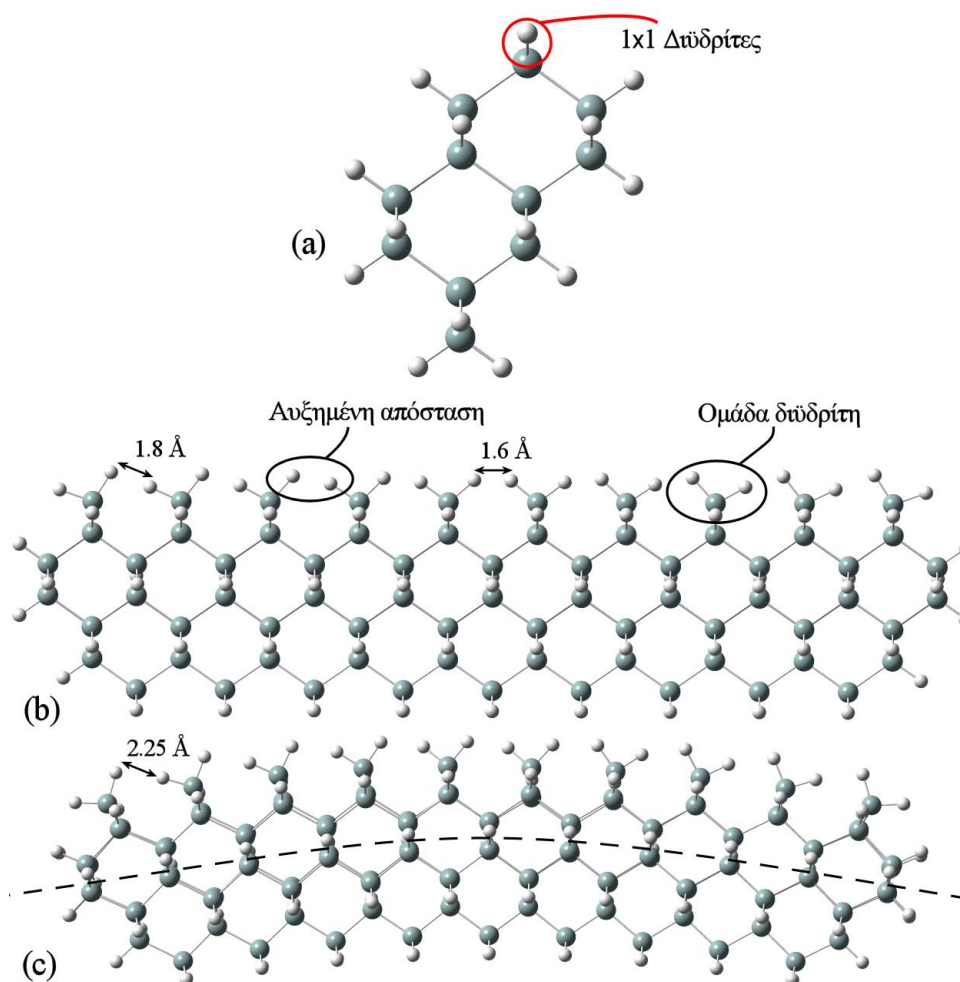
Τα νανοσύρματα του σχήματος 6.8b,c,d,h καμπυλώνουν λόγω εσωτερικών τάσεων που προκύπτουν από τις λεπτομέρειες της δομής (γεωμετρίας) τους. Οι Ciobanu *et al.* χαρακτήρισαν τις δομές 6.8e,i ως μαγικές επειδή βρήκαν ότι έχουν αυξημένη σχετικής σταθερότητας. Παρατηρούμε ότι οι δύο αυτές δομές μαζί με την 6.8a είναι οι μόνες που έχουν διϋδρίτες του πυριτίου SiH₂ (στις ακμές γειτονικών επιφανειακών πλευρών του νανοσύρματος) το επίπεδο των οποίων είναι κάθετο στον άξονα του νανοσύρματος.

Με σκοπό να διαπιστώσουμε τη δράση των παράλληλων διϋδριτών (στο εξής έτσι θα αναφερόμαστε στις ομάδες διϋδριτών που έχουν το επίπεδό τους παράλληλο στον άξονα των νανοσυρμάτων) πραγματοποιήσαμε μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας σε ένα νανοσύρμα, εφαρμόζοντας δεσμούς που διατηρούν ευθύ τον άξονά του. Στο Σχ. 6.9a φαίνεται διατομή του νανοσύρματος που επιλέξαμε για τη μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας το οποίο αντιστοιχεί στο νανοσύρμα του σχήματος 6.8b. Στο Σχ. 6.9b φαίνεται αξονική όψη του νανοσύρματος μετά την διαδικασία της μερικής βελτιστοποίησης γεωμετρίας. Παρατηρούμε ότι ο άξονας παραμένει ευθύς σε συμφωνία με τους δεσμούς που είχαν τεθεί. Οι παράλληλοι διϋδρίτες πριν την κάμψη τους έχουν τέτοια χωροδιάταξη που τα άτομα υδρογόνου γειτονικών διϋδριτών έχουν πολύ κοντινή απόσταση (γύρω στα 1.6 Å) μεταξύ τους. Συνέπεια της εγγύτητας αυτής είναι η εμφάνιση απωστικών δυνάμεων που τείνουν να κάμψουν τους διϋδρίτες όπως φαίνεται στο σχήμα. Μετά την κάμψη η νέα απόσταση μεταξύ υδρογόνων γειτονικών διϋδριτών γίνεται περίπου 1.8 Å. Διαπιστώνουμε δηλαδή ότι ο μηχανισμός της κάμψης των διϋδριτών απαλύνει τις τάσεις και οδηγεί σε ενεργειακά χαμηλότερη γεωμετρία. Στη συνέχεια επαναλαμβάνουμε τη βελτιστοποίηση γεωμετρίας έχοντας άρει τους δεσμούς. Η δομή που προκύπτει φαίνεται στο σχήμα 6.8c. Στη νέα γεωμετρία ο άξονας έχει καμπυλωθεί κατά τέτοιο τρόπο που να αυξάνει ακόμα περισσότερο η απόσταση



Σχήμα 6.8: Διατομή και αξονική όψη νανοσυρμάτων πυριτίου. Οι επιφανειακοί διϋδρίτες με το επίπεδό τους παράλληλο στον άξονα του νανοσύρματος περιβάλλονται από κόκκινο κύκλο στις εικόνες των διατομών. Οι διακεκομμένες καμπύλες αναπαριστούν τον ουδέτερο άξονα και τονίζουν την καμπυλότητα του άξονα των νανοσυρμάτων.

μεταξύ των υδρογόνων γειτονικών παράλληλων διϋδριτών φτάνοντας τα 2.25 Å. Στο κάτω μέρος του νανοσύρματος (όπως φαίνεται στο σχήμα) υπάρχουν μόνο κάθετοι διϋδρίτες των οποίων τα άτομα υδρογόνου δεν δημιουργούν τάσεις, ακόμα και στη νέα καμπυλωμένη γεωμετρία. Παρόμοια κάμψη διϋδριτών παρουσιάζεται και σε επιφάνειες δίσκων πυριτίου [125]. Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια σχηματισμού του συστήματος μειώνεται κατά περίπου 0.2 eV σε σχέση με επιφάνειες που έχουν μόνο συμμετρικούς (δηλ. που δεν έχουν υποστεί κάμψη) διϋδρίτες του πυριτίου.



Σχήμα 6.9: Εντοπίζονται οι διϋδρίτες πυριτίου που προκαλούν την καμπύλωση των νανοσυρμάτων. (a) Ο κόκκινος κύκλος δείχνει τη θέση του διϋδρίτη του πυριτίου με επίπεδο παράλληλο στον άξονα του νανοσύρματος. (b) Δομή από μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας. Τα άτομα υδρογόνου των παράλληλων διϋδριτών απωθούνται με συνέπεια την κάμψη των διϋδριτών. (c) Δομή από πλήρη βελτιστοποίηση γεωμετρίας. Εκτός της κάμψης των διϋδριτών οι τάσεις εκτονώνονται επιπλέον με τον μηχανισμό της καμπύλωσης του άξονα του νανοσύρματος.

Ένας επιπλέον μηχανισμός άρσης των τάσεων είναι η *επιφανειακή επαναδόμηση (structural reconstruction)*. Στα σχήματα 6.8c και 6.8d φαίνονται νανοσύρματα τα οποία έχουν υποστεί στο πάνω μέρος τους (όπως φαίνεται στο σχήμα) επαναδόμηση 2×1 και 3×1 αντίστοιχα. Στις δομές αυτές τα άτομα πυριτίου των διϋδριτών έχουν αποβάλλει άτομα υδρογόνου και έχουν σχηματίσει δεσμούς με άτομα πυριτίου από γειτονικούς διϋδρίτες. Παρατηρούμε ότι στις φάσεις αυτές έχουμε και πάλι καμπύλωση των νανοσυρμάτων (η αντίστοιχη επαναδόμηση σε δίσκους φυσικά δεν

επιφέρει καμπύλωση) η οποία πηγάζει από τους νέους αυτούς δεσμούς μεταξύ των επιφανειακών πυριτίων. Η καμπύλωση στην περίπτωση αυτή έχει αντίθετη διεύθυνση από την περίπτωση με τους παράλληλους διϋδρίτες αφού όπως φαίνεται στο σχήμα τα κοίλα είναι προς τα πάνω (περικλύουν τις επαναδομημένες περιοχές) ενώ στις περιπτώσεις με τους παράλληλους διϋδρίτες τα κοίλα είναι προς τα κάτω (οι περιοχές με τους διϋδρίτες είναι στην έξω πλευρά). Όπως θα δούμε στην παράγραφο που μελετάμε την ενέργεια συνοχής των δομών, ο μηχανισμός της επιφανειακής επαναδόμησης είναι ίσως ο αποτελεσματικότερος για την άρση των τάσεων. Σημειώνουμε ότι, όπως με τις δομές που έχουν επιφανειακούς παράλληλους διϋδρίτες έτσι και για τις δομές αυτές, η μελέτη με μεθόδους περιοδικών συνθηκών δεν αποκαλύπτει την καμπυλότητα, ενώ η ίδια μοντελοποίησή τους για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς θα παρουσίαζε επιπλέον δυσκολίες καθώς απαιτούνται σημαντικά μεγαλύτερες υπολογιστικές κυψέλες.

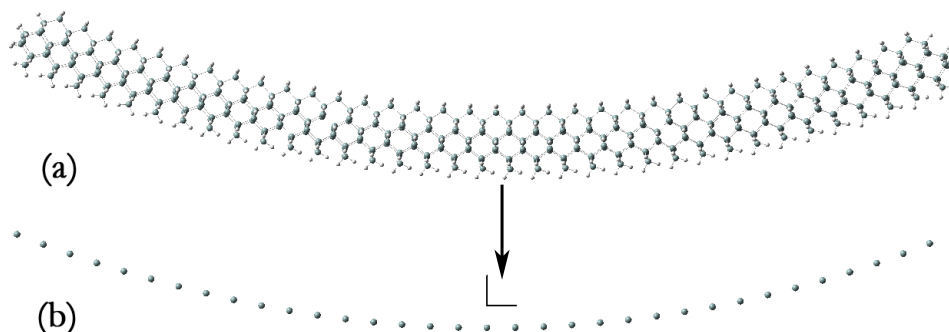
Η ύπαρξη επιφανειακών περιοχών με παράλληλους διϋδρίτες ή που έχουν υποστεί επαναδόμηση δεν αρκεί για να καμπυλωθεί ένα νανοσύρμα. Τα νανοσύρματα που φαίνονται στο Σχ. 6.8f,g,j μολονότι διαθέτουν τέτοιες επιφανειακές περιοχές (με παράλληλους διϋδρίτες) ωστόσο δεν καμπυλώνονται. Η κρίσιμη διαφορά από τα νανοσύρματα που καμπυλώνονται είναι στην κατανομή των περιοχών αυτών στις επιφάνειες των νανοσυρμάτων. Όπως βλέπουμε στο σχήμα, τα νανοσύρματα αυτά έχουν συμμετρική κατανομή τέτοιων επιφανειακών περιοχών οι οποίες σημειώνονται στις αντίστοιχες διατομές με κύκλο (στο πάνω και στο κάτω μέρος των διατομών όπως φαίνεται στο σχήμα). Συνεπώς μπορούμε να διατυπώσουμε έναν κανόνα μη καμπύλωσης νανοσυρμάτων (*nanowire non-bending rule*) σύμφωνα με τον οποίο νανοσύρματα με επιφανειακές περιοχές παράλληλων διϋδριτών ή επιφανειακής επαναδόμησης οι οποίες είναι συμμετρικά κατανεμημένες ως προς τον ουδέτερο άξονα του νανοσύρματος δεν καμπυλώνονται. Ο κανόνας μη καμπύλωσης πρακτικά αποτελεί κανόνα σταθερότητας (μαγικότητας) νανοσυρμάτων. Η συμμετρική κατανομή των παράλληλων διϋδριτών (ή επαναδομημένων περιοχών) γύρω από τον άξονα του νανοσύρματος επιφέρει τάσεις με αντίθετη δράση οι οποίες εξισορροπούνται. Σε τέτοια νανοσύρματα, λόγω των τάσεων, παρατηρείται ότι το μήκος τους εκτείνεται με αποτέλεσμα τα μήκη δεσμών Si-Si να αυξάνουν έως και 0.2 Å. Η έκταση αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένας επιπλέον μηχανισμός που απαλύνει τις τάσεις. Νανοσύρματα των οποίων η διατομή είναι κλειστή δομή και στα οποία απουσιάζουν πλήρως παράλληλοι διϋδρίτες δεν λυγίζουν και παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα αφού απουσιάζουν οι τάσεις που επιφέρει η άπωση γειτονικών υδρογόνων. Για την αυξημένη αυτή σταθερότητά τους τέτοια νανοσύρματα τα καλούμε *μαγικά*. Με τον τρόπο αυτό το κριτήριο της μαγικότητας ερμηνεύεται μέσω του μηχανισμού των τάσεων που εισάγουν οι παράλληλοι διϋδρίτες και η επιφανειακή επαναδόμηση και δεν αποτελεί απλή παρατήρηση δίχως εξήγηση. Μελέτη της σταθερότητας των νανοσυρμάτων παρουσιάζουμε στην επόμενη παράγραφο όπου γίνεται λόγος για την ενέργεια συνοχής.

Στο Σχ. 6.8h φαίνεται νανοσύρμα που έχει στην επιφάνειά του παράλληλους διϋδρίτες (δύο σειρές πάνω και μία κάτω όπως φαίνεται στο σχήμα). Οι θέσεις τους όμως δεν είναι συμμετρικές ως προς τον άξονα του νανοσύρματος, και όπως είναι αναμενόμενο αυτό καμπυλώνει.

Ποσοτικοποίηση καμπύλωσης

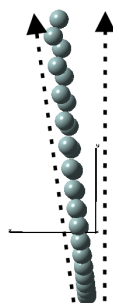
Για να μελετήσουμε την καμπύλωση των νανοσυρμάτων και να την συσχετίσουμε με άλλες ιδιότητες θα πρέπει να βρούμε έναν τρόπο να την ποσοτικοποιήσουμε. Η μέθοδος που βρήκαμε και στην οποία καταλήξαμε είναι απλή και αποτελεσματική.

τική. Κάθε καμπύλη με μικρή κλίση μπορεί να περιγραφεί με πολύ μεγάλη ακρίβεια από μια παραβολή. Συνεπώς, η καμπύλη που περιγράφει την καμπύλωση του νανοσύρματος μπορεί και αυτή να προσαρμοστεί σε παραβολή της μορφής $y = ax^2$. Μετά την προσαρμογή το μέτρο της καμπύλωσης θα αποτελεί ο συντελεστής a της παραβολής. Η μέθοδος αυτή έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι μας δίνει εκτίμηση της ακρίβειας της προσαρμογής. Η διαδικασία που ακολουθούμε είναι συστηματική και ξεκινάει με την επιλογή του ουδέτερου άξονα των νανοσυρμάτων. Στο Σχ. 6.10 φαίνεται αξονική όψη ενός νανοσύρματος. Από το νανοσύρμα αυτό επιλέγουμε μια σειρά ατόμων πυριτίου. Η σειρά αυτή φροντίζουμε να είναι πάντα η πλησιέστερη στον ουδέτερο άξονα του νανοσύρματος. Καταλήγουμε έτσι σε ένα σύνολο σημείων τα οποία είναι οι συντεταγμένες (x,y,z) των ατόμων πυριτίου της σειράς. Τα σημεία αυτά θέλουμε να τα προσαρμόσουμε σε παραβολή.



Σχήμα 6.10: (a) Επιλογή του ουδέτερου άξονα καμπυλομένου νανοσύρματος με σκοπό την ποσοτικοποίηση της καμπύλωσης. (b) Η σειρά των ατόμων πυριτίου των οποίων τις συντεταγμένες προσαρμόζουμε σε παραβολή.

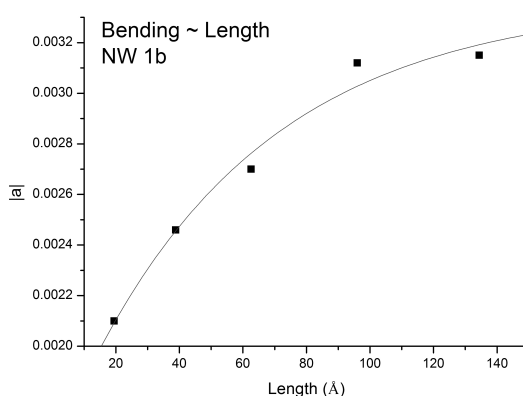
Για την διευκόλυνση και απλοποίηση των υπολογισμών πριν προσαρμόσουμε τα σημεία σε παραβολή φροντίζουμε τα σημεία αυτά να βρίσκονται σε κάποιο από τα επίπεδα $x-y$, $x-z$ ή $y-z$, δηλαδή θα πρέπει να έχουν τη μία τουλάχιστον συντεταγμένη τους ίση με μηδέν. Για να γίνει αυτό θα πρέπει πρώτα να περιστρέψουμε την παραβολή (η απλή επιβολή μιας εκ των συνιστωσών με μηδέν ισοδυναμεί με προβολή της παραβολής στο επίπεδο, πράγμα που αλλοιώνει την παραβολή). Στο Σχ. 6.11 φαίνεται η γωνία κατά την οποία πρέπει να περιστραφούν οι συντεταγμένες των ατόμων της επιλεγμένης σειράς του νανοσύρματος για να συμπίσει το επίπεδό του με το επίπεδο $x-y$ (ισοδύναμα θα μπορούσαμε να επιλέξουμε το επίπεδο $y-z$ ή $x-z$).



Σχήμα 6.11: Οι συντεταγμένες των επιλεγμένων ατόμων πυριτίου περιστρέφονται για να συμπίσει το επίπεδο της καμπύλης με το επίπεδο $x-y$ (για το συγκεκριμένο παράδειγμα).

Η μελέτη των νανοσυρμάτων του σχήματος 6.8b,c,d,h σε σχέση με το μήκος τους

δείχνει ότι η καμπύλωση αυξάνει με το μήκος μέχρι ένα ορισμένο μήκος πέραν του οποίου η καμπύλωση σταθεροποιείται. Η τιμή του μήκους στην οποία αρχίζει η σταθεροποίηση της καμπύλωσης εξαρτάται από τις λεπτομέρειες της διατομής του νανοσύρματος. Η δράση των παράλληλων διύδριτών, στην οποία οφείλεται η καμπύλωση, ασκεί μια συσσωρευμένη απίχηση στη δομή του νανοσύρματος η οποία όμως έχει πεπερασμένη επίδραση. Από το Σχ. 6.12 φαίνεται ότι η επίδραση φθίνει με το μήκος (αφού η κλίση της καμπύλης τίνει στο μηδέν), καθώς οι δυνάμεις καμπύλωσης εξισώνονται με τις δυνάμεις επαναφοράς που ασκεί ο κρυσταλλικός πυρήνας. Νανοσύρματα ακόμα μεγαλύτερου μήκους εμφανίζουν αποκλίσεις από την παραβολή στα άκρα τους. Για εξαιρετικά μεγάλα μήκη νανοσυρμάτων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί κάνοντας χρήση καθαρά εμπειρικών μεθόδων, όπως η *uff* (universal force field), οι οποίοι δείχνουν ότι η δομή των νανοσυρμάτων αυτών ξεφεύγει από το επίπεδο ενώ οι άκρες τους αρχίζουν να συστρέφονται ελαφρώς.



Σχήμα 6.12: Η καμπύλωση του νανοσύρματος 6.8b σαν συνάρτηση του μήκους του. Η καμπύλωση αυξάνει για νανοσύρματα μέχρι κάποιου μήκους, πέραν του οποίου η καμπύλωση σταθεροποιείται.

6.5.2 Ενέργεια συνοχής και συνδέσεως

Για να εκτιμήσουμε τη σχετική σταθερότητα των νανοσυρμάτων χρησιμοποιούμε την *ενέργεια συνοχής* (*cohesive energy*, E_{coh}) η οποία εξαρτάται από το μήκος και το διαμέτρημα των νανοσυρμάτων και ορίζεται από τη σχέση

$$E_{coh} = -[(E(NW) - N_{Si}E(Si) - N_H E(H)) - N_H \mu_H] / N_{Si},$$

$$E_{coh} = (BE(NW) + N_H \mu_H) / N_{Si}, \quad (6.2)$$

όπου $BE(NW)$ είναι η ενέργεια συνδέσεως (*binding energy*, ή αλλιώς *atomization energy*), N_{Si} και N_H είναι το πλήθος των ατόμων πυριτίου και υδρογόνου αντίστοιχα, ενώ το μ_H είναι το χημικό δυναμικό του H. Με τον τρόπο αυτό έχουμε αφαιρέσει την ενεργειακή συνεισφορά από τους δεσμούς Si-H από κάθε σύστημα. Στον πίνακα 6.1 δίνουμε τιμές της ενέργειας συνοχής για επιλεγμένα νανοσύρματα μήκους 100 Å. Οι τιμές εντός παρένθεσης δίνουν την ενέργεια συνοχής για τα αντίστοιχα νανοσύρματα άπειρου μήκους. Η ενέργεια συνοχής έχει εξάρτηση από το μήκος των νανοσυρμάτων. Η εξάρτηση αυτή φαίνεται στο σχήμα 6.13 όπου δίνουμε επιπλέον και μερικές τιμές για νανοσύρματα άπειρου μήκους με τις οριζόντιες διακεκομμένες (ασύμπτωτες)

γραμμές. Τόσο στον πίνακα 6.1 όσο στο σχήμα 6.13, οι τιμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με τα συναρτησιακά PBE και B3LYP αφού για τις συγκεκριμένες ενεργειακές τιμές ταυτίζονται σε δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Στο Σχ. 6.13 έχουμε ομαδοποιήσει κατά χρώμα τις καμπύλες που αντιστοιχούν σε νανοσύρματα παρόμοιας διατομής. Οι υπολογισμοί των ενεργειακών τιμών που αντιστοιχούν στα νανοσύρματα άπειρου μήκους πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα Crystal 2006 κάνοντας χρήση του συναρτησιακού B3LYP. Οι τιμές από τους υπολογισμούς άπειρου μήκους αντιστοιχούν στις ασύμπτωτες οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές του σχήματος 6.13.

Με τον ορισμό αυτό της ενέργειας συνοχής βρίσκουμε ότι το ευθύ (υπό δεσμών) νανοσύρμα 6.9b έχει $E_{coh} = 3.44$ eV στα 100 Å σε αντιδιαστολή με τα 3.50 eV του καμπυλωμένου νανοσύρματος 6.9c. Συνεπώς, η ενέργεια συνοχής του καμπυλωμένου νανοσύρματος είναι υψηλότερη (δηλ. είναι σταθερότερη δομή) από την ίσια υπό δεσμούς δομή, παραμένει ωστόσο σαφώς χαμηλότερη από την ενέργεια της αντίστοιχης δομής χωρίς παράλληλους διϋδρίτες του σχήματος 6.8e του ίδιου μήκους. Οι δομές που έχουν συμμετρικά κατανεμημένους παράλληλους διϋδρίτες, αν και παραμένουν ίσιες, είναι σημαντικά λιγότερο ευσταθείς ($E_{coh} = 3.34$ eV, όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.1 και την εικόνα 6.13).

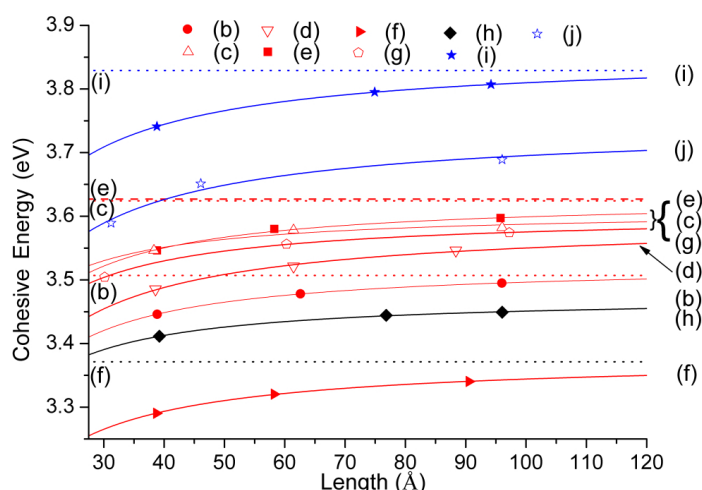
Πίνακας 6.1: Ενέργεια συνοχής, E_{coh} , των νανοσυρμάτων του Σχ. 6.8 σε μήκος 100 Å. Για επιλεγμένα νανοσύρματα δίνεται εντός παρένθεσης η ενέργεια συνοχής τους για άπειρο μήκος. Οι τιμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με τα συναρτησιακά PBE και B3LYP (ταυτίζονται σε δεύτερο δεκαδικό ψηφίο).

| NW | E_{coh} (eV) | NW | E_{coh} (eV) |
|-----|-------------------|-----|-------------------|
| (a) | 3.38 | (f) | 3.34 (3.37) |
| (b) | 3.50 (3.51) | (g) | 3.57 |
| (c) | 3.59 (3.63) | (h) | 3.45 |
| (d) | 3.55 | (i) | 3.80 (3.83) |
| (e) | 3.60 (3.62) | (j) | 3.69 (3.70) |

Το 2×1 επαναδομημένο νανοσύρμα του σχήματος 6.8c έρχεται δεύτερο σε σταθερότητα μετά το «μαγικό» νανοσύρμα του σχήματος 6.8e. Το 3×1 νανοσύρμα του σχήματος 6.8d είναι λιγότερο σταθερό (κατά 0.02 eV). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του ευθύ νανοσύρματος 6.8f και του μαγικού 6.8e είναι 0.25 eV, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη από τη διαφορά μεταξύ των άλλων δομών. Θυμίζουμε ότι το ευθύ αυτό νανοσύρμα, μικρότερης σταθερότητας, έχει παράλληλους διϋδρίτες συμμετρικά (πάνω και κάτω) του ουδέτερου άξονα. Παρά το ότι δεν καμπυλώνει είναι σημαντικά λιγότερο σταθερό από το μαγικό νανοσύρμα 6.8e. Το νανοσύρμα 6.8g είναι και αυτό ευθύ, με συμμετρικά κατανεμημένες περιοχές επαναδόμησης 2×1 περί του ουδέτερου άξονα, ενώ παρουσιάζει σταθερότητα συγκρίσιμη με αυτή του νανοσύρματος με απλή επαναδόμηση 2×1 του σχήματος 6.8c. Το νανοσύρμα 6.8h έχει ελαφρώς μεγαλύτερη διατομή αλλά χαμηλότερη σταθερότητα λόγω της ύπαρξης τριών σειρών παράλληλων διϋδριτών (δύο επάνω και ένα κάτω όπως φαίνεται στο σχήμα). Τα σχήματα 6.8i και 6.8j, τα οποία είναι αντίστοιχα των νανοσυρμάτων 6.8e και 6.8f αλλά με μεγαλύτερη

διατομή, παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα όπως είναι αναμενόμενο.

Εργαζόμενοι ταυτόχρονα με μεθόδους πραγματικού χώρου και περιοδικών συνοριακών συνθηκών καταφέρνουμε να παρακολουθήσουμε την εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από το μήκος των νανοσυρμάτων γνωρίζοντας και τις αντίστοιχες ασυμπτωτικές τιμές (το ίδιο ισχύει και για το ενεργειακό χάσμα HOMO–LUMO). Στο Σχ. 6.13 φαίνεται ότι, δεδομένης της διατομής, η ενέργεια συνοχής αυξάνει με το μήκος του νανοσύρματος η οποία τείνει σε τιμή που ταυτίζεται ασυμπτωτικά με την τιμή των νανοσυρμάτων άπειρου μήκους. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών πραγματικού χώρου και περιοδικών συνοριακών συνθηκών δένουν ασυμπτωτικά σωστά. Είναι προφανές ότι υπάρχει και σημαντική εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από τη διατομή του νανοσύρματος. Αυτό είναι συνέπεια του μεγαλύτερου κρυσταλλικού πυρήνα που τείνει να διατηρήσει τη δομή του κρυσταλλικού πυριτίου. Σημειώνουμε ότι η ενεργειακή διαμέριση και η μεταβολή του λόγου επιφάνειας–όγκου θα μπορούσε να επηρεάσει την εξάρτηση της ενέργειας συνοχής από το μήκος. Για νανοσύρματα μήκους μεγαλύτερο των 0.6 nm, όπως είναι αυτά που μελετάμε εδώ, βρήκαμε ότι η επίδραση αυτή είναι ασήμαντη. Ο λόγος όγκου προς επιφάνειας των νανοσυρμάτων είναι πρακτικά σταθερή και η επίδραση άκρων (edge effects) ελάχιστες.

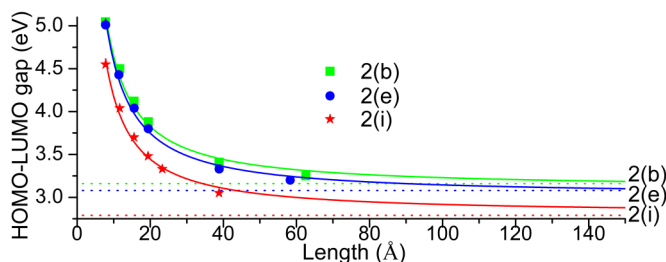


Σχήμα 6.13: Ενέργεια συνοχής επιλεγμένων νανοσυρμάτων από το σχήμα 6.8 σαν συνάρτηση του μήκους τους. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με τα συναρτησιακά PBE και B3LYP (ταυτίζονται σε δεύτερο δεκαδικό ψηφίο). Οι διακεκομμένες οριζόντιες γραμμές αντιστοιχούν σε νανοσύρματα άπειρου μήκους.

6.5.3 Ενεργειακό χάσμα

Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος HOMO–LUMO (υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό - χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) από το μήκος των νανοσυρμάτων δίνεται στο Σχ. 6.14 για επιλεγμένα νανοσύρματα. Οι τιμές πλησιάζουν ασυμπτωτικά την τιμή του ενεργειακού χάσματος των νανοσυρμάτων άπειρου μήκους, οι οποίες φαίνονται στο σχήμα από τις διακεκομμένες οριζόντιες γραμμές. Όπως είναι αναμενόμενο, λόγω του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement) το HOMO–LUMO χάσμα αυξάνει καθώς μικραίνει το μήκος των νανοσυρμάτων. Για τον ίδιο λόγο βλέπουμε ότι το νανοσύρμα 6.8i, το οποίο έχει μεγαλύτερη διάμετρο, έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα από τα νανοσύρματα 6.8b,e. Σημειώνουμε ότι τα ενεργειακά χάσματα είναι σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές που δίνουν οι Ma *et al.* για το χάσμα, το οποίο κυμαίνεται στα 3.5 eV για νανοσύρματα με

διαμέτρημα γύρω στα 1.4 nm.



Σχήμα 6.14: Ενεργειακό χάσμα επιλεγμένων νανοσυρμάτων από το σχήμα 6.8 σαν συνάρτηση του μήκους τους. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με το συναρτησιακό B3LYP. Οι διακεκομμένες οριζόντιες γραμμές αντιστοιχούν σε νανοςύρματα άπειρου μήκους.

Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος προκύπτουν από διαδικασία προσαρμογής που πραγματοποιήσαμε στις τιμές που δίνει το συναρτησιακό PBE ώστε να συμφωνούν με αυτές που δίνει το συναρτησιακό B3LYP. Είναι γνωστό ότι το συναρτησιακό B3LYP δίνει καλές τιμές για το ενεργειακό χάσμα HOMO–LUMO ενώ το συναρτησιακό PBE υποτιμάει το χάσμα (όπως πολλά από τα GGA συναρτησιακά). Ξεκινώντας από νανοςύρματα μικρού μήκους και εργαζόμενοι με νανοςύρματα ολοένα και μεγαλύτερου μήκους βρίσκουμε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών για το ενεργειακό χάσμα που δίνουν τα δύο αυτά συναρτησιακά τείνει στην τιμή των 1.20 eV για μήκος μεγαλύτερο των 3.5 nm. Για μικρότερα μήκη η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη και διαφέρει ανάλογα με το μήκος. Επίσης, πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς για το οπτικό χάσμα (*optical gap*) σε λίγα και επιλεγμένα νανοςύρματα λόγω του εξαιρετικά υψηλού υπολογιστικού κόστους που φέρουν. Οι υπολογισμοί ωστόσο επαρκούν για να συμπεράνουμε ότι και για το οπτικό χάσμα το συναρτησιακό PBE πάλι δίνει μικρότερες τιμές από το υβριδικό B3LYP. Οι διαφορές στην περίπτωση αυτή όμως είναι μικρότερες και με λιγότερη εξάρτηση από το μήκος. Συγκεκριμένα, το συναρτησιακό PBE υποτιμάει το οπτικό χάσμα κατά 0.69 eV, ενώ αυτή η τιμή για την υποτίμηση ισχύει προσεγγιστικά και για νανοςύρματα πολύ μικρού μήκους (διαφορά 0.67 eV για νανοςύρματα 0.6 nm).

6.5.4 Ενέργεια σχηματισμού και χημικό δυναμικό

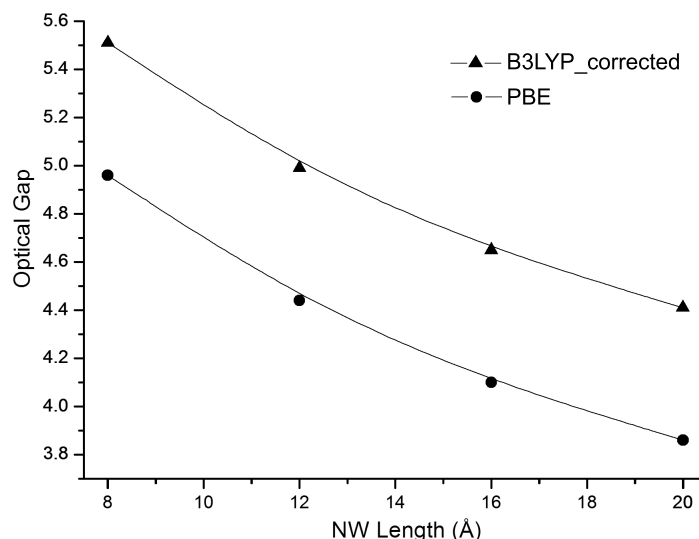
Για επιλεγμένα νανοςύρματα υπολογίσαμε την *ενέργεια σχηματισμού* (*formation energy*, E_{form}) σαν συνάρτηση του χημικού δυναμικού του υδρογόνου, μ_H . Η σχέση ορισμού της ενέργειας σχηματισμού είναι

$$E_{form} = [-BE(NW) - N_H \mu_H] / N_{Si} - \mu_{Si}, \quad (6.3)$$

όπου $BE(NW)$ η ενέργεια συνδέσεως (binding energy ή αλλιώς atomization energy) του νανοςύρματος, μ_{Si} και μ_H το χημικό δυναμικό του πυριτίου και του υδρογόνου αντίστοιχα και N_{Si} και N_H το πλήθος των ατόμων πυριτίου και υδρογόνου αντίστοιχα. Η ενέργεια σχηματισμού εξαρτάται από το μήκος των νανοςυρμάτων. Ξαναγράφουμε την ενέργεια σχηματισμού στην ακόλουθη μορφή

$$E_{form} = -\frac{BE(NW)}{N_{Si}}(L) - \frac{N_H}{N_{Si}}(L)\mu_H - \mu_{Si}. \quad (6.4)$$

Στη μορφή αυτή η ενέργεια σχηματισμού εκφράζεται σαν συνάρτηση του μήκους



Σχήμα 6.15: Οι τιμές για το οπτικό χάσμα B3LYP_corrected προκύπτουν με προσαρμογή των τιμών που δίνει το συναρτησιακό PBE ώστε να ταιριάζουν με τις τιμές που δίνει το υβριδικό συναρτησιακό B3LYP. Βρίσκουμε ότι το PBE υποτιμάει το οπτικό χάσμα κατά 0.69 eV για μήκη μεγαλύτερα των 0.6 nm.

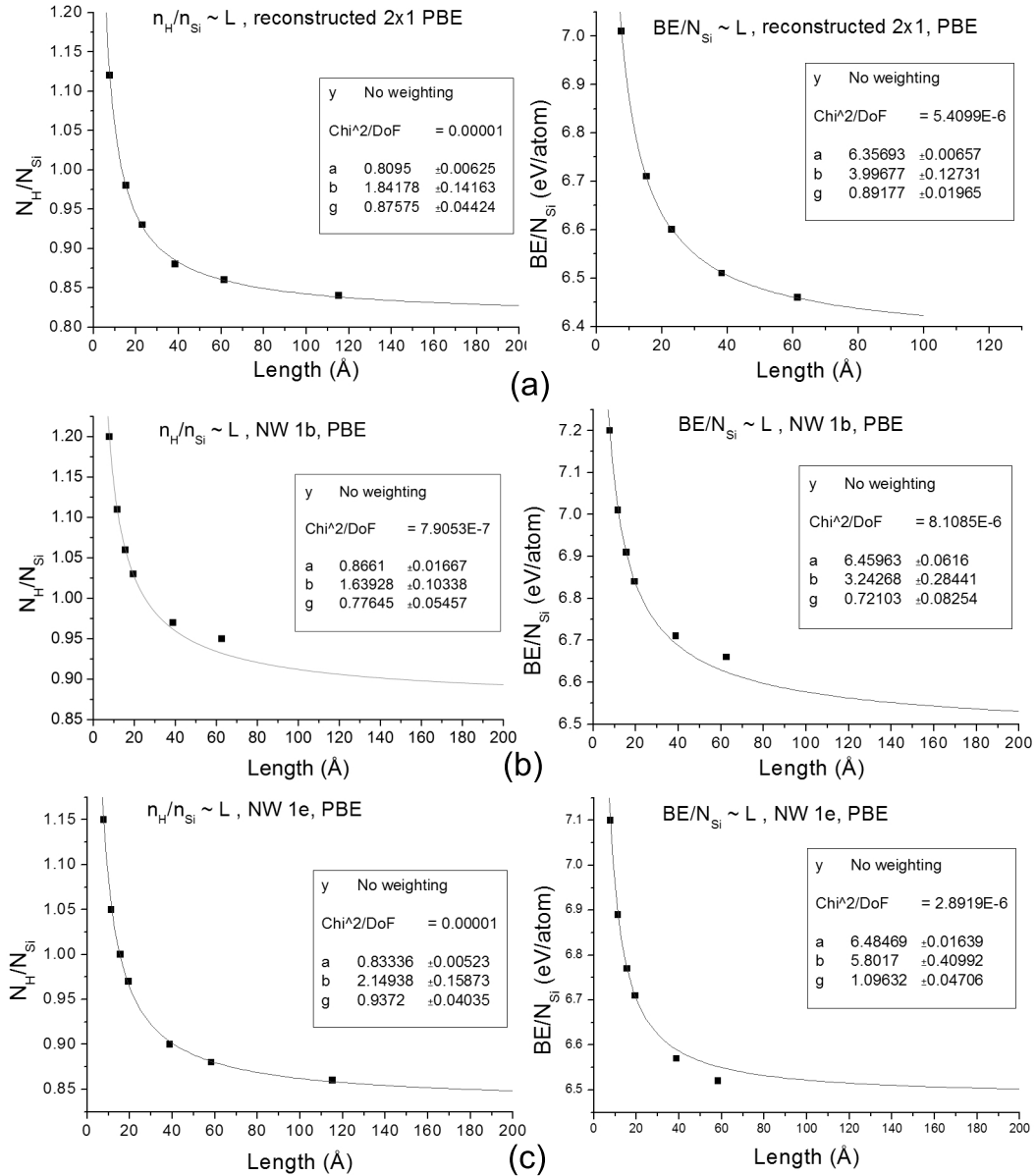
L και του χημικού δυναμικού του υδρογόνου, μ_H . Οι λόγοι $BE(NW)/N_{Si}$ και N_H/N_{Si} εκφράζονται σαν συνάρτηση του μήκους L , προσαρμόζοντας τα σημεία που δίνουν υπολογισμοί ενέργειας σε καμπύλη της μορφής $y = a + b/x^g$. Η αρχή των αξόνων για το χημικό δυναμικό ($\mu_H = 0.0$ eV) λαμβάνεται ως το σημείο όπου η ενέργεια σχηματισμού για το σιλάνιο ισούτε με μηδέν.

Για να οριστεί η αρχή των αξόνων του χημικού δυναμικού του υδρογόνου πραγματοποιήσαμε βελτιστοποίηση γεωμετρίας στο SiH_4 στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας κάνοντας χρήση του συναρτησιακού PBE. Αφού υπολογίσαμε την ενέργεια συνδέσεως (binding energy) του σιλανίου, θέσαμε το χημικό δυναμικό ίσο με το ένα τέταρτο αυτής της τιμής. Η τιμή που προσκύπτει είναι $\mu_H = -3.4$ eV, η οποία λαμβάνεται ως η τιμή για την οποία έχουμε μηδενική ενέργεια σχηματισμού του σιλανίου.

Ο σχεδιασμός της καμπύλης που δίνει την εξάρτηση της ενέργειας σχηματισμού σαν συνάρτηση του μήκους του νανοσύρματος και του χημικού δυναμικού του υδρογόνου προκύπτει από μια διαδικασία τριών βημάτων. Θα αναφερθούμε για παράδειγμα στους υπολογισμούς που πραγματοποιήσαμε για το νανοσύρμα του σχήματος 6.8c, δηλαδή αυτό που έχει υποστεί επαναδόμηση 2×1 . Το πρώτο βήμα είναι η προσαρμογή των σημείων του λόγου N_H/N_{Si} σε καμπύλη ως συνάρτηση του μήκους του νανοσύρματος. Στο σχήμα 6.16a δίνουμε την καμπύλη αυτή μαζί με τις λεπτομέρειες της διαδικασίας προσαρμογής, από τις οποίες φαίνεται ότι η προσαρμογή έχει καλή ακρίβεια. Δεύτερο βήμα είναι η προσαρμογή των σημείων του λόγου BE/N_{Si} σε καμπύλη ως συνάρτηση του μήκους του νανοσύρματος. Η καμπύλη αυτή φαίνεται δεξιά στο σχήμα 6.16a. Τρίτο βήμα είναι ο καθορισμός της ευθείας που δίνει την ενέργεια σχηματισμού σαν συνάρτηση του χημικού δυναμικού. Για το συγκεκριμένο παράδειγμα χρησιμοποιώντας τις τιμές που προέκυψαν από τις προαναφερθείσες προσαρμογές στις καμπύλες, για μήκος $L = 1$ nm ($L = 10$ Å) έχουμε από την 6.4

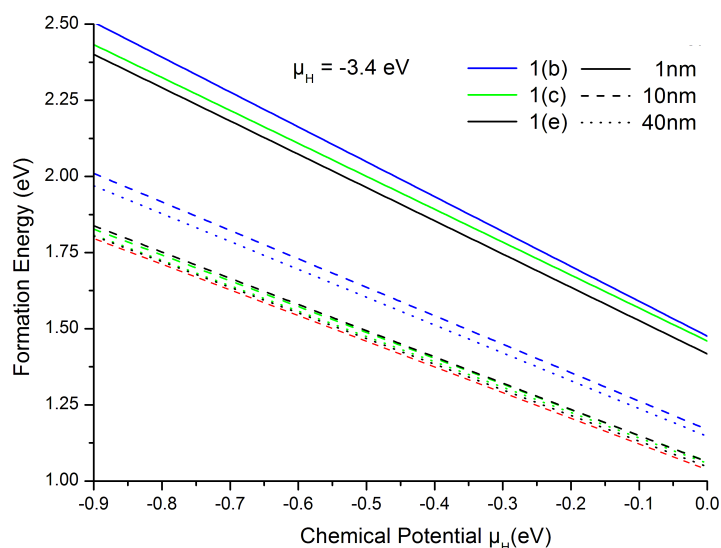
$$E_{form,6.8c}(x) = -(6.36 + 4.00/10.0^{0.89}) - (0.81 + 1.84/10.0^{0.88})(x - 3.4) + 4.63$$

Δίνουμε και τα αντίστοιχα διαγράμματα για τις δομές 6.8b,e στα σχήματα 6.16b,c. Με βάση αυτά τα διαγράμματα προκύπτει το διάγραμμα του σχήματος 6.17 που δίνει την εξάρτηση της ενέργειας σχηματισμού για τα τρία αυτά νανοσύρματα, και για τα μήκη $L = 1$ nm, $L = 10$ nm και $L = 10$ nm. Σε όλους τους υπολογισμούς για το χημικό δυναμικό του πυριτίου λαμβάνεται η (πειραματική) τιμή για το κρυσταλλικό πυρίτιο η οποία ισούται με $\mu_{Si} = -4.63$ eV.



Σχήμα 6.16: Εξάρτηση του λόγου N_H/N_{Si} και BE/N_{Si} σαν συνάρτηση του μήκους, για τα νανοσύρματα 6.8bce. Τα σημεία προσαρμόζονται σε καμπύλη της γενικής μορφής $y = a + b/x^g$ με πολύ καλή ακρίβεια.

Διαπιστώνουμε ότι μεταξύ των τριών αυτών νανοσυρμάτων, για όλα τα μήκη που εξετάζουμε, το μαγικό νανοσύρμα του σχήματος 6.8e έχει την χαμηλότερη ενέργεια σχηματισμού. Οι τιμές τείνουν ασυμπτωτικά, με την αύξηση του μήκους, στην τιμή που έχει το νανοσύρμα 6.8e στα 40 nm. Στο σχήμα 6.17 η ασύμπτωτη αυτή παριστάνεται από την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή. Για την ακραία τιμή των $\mu = -1.4$ eV (την οποία δεν δείχνουμε στο σχήμα) υπάρχει μια διασταύρωση γραμμών (crossing) κάτω



Σχήμα 6.17: Ενέργεια σχηματισμού, E_{form} , επιλεγμένων νανοσυρμάτων, με ίδια διατομή και διαφορετική επιφανειακή δομή, σαν συνάρτηση του χημικού δυναμικού του υδρογόνου, μ_H . Η αρχή του άξονα για το μ_H είναι εκεί όπου το σιλάνιο έχει μηδενική ενέργεια σχηματισμού.

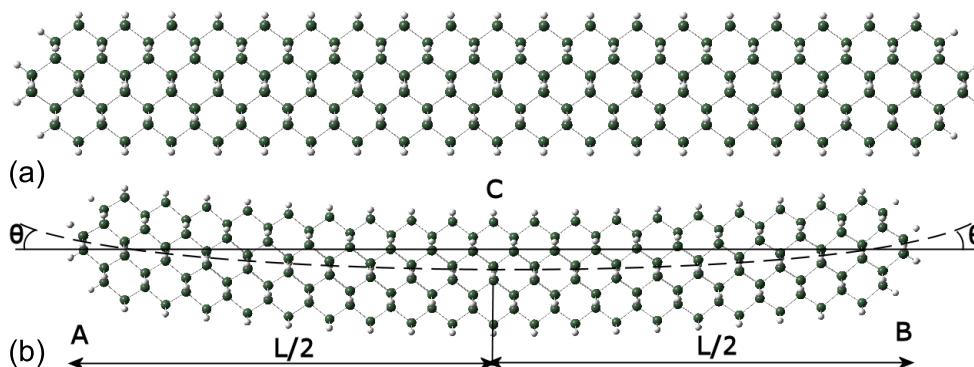
από την οποία τα επαναδομημένα 2×1 νανοσύρματα έχουν χαμηλότερη ενέργεια σχηματισμού από τα μαγικά. Η διασταύρωση αυτή δεν είναι ξεκάθαρη (οι γραμμές είναι σχεδόν παράλληλες) και καθώς τα νανοσύρματα έχουν ελαφρώς διαφορετικό πλήθος ατόμων για το ίδιο μήκος, είναι πιθανό να ξεκαθαριστεί η κατάσταση εάν εισάγουμε διορθώσεις μηδενικής ενέργειας (zero point corrections, E_{ZPE}). Το συγκεκριμένο σημείο αποτελεί μέρος μελλοντικής δουλειάς αλλά στην καλύτερη περίπτωση αναμένεται να χαμηλώσει κι άλλο η ενέργεια σχηματισμού του μαγικού νανοσύρματος.

6.5.5 Μηχανικές ιδιότητες

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων. Μια τέτοια ιδιότητα είναι η ελαστικότητα που εκφράζει την αντίσταση που παρουσιάζουν τα νανοσύρματα σε δυνάμεις που τείνουν να τα καμπυλώσουν. Απώτερος στόχος είναι η ανάπτυξη μεθόδου που θα συνδυάζει θεωρία δοκών (beam theory) και υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής. Οι σχέσεις της θεωρίας δοκών προσαρμόζονται ελαφρώς για μη συνεχή μέσα. Οι τιμές για τις δυνάμεις που εισάγονται στις σχέσεις αυτές θα προέρχονται από επεξεργασία αποτελεσμάτων υπολογισμών με την ημιεμπειρική μέθοδο AM1 (Austin Model 1). Τα αποτελέσματα της AM1 θα έχουν προηγουμένως προσαρμοστεί κατά τρόπο που να ταιριάζουν με αποτελέσματα υψηλότερης ποιότητας, όπως αυτά της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας. Αναμένουμε η μέθοδος να δίνει ακριβή τιμές για το μέτρο Young των νανοσυρμάτων. Έχει ήδη ολοκληρωθεί ένα μεγάλο εύρος υπολογισμών προς αυτή την κατεύθυνση και ενώ κάποια αποτελέσματα έχουν ήδη δημοσιευτεί, θεωρούμε ωστόσο ότι η δουλειά αυτή είναι στα πρώτα στάδιά της και σε συνεχή εξέλιξη.

Με σκοπό να μελετήσουμε την ελαστικότητα των νανοσυρμάτων επιλέξαμε το μαγικό νανοσύρμα (δηλαδή νανοσύρμα υψηλής σταθερότητας που ελλείπει εξωτερικών τάσεων διατηρεί ίσιο σχήμα και όχι καμπύλο) με την μικρότερη διατομή (Σχ. 6.8e) και το καμπυλώσαμε διαδοχικά σε διάφορες διευθύνσεις. Η διαδικασία που

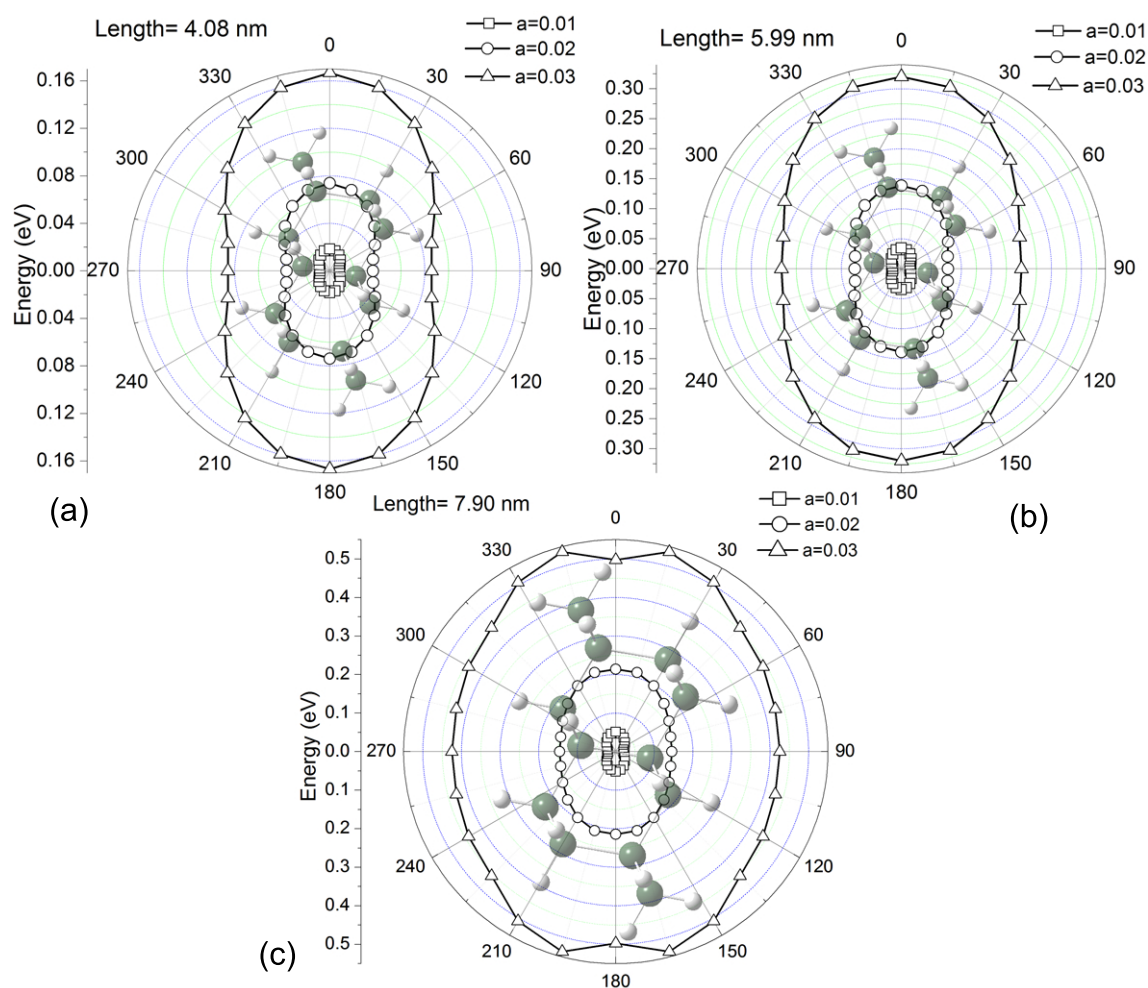
ακολουθήσαμε για την καμπύλωση είναι συστηματική και μοιάζει με αντιστροφή της διαδικασίας κατά την οποία προσαρμόζαμε το σχήμα των καμπυλωμένων νανοσυρμάτων σε παραβολή. Αρχικά φροντίζουμε ο ουδέτερος άξονας του νανοςύρματος να περνάει από την αρχή των αξόνων. Στη συνέχεια πραγματοποιούμε βελτιστοποίηση γεωμετρίας με την ημιεμπειρική μέθοδο AM1 και με αυστηρά κριτήρια σύγκλισης (το rms του grad μικρότερο από 0.03 kcal/mol/Å). Από την δομή αυτή (που έχει ευθύ άξονα) πρέπει να δημιουργήσουμε μια καμπυλωμένη δομή που θα χρησιμοποιηθεί ως αρχική γεωμετρία. Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζουμε πρόγραμμα που έχουμε γράψει για αυτό το σκοπό. Το πρόγραμμα δέχεται ως είσοδο την αρχική ίσια γεωμετρία, τον συντελεστή a της παραβολής και την σχετική διεύθυνση καμπύλωσης και προσαρμόζει τις συντεταγμένες που νανοςύρματος σε παραβολή της μορφής ($y = ax^2$). Ακολούθως πραγματοποιούμε μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας έχοντας σταθερά τα άτομα πυριτίου που βρίσκονται πλησιέστερα στον ουδέτερο άξονα του νανοςύρματος. Με τον τρόπο αυτό όλα τα άτομα του νανοςύρματος οδηγούνται στις νέες θέσεις ισορροπίας τους, προσαρμοσμένες στα πακτωμένα άτομα του ουδέτερου άξονα και το νανοςύρμα αποκτάει συνολικά σχήμα παραβολής. Στο σχήμα 6.18 φαίνεται το ίσιο νανοςύρμα καθώς και το καμπυλωμένο νανοςύρμα που προκύπτει από αυτή τη διαδικασία.



Σχήμα 6.18: Αξονική άποψη ευθύ (a) και καμπυλωμένου (b) νανοςύρματος. Σε νανοςύρματα με ευθύ άξονα (a) επιβάλλεται καμπύλωση. Μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας με σταθερό τον ουδέτερο άξονα οδηγεί στο καμπυλωμένο νανοςύρμα (b). Ο ουδέτερος άξονα του νανοςύρματος, που φαίνεται με την διακεκομμένη γραμμή, σχηματίζει στα άκρα A και B γωνία θ με τον οριζόντιο άξονα (που αντιστοιχεί στον άξονα του ίσιου νανοςύρματος). Το νανοςύρμα έχει υποστεί είτε απλή καμπύλωση (simple bending) είτε λειτουργεί ως υποβαστάζον νανοςύρμα με ελεύθερα άκρα.

Εκτίμηση της ελαστικότητας των νανosuρμάτων μπορεί να γίνει πραγματοποιώντας υπολογισμούς σε νανοςύρματα διαφορετικού μήκους και επιβάλλοντας διαφορετικές καμπυλώσεις. Για τον λόγο αυτό επιλέξαμε τρία νανοςύρματα διαφορετικού μήκους αλλά της ίδιας διατομής. Αυτό μας επιτρέπει, και εφόσον χρειαστεί, να πραγματοποιήσουμε υπολογισμό τριών σημείων ως προς το μήκος. Το νανοςύρμα του σχήματος 6.18 έχει μήκος 7.90 nm. Σε προηγούμενες παραγράφους δείξαμε ότι νανοςύρματα του μήκους αυτού ($> 7\text{nm}$) έχουν τιμές ενέργειας, όπως η ενέργεια συνοχής ή ενέργεια σχηματισμού, που πλησιάζουν πολύ (συγκλίνουν) στις τιμές των αντίστοιχων νανosuρμάτων άπειρου μήκους (με ακρίβεια μερικών δεκάδων του eV). Στο Σχ. 6.19 δίνουμε πολικά διαγράμματα με τιμές ενέργειας για το νανοςύρμα 6.8e και για τρία διαφορετικά μήκη, 4.08, 5.99 και 7.90 nm. Για κάθε μήκος καμπυλώσαμε τα νανοςύρματα σε διευθύνσεις ανά 15° κάθετες στον άξονά του και για τρεις διαφορετικές τιμές του συντελεστή a της παραβολής, 0.01, 0.02 και 0.03. Οι τιμές ενέργειας

των πολικών διαγραμμάτων είναι σχετικές (ενεργειακές διαφορές) ως προς αυτή του ίσιου νανοσύρματος. Ένθετη σε κάθε εικόνα φαίνεται ως υδατογράφημα η διατομή του νανοσύρματος για να δωθεί ο προσανατολισμός των διευθύνσεων καμπύλωσης. Βλέπουμε ότι οι τιμές ενέργειας έχουν εξάρτηση από τη διεύθυνση καμπύλωσης. Σε νανοσύρματα με πιο ομοιογενή διατομή τα διαγράμματα αυτά έχουν πιο κυκλική μορφή. Στο Σχ. 6.19c για την τιμή $a = 0.03$ αρχίζουν να φαίνονται μη ομαλά αποτελέσματα. Αυτά σχετίζονται περισσότερο με την μέθοδο καμπύλωσης (προσαρμογή σε παραβολή) αφού για μεγάλες τιμές μήκους η προσαρμογή δεν είναι καλής ποιότητας (ξεφεύγουμε από την κορυφή της παραβολής) και λιγότερο από την εμφάνιση ανελαστικών φαινομένων. Παρακάτω παρουσιάζουμε γενίκευση της μεθόδου που λύνει το όποια προβλήματα ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγραφούν λεπτομέρειες της μεθόδου καμπύλωσης.



Σχήμα 6.19: Πολικά διαγράμματα σχετικής ενέργειας καμπύλωσης νανοσυρμάτων. Οι τιμές ενέργειας είναι σχετικές ως προς αυτή του ίσιου νανοσύρματος. Τα διαγράμματα αντιστοιχούν στο νανοσύρμα του Σχ. 6.8e μήκους (a) 4.08, (b) 5.99 και (c) 7.90 nm. Για κάθε μήκος επιβλήθηκαν τρεις διαφορετικές καμπυλότητες που χαρακτηρίζονται από τον συντελεστή a της παραβολής με τιμές (a) 0.01, (b) 0.02 και (c) 0.03.

Γενίκευση της μεθόδου

Δύο είναι οι κύριοι λόγοι που μας οδήγησαν σε τροποποίηση της μεθόδου καμπύλωσης των νανοσυρμάτων. Ο πρώτος σχετίζεται με την ποιότητα της καμπύλωσης. Συγκεκριμένα, για μεγάλες καμπυλώσεις, δηλαδή για μεγάλες τιμές του συντελεστή a της παραβολής, έχουμε μη επιθυμητές αποκλίσεις στα άκρα των νανοσυρμάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν εργαζόμαστε πλέον μόνο με την κορυφή της παραβολής με συνέπεια κατά την διαδικασία της προσαρμογής οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων πυριτίου στα άκρα του νανοςύρματος να γίνονται μεγαλύτερες απ' ό,τι θα επιθυμούσαμε. Δεδομένου ότι κατά την μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας κρατάμε σταθερά τα άτομα πυριτίου του ουδέτερου άξονα (όπως αυτές ορίστικαν κατά τη διαδικασία προσαρμογής), τα άτομα στα άκρα παραμένουν σταθερά σε θέσεις με αφύσικα μεγάλα και μη επιθυμητά μήκη δεσμών. Ο δεύτερος λόγος σχετίζεται με το ότι θέλουμε να λάβουμε υπόψη τον τρόπο και τις συνθήκες υπό τις οποίες καμπυλώνουν τα νανοςύρματα. Οι μέθοδοι καμπύλωσης οι οποίες ορίζουν και τις συνοριακές συνθήκες του προβλήματος μπορεί να είναι: (α) θεωρώντας το νανοςύρμα ως *προεξέχουσα δοκό* (*cantilever beam*) δηλαδή με το ένα άκρο ακλόνητα στερεομένο και στο άλλο (ελεύθερο) άκρο να δρα κατακόρυφη δύναμη ή μια ροπή, (β) *απλή καμπύλωση* (*simple bending*) όπου εφαρμόζονται ίσες και αντίθετες ροπές στα δύο άκρα του νανοςύρματος, (γ) *υποβαστάζον δοκός* (*supported beam*) θεωρώντας ότι τα ελεύθερα άκρα του νανοςύρματος στηρίζονται ενώ εφαρμόζεται δύναμη είτε στο μέσο είτε κατανομημένη στο μήκος του νανοςύρματος, (δ) τα άκρα του νανοςύρματος να είναι σταθερά με δύναμη να δρά στο μέσο του νανοςύρματος και (ε) το ένα άκρο του νανοςύρματος να είναι σταθερό και στο άλλο άκρο να εφαρμόζεται αξονική (οριζόντια) δύναμη.

Η μεθοδολογία που έχουμε παρουσιάσει ως εδώ ενδείκνυται για τις περιπτώσεις (β) και (γ). Στο Σχ. 6.18 δείχνουμε το μακρύτερο νανοςύρμα στο οποίο έχει επιβληθεί καμπύλωση με τη μέθοδο της παραβολής. Το ότι τα άκρα είναι ελεύθερα φαίνεται από τις σχηματιζόμενες γωνίες θ με τον οριζόντιο άξονα. Στην περίπτωση (δ) όπου τα άκρα είναι σταθερά οι γωνίες θ είναι μηδέν. Οι βελτιώσεις που κάνουμε αφορούν την προετοιμασία των νανοσυρμάτων πριν την μερική βελτιστοποίηση καθώς και την συστηματική επιλογή των ατόμων που θα κρατάμε σταθερά κατά τη διάρκειά της. Για τις περιπτώσεις (β) και (γ) η προετοιμασία βασίζεται στην μέθοδο της παραβολής έχοντας όμως ορίσει σαφώς την μέγιστη κάθετη απόκλιση y_c για το μέσο του νανοςύρματος (βλ. Σχ. 6.18b) ενώ δεν κρατάμε πακτωμένα όλα τα άτομα του ουδέτερου άξονα, αλλά μόνον μερικά επιλεγμένα από τα άκρα A , B και από το κέντρο C . Η επιλογή ατόμων από τα άκρα θα πρέπει να παρέχει μια σχετική ευχέρια περιστροφής του άκρου έτσι ώστε να θεωρείται απλά υποβαστάζον και όχι πακτωμένο. Μια εναλλακτική, υπολογιστικά πιο επίπονη αλλά συστηματικότερη, μέθοδος προετοιμασίας είναι με την σταδιακή μετατόπιση ομάδων ατόμων του κέντρου του νανοςύρματος (δηλαδή σταδιακή αύξηση του y_c , αντί της εξ' αρχής προσαρμογή σε παραβολή). Εφαρμόζοντας την νέα αυτή μέθοδο καμπύλωσης παίρνουμε σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα για τα μήκη δεσμών (ειδικά των άκρων).

Με μια τροποποίηση των παραπάνω επιτυγχάνουμε την προετοιμασία νανοσυρμάτων για την περίπτωση (δ). Εύκολα καταλαβαίνουμε ότι για να κρατήσουμε τα άκρα σταθερά έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία $\theta = 0$ θα πρέπει κατά την μερική βελτιστοποίηση να μένουν ακίνητα τα άτομα των άκρων A και B στις θέσεις που είχαν στο ίσιο νανοςύρμα. Επίσης, πρέπει να μπορούμε να ορίσουμε την απόκλιση του κέντρου y_c . Για να γίνει αυτό πρέπει κατά την προετοιμασία του νανοςύρματος να προσαρμοστεί σε καμπύλη διαφορετική από την παραβολή, αλλά με τα βασικά χαρακτηριστικά της παραβολής στην κορυφή της. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούμε την *σιγμοειδή συνάρτηση* (*sigmoid function*), $S(x)$

$$S(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}, \quad (6.5)$$

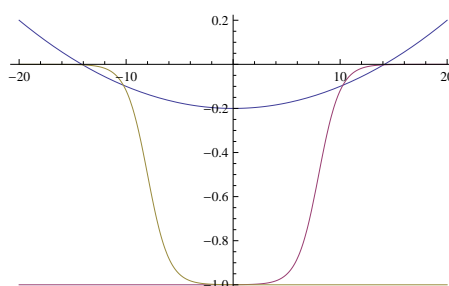
την οποία συνδυάζουμε με παραβολή της μορφής $p(x) = y = ax^2 + b$. Για να δώσουμε την επιθυμητή μορφή στην τελική συνάρτηση μετατοπίζουμε κατάλληλα την σιγμοειδή. Για παράδειγμα, σχηματίζουμε δύο σιγμοειδείς συναρτήσεις κατάλληλα μετατοπισμένες για να περιγράψουν τα άκρα του νανοσύρματος με σταθερά άκρα

$$S_1(x) = \frac{1}{1 + e^{-x+8}} - 1, \quad (6.6)$$

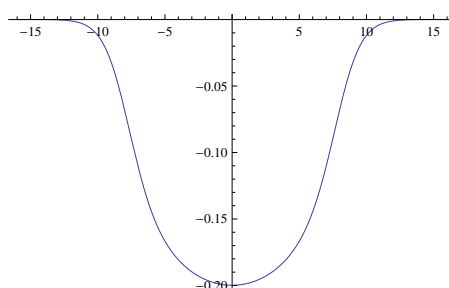
$$S_2(x) = -\frac{1}{1 + e^{-x-8}}, \quad (6.7)$$

τις οποίες συνδυάζουμε με την παραβολή $p_1(x) = 0.001x^2 - 0.2$ για να σχηματίσουμε την συνάρτηση της καμπύλωσης ως εξής

$$C(x) = S_1(x)S_2(x)p_1(x). \quad (6.8)$$

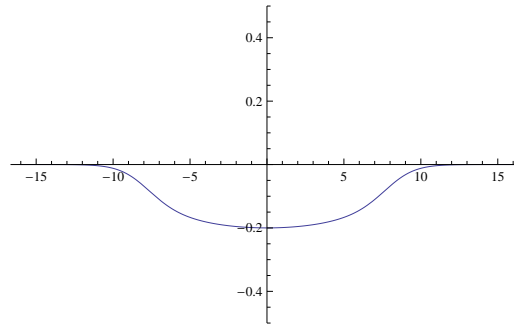


Σχήμα 6.20: Η συνάρτηση $C(x)$ που περιγράφει την καμπύλωση συντίθεται από δύο κατάλληλα μετατοπισμένες σιγμοειδή συναρτήσεις και μια παραβολή.



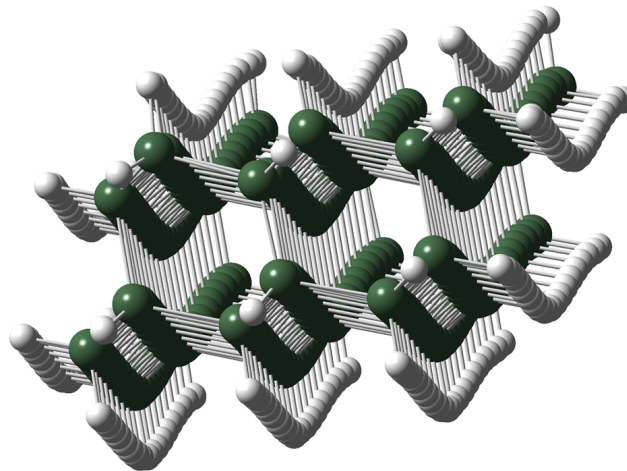
Σχήμα 6.21: Η συνάρτηση καμπύλωσης $C(x)$ περιγράφει σωστά και την μορφή των άκρων και την καμπύλωση κοντά στο μέσο του νανοσύρματος.

Στο Σχ. 6.20 δίνουμε τις επιμέρους συναρτήσεις όπου φαίνονται οι μετατοπίσεις της κάθε μίας. Η συνολική συνάρτηση καμπύλωσης $C(x)$ φαίνεται στα σχήματα 6.21 και 6.22. Βλέπουμε ότι περιγράφονται σωστά τα άκρα του νανοσύρματος, τα οποία θέλουμε να έχουν όσο το δυνατόν πλησιέστερες θέσεις με αυτές που έχουν στο ίδιο νανοσύρμα, δηλαδή να σχηματίζουν γωνία $\theta = 0$ με τον οριζόντιο άξονα. Οι τιμές των παραμέτρων μετατόπισης των επιμέρους συναρτήσεων καθορίζονται από τις λεπτομέρειες του κάθε νανοσύρματος.



Σχήμα 6.22: Η συνάρτηση καμπύλωσης $C(x)$ υπό κλίμακα.

Στο Σχ. 6.23 φαίνεται το καμπυλωμένο νανοσύρμα το οποίο έχει περάσει από την διαδικαασία που περιγράψαμε. Αρχικά προετοιμάστηκε η μορφή του βάσει της συνάρτησης $C(x)$ για να έχουμε καλή αρχική γεωμετρία. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε μερική βελτιστοποίηση κρατώντας σταθερά συνολικά 32 άτομα από τα άκρα (16 από κάθε άκρο) και τρία στο κέντρο. Οι θέσεις των υπόλοιπων ατόμων προσαρμόστηκαν δίνοντας σωστή τελική γεωμετρία και σωστά μήκη δεσμών σε όλο το μήκος του νανοσύρματος. Η όψη είναι τέτοια που να φαίνεται η μορφή που έχει πάρει ο άξονας του νανοσύρματος.



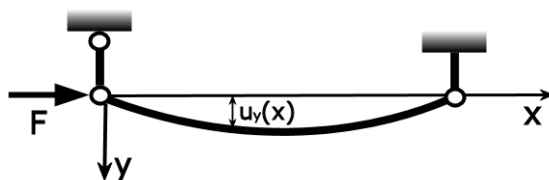
Σχήμα 6.23: Το καμπυλωμένο νανοσύρμα μετά την προετοιμασία με την καμπύλη $C(x)$ και την μερική βελτιστοποίηση. Το νανοσύρμα δίνεται υπό προοπτική ώστε να φαίνεται η μορφή της καμπύλωσης στο κέντρο και στα άκρα.

Με παρόμοιο τρόπο χειριζόμαστε και την περίπτωση (α) κατά την οποία το νανοσύρμα θεωρείται ως προεξέχουσα δοκός. Στην περίπτωση αυτή κατά την βελτιστοποίηση γεωμετρίας κρατάμε σταθερά 16 άτομα πυριτίου από το ένα άκρο στις θέσεις που έχουν όταν το νανοσύρμα είναι ευθύ. Από το άλλο άκρο κρατάμε σταθερά ένα ή δύο άτομα αλλά σε θέσεις λίγο χαμηλότερες από αυτές που έχουν στο ευθύ νανοσύρμα, ως εάν το πίεζε δύναμη σε αυτά τα σημεία.

Στην περίπτωση (ε) κατά την οποία το νανοσύρμα καμπυλώνει υπό την επίδραση αξονικής δύναμης αυτό μοντελοποιείται όπως στις περιπτώσεις (β) και (γ) με την διαφορά ότι κατά την βελτιστοποίηση γεωμετρίας δεν διατηρούμε σταθερό κανένα άτομο πυριτίου στο μέσο του νανοσύρματος. Αντί για αυτό κρατάμε σταθερά μερικά άτομα (δύο ή τρία) από κάθε άκρο σε απόσταση μικρότερη του μήκους του νανοσύρματος,

ενώ υποβοηθάμε την διαδικασία βελτιστοποίησης έχοντας εκ των προτέρων λυγίσει ελαφρώς το νανοσύρμα.

Οι σχέσεις για τον υπολογισμό των μετατοπίσεων και του μέτρου του Young που αντιστοιχούν στις περιπτώσεις αυτές δίνονται παρακάτω καθώς και στο σχετικό θεωρητικό συμπλήρωμα.



Σχήμα 6.24: Καμπυλωμένο νανοσύρμα υπό την επίδραση αξονικής δύναμης.

Υπολογισμός μέτρου του Young

Εξετάζουμε την περίπτωση κατά την οποία το νανοσύρμα είναι με απλή στήριξη και στα δύο του άκρα. Θεωρούμε μικρές παραμορφώσεις του νανοσύρματος του σχήματος 6.18 και ότι η κάθετη δύναμη παραμόρφωσης δρα στο μέσο του νανοσύρματος στο σημείο C ($x = L/2$). Προσεγγίζουμε το νανοσύρμα ως κυλινδρική δοκό συνεχούς μέσου. Στην περίπτωση αυτή, όπως δείχνουμε στο θεωρητικό συμπλήρωμα, η μέγιστη μετατόπιση στο κέντρο C δίνεται από τη σχέση

$$(y)_{x=L/2} = -\frac{FL^3}{48EI}, \quad (6.9)$$

όπου F είναι η δύναμη (μία σημειακή δύναμη, όχι κατανομή φόρτου) που δρα στο κέντρο C , L είναι το μήκος του νανοσύρματος, I είναι η ροπή αδράνειας (κάθετη στον άξονα του νανοσύρματος) και E είναι το μέτρο του Young. Η ροπή αδράνειας μπορεί είτε να προσεγγιστεί από τη σχέση $I = \pi r^4/4$ (έχοντας θεωρήσει κυκλική διατομή) είτε να υπολογιστεί επ' ακριβώς για το ευθύ νανοσύρμα.

Σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα Castigliano (βλ. θεωρητικό συμπλήρωμα), το φορτίο που εφαρμόζεται σε ένα ελαστικό σώμα δίνεται από την μερική παράγωγο της ενέργειας τάσης, U (η οποία αποθηκεύεται στο σώμα), ως προς την μετατόπιση κατά την φορά της δύναμης παραμόρφωσης

$$F = \frac{\partial U}{\partial y}. \quad (6.10)$$

Η παραπάνω παράγωγος μπορεί να υπολογιστεί με προσέγγιση διαφορών τριών σημείων. Τα σημεία προκύπτουν από ακριβείς υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής. Με τον τρόπο αυτό συνδυάζουμε για πρώτη φορά τη θεωρία δοκών με υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής. Έτσι, η σχέση που δίνει το μέτρο του Young τελικά είναι

$$E_{free-free} = -\frac{L^3}{48Iy_c} \left(\frac{\partial U_{τάσης}}{\partial y} \right)_{3 \text{ σημεία}}. \quad (6.11)$$

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζουμε τη σχέση που δίνει το μέτρο του Young για την περίπτωση νανοσύρματος με τα δύο του άκρα ακλώνητα στερεωμένα (βλ. σχ.

6.27).

Στην περίπτωση αυτή, όπως δείχνουμε στο θεωρητικό συμπλήρωμα, η μέγιστη μετατόπιση στο κέντρο C δίνεται από τη σχέση

$$(y)_{x=\frac{L}{2}} = -\frac{FL^3}{192EI}, \quad (6.12)$$

ενώ το μέτρο του Young είναι

$$E_{fix-fix} = -\frac{L^3}{192Iy_c} \left(\frac{\partial U_{τάσης}}{\partial y} \right)_{3 \text{ σημεία}}. \quad (6.13)$$

6.6 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε εκτενή μελέτη της επίδρασης και των συνεπειών των τάσεων καμπύλωσης στη σταθερότητα και τις ιδιότητες υπέρλεπτων υδρογονωμένων νανοσυρμάτων πυριτίου τα οποία, στην προκείμενη περίπτωση, έχουν άξονα κατά την διεύθυνση [110] του κρυσταλλικού πυριτίου. Αναγνωρίζουμε τέσσερις μηχανισμούς εκτόνωσης των επιφανειακών δομικών τάσεων, συγκεκριμένα την κύρτωση των επιφανειακών παράλληλων διϋδριτών, την καμπύλωση του άξονα των νανοσυρμάτων, την επιφανειακή αναδόμηση και σε μικρότερο βαθμό την έκταση του μήκους των νανοσυρμάτων. Σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες από άλλες ερευνητικές ομάδες, η αναγνώριση των μηχανισμών αυτών σχετίζεται άμεσα με τη σωστή επιλογή των υπολογιστικών μεθόδων. Οι μέθοδοι που αποκάλυψαν τους μηχανισμούς είναι βασισμένες σε πραγματικό χώρο, ενώ οι μέθοδοι χώρου- k παρουσιάζουν εγγενείς δυσκολίες στη κατάλληλη μοντελοποίηση του προβλήματος με υπερκυψελίδες. Η χρήση μεθόδων πραγματικού χώρου δίνει και την εξάρτηση διαφόρων ιδιοτήτων (όπως η ενέργεια συνοχής, το HL χάσμα κτλ.) από το μήκος των νανοσυρμάτων. Τα πιο σταθερά νανοςύρματα είναι αυτά των οποίων η διατομή αποτελείται από κλειστούς δακτύλιους και στα οποία απουσιάζουν ομάδες από παράλληλους διϋδρίτες. Τα νανοςύρματα αυτά καλούνται *μαγικά* λόγω της αυξημένης σχετικής σταθερότητάς τους ενώ διατυπώνουμε κριτήριο *μαγικότητας* και *μη-καμπύλωσης* νανοσυρμάτων σε σχέση με την διεύθυνση των επιφανειακών διϋδριτών. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζουμε είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις μετρήσεις για το ενεργειακό χάσμα και τις προβλέψεις για τη δομή των νανοσυρμάτων από του Ma *et al.*. Επιπλέον, βρρίσκουμε ότι τα υπέρλεπτα υδρογονωμένα νανοςύρματα παρουσιάζουν ανομοιόμορφη ελαστικότητα με μεγάλη εξάρτηση από την διεύθυνση καμπύλωσης. Η ελαστικότητα των συστημάτων αυτών αποτελεί θέμα μελλοντικής μελέτης, η οποία βασίζεται σε θεωρία δοκών *Euler-Bernoulli* σε συνδυασμό με «κατάλληλη» μεθοδολογία ηλεκτρονικής δομής. Μερικά στοιχεία θεωρίας δοκών για την οποία έχει ήδη προγραμματισθεί η ενσωμάτωση με γνωστές μεθόδους ηλεκτρονικής δομής παρουσιάζεται παρακάτω στο θεωρητικό συμπλήρωμα.

6.7 Θεωρητικό συμπλήρωμα

6.7.1 Στοιχεία θεωρίας δοκών

Θεωρία Timoshenko

Η θεωρία δοκών αποτελεί μια από τις πιο επιτυχημένες και ακριβείς θεωρίες της κλασικής μηχανικής. Ένα ερώτημα που τίθεται είναι αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί (και με πόση επιτυχία) μια θεωρία συνεχών μέσων όπως είναι η θεωρία δοκών για την περιγραφή μη συνεχών συστημάτων όπως είναι τα ατομικά συστήματα και πιο συγκεκριμένα τα νανοσύρματα.

Στις αρχές του 20ου αιώνα ο Stephen Timoshenko [49] ανέπτυξε θεωρία δοκών η οποία είναι κατάλληλη για την περιγραφή δοκών μικρού και μεγάλου μήκους ενώ συνοψίζεται από τις εξής δύο συζευγμένες γραμμικές μερικές διαφορικές εξισώσεις

$$\rho A \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(A \kappa G \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \theta \right) \right) + w, \quad (6.14)$$

$$\rho I \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + A \kappa G \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \theta \right). \quad (6.15)$$

όπου οι εξαρτημένες μεταβλητές είναι η μετατόπιση u και η γωνιακή μετατόπιση θ ενώ,

- ρ , είναι η πυκνότητα του υλικού
- A , είναι το εμβαδόν της διατομής
- E , είναι το μέτρο ελαστικότητας (μέτρο του Young)
- G , είναι το μέτρο διάτμησης (shear modulus)
- I , είναι η δεύτερη ροπή αδράνειας
- κ , είναι ο συντελεστής διάτμησης Timoshenko
- w , είναι η κατανομή φορτίου.

Οι αντίστοιχες στατικές εξισώσεις αποπλέκονται

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = -w, \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \theta - \frac{1}{A \kappa G} \frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial \theta}{\partial x} \right). \quad (6.17)$$

Θεωρία Euler–Bernoulli

Η θεωρία Euler–Bernoulli είναι προγενέστερη της θεωρίας Timoshenko καθώς θεμελιώθηκε το 1750. Η θεωρία αυτή αποτελεί προσέγγιση της θεωρίας Timoshenko για μεγάλα μήκη (όταν το μήκος είναι 5–7 φορές μεγαλύτερο του διαμετρήματος της δοκού). Στην προσέγγιση αυτή οι διατομές των λυγισμένων δοκών θεωρούνται επίπεδες και κάθετες στον ουδέτερο άξονα. Η εξίσωση Euler–Bernoulli περιγράφει τη σχέση μεταξύ της μετατόπισης της δοκού και του εφαρμοζόμενου φορτίου

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) = w, \quad (6.18)$$

και είναι ισοδύναμη με τις εξισώσεις Timoshenko όταν μπορεί να αγνοηθεί ο τελευταίος όρος από την εξίσωση 6.17, δηλαδή όταν

$$\frac{EI}{LA\kappa G} \ll 1, \quad (6.19)$$

που αντιστοιχεί στην περίπτωση όπου οι διατομές της δοκού δεν αποκλίνουν από το επίπεδο και παραμένουν κάθετες στον ουδέτερο άξονα.

Οι αλληπάλληλες παραγωγίσεις της μετατόπισης u έχουν την εξής σημασία

- u , είναι η μετατόπιση
- $\frac{\partial u}{\partial x}$, είναι η κλίση της καμπύλης που σχηματίζει η δοκός
- $EI \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$, είναι η ροπή καμπύλωσης της δοκού. Η σχέση αυτή είναι σημαντική και την χρησιμοποιούμε παρακάτω στα παραδείγματα για την εύρεση των σχέσεων που δίνουν την μέγιστη απόκλιση.
- $-\frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)$, είναι η διατμητική δύναμη της δοκού.

Πρώτο θεώρημα Castigliano

Σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα Castigliano, το γενικευμένο φορτίο το οποίο εφαρμόζεται σε ελαστικό σώμα μπορεί να υπολογιστεί από την πρώτη (μερική) παράγωγο της ενέργειας τάσης (strain energy) που αποθηκεύεται στο σώμα, ως προς σύνολο γενικευμένων μετατοπίσεων

$$Q_i = \frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad (6.20)$$

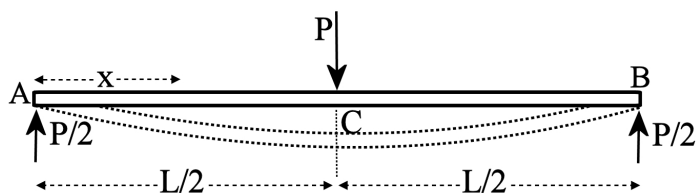
όπου, q_i είναι η i -οστή γενικευμένη μετατόπιση και U η ενέργεια τάσης.

Παράδειγμα 1. Υπολογισμός μέγιστης απόκλισης δοκού με απλή στήριξη

Κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων της θεωρίας δοκών υπολογίζουμε τη μέγιστη μετατόπιση δοκού με απλή στήριξη στα δύο της άκρα. Στη δοκό ασκείται δύναμη P στο μέσο της στο σημείο C^4 . Εργαζόμαστε στα πλαίσια της θεωρίας Euler-Bernoulli με δύο τρόπους για να δείξουμε τον τρόπο εφαρμογής των συνοριακών συνθηκών. Η βασική σχέση που χρησιμοποιούμε είναι

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{EI} M(x). \quad (6.21)$$

⁴Για δύναμη P εφαρμοζόμενη σε τυχαίο σημείο $x = a$ κατά μήκος της δοκού οι αντιδράσεις στα άκρα A και B , R_A και R_B , υπολογίζονται ξεχωριστά από τη συνθήκη ισορροπίας $\sum M = 0$. Για την εύρεση της αντίδρασης R_A υπολογίζουμε τις ροπές γύρω από το σημείο B , δηλαδή, $R_A L - P(L - a) = 0$ που δίνει $R_A = P(L - a)/L$. Ομοίως για την αντίδραση R_B έχουμε $R_B L - Pa = 0$ που δίνει $R_B = Pa/L$. Στην περίπτωση όπου η δύναμη δρα στο μέσο της δοκού έχουμε $a = L/2$ οπότε $R_A = R_B = P/2$.



Σχήμα 6.25: Καμπύλωση δοκού με δύο ελεύθερα άκρα (A, B) υπό την επίδραση δύναμης P .

Τρόπος α'

Για $0 \leq x \leq \frac{L}{2}$

Για τον υπολογισμό της ροπής υπάρχουν διάφορες συμβάσεις για το πρόσημο. Εμείς θα ακολουθήσουμε αυτή που προκύπτει άμεσα από την εφαρμογή των διανυσματικών σχέσεων ορισμού της ροπής. Έτσι, για το συγκεκριμένο παράδειγμα η ροπή στο σημείο που ορίζει η μεταβλητή x δίνεται από τη σχέση

$$M(x) = -\frac{P}{2}x. \quad (6.22)$$

Από τις σχέσεις 6.21 και 6.22 έχουμε

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{P}{2EI}x \Rightarrow \frac{dy}{dx} = -\frac{P}{2EI} \frac{x^2}{2} + C_1,$$

όμως, η δοκός έχει οριζόντια εφαπτομένη στο σημείο C

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\frac{L}{2}} = 0,$$

οπότε για τον συντελεστή C_1 έχουμε

$$C_1 = \frac{PL^2}{16EI}.$$

Ολοκληρώνουμε την σχέση που προκύπτει για να βρούμε την μορφή μετατόπισης

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{P}{4EI}x^2 + \frac{PL^2}{16EI} \Rightarrow y = -\frac{P}{4EI} \frac{x^3}{3} + C_2,$$

όμως, η δοκός είναι ακλόνητα στερεωμένη στο σημείο A

$$(y)_{x=0} = 0,$$

οπότε για τον συντελεστή C_2 έχουμε

$$C_2 = 0,$$

άρα

$$y = \frac{P}{4EI} \left(-\frac{x^3}{3} + \frac{L^2x}{4} \right) \quad (6.23)$$

Υπολογίζουμε την μέγιστη μετατόπιση στο σημείο C ($x = L/2$)

$$y_{max} = \frac{P}{4EI} \left(-\frac{L^3}{3 \cdot 8} + \frac{L^3}{8} \right) \Rightarrow$$

$$y_{max} = \frac{PL^3}{48EI} \quad (6.24)$$

Τρόπος β'

Για $\frac{L}{2} \leq x \leq L$

Από το σχήμα 6.25 η ροπή στο σημείο που ορίζει η μεταβλητή x δίνεται από τη σχέση

$$M(x) = -\frac{P}{2}x + P \left(x - \frac{L}{2} \right). \quad (6.25)$$

Από τις σχέσεις 6.21 και 6.25 έχουμε

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{P}{2EI}(x - L) \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{P}{2EI} \frac{x^2}{2} - \frac{PL}{2EI}x + C_1,$$

όμως, η δοκός έχει οριζόντια εφαπτομένη στο σημείο C

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\frac{L}{2}} = 0,$$

οπότε για τον συντελεστή C_1 έχουμε

$$C_1 = \frac{3PL^2}{16EI}.$$

Ολοκληρώνουμε την σχέση που προκύπτει για να βρούμε την μορφή μετατόπισης

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \frac{P}{4EI}x^2 - \frac{PL}{2EI}x + \frac{3PL^2}{16EI} \Rightarrow \\ y &= \frac{P}{4EI} \frac{x^3}{3} - \frac{PL}{2EI} \frac{x^2}{2} + \frac{3PL^2}{16EI}x + C_2, \end{aligned}$$

όμως, η δοκός είναι ακλόνητα στερεωμένη στο σημείο B

$$(y)_{x=L} = 0,$$

οπότε για τον συντελεστή C_2 έχουμε

$$C_2 = -\frac{PL^3}{4EI} \frac{1}{12},$$

άρα

$$y = \frac{P}{4EI} \left(\frac{x^3}{3} - Lx^2 + \frac{3L^2}{4}x - \frac{L^3}{12} \right) \quad (6.26)$$

Υπολογίζουμε την μέγιστη μετατόπιση στο σημείο C ($x = L/2$)

$$y_{max} = \frac{PL^3}{48EI} \quad (6.27)$$

Για ομογενή κατανομή φορτίου p (η δύναμη δίνεται από $P = pL$) σε όλο το μήκος του νανοσύρματος προκύπτει ότι οι αντιδράσεις στα άκρα είναι $pL/2$, η σχέση που δίνει την μετατόπιση είναι

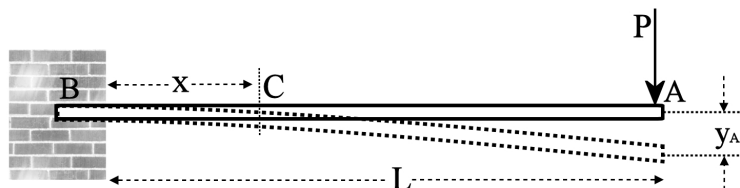
$$y = \frac{px(L-x)}{24EI} [L^2 - x(L-x)] \quad (6.28)$$

και η μέγιστη μετατόπιση είναι

$$y_{max} = \frac{5pL^4}{384EI} \quad (6.29)$$

Παράδειγμα 2. Υπολογισμός μέγιστης απόκλισης προεξέχουσας δοκού

Κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων της θεωρίας δοκών υπολογίζουμε τη μέγιστη μετατόπιση δοκού με ένα πακτωμένο και ένα ελεύθερο άκρο.



Σχήμα 6.26: Καμπύλωση δοκού με ένα σταθερό (B) και ένα ελεύθερο (A) άκρο υπό την επίδραση δύναμης P .

Η ροπή στο σημείο C που ορίζει η μεταβλητή x δίνεται από τη σχέση

$$M(x) = -P(L-x). \quad (6.30)$$

Από τις σχέσεις 6.21 και 6.30 έχουμε

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{P}{EI}(x - L) \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{P}{EI} \frac{x^2}{2} - \frac{PL}{EI}x + C_1,$$

όμως, η δοκός έχει οριζόντια εφαπτομένη στο σημείο B

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = 0,$$

οπότε για τον συντελεστή C_1 έχουμε

$$C_1 = 0.$$

Ολοκληρώνουμε την σχέση που προκύπτει για να βρούμε την μορφή μετατόπισης

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \frac{P}{2EI}x^2 - \frac{PL}{EI}x \Rightarrow \\ y &= \frac{P}{2EI} \frac{x^3}{3} - \frac{PL}{EI} \frac{x^2}{2} + C_2, \end{aligned}$$

όμως, η δοκός είναι ακλόνητα στερεωμένη στο σημείο B

$$(y)_{x=0} = 0,$$

οπότε για τον συντελεστή C_2 έχουμε

$$C_2 = 0,$$

άρα

$$\boxed{y = \frac{P}{6EI}x^3 - \frac{PL}{2EI}x^2} \quad (6.31)$$

Υπολογίζουμε την μέγιστη μετατόπιση στο σημείο C για $x = L$

$$\boxed{y_{max} = -\frac{PL^3}{3EI}} \quad (6.32)$$

Για ομογενή κατανομή φορτίου p (η δύναμη δίνεται από $P = pL$) σε όλο το μήκος του νανοσύρματος προκύπτει ότι η αντίδραση στο άκρο είναι pL , η ροπή στο άκρο είναι $pL^2/2$, η σχέση που δίνει την μετατόπιση είναι

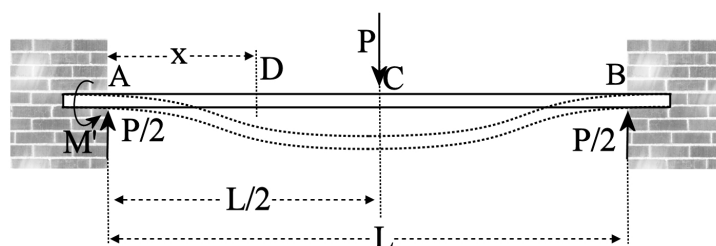
$$\boxed{y = -\frac{px^2}{24EI}[2L^2 + (2L - x)^2]} \quad (6.33)$$

και η μέγιστη μετατόπιση είναι

$$y_{max} = -\frac{pL^4}{8EI} \quad (6.34)$$

Παράδειγμα 3. Υπολογισμός μέγιστης απόκλισης δοκού σταθερών άκρων

Κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων της θεωρίας δοκών υπολογίζουμε τη μέγιστη μετατόπιση δοκού με τα δύο άκρα ακλώνητα στερεωμένα. Θεωρούμε την περίπτωση που το φορτίο είναι μια δύναμη, P , η οποία δρα στο μέσο της δοκού μήκους L . Οι αντιδράσεις στα δύο άκρα (A και B) είναι $P/2$. Εργαζόμαστε στην περιοχή μεταξύ του άκρου A και του μέσου C .



Σχήμα 6.27: Καμπύλωση δοκού με δύο σταθερά άκρα (A, B) υπό την επίδραση δύναμης P .

Η ροπή στο σημείο D που ορίζει η μεταβλητή x δίνεται από τη σχέση

$$M(x) = \frac{P}{2}x + M', \quad (6.35)$$

όπου M' είναι η ροπή που ασκεί το άκρο A και η οποία διατηρεί την δοκό οριζόντια στο άκρο αυτό. Η ροπή M' είναι άγνωστη και την υπολογίζουμε από τις συνοριακές συνθήκες.

Από τις σχέσεις 6.21 και 6.35 έχουμε

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{EI} \left(M' + \frac{P}{2}x \right) \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{1}{EI} \left(M'x + \frac{P}{2} \frac{x^2}{2} \right) + C_1. \quad (6.36)$$

Έχουμε δύο συνοριακές συνθήκες για την κλίση, $\frac{dy}{dx} = 0$ για $x = 0$ και $x = L/2$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0} &= 0 \Rightarrow C_1 = 0, \\ \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=L/2} &= 0 \Rightarrow M' = -\frac{PL}{8}, \end{aligned}$$

άρα

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \frac{P}{4EI} \left(-\frac{L}{2}x + x^2 \right) \Rightarrow \\ y &= \frac{P}{4EI} \left(-\frac{L}{2} \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \right) + C_2, \end{aligned}$$

όμως

$$(y)_{x=0} = 0 \Rightarrow C_2 = 0,$$

οπότε προκύπτει η σχέση που δίνει την μετατόπιση

$$y = \frac{P}{48EI} (4x^3 - 3Lx^2) \quad (6.37)$$

Για την μέγιστη μετατόπιση στο $x = L/2$ έχουμε

$$y_{max} = -\frac{PL^3}{192EI} \quad (6.38)$$

Για ομογενή κατανομή φορτίου p (η δύναμη δίνεται από $P = pL$) σε όλο το μήκος του ναοσύρματος προκύπτει ότι η αντίδραση στα άκρα είναι $pL/2$, η ροπή στα άκρα είναι $pL^2/12$, η σχέση που δίνει την μετατόπιση είναι

$$y = -\frac{px^2}{24EI} (L-x)^2 \quad (6.39)$$

και η μέγιστη μετατόπιση είναι

$$y_{max} = -\frac{pL^4}{384EI} \quad (6.40)$$

6.7.2 Επιφανειακή επαναδόμηση

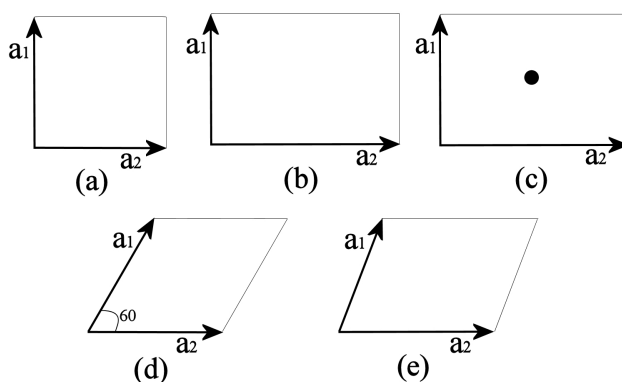
Σε έναν ιδανικό άπειρο κρύσταλλο τα άτομα σχηματίζουν περιοδικά πλέγματα, γνωστά ως πλέγματα Bravais, όπως το εδροκεντρομένο κυβικό (face-centered cubic, fcc: C, Ni, Cu, Si, Ge, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au), το εξαγωνικό (hexagonal close-packed, hcp: Co, Ru, Os) και το χωροκεντρομένο κυβικό (body-centered cubic, bcc: Fe). Μπορούμε να σχηματίσουμε επιφάνειες κόβοντας fcc, hcp και bcc κρυστάλλους κατά μήκος επιπέδων. Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορεί να γίνει αυτό επιλέγοντας διαφορετικά επίπεδα κοπής (cutting planes). Για την επιλογή του επιπέδου κοπής χρησιμοποιούνται οι δείκτες Miller $[hkl]$. Γίνεται εμφανές ότι δεν μπορεί να γίνει λόγος για επιφάνειες μετάλλων χωρίς να οριστούν οι συντεταγμένες.

Οι πραγματικοί κρύσταλλοι δεν είναι άπειροι αφού η περιοδική τους δομή σταματάει στην επιφάνειά τους. Εντός του κρυστάλλου τα άτομα βρίσκονται στις θέσεις ισορροπίας τους όπως αυτές καθορίζονται από τις δυνάμεις με τις οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πλέγματος συγκεκριμένης συμμετρίας. Στην επιφάνεια ο κρύσταλλος τερματίζει σε συγκεκριμένο επίπεδο και οι δυνάμεις αυτές αλλάζουν. Το αποτέλεσμα είναι η μεταβολή των θέσεων των επιφανειακών ατόμων αλλάζοντας την χωροδιάταξη και συμμετρία σε σχέση με την κρυσταλλική δομή. Η αλλαγή των θέσεων ισορροπίας κοντά στην επιφάνεια χαρακτηρίζεται είτε ως *δομική χαλάρωση* (structural relaxation) είτε ως *επιφανειακή επαναδόμηση* (surface reconstruction).

Η δομική χαλάρωση αναφέρεται στη μεταβολή των σχετικών θέσεων ολόκληρων ατομικών επιπέδων, σε διευθύνσεις είτε κάθετες είτε παράλληλες με την επιφάνεια. Αποτέλεσμα είναι η μείωση των ενδοατομικών αποστάσεων καθώς και της δυναμικής ενέργειας του συστήματος. Στην επιφανειακή επαναδόμηση, πέραν της μεταβολής της θέσης ολόκληρων επιπέδων ατόμων, μεταβάλλεται η διδιάστατη δομή των επιφανειακών επιπέδων. Η μεταβολή αυτή μπορεί να επιφέρει και αλλαγή στη συμμετρία, όπως για παράδειγμα η επαναδόμηση από κυβική σε εξαγωνική δομή⁵.

Οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται από το πλεγματοεικό επίπεδο που εκτίθεται. Οι επιφάνειες (111), (110) και (100) είναι κάθετες τις διευθύνσεις [111], [110] και [100] του κρυσταλλικού πλέγματος. Ο καθορισμός της επαναδομημένης επιφάνειας γίνεται ως προς τη δομή της επιφάνειας στο υπόστρωμα. Υπάρχουν δύο τρόποι για να γίνει ο καθορισμός αυτός

- συμβολισμός Wood (Wood notation)
- συμβολισμός πινάκων (matrix notation).

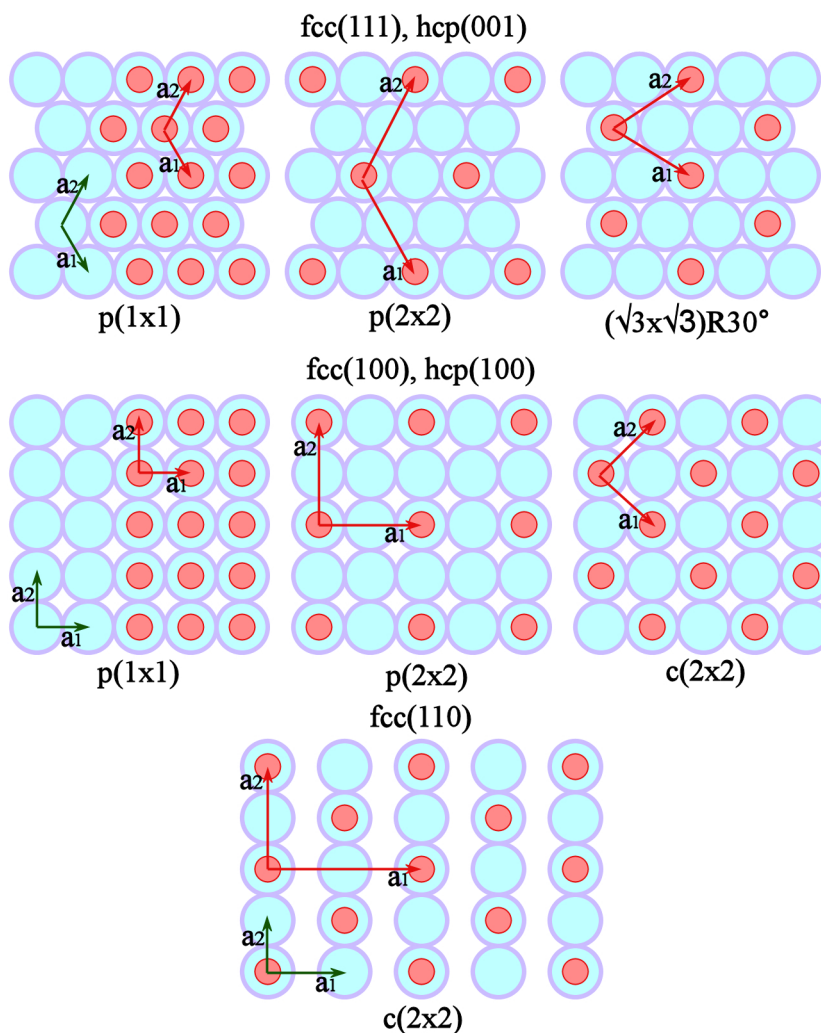


Σχήμα 6.28: Θεμελιώδη ανύσματα διδιάστατου πλέγματος Bravais. Θεμελιώδη ανύσματα για το (a) τετράγωνο, (b) πρωτεύον ορθογώνιο, (c) κεντρωμένο ορθογώνιο, (d) εξαγωνικό και (e) πλάγιο πλέγμα.

Πριν περιγράψουμε τους συμβολισμούς αυτούς κρίνεται σκόπιμο να δοθούν συγκεκριμένα παραδείγματα επιφανειακής επαναδόμησης με αναφορά στα επιφανειακά πλέγματα Bravais. Στο σχήμα 6.28 δίνονται τα θεμελιώδη ανύσματα των διδιάστατων πλεγμάτων Bravais. Τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιούνται, μεταξύ των άλλων, για την περιγραφή της επιφανειακής επαναδόμησης που συμβαίνει στους πεπερασμένους πραγματικούς κρυστάλλους. Στις δύο διαστάσεις υπάρχουν 5 πλέγματα Bravais

- τετράγωνο, $|a_1| = |a_2|, \phi = 90^\circ$
- πρωτεύον ορθογώνιο, $|a_1| \neq |a_2|, \phi = 90^\circ$
- κεντρωμένο ορθογώνιο, $|a_1| \neq |a_2|, \phi = 90^\circ$
- εξαγωνικό, $|a_1| = |a_2|, \phi = 120^\circ$ (ή 60°)
- πλάγιο, $|a_1| \neq |a_2|, \phi \neq 90^\circ$

⁵Μια πολύ ενδιαφέρουσα μελέτη επαναδόμησης της (υδρογονωμένης) επιφάνειας του κρυσταλλικού πυριτίου σε σχέση με το χημικό δυναμικό του υδρογόνου δίνεται στην εργασία John E. Northrup "Structure of Si(100)H: Dependence on the H chemical potential" *Phys. Rev. B* **44**, 1419 (1991).



Σχήμα 6.29: Δομή κοινών διατάξεων επιστρώσεων και ο αντίστοιχος συμβολισμός Wood. Οι γαλάζιοι κύκλοι συμβολίζουν τις ατομικές θέσεις του υποστρώματος, ενώ οι κόκκινοι κύκλοι τις θέσεις των ατόμων της επιφάνειας.

Η δομή του επιφανειακού επιπέδου περιγράφεται σε σχέση με τη δομή του επιπέδου του υποστρώματος. Στο σχήμα 6.29 δίνουμε μερικές συνηθισμένες επιφανειακές επιστρώσεις που συναντάμε στα πραγματικά κρυσταλλικά συστήματα, καθώς και τους αντίστοιχους συμβολισμούς Wood. Οι επιφάνειες που δίνονται είναι οι fcc(111), hcp(001), fcc(100), bcc(100) και fcc(110) ενώ οι επιστρώσεις δίνονται με τους συμβολισμούς Wood $p(1 \times 1)$, $p(2 \times 2)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ και $c(2 \times 2)$. Τα θεμελιώδη ανύσματα του πλέγματος του υποστρώματος δίνονται με πράσινο χρώμα, ενώ τα επιφανειακά με κόκκινο χρώμα. Οι γαλάζιοι κύκλοι συμβολίζουν τις ατομικές θέσεις του υποστρώματος, ενώ οι κόκκινοι κύκλοι τις θέσεις των ατόμων της επιφάνειας.

Ο συμβολισμός Wood είναι ο πιο συνηθισμένος και συμπαγής για την περιγραφή της μεταβολής των επιφανειακών επιπέδων. Η περιγραφή της επίστρωσης γίνεται με αναφορά στο υπόστρωμα με τον γενικό συμβολισμό

$$X(hkl)(m \times n)R\phi, \quad (6.41)$$

όπου X είναι τα άτομα του κρυστάλλου, (hkl) είναι το επίπεδο που επαναδομείται

προς ένα άλλο στο οποίο τα θεμελιώδη ανύσματα του υποστρώματος πολλαπλασιάζονται με m και n για την δημιουργία των θεμελιωδών ανυσμάτων της επίστρωσης και τα οποία περιστρέφονται κατά γωνία ϕ . Έχουμε δηλαδή $|b_1|/|a_1| = m$ και $|b_2|/|a_2| = n$. Αν $\phi = 0$ τότε ο συμβολισμός παίρνει την μορφή $(m \times n)$ ή $p(m \times n)$ για θεμελιώδες πλέγμα ή $c(m \times n)$ για κεντρωμένο πλέγμα. Αν $\phi \neq 0$ τότε το θεμελιώδες πλέγμα παίρνει τη μορφή $(m \times n)R\phi$. Ως παράδειγμα αναφέρουμε ότι το καθαρό πυρίτιο είναι μια επαναδομημένη επιφάνεια 2×1 η οποία επαναδομείται σε 1×1 όταν οι αιωρούμενοι δεσμοί τερματιστούν με υδρογόνο, $\text{Si}(100)(2 \times 1) \rightarrow \text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$.

Ο συμβολισμός Wood δεν είναι αρκετά γενικός για να περιγράψει όλους τους τύπους περιοδικών επιφανειακών δομών και είδους επιστρώσεων. Αντί αυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο συμβολισμός πινάκων με τον οποίο μπορεί να οριστεί πλήρως οποιαδήποτε επαναδόμηση. Θεωρούμε ότι a , b είναι τα θεμελιώδη ανύσματα του υποστρώματος ενώ a_r , b_r τα θεμελιώδη ανύσματα της επαναδομημένης επίστρωσης. Τότε, η σχέση μεταξύ των ανυσμάτων δίνεται από

$$a_r = G_{11}a + G_{12}b, \quad (6.42)$$

$$b_r = G_{21}a + G_{22}b, \quad (6.43)$$

και κατά συνέπεια η επιφανειακή επαναδόμηση μπορεί να περιγραφεί από τον πίνακα

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}. \quad (6.44)$$

Οργανομεταλλικά sandwich πολλαπλών επιπέδων

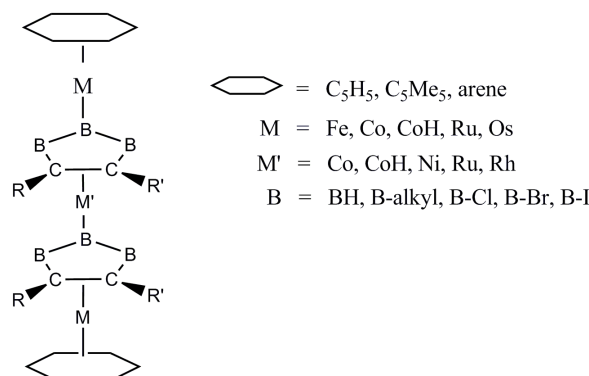
It is the behavior and distribution of the electrons around the nucleus that gives the fundamental character of an atom: It must be the same for molecules.

– Charles Alfred Coulson - 1951 (1910 – 1974)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε και μελετάμε μια νέα υποκατηγορία των οργανομεταλλικών ενώσεων γνωστών ως *οργανομεταλλικά sandwich πολλαπλών επιπέδων (multidecker sandwich)*. Τα multidecker sandwich είναι σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης που γειτονεύουν αμφίπλευρα με δακτυλίους καρβοράνων (carborane rings), δημιουργούν δομές πολλαπλών στρώσεων και παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα. Οι ιδιότητες των multidecker sandwich καθορίζονται από τα μέταλλα μετάπτωσης που επιλέγονται καθώς και από τους οργανικούς υποκαταστάτες. Κάνοντας χρήση της αναλογίας *boron connection* σχεδιάζουμε νέα υποκατηγορία των υλικών αυτών που περιλαμβάνουν άτομα πυριτίου. Βρίσκουμε ότι τα υλικά αυτά είναι *ισολοβικά (isolobal)* με τα αντίστοιχα που περιλαμβάνουν καρβοράνες, ενώ οι διαφορές που παρουσιάζουν στις ιδιότητες τα καθιστούν ιδιαίτερος ενδιαφέροντα ειδικά ως μοριακά μαγνητικά υλικά.

7.1 Εισαγωγή

Τα multidecker sandwich αποτελούν αντικείμενο μελέτης για περισσότερο από 35 χρόνια [64,71,81,82,143]. Στο Σχ. 7.1 φαίνεται η βασική δομή που έχουν τα multidecker sandwich τεσσάρων επιπέδων (τα οποία καλούνται *tetradecokers*). Το σχήμα αντιστοιχεί στην περίπτωση που οι συνδετικοί δακτύλιοι είναι καρβοράνες ενώ δίνουμε τους υποκαταστάτες και τα τερματικά επίπεδα που έχουν μελετηθεί ευρέως (πειραματικά και θεωρητικά) στη σύγχρονη βιβλιογραφία. Το είδος των υποκαταστατών και ιδιαίτερα των μετάλλων μετάπτωσης έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες αυτών των ενώσεων, αλλά η βασική στερεοδομή τους είναι ίδια. Πειραματικά υπάρχει πλέον η δυνατότητα της μεθοδικής παρασκευής δομών έως και επτά επιπέδων. Μερικές από τις δομές αυτές είναι εξαιρετικά σταθερές αφού αντιστέκονται (δεν διασπώνται) σε υψηλές θερμοκρασίες, στην επίδραση οξέων ή βάσεων και στην ακτινοβολία-γ. Επιπλέον, από τα multidecker sandwich είναι δυνατόν να κατασκευαστούν oligομερή ή ακόμα και διδιάστατα φύλλα με κατάλληλη διασύνδεσή τους. Τα multidecker sandwich δεν περιορίζονται στον τύπο του σχήματος 7.1 αφού έχουν χρησιμοποιηθεί κλωβοί καρβοράνων ως τερματικές δομές και οργανικές ενώσεις για τη διασύνδεση των επιπέδων. Στην παρούσα εργασία μελετάμε triple- και tetra-decker sandwich της γενικής μορφής του Σχ. 7.1.

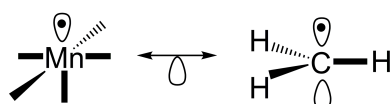


Σχήμα 7.1: Η βασική δομή των tetradeccker sandwich με τους πιο κοινούς υποκαταστάτες και μέταλλα μετάπτωσης που έχουν μελετηθεί. Οι συνδετικοί δακτύλιοι είναι καρβοράνες.

7.1.1 Η ισολοβική αναλογία: The boron connection

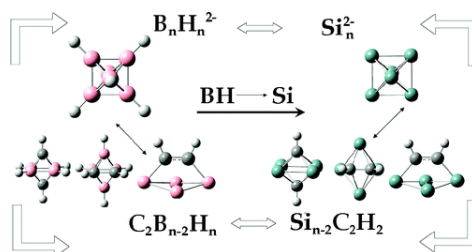
Το σημαντικότερο βοήθημα που αξιοποιήσαμε στα πρώτα στάδια της παρούσας μελέτης ήταν η *ισολοβική αρχή* (*isolobal principle* ή *isolobal analogy*) και συγκεκριμένα μια ειδική εφαρμογή της που φέρει το όνομα *the boron connection*. Η ισολοβική αναλογία διατυπώθηκε αρχικά από τον Hoffmann ο οποίος την αξιοποίησε στην έρευνά του για την οποία αναγνωρίστηκε με το Nobel χημείας το 1981 [88]. Η ισολοβική αρχή δίνει ένα σύνολο κριτηρίων βάσει των οποίων δύο ουσίες χαρακτηρίζονται ως ισολοβικά ανάλογες. Η εμπειρία δείχνει ότι ισολοβικά ανάλογες ουσίες αντιδρούν με παρόμοιο τρόπο ενώ μέσω της αναλογίας εμβαθύνεται η ανάλυση και κατανόηση των χημικών δεσμών των ουσιών. Τα κριτήρια που πρέπει να πληρούν οι δύο ουσίες για να χαρακτηριστούν ως ισόλοβες είναι τα μετωπικά τροχιακά (*frontier orbitals*) να έχουν παρόμοιο σχήμα, συμμετρία και ενέργειες. Τονίζουμε ότι δεν απαιτείται ταύτιση των προαναφερθέντων, αρκεί να είναι παρόμοια. Επίσης, ένα λεπτό αλλά σημαντικό σημείο είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να αλλάξει η ενεργειακή σειρά των όμοιων μετωπικών τροχιακών.

Ένα κλασικό και απλό παράδειγμα ισολοβικά ανάλογων ουσιών που δίνει ο Hoffmann στην ομιλία Nobel του [88] είναι η ρίζα μεθυλίου CH_3 και το πεντακαρβονύλιο του μαγγανίου ($\text{Mn}(\text{CO})_5$). Κάθε μια από τις δύο ουσίες έχουν ένα ηλεκτρόνιο σε υβριδικό τροχιακό που βλέπει έξω από το επίπεδο του μορίου. Παρά το ότι οι ουσίες αυτές δεν είναι ισοηλεκτρονικές η χημεία τους είναι παρόμοια, αφού η ρίζα μεθυλίου διμερίζεται και σχηματίζει αιθάνιο ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), το $\text{Mn}(\text{CO})_5$ διμερίζεται και σχηματίζει $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ενώ μπορεί να σχηματιστεί $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$. Η αναλογία προχωράει και σε πολυπλοκότερες ενώσεις οι οποίες περιλαμβάνουν σημαντικά βαρύτερα στοιχεία. Βρίσκουμε έτσι ότι ισόλοβες με τις δύο αυτές ουσίες είναι και οι $\text{Tc}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$ και $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. Στο Σχ. 7.2 δίνεται ο συμβολισμός ισόλοβων ουσιών που αποτελεί διπλό βέλος με μισό λοβό τροχιακού από κάτω.



Σχήμα 7.2: Παράδειγμα περίπτωσης αξιοποίησης της ισολοβικής αρχής για την πρόβλεψη και σύγκριση των ιδιοτήτων της ανόργανης ένωσης $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (πεντακαρβονύλιο του μαγγανίου) σε σχέση με αυτές της ισολοβικά ανάλογης οργανικής του ένωσης CH_3 (μεθύλιο).

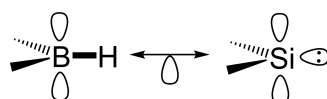
Τα τελευταία χρόνια (2007-2009) σε μια σειρά δημοσιεύσεων [155,157-162] ο Α. Ζδέτσης περιέγραψε και έθεσε τις βάσεις μιας ειδικής περίπτωσης ισολοβικής αναλογίας γνωστής ως *the boron connection*. Η αναλογία αυτή αφορά υδρογονωμένα συσσωματώματα SiC της μορφής $\text{Si}_{n-2}\text{C}_2\text{H}_2$ και προκύπτει ότι αυτά είναι ισόλοβα προς τις αντίστοιχες καρβοράνες ίδιου σθένους της μορφής $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$ (καθώς και με τα συσσωματώματα $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$). Στο Σχ. 7.3 δίνεται σχηματική αναπαράσταση των βασικών σχέσεων μεταξύ ισόλοβων ενώσεων όπως σκιαγραφούνται από την boron connection.



Σχήμα 7.3: Σχηματική αναπαράσταση των σχέσεων μεταξύ των συσσωματωμάτων $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, Si_n^{2-} , $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$ και $\text{Si}_{n-2}\text{C}_2\text{H}_2$ βάσει των κριτηρίων που δίνει η ισολοβική αναλογία *boron connection*. Το σχήμα είναι από την αναφορά [157].

Το boron connection μπορεί να γίνει κατανοητό με ένα παράδειγμα. Θέτοντας την τιμή της παραμέτρου $n = 6$ προκύπτει ότι τα συσσωματώματα Si_6^{2-} , $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ και $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ είναι ισόλοβα. Εξετάζοντας τις σχέσεις μεταξύ των συσσωματωμάτων βρίσκουμε ότι η βαθύτερη αιτία που τις κάνει ισόλοβες είναι ότι το δισθενές πυριτίο σε singlet κατάσταση (singlet silylene) είναι ισόλοβο προς το τρισθενές βοράνιο. Το Σχ. 7.4 αναπαριστά αυτή την αναλογία η οποία δείχνει ότι ο δεσμός B-H μπορεί να θεωρηθεί ανάλογος του μονήρους ζεύγους του πυριτίου.

Οι βοράνες και οι καρβοράνες έχουν μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν, οι στερεογεωμετρίες τους και οι ιδιότητές τους είναι γνωστές ενώ υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία σχετική με τη χημεία τους. Η χρήση του boron connection μπορεί να λειτουργήσει ως οδηγός για την επιτυχή επιλογή αρχικών γεωμετριών καθώς και για τον σχεδιασμό νέων υλικών όπως οργανομεταλλικές ενώσεις που περιλαμβάνουν πυριτίο. Την διαδικασία αυτή ακολουθήσαμε και σε αυτή την εργασία, αντικαθιστώντας σε triple- και tetra-decker sandwich τον δεσμό B-H με άτομα πυριτίου. Μεταξύ των άλλων, στην εργασία αυτή δείχνουμε ότι τα νέα υλικά που προκύπτουν είναι ισόλοβα προς τις αντίστοιχες ενώσεις με καρβοράνες και κατά συνέπεια παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες, ενώ κάποιες συγκεκριμένες διαφορές μεταξύ τους τα καθιστούν ενδιαφέρουσες ουσίες για να λειτουργήσουν ως βασικές δομικές μονάδες (synthons ή basic building blocks) μαγνητικών υλικών.

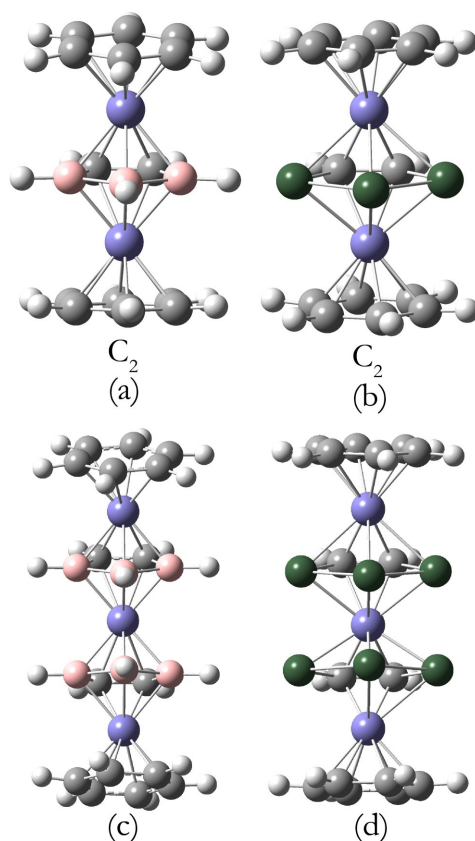


Σχήμα 7.4: Το δισθενές πυριτίο είναι ισόλοβο προς το τρισθενές βοράνιο. Αυτή η ισολοβική αναλογία θεμελιώνει το boron connection.

7.1.2 Multidecker Sandwiches

Από τις δυνατές περιπτώσεις multidecker sandwich του σχήματος 7.1 επιλέγουμε τις απλούστερες, όπου για B θέτουμε $B=B-H$ και οι υποκαταστάτες R, R' είναι $R = R' = H$. Για τα μέταλλα M και M' επιλέγουμε δύο μέταλλα μετάπτωσης, $M = M' = \{Fe, Co\}$, που στην περίπτωση των καρβοράνων δίνουν διαμαγνητικά και παραμαγνητικά υλικά. Εφαρμόζοντας την ισολοβική αρχή boron connection, αντικαθιστώντας τους δεσμούς B-H με Si, προκύπτουν multidecker sandwich των οποίων τα επίπεδα είναι ενώσεις οργανοπυριτίου. Λόγω της ισολοβικής αρχής αναμένεται τα multidecker sandwich των καρβοράνων και των οργανοπυριτίων να παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες όχι μόνον ως προς τις ιδιότητές τους αλλά και ως προς τις μεθόδους παρασκευής τους, χωρίς φυσικά να ταυτίζονται. Η χημεία ενώσεων οργανοπυριτίου έχει προχωρήσει σημαντικά, συνεπώς είναι πολύ πιθανό να υπάρχουν ήδη ανάλογες διεργασίες για τις όποιες διαφορές στις μεθόδους παρασκευής των δομών αυτών.

Τα νέα multidecker sandwich που μελετάμε αποτελούνται από κυκλοπεντα-οργανομεταλλικούς δακτύλιους που σχηματίζουν η^5 -δεσμούς πρόσωσης (face bonding). Στο Σχ. 7.5 φαίνονται τα triple- και tetra-decker sandwich για την περίπτωση των καρβοράνων και οργανοπυριτίων. Τα μέταλλα μετάπτωσης που χρησιμοποιούμε είναι $M = Fe$ και Co . Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι βασικές δομές είναι όμοιες ενώ οι πιο εμφανείς διαφορές σχετίζονται με τις σχετικές γωνίες μεταξύ των επιπέδων. Σε όλες τις περιπτώσεις οι ενώσεις τετραπυριτίου είναι βενζόλια (arenes).



Σχήμα 7.5: Οι δομές των (a) $C_{14}(BH)_3M_2H_{14}$ και (b) $C_{14}Si_3M_2H_{14}$ tripledecker sandwiches και των (c) $C_{16}(BH)_6M_3H_{16}$ και (d) $C_{16}Si_6M_3H_{16}$. Τα μέταλλα μετάπτωσης, που σχηματίζουν η^5 δεσμούς με τις καρβοράνες και οργανοπυριτία, είναι $M = Fe$ και Co .

7.2 Τεχνικές λεπτομέρειες των υπολογισμών

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού ηλεκτρονικής πυκνότητας (density functional theory – DFT). Οι βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας έγιναν χρησιμοποιώντας το GGA συναρτησιακό των Becke και Perdew, BP86 [58, 129], με το σύνολο βάσης SVP [137] του Ahlrichs. Η ποιότητα της βάσης αυτής είναι $[3s2p1d]$ για το βοράνιο, $[4s3p1d]$ για το πυρίτιο, $[3s2p1d]$ για τον άνθρακα, $[5s3p2d]$ για το σίδηρο και $[5s3p2d]$ για το κοβάλτιο. Οι δομές που προέκυψαν βελτιστοποιήθηκαν παραπέρα κάνοντας χρήση του υβριδικού συναρτησιακού των Becke, Lee, Yang και Parr (B3LYP) [144]. Προηγούμενες δουλειές έχουν δείξει ότι, τουλάχιστον για συσσωματώματα πυριτίου και ανθρακοπυριτίου [99, 155, 157, 160], το συναρτησιακό B3LYP δίνει αξιόλογης ακρίβειας δομές και τιμές ενέργειας οι οποίες είναι συγκρίσιμες με αυτά που δίνει η θεωρία coupled cluster (σε επίπεδο CCSD). Αυτό περιλαμβάνει συσσωματώματα που περιέχουν και μέταλλα μετάπτωσης [99].

Οι αρχικές γεωμετρίες που χρησιμοποιήθηκαν βασίστηκαν ως επί το πλείστον στις γεωμετρίες των αντίστοιχων καρβοράνων. Λόγω των ιδιοτεροτήτων του πυριτίου και τις δομικές του προτιμήσεις (που πηγάζουν από τον sp^3 υβριδισμό) έγιναν πολλές δοκιμές με εναλλακτικές χωροδιατάξεις οι οποίες περιλαμβάνουν πτυχώσεις (ruckering) και πυραμιδοειδείς δομές. Οι αρχικές γεωμετρίες τροποποιήθηκαν ακόμα παραπέρα μεταβάλλοντας τις γωνίες περιστροφής των επιπέδων και των διέδρων γωνιών ενώ έγιναν δοκιμές για διάφορες καταστάσεις spin. Ειδικά η σχετική περιστροφή των εσωτερικών επιπέδων γύρω από τους άξονες M–M (Fe–Fe και Co–Co) αποδείχτηκε επίπονη διαδικασία η οποία έδωσε πληθώρα δομών. Η μεταβολή των διέδρων γωνιών έδειξε ότι τα επίπεδα δεν είναι παράλληλα μεταξύ τους (βλ. Σχ. 7.5) και οι γωνίες έχουν μεγάλη εξάρτηση από τη σύνθεση των εσωτερικών επιπέδων αλλά και από το είδος του μετάλλου μετάπτωσης (αν και σε μικρότερο βαθμό). Υπολογισμοί συχνοτήτων επιβεβαιώνουν ότι οι δομές που προκύπτουν αποτελούν τουλάχιστον πολύ χαμηλά ενεργειακά ελάχιστα (αν όχι γεωμετρικές θεμελιώδους κατάστασης).

Οι τελικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν ή με χαμηλή συμμετρία (ομάδα σημείου C_2 , C_S) ή χωρίς συμμετρία (C_1). Χρησιμοποιήθηκαν αυστηρά κριτήρια σύγκλισης τα οποία είναι για το μέγιστο norm της καρτεσιανής βάρμωσης μέχρι 10^{-4} a.u., για την ηλεκτρονική (SCF) ενέργεια μέχρι 10^{-7} Η καθώς και για την ηλεκτρονική πυκνότητα με τιμή rms του πίνακα πυκνότητας μέχρι 10^{-7} . Για όλους τους τελικούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η βάση TZVP [138]. Η ποιότητα της βάσης TZVP είναι τριπλού-ζ και συγκεκριμένα $[5s3p1d]$ για το βοράνιο, $[5s4p1d]$ για το πυρίτιο, $[5s3p1d]$ για τον άνθρακα, $[6s4p3d]$ για το σίδηρο και $[6s4p3d]$ για το κοβάλτιο.

Για την σωστή απόδοση της ηλεκτρονικής κατάληψης έγιναν δοκιμές και για triplet καταστάσεις των δομών ενώ σε πολλές περιπτώσεις έγινε χρήση διαδικασίας θερμικής επάλειψης των πληθυσμών κατάληψης (pseudo-fermi occupation number thermal smearing). Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα TURBOMOLE [12]. Το ίδιο πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκε για την πληθυσμιακή ανάλυση Roby–Davidson–Heinzmann–Ahlrichs [65, 68, 86, 136] (RDHA) που βασίζεται σε αριθμούς κατάληψης τροποποιημένων ατομικών τροχιακών.

Τα φορτία στα ατομικά κέντρα υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας την κβαντική θεωρία ατόμων σε μόρια (quantum theory of atoms in molecules – QTAIM) [15] χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα AIMall [10, 11]. Με τη μέθοδο QTAIM χειριστήκαμε επιτυχώς ακόμα και τα άτομα των μετάλλων μετάπτωσης για τα οποία άλλες μέθοδοι όπως η ανάλυση πληθυσμών Mulliken και η RDHA απέδωσαν μη φυσικές τιμές φορτίων. Επιπλέον, η μέθοδος QTAIM παρέχει μηχανισμό ελέγχου της ποιότητας των υπολογισμών μέσω του ολοκληρώματος της Lagrangian της ηλεκτρονικής πυκνότητας. Η πυκνότητα Lagrangian, $L(\mathbf{r})$, της ηλεκτρονικής πυκνότητας $\rho(\mathbf{r})$ είναι

$$L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

Το ολοκλήρωμα της πυκνότητας Lagrangian στην περιοχή, Ω , που ορίζει ένα άτομο ισούται με μηδέν

$$\int_{\Omega} L(\mathbf{r})d\tau = \oint \nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0. \quad (7.2)$$

Για τον χειρισμό των «προβληματικών» ατόμων ήταν απαραίτητη η χρήση της, υπολογιστικά πιο απαιτητικής, μεθόδου ολοκλήρωσης πρώτης τάξης promega [10, 11] (αντί του αλγορίθμου proaim [10, 11]) για την ολοκλήρωση των ατομικών κοιλοτήτων (atomic basins). Τα κριτήρια σύγκλισης για την πυκνότητα Lagrangian ήταν μέχρι 10^{-4} au.

Οι βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας έγιναν με το πρόγραμμα TURBOMOLE. Το πρόγραμμα GAUSSIAN-03 χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς της πόλωσης spin (spin polarization). Η ανάλυση ηλεκτρονικών ιδιοτήτων υποβοηθήθηκε από τη χρήση διαγραμμάτων COOP (crystal orbital overlap populations) καθώς και διαγράμματα ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS) για τα οποία γράψαμε σχετικό κώδικά.

7.3 Αποτελέσματα

Στη μελέτη αυτή εξετάζουμε triple- και tetradeccker sandwich για δυο διαφορετικές επιλογές του συνδετικού μετάλλου μετάπτωσης, TM = Fe, Co, και για δυο διαφορετικές περιπτώσεις εσωτερικών επιπέδων, συγκεκριμένα πενταμελείς δακτυλίους καρβοράνων και πενταμελείς δακτυλίους οργανοπυριτίου. Οι ηλεκτρονικές και ειδικά οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών, όπως θα δείξουμε, εμφανίζουν ισχυρή εξάρτηση από την επιλογή του μετάλλου μετάπτωσης. Ωστόσο, το είδος του μετάλλου μετάπτωσης δεν έχει σημαντική επίδραση στη στερεοδομή των μορίων.

Σχετικά με την ονοματολογία των δομών, εκτός από την πλήρη ονομασία των δομών θα χρησιμοποιήσουμε εναλλακτικά την πιο συμπαγή στοιχειομετρική μορφή, ειδικά στις κεφαλίδες των πινάκων και των σχημάτων. Έτσι, για παράδειγμα, για το tripledecker sandwich $(\eta^6-C_6H_6)Fe(\eta^5-C_2Si_3H_2)Fe(\eta^6-C_6H_6)$ θα χρησιμοποιηθεί η ονοματολογία $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$, ενώ για την αντίστοιχη δομή των καρβοράνων θα χρησιμοποιηθεί $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ η οποία υποβοηθάει την σύγκριση.

7.3.1 Ενεργεια συνδέσεως και δομικές ιδιότητες

Στο Σχ. 7.5 δείχνουμε (την μία δίπλα στην άλλη) τις δομές για τα tripledecker (Σχ. 7.5ab) και τα tetradeccker (Σχ. 7.5cd) για την περίπτωση του σιδήρου ως συνδετικό μέταλλο μετάπτωσης. Τα εσωτερικά (μεσσαία) επίπεδα είναι κυκλοπεντα- (α) $C_2B_3H_5$ και (β) $C_2Si_3H_2$ δακτύλιοι τα οποία συνδέονται με άτομα Fe στα δύο αρένια τετραγώνια.

Για μέταλλο μετάπτωσης TM = Co οι δομές είναι εν γένει αρκετά όμοιες με αυτές του σχήματος 7.5 με σημαντικότερη εξαίρεση τις διέδρες γωνίες μεταξύ των επιπέδων οι οποίες παρουσιάζουν διαφορές έως και 15° από τις αντίστοιχες γωνίες με TM = Fe. Επιπλέον, στο tetradeccker οργανοπυριτίου για την περίπτωση TM = Co υπάρχει σημαντικός 1-1 δεσμός μεταξύ των κεντρικών ατόμων πυριτίου των δύο εσωτερικών επιπέδων. Στο αντίστοιχο tetradeccker καρβοράνας παρατηρείται παρόμοιος, αλλά

λιγότερο εμφανής, δεσμός μεταξύ των κεντρικών ατόμων βορίου. Οι «επιπλέον» αυτοί δεσμοί έχουν επιπτώσεις στις ενέργειες συνδέσεως των *tetradeccker* με $TM = Co$.

Πίνακας 7.1: Ενέργεια συνδέσεως των *tripledecker sandwich* του Σχ. 7.5, BE , το ενεργειακό χάσμα HOMO–LUMO, HL , καθώς και η κάθετη (vertical) και αδιαβατική (adiabatic) ενέργεια συνδέσεως επιπέδων (decker binding energy), $VDBE$ και $ADBE$. Επίσης δίνονται οι διαφορές στην DBE μεταξύ των triple- και *tetradecckers*, $\Delta VDBE$ και $\Delta ADBE$. Οι τιμές έχουν υπολογιστεί με το συναρτησιακό B3LYP. Όλες οι δομές είναι σταθερές (με κριτήριο τις ενέργειες συνδέσεως).

| Structure | spin | Energy (H) | HL (eV) | B3LYP / TZVP | | | | |
|--------------------------|------|------------|---------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| | | | | BE (eV) | VDBE (eV) | $\Delta VDBE$ (eV) | ADBE (eV) | $\Delta ADBE$ (eV) |
| $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ | s(s) | -3145.377 | 3.45 | 164.54 (209.76) | 7.03 (11.77) | 4.74 | 6.69 (9.62) | 2.93 |
| $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ | s(s) | -3937.375 | 2.89 | 148.71 (178.16) | 7.42 (13.26) | 5.84 | 7.08 (8.70) | 1.62 |
| $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$ | t(d) | -3383.514 | 3.24 | 164.95 (210.12) | 7.33 (12.19) | 4.86 | 7.10 (9.98) | 2.88 |
| $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ | t(d) | -4175.495 | 1.43 | 148.67 (180.53) | 8.14 (14.85) | 6.71 | 7.03 (11.07) | 4.04 |

Οι τιμές που υπολογίσαμε για την ενέργεια συνδέσεως (binding ή atomization energies), BE , των δομών δίνονται στον πίνακα 7.1. Οι τιμές προκύπτουν από υπολογισμούς στο πλαίσιο της θεωρίας ηλεκτρονικής πυκνότητας στο επίπεδο θεωρίας του συναρτησιακού B3LYP και κάνοντας χρήση της βάσης TZVP. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.1 παρά το ότι η ενέργεια συνδέσεως των *tripledecker* για $TM = Fe$ και $TM = Co$ είναι συγκρίσιμες, οι ενέργειες συνδέσεως για τα *tetradeccker* με $TM = Co$ είναι υψηλότερες. Αυτό αποδίδεται στους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων των *tetradecckers* που αναφέραμε νωρίτερα. Σημείο άξιο αναφοράς είναι ότι σε κάθε περίπτωση η ενέργεια συνδέσεως αυξάνεται καθώς αυξάνεται το πλήθος των εσωτερικών επιπέδων.

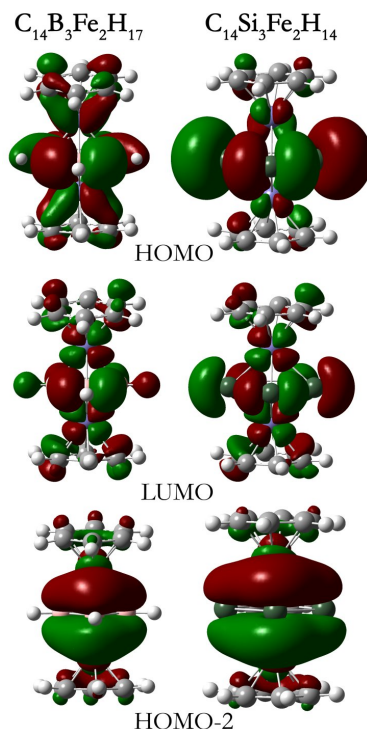
Πίνακας 7.2: Ενέργεια των μετωπικών τροχιακών των *multidecker sandwich* του Σχ. 7.5 με $TM = Fe$. Οι τιμές ενέργειας είναι σε ατομικές μονάδες (au) ενώ δίνονται και οι μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις των τροχιακών.

| | $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ | | $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ | |
|----------|--------------------------|----------|------------------------|--|
| Τροχιακό | Ενέργεια / irrep | Τροχιακό | Ενέργεια / irrep | |
| LUMO+1 | -0.039 / a | LUMO+1 | -0.046 / a | |
| LUMO | -0.040 / b | LUMO | -0.052 / b | |
| HOMO | -0.168 / b | HOMO | -0.160 / b | |
| HOMO-1 | -0.203 / a | HOMO-1 | -0.175 / a | |
| HOMO-2 | -0.204 / b | HOMO-2 | -0.196 / b | |

Η ενέργεια συνδέσεως, BE , δίνει πληροφορίες για τη συνοχή των δομών στο σύνολό τους. Μας ενδιαφέρει όμως και η συνοχή που υπάρχει μεταξύ των επιπέδων. Με σκοπό την ποσοτικοποίηση της συνοχής μεταξύ επιπέδων ορίζουμε την *ενέργεια συνδέσεως επιπέδων* (decker binding energy), DBE , με την ακόλουθη σχέση

$$DBE = E(d_1) + E(d_2) + \dots + E(d_N) + (N - 1) \times E(TM) - E(\text{multidecker}), \quad (7.3)$$

όπου N είναι το πλήθος των επιπέδων που συνιστούν τη δομή του multidecker sandwich, $E(d_1)$, $E(d_2)$, $E(d_N)$ είναι οι ενέργειες του πρώτου, δεύτερου και N -οστού επιπέδου αντίστοιχα, υπολογισμένες χωριστά. $E(TM)$ είναι η ενέργεια του μετάλλου μετάπτωσης που συνδέει τα επίπεδα και $E(\text{multidecker})$ είναι η ενέργεια του multidecker sandwich. Η ενέργεια συνδέσεως επιπέδων μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη της ενέργειας διασπάσης σε άτομα (atomization energy) με τη διαφορά ότι αντί να διασπάται η δομή σε άτομα διασπάται στα επίπεδα που απαρτίζουν το multidecker sandwich. Στον πίνακα 7.1 δίνουμε τιμές της DBE για τα triple- και tetra-deckers. Οι τιμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με το συναρτησιακό B3LYP χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης TZVP.



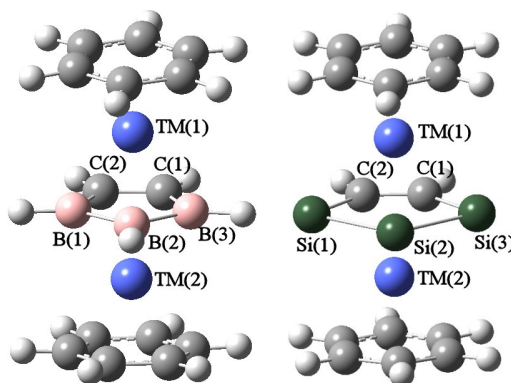
Σχήμα 7.6: Τα μετωπικά τροχιακά HOMO, LUMO και HOMO–2 των tripledecker sandwiches με $TM = Fe$. Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η ίδια ισοτιμιά. Η ομοιότητα των σχημάτων είναι εμφανής.

Οι δομές που εξετάζουμε έχουν υψηλές ενέργειες συνδέσεως. Οι αρχικοί υπολογισμοί έγιναν με το συναρτησιακό BP86 το οποίο δίνει ακόμα υψηλότερες τιμές για τις ενέργειες συνδέσεως ενώ όπως είναι αναμενόμενο υποτιμά το ενεργειακό χάσμα. Το χάσμα HL είναι μεγαλύτερο για τα sandwich των καρβοράνων. Παρά το ότι η ενέργεια συνδέσεως BE είναι μεγαλύτερη για τα multidecker των καρβοράνων έναντι αυτής των οργανοπυριτίων, βρίσκουμε ότι αυτή η ενεργειακή κατάταξη αντιστρέφεται στην περίπτωση της κάθετης ενέργειας συνδέσεως επιπέδων (*vertical decker binding energy* – $VDBE$). Η $VDBE$ είναι η ενέργεια DBE για την οποία οι τιμές ενέργειας $E(d_1)$, $E(d_2)$, $E(d_N)$ αντιστοιχούν σε επίπεδα τα οποία δεν έχουν υποστεί βελτιστοποίηση γεωμετρίας, δηλαδή προκύπτουν από ενεργειακούς υπολογισμούς ενός σημείου (single point) των επιπέδων στη συγκεκριμένη γεωμετρία που έχουν εντός της δομής του multidecker. Η διαφορά αυτή (στη $VDBE$) γίνεται ακόμα πιο εμφανής υπολογίζοντας την $VDBE$ ανά πλήθος επιπέδων (το πλήθος των δεσμευμένων ζευγών από επίπεδα είναι $N - 1$, όπου N είναι το πλήθος των επιπέδων του multidecker sandwich). Οι τιμές $VDBE/(N - 1)$ που υπολογίσαμε είναι 3.92 eV για

$C_{16}(BH)_6Fe_3H_{16}$ και 4.42 eV για $C_{16}Si_6Fe_3H_{16}$. Για τα αντίστοιχα tripledecker οι τιμές 3.51 eV και 3.71 eV.

Πίνακας 7.3: Φορτία των ατομικών κέντρων που συνιστούν την εσωτερική δομή των tripledecker sandwiches. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο QTAIM. Οι τιμές εντός παρένθεσης αντιστοιχούν σε ζεύγη B–H. Τα άτομα είναι αριθμημένα σύμφωνα με το σχήμα 7.7.

| | Atomic Charges | | | |
|------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$ | $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ |
| C(1) | -0.84 | -0.86 | -0.80 | -0.97 |
| C(2) | -0.84 | -0.86 | -0.80 | -0.97 |
| B/Si(1) | 1.05(0.35) | 0.51 | 1.05(0.34) | 0.67 |
| B/Si(2) | 0.46(-0.23) | -0.21 | 0.54(-0.18) | -0.44 |
| B/Si(3) | 1.05(0.35) | 0.51 | 1.05(0.33) | 0.68 |
| Fe/Co(1) | 0.81 | 0.62 | 0.72 | 0.63 |
| Fe/Co(2) | 0.80 | 0.62 | 0.72 | 0.63 |
| H(1) | -0.05 | -0.03 | -0.06 | -0.04 |
| H(2) | -0.05 | -0.03 | -0.06 | -0.04 |
| H(3) | -0.70 | - | -0.72 | - |
| H(4) | -0.70 | - | -0.72 | - |
| H(5) | -0.70 | - | -0.72 | - |
| ολικό εσ. φορτίο | -1.31 | -0.97 | -1.23 | -1.11 |



Σχήμα 7.7: Αρίθμηση των ατόμων του εσωτερικού των δομών. Η αρίθμηση των ατόμων υδρογόνου του μεσαίου επιπέδου ξεκινάει από το άτομο υδρογόνου που σχηματίζει δεσμό με το C(1) και αυξάνει αντίθετα της φοράς των δεικτών ρολογιού. Οι δεσμοί έχουν παραληφθεί για λόγους καθαρότητας του σχήματος.

Η αντιστροφή αυτή στην ενεργειακή κατάταξη οφείλεται στην τάση για δομική χαλάρωση (structural relaxation) των μεμονωμένων επιπέδων λόγω της απουσίας των υπόλοιπων επιπέδων και ιδίως λόγω της απουσίας των γειτονικών μετάλλων μετάπτωσης. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται εντονότερο στην περίπτωση των απομονωμένων επιπέδων οργανοπυριτίου τα οποία απέχουν από επίπεδα διαμόρφωση λόγω της τάσης του πυριτίου να σχηματίζει χωροδιατάξεις με πτυχώσεις. Οι ενεργειακές κατατάξεις υποδηλώνουν ότι τα multidecker sandwich καρβοράνων σαν σύνολο είναι πιο δεσμικά από τις αντίστοιχες δομές οργανοπυριτίου, ενώ οι δομές οργανοπυριτίου έχουν ισχυρότερη δεσμικότητα μεταξύ των επιπέδων. Με στόχο την παραπέρα ανάλυση υπολογίσαμε την *αδιαβατική ενέργεια συνδέσεως επιπέδων* (adiabatic decker binding energy – *ADBE*) την οποία ορίζουμε όπως και την *VDBE* με τη διαφορά ότι οι τιμές ενέργειας $E(d_1)$, $E(d_2)$ και $E(d_N)$ αντιστοιχούν στις βελτιστοποιημένες γεωμετρικές των ελεύθερων επιπέδων. Στην περίπτωση αυτή οι ενεργειακές διαφορές

(μεταξύ multideckers καρβοράνων και οργανοπυριτίων) είτε εξομαλύνονται είτε αντιστρέφονται οριακά σε κατάταξη, δείχνοντας έτσι την εξάρτηση από την γεωμετρία των ελεύθερων επιπέδων. Σημειώνουμε ότι σε κάθε περίπτωση οι ενεργειακές ποσότητες που εξετάσαμε αυξάνουν σε τιμή καθώς αυξάνει το πλήθος των ελεύθερων επιπέδων. Η τάση αυτή συνεχίζει τουλάχιστον μέχρι το πλήθος των επιπέδων να γίνει $N = 6$ όπως δείχνουν υπολογισμοί που πραγματοποιήσαμε (αλλά δεν ολοκληρώσαμε λόγω του υψηλού υπολογιστικού κόστους τους). Όλες οι τιμές ενεργειών συνδέσεως που δίνουμε στον πίνακα 7.1 δείχνουν ότι οι δομές με μέταλλο μετάπτωσης $TM = Co$ παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δεσμικότητα. Ειδικότερα, εξετάζοντας τις διαφορές ενέργειας $\Delta VDBE$ και $\Delta ADBE$ μεταξύ αντίστοιχων triple- και tetradecckers βρίσκουμε ότι οι δομές με μέταλλο μετάπτωσης $TM = Co$ ευνοούνται περισσότερο για σχηματισμό multidecker sandwich με πολλά επίπεδα.

7.3.2 Χαρακτηριστικά τροχιακών για multideckers με $TM=Fe$

Στον πίνακα 7.2 δίνουμε τις ενέργειες των μετωπικών τροχιακών των multideckers καρβοράνων και οργανοπυριτίων, όπως προκύπτουν σε επίπεδο θεωρίας DFT/B3LYP με το σύνολο βάσης TZVP. Στον ίδιο πίνακα δίνουμε επιπλέον και την συμμετρία (μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση) των τροχιακών. Συγκρίνοντας τις τιμές ενέργειας μεταξύ αντίστοιχων τροχιακών των multidecker sandwich καρβοράνων και οργανοπυριτίου βλέπουμε ότι ικανοποιούνται τα κριτήρια για παρόμοια ενέργεια στα τροχιακά και για παρόμοιες ενεργειακές διαφορές που απαιτούνται για να είναι ισόλοβα δύο μόρια. Παρά το ότι η συμμετρία των δομών είναι χαμηλή (και τα δύο ανήκουν στην ομάδα σημείου C_2) σημειώνουμε ότι αντίστοιχα μετωπικά τροχιακά έχουν την ίδια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση ενώ όπως δείχνουμε στο Σχ. 7.6 οι ομοιότητες τους είναι εμφανείς.

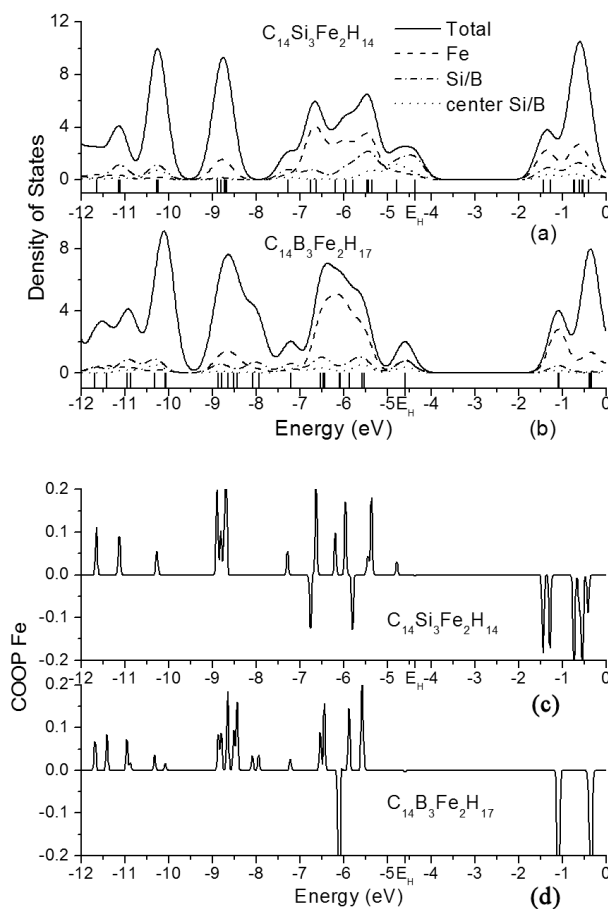
Πίνακας 7.4: Σύγκριση δεσμικότητας των $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ και $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ tripledecker μέσω των SEN τριών και τεσσάρων κέντρων. Η αρίθμηση των ατόμων είναι σύμφωνα με το σχήμα 7.7.

| $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ |
|------------------------------|------------------------------|
| $C(2)B(1)Fe(1) = 0.46$ | $C(2)Si(1)Fe(1) = 0.37$ |
| $B(1)B(2)Fe(1) = 0.42$ | $Si(1)Si(2)Fe(1) = 0.32$ |
| $C(2)B(1)B(2) = 0.39$ | $C(2)Si(1)Si(2) = 0.30$ |
| $C(1)B(1)B(2)Fe(2) = 0.16$ | $C(1)Si(1)Si(2)Fe(2) = 0.23$ |
| $C(2)Si(2)Fe(1)Fe(2) = 0.23$ | $C(2)Si(2)Fe(1)Fe(2) = 0.23$ |
| $C(1)B(2)B(3)Fe(2) = 0.23$ | $C(1)Si(2)Si(3)Fe(2) = 0.16$ |

Διαπιστώνουμε ότι ικανοποιούνται τα βασικά κριτήρια (συμμετρία, ομοιότητα, ενεργειακές τιμές και διαφορές ενέργειας των μετωπικών τροχιακών) για να χαρακτηριστούν τα $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ και $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ ως ισόλοβα. Οι ομοιότητες μεταξύ των μετωπικών τροχιακών που αποκαλύπτονται στο Σχ. 7.6 είναι αξιοσημείωτες ενώ εκτείνονται και στα γειτονικά των μετωπικών τροχιακών. Η κύρια διαφορά μεταξύ των τροχιακών είναι ότι στην περίπτωση των οργανοπυριτίων οι λοβοί είναι ελάχιστα ευρύτεροι κοντά στα άτομα πυριτίου. Αυτό σχετίζεται με τις διαφορές μεταξύ των μονήρων ζευγών του πυριτίου και τον δεσμών B–H καθώς και στη (μικρή) διαφορά πλεκτραρνητικότητας μεταξύ πυριτίου και βορανίου.

Ένα ακόμα κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των tripledeckers καρβοράνων και οργανοπυριτίου είναι οι εναλλαγές φορτίου [74, 123, 157, 158, 160, 162]. Τα φορτία μπορούν,

κατ' αρχάς, να υπολογιστούν είτε με ανάλυση πληθυσμών Mulliken (MPA) είτε με ανάλυση πληθυσμών RDHA. Η μέθοδος RDHA έχει το επιπλέον προτέρημα ότι με αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε το *πλήθος κοινών-ηλεκτρονίων πολλαπλών-κέντρων* (*multi-center shared electron numbers – SEN*). Με τα SEN ποσοτικοποιείται η δεσμικότητα πολλών-κέντρων που αποτελεί επιπλέον χαρακτηριστικό ισόλοβων ουσιών. Η ανάλυση πληθυσμών RDHA αποκαλύπτει ότι υπάρχει σημαντική συνεισφορά κοινού-ηλεκτρονίου πολλαπλών-κέντρων στα ατομικά φορτία. Όμως, όσο αφορά τα φορτία των ατομικών κέντρων, τόσο η MPA όσο η RDHA δεν δίνουν αξιόπιστες ούτε συγκρίσιμες τιμές. Για να μελετήσουμε τα ατομικά φορτία και την μεταφορά φορτίου, και ειδικότερα παρουσίας των μετάλλων μετάπτωσης, κριθίκε σκόπιμη η χρήση μεθόδου υψηλότερης ακρίβειας όπως είναι η QTAIM.



Σχήμα 7.8: Ολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων, DOS, pDOS, των tripledecker sandwiches (a) $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$, (b) $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ και τα αντίστοιχα διαγράμματα crystal orbital overlap population, COOP, (c), (d) του ατόμου Fe (οι πληθυσμοί επικάλυψης είναι με όλα τα υπόλοιπα άτομα των δομών). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στο pDOS των κεντρικών ατόμων Si/B των μεσσαίων επιπέδων. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην ολική πυκνότητα καταστάσεων.

Στον πίνακα 7.3 δίνουμε τις τιμές ατομικών φορτίων όπως αποδίδονται από υπολογισμούς με τη μέθοδο QTAIM. Η χρήση της μεθόδου QTAIM είναι σημαντική για τον χειρισμό των μετάλλων μετάπτωσης. Στον ίδιο πίνακα περιλαμβάνουμε και τα ατομικά φορτία των tripledeckers με $TM = Co$ για να διευκολυνθούν οι συγκρίσεις. Όπως βλέπουμε στον πίνακα, τα φορτία των ζευγών B–H (για δομές βασισμένες

στις καρβοράνες) είναι χαμηλότερα (σε σχεδόν κάθε περίπτωση) σε σχέση με τα φορτία των αντίστοιχων ατόμων πυριτίου (των δομών οργανοπυριτίου). Αυτό είναι αποτέλεσμα της ελαφρώς χαμηλότερης ηλεκτραρνητικότητας του πυριτίου σε σχέση με το βοράνιο (και το υδρογόνο). Συγκρίνοντας τις δομές με $TM = Fe$ και $TM = Co$ βλέπουμε ότι τα φορτία είναι απολύτως μεγαλύτερα στην περίπτωση των δομών οργανοπυριτίου με $TM = Co$ σε σχέση με αυτές με $TM = Fe$. Το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση των δομών με καρβοράνες. Συγκρίνοντας τις δομές οργανοπυριτίου και καρβοράνων με $TM = Fe$ βρίσκουμε ότι τα κεντρικά άτομα άνθρακα των μεσσαίων επιπέδων είναι αρνητικά φορτισμένα και με σχεδόν την ίδια τιμή, ενώ τα άτομα σιδήρου των δομών οργανοπυριτίου έχουν ελαφρώς χαμηλότερη θετική τιμή.

Τα άτομα σιδήρου δρουν ως δότες ηλεκτρονίων στο μεσσαίο επίπεδο των δομών και στις δύο περιπτώσεις και με την ίδια ποσότητα μεταφοράς φορτίου· η διαφορά φορτίου μεταξύ όλων των ατόμων πυριτίου (στις δομές των οργανοπυριτίων) και όλων των ζευγών B-H, ΔE_{Si-BH} , ισούτε με την διαφορά φορτίου μεταξύ των ατόμων σιδήρου των δύο δομών, $\Delta E_{Fe(SiC)-Fe(BC)}$.

Από τον πίνακα 7.3 βλέπουμε επίσης και την ύπαρξη εναλλαγών φορτίου (alternating charges) στα ατομικά κέντρα των μεσσαίων επιπέδων, η οποία είναι πιο εμφανής στη δομή οργανοπυριτίων και είναι της μορφής $C(-)Si(+)Si(-)Si(+)C(-4)$. Εναλλαγές φορτίου υπάρχουν και κατά την αξονική διεύθυνση των δομών η οποία παίρνει τη μορφή $Fe(+)\text{middle_deck}(-)Fe(+)$. Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για τις δομές με $TM = Co$. Στο κάτω μέρος του πίνακα 7.3 δίνουμε συνολικό φορτίο των μεσσαίων επιπέδων των tripledecker sandwiches.

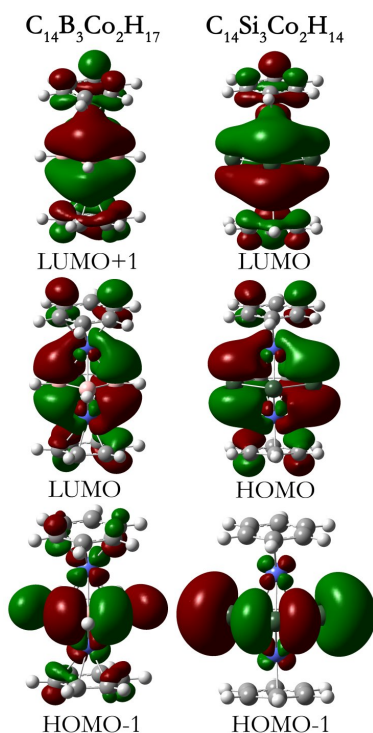
Στον πίνακα 7.4 έχουμε επιλέξει μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις αριθμών μοιρασμένου-ηλεκτρονίου τριών- και τεσσάρων-κέντρων με υψηλές τιμές για τα tripledeckers $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ και $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$. Όπως βλέπουμε στον πίνακα η δεσμικότητα πολλών κέντρων είναι πρακτικά ίδια, με λίγο πιο μεγάλη στην περίπτωση $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$. Γίνεται επίσης αντιληπτό ότι η συνεισφορά του Fe στη δεσμικότητα πολλών κέντρων είναι μεγάλη και πιθανόν (συγκρίνοντας με τις τιμές των συνδυασμών που δεν περιλαμβάνουν Fe) ισχυρότερες στην περίπτωση $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$.

Πίνακας 7.5: Ενέργεια των μετωπικών τροχιακών των multidecker sandwich του Σχ. 7.5 με $TM = Co$. Οι τιμές ενέργειας είναι σε ατομικές μονάδες (au) ενώ δίνεται και οι μη αναγωγίσιμες αναπαράστάσεις των τροχιακών.

| | $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$ | | $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ |
|----------|--------------------------|----------|------------------------|
| Τροχιακό | Ενέργεια / irrep | Τροχιακό | Ενέργεια / irrep |
| LUMO+1 | -0.039 / b | LUMO+1 | -0.076 / a |
| LUMO | -0.044 / a | LUMO | -0.078 / b |
| HOMO | -0.165 / b | HOMO | -0.131 / a |
| HOMO-1 | -0.169 / b | HOMO-1 | -0.156 / b |
| HOMO-2 | -0.181 / a | HOMO-2 | -0.164 / b |

Στο Σχ. 7.8 δίνονται οι πυκνότητες καταστάσεων (density of states, DOS) των δομών ελάχιστης ενέργειας των tripledecker sandwich με $TM = Fe$. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην ολική πυκνότητα καταστάσεων ενώ οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη μερική πυκνότητα καταστάσεων (partial DOS, pDOS) και συγκεκριμένα στη συνεισφορά στις DOS από το μέταλλο μετάπτωσης (Fe), από όλα τα άτομα B/Si και από τα κεντρικά άτομα B/Si του μεσσαίου επιπέδου. Οι ολικές DOS έχουν αξιοσημείωτη ομοιότητα στην περιοχή του επιπέδου Fermi. Στην περιοχή Fermi υπάρχει σημαντική συνεισφορά των ατόμων Fe (περισσότερο από

50%). Η ανάλυση με διαγράμματα crystal orbital overlap population (COOP) δείχνει ότι οι καταστάσεις αυτές, οι οποίες κυριαρχούνται από τα άτομα Fe, έχουν μη-δεσμικό χαρακτήρα τόσο στις δομές καρβοράνων όσο στις δομές οργανοπυριτίων. Στα διαγράμματα αυτά οι πληθυσμοί επικάλυψης είναι μεταξύ των καταστάσεων των ατόμων Fe με τις καταστάσεις όλων των υπόλοιπων ατόμων των δομών. Τα κεντρικά άτομα βορανίου και πυριτίου (των μεσσαίων επιπέδων) έχουν σημαντική συνεισφορά σε αυτή την ενεργειακή περιοχή. Ειδικά για τις δομές οργανοπυριτίου η συνεισφορά αυτή φτάνει το 50% συγκεκριμένα για την HOMO-1 κατάσταση.



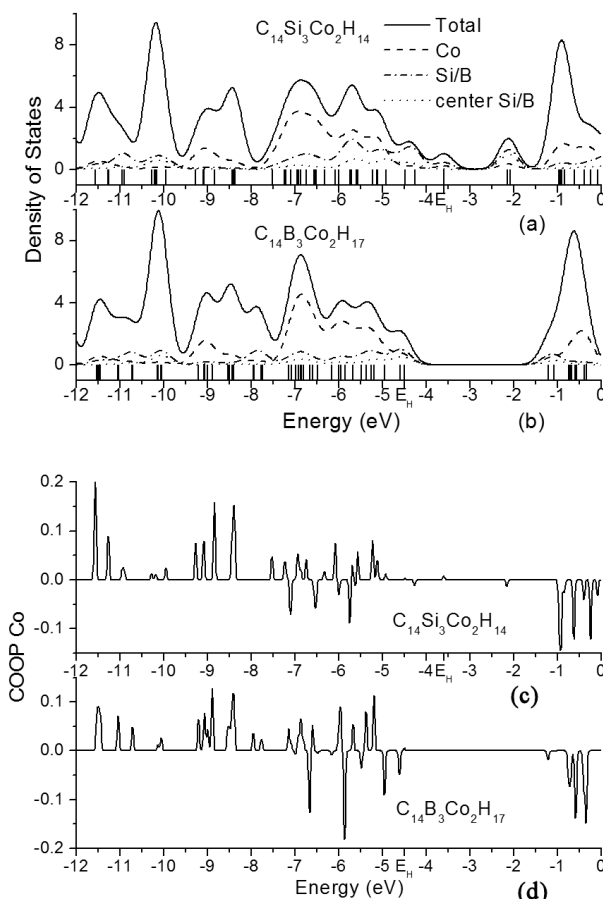
Σχήμα 7.9: Τα μετωπικά τροχιακά HOMO, LUMO και HOMO-2 των tripledecker sandwiches με TM = Co. Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ισοτιμιά. Η ομοιότητα των σχημάτων είναι εμφανής.

Σε ελαφρώς χαμηλότερες ενέργειες, συγκεκριμένα κοντά στο επίπεδο Fermi (-12 έως -7.5 eV) η συνεισφορά των ατόμων Fe μειώνεται. Σε αυτή την ενεργειακή περιοχή τα άτομα B και Si έχουν παρόμοια συνεισφορά. Στην αμέσως ενεργειακά χαμηλότερη περιοχή του επιπέδου Fermi (-9.5 έως -7.5 eV) τα άτομα πυριτίου δεν συμβάλλουν στις καταστάσεις ενώ τα άτομα βορανίου συμβάλλουν αλλά ελάχιστα.

7.3.3 Χαρακτηριστικά τροχιακών για multideckers με TM=Co

Οι δομές των tripledecker και tetradeccker sandwich με μέταλλο μετάπτωσης TM = Co έχουν μεγάλη ομοιότητα με τις αντίστοιχες δομές με μέταλλο μετάπτωσης TM = Fe (οι οποίες δίνονται στο Σχ. 7.5). Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ τους είναι οι διεδρες γωνίες μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων (δακτυλίων) και των τερματικών επιπέδων, η οποία φτάνει έως 15°. Είναι αναμενόμενο κάτι παρόμοιο να συμβαίνει και με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των τροχιακών εν όψη της ισολοβικής αρχής του «boron connectin». Πράγματι, βρίσκουμε ότι και στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε για μέταλλο μετάπτωσης το κοβάλτιο τα multideckers που βασίζονται στις καρβοράνες και οργανοπυριτίου είναι ισόλοβα μεταξύ τους. Στον πίνακα

7.5 δίνουμε τις ενέργειες και τις συμμετρίες (μη αναγωγίσιμες αναπαράστασεις) των μετωπικών τροχιακών. Το ενδιαφέρον στοιχείο που προκύπτει στην περίπτωση αυτή είναι η μετάθεση μεταξύ κάποιων από τα μετωπικά τροχιακά όπως φαίνεται στο Σχ. 7.9. Η μετάθεση τροχιακών είναι σύνθηρες φαινόμενο σε ισόλοβα υλικά. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το τροχιακό HOMO του $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ αντιστοιχεί στο LUMO του $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$.



Σχήμα 7.10: Ολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων, DOS, pDOS, των tripledecker sandwiches (a) $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$, (b) $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ και τα αντίστοιχα διαγράμματα crystal orbital overlap population, COOP, (c), (d) του ατόμου Co (οι πληθυσμοί επικάλυψης είναι με όλα τα υπόλοιπα άτομα των δομών). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στο pDOS των κεντρικών ατόμων Si/B των μεσσαίων επιπέδων. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην ολική πυκνότητα καταστάσεων.

Ανάλυση πληθυσμών με RDHA έδειξε, όπως και στις περιπτώσεις $TM = Fe$, ότι υπάρχει σημαντική δεσμικότητα πολλών-κέντρων και μεγάλη συνεισφορά πολλών-κέντρων στα ατομικά φορτία. Η ανάλυση με τη μέθοδο QTAIM των tripledecker sandwiches, οι τιμές της οποίας δίνονται στον πίνακα 7.3, αποκαλύπτει δύο κύριες διαφορές με την περίπτωση $TM = Fe$ για τις δομές οργανοπυριτίου· τα άτομα άνθρακα του μεσσαίου επιπέδου είναι περισσότερο φορτισμένα αρνητικά ενώ η κατανομή φορτίου στα άτομα πυριτίου είναι σημαντικά πιο ανομοιομορφη με μεγαλύτερο εντοπισμό στο κεντρικό άτομο πυριτίου.

Όπως στην περίπτωση $TM = Fe$ σημειώνουμε την ύπαρξη εναλλαγών φορτίου στα ατομικά κέντρα του μεσσαίου επιπέδου. Η εναλλαγή φορτίου είναι ιδιαίτερα τονισμένη

στη δομή του οργανοπυριτίου και είναι της μορφής C(-)Si(+)Si(-)Si(+)C(-) ενώ κατά την αξονική διεύθυνση είναι της μορφής Co(+)-middle_deck(-)Co(+).

Στο Σχ. 7.10 δίνουμε την πυκνότητα καταστάσεων των δομών ελάχιστης ενέργειας των tripledecker sandwiches. Αμέσως διαφαίνεται το σημαντικά μικρότερο ενεργειακό χάσμα στην περίπτωση των δομών οργανοπυριτίου. Τόσο το LUMO όσο το HOMO (με τιμή ενέργειας κοντά στα -3.5 eV) της δομής έχουν υψηλή συνεισφορά από τα άτομα πυριτίου, συγκεκριμένα 45% και 65% αντίστοιχα, ενώ το HOMO-1 επίπεδο έχει ακόμα μεγαλύτερη συνεισφορά που φτάνει το 85%. Οι συνεισφορές αυτές είναι ελάχιστα αντιδραστικές για τα άτομα βορίου και μη-δεσμικές για τα άτομα πυριτίου. Αναμένεται ότι οι επιφανειακές περιοχές πλησίον των ατόμων πυριτίου να έχουν τάση να σχηματίσουν δεσμούς, δηλαδή να αντιδράσουν με το περιβάλλον τους. Στην περιοχή λίγο χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi, συγκεκριμένα από -8 έως -5 eV, τα άτομα κοβαλτίου έχουν σημαντική συνεισφορά (περισσότερο από 60%) και στις δύο δομές.

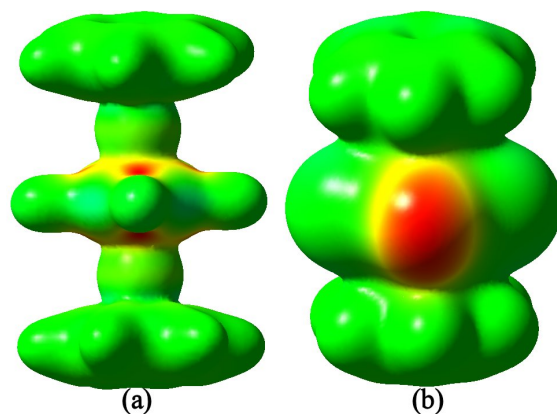
7.3.4 Μαγνητικές ιδιότητες

Οι υπολογισμοί μας για τις δομές με καρβοράνες είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Grimes *et al.*. Ο Grimes πραγματοποίησε [80–82] πειράματα συντονισμού ηλεκτρονικού spin (electron spin resonance – ESR), σε multidecker sandwiches καρβοράνων που περιλαμβάνουν κοβάλτιο για μέταλλο μετάπτωσης. Στην περίπτωση αυτή η δομή είναι παραμαγνητική (στο ίδιο συμπέρασμα μπορούμε να καταλήξουμε με απλή μέτρηση των ηλεκτρονίων του συστήματος). Αντικαθιστώντας τους δεσμούς B–H με άτομα Si οι δομές παραμένουν παραμαγνητικές. Συγκεκριμένα, οι δομές ελάχιστης ενέργειας και για την περίπτωση των καρβοράνων και των οργανοπυριτίων με TM = Co βρίσκονται σε triplet κατάσταση. Στο Σχ. 7.11 δείχνουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα των δομών ενώ ο χρωματισμός έχει ληφθεί από την πυκνότητα spin στην ισοεπιφάνεια. Περιοχές που είναι σκιασμένες με κόκκινο υποδηλώνουν αρνητική πυκνότητα spin (αντιστοιχούν σε περίσσεια β -ηλεκτρονίων, με ελάχιστες τιμές -1.2×10^{-2} για το Σχ. 7.11a και -2.6×10^{-3} για το Σχ. 7.11b), ενώ περιοχές με πράσινη σκίαση έχουν ομοιόμορφη α και β πυκνότητα spin.

Για την δομή $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{Si}_3\text{H}_2)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, και για τη συγκεκριμένη τιμή της ισοεπιφάνειας ηλεκτρονικής πυκνότητας που χρησιμοποιήσαμε, δεν φαίνονται περιοχές με θετικές πυκνότητες spin (δηλαδή με περίσσεια α -ηλεκτρονίων). Μια τέτοια περιοχή θα ξεχώριζε από μπλε χρώμα. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της συγκέντρωσης α -ηλεκτρονίων στην περιοχή γύρω από τα δύο άτομα Co (τα οποία είναι στο εσωτερικό της δομής). Ωστόσο, παρατηρούμε μια σημαντική συγκέντρωση β -ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο πυριτίου.

Για τη δομή $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, παρά το ότι χρησιμοποιούμε μικρότερη τιμή για την ισοεπιφάνεια ηλεκτρονικής πυκνότητας, οι περιοχές που αντιστοιχούν σε β -ηλεκτρόνια είναι μικρότερες αλλά πιο εκτεταμένες αφού είναι απεντοπισμένες και γύρω από όλες τις ομάδες BH. Ωστόσο, οι περιοχές β -ηλεκτρονίων συσχετίζονται με τα άτομα B κατά τρόπο παρόμοιο με τα άτομα Si στη δομή $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{Si}_3\text{H}_2)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$. Η διαφορά είναι ότι στην δομή $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{Si}_3\text{H}_2)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ η περιοχή είναι εντοπισμένη γύρω από το κεντρικό άτομο Si. Έτσι, και οι δύο περιπτώσεις (καρβοράνων και οργανοπυριτίων) τα tripledeckers παρουσιάζουν παρόμοια πόλωση spin (*spin polarization*) με μεγαλύτερο απεντοπισμό ηλεκτρονίων στην περίπτωση των καρβοράνων. Ο υψηλότερος ηλεκτρονικός απεντοπισμός φαίνεται και στο Σχ. 7.12.

Στο Σχ. 7.12 δίνουμε την πυκνότητα spin των ηλεκτρονίων με τιμή ισοεπιφάνειας 0.005 και για τις δύο δομές. Εδώ φαίνεται καθαρά οι χωριστές περιοχές συγκέντρωσης



Σχήμα 7.11: Ηλεκτρονική πυκνότητα των tripledecker sandwiches (a) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ και (b) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{Si}_3\text{H}_2)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ με σκίαση από την πυκνότητα spin στην ισοεπιφάνεια.

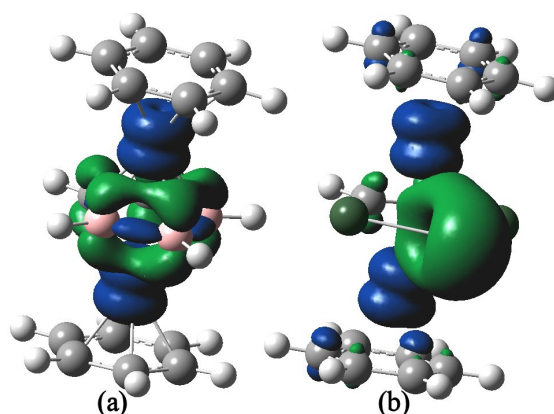
α - και β -πλεκτρονίων. Το μπλε υποδηλώνει περιοχές α -πλεκτρονίων ενώ το πράσινο υποδηλώνει περιοχές β -πλεκτρονίων. Το μεσσαίο επίπεδο χωρίζει τις περιοχές α -πλεκτρονίων οι οποίες είναι εντοπισμένες γύρω από τα άτομα Co. Στην περίπτωση $\text{C}_{14}(\text{BH})_3\text{Co}_2\text{H}_{14}$ ο απεντοπισμός των β -πλεκτρονίων σε όλο το μεσσαίο δακτύλιο είναι εμφανής, ενώ μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζεται γύρω από τα άτομα B. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι υπάρχουν περιοχές α -spin μεταξύ των ατόμων B.

Στην περίπτωση $\text{C}_{14}\text{Si}_3\text{Co}_2\text{H}_{14}$ παρατηρούμε πολύ μικρότερο απεντοπισμό με τα β -πλεκτρόνια να έχουν πολύ υψηλή συγκέντρωση γύρω από το κεντρικό άτομο Si του μεσσαίου επιπέδου. Ένας επιπλέον λόγος για την απουσία περιοχών β -spin στην περίπτωση της καρβοράνας (Σχ. 7.11) είναι η παρουσία των ατόμων υδρογόνου στις ομάδες BH. Τα άτομα H θωρακίζουν τις περιοχές αυτές.

Η απουσία ατόμων υδρογόνου στην περίπτωση $\text{C}_{14}\text{Si}_3\text{Co}_2\text{H}_{14}$ (έχουμε απογυμνωμένα άτομα Si) αποκαλύπτει τις περιοχές αυτές της δομής στο περιβάλλον τους και την καθιστά χημικά πιο ενεργή σε σύγκριση με το $\text{C}_{14}(\text{BH})_3\text{Co}_2\text{H}_{14}$. Παρέχονται έτσι επιπλέον θέσεις για τη δημιουργία δεσμών μεταξύ multideckers οργανοπυριτίου οι οποίες αναμένεται να διευκολύνουν την πειραματική σύνθεση διασυνδεδεμένων συστημάτων από multidecker sandwiches. Τέτοιες δομές έχουν προταθεί από τον Grimes [82] για τις δομές καρβοράνων. Η αρχή είναι να χρησιμοποιηθούν τα multidecker sandwiches ως βασικοί δομικοί λίθοι (synthons, basic building blocks) για τη δημιουργία διδιάστατων επιφανειών oligομερών ή αλυσίδες από αυτά με κατάλληλη διασύνδεση (είτε απ' ευθείας είτε με ενδιάμεσα μόρια όπως οι φαινόλες).

Ο ηλεκτρονικός εντοπισμός που παρουσιάζουν τα tripledecker sandwiches οργανοπυριτίου, ειδικά γύρω από τα κεντρικά άτομα πυριτίου (σε αντίθεση με το εσωτερικό της δομής όπου υπάρχει απεντοπισμός) ενδεχομένως να αποτελεί αιτία ώστε διασυνδεδεμένα multidecker sandwiches να μην είναι αγώγιμα. Το φαινόμενο αυτό είναι αντίστοιχο της επίδρασης του προσανατολισμού των φενυλενίων στη διατήρηση του ηλεκτρονιακού εντοπισμού (βλ. σελ. 222–223 από την αναφορά [81]). Επίσης, θα πρέπει να εμφανίζουν εκτεταμένες μαγνητικές ιδιότητες που πηγάζουν από τα φυλακισμένα ασύζευκτα πλεκτρόνια που βρίσκονται εντοπισμένα στο εσωτερικό των μεμονωμένων δομικών λίθων. Σπουδαίο ρόλο σε αυτό έχει και η επιλογή του υλικού διασύνδεσης (ή απουσία αυτού) των multidecker sandwiches ώστε να ενισχυθεί ο εντοπισμός. Αυτά αποτελούν μόνο λογικές υποθέσεις οι οποίες χρήζουν διερεύνησης αφού μπορεί να οδηγήσουν σε νέα κατηγορία οργανομεταλλικών υλικών βασισμένων σε multidecker sandwiches οργανοπυριτίων τα οποία εμφανίζουν

μοριακό σιδηρομαγνητισμό.



Σχήμα 7.12: Πυκνότητα spin ηλεκτρονίων των tripledecker sandwiches (a) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ και (b) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_2\text{Si}_3\text{H}_2)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$. Το μπλε υποδηλώνει περιοχές α -ηλεκτρονίων ενώ το πράσινο υποδηλώνει περιοχές β -ηλεκτρονίων.

Στον πίνακα 7.6 δίνουμε την *πόλωση spin* (*spin polarization*) για τα άτομα Co και Si/B των tripledecker sandwiches. Τα άτομα Co και των δύο δομών έχουν την ίδια (υψηλή) πυκνότητα spin. Το κεντρικό άτομο B έχει τη διπλάσια πυκνότητα spin από τα υπόλοιπα δύο άτομα B. Στη δομή οργανοσυριτίου το κεντρικό άτομο Si έχει υψηλή τιμή πυκνότητας spin (-1) ενώ τα υπόλοιπα άτομα Si έχουν μηδαμινή. Αυτό είναι σε συμφωνία με την προηγουμένη συζήτησή μας. Όλα τα υπόλοιπα άτομα και στις δύο δομές έχουν μηδαμινή πόλωση spin με τιμές οι οποίες είναι απολύτως μικρότερες από 0.05.

Πίνακας 7.6: Πόλωση ηλεκτρονικού spin των tripledecker sandwiches.

| άτομο | $\text{C}_{14}(\text{BH})_3\text{Co}_2\text{H}_{14}$ | $\text{C}_{14}\text{Si}_3\text{Co}_2\text{H}_{14}$ |
|-----------------|--|--|
| Co | 1.46 | 1.54 |
| Co | 1.46 | 1.54 |
| B/Si | -0.14 | -0.05 |
| B/Si | -0.14 | -0.05 |
| B/Si (κεντρικό) | -0.21 | -1.00 |

7.4 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετάμε νέα οργανομεταλλικά υλικά βασισμένα στο πυρίτιο που ταξινομούνται στα multidecker sandwiches. Δείχνουμε ότι τα υλικά αυτά είναι σταθερά και ότι είναι κατ' αρχήν δυνατή η σύνθεσή τους με ανάλογες διεργασίες με τα multidecker sandwiches καρβοράνων ενώ εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτά. Με κριτήριο την ενέργεια συνδέσεως και την ενέργεια συνδέσεως επιπέδων προβλέπουμε και δείχνουμε ότι τα μεγαλύτερα multideckers είναι σταθερά και μάλιστα πιο σταθερά από τις μικρότερες δομές.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποτελούν και την πρώτη επιβεβαίωση της χρησιμότητας της ισολοβικής αρχής γνωστής ως «the boron connection». Αξιο-

ποιώντας την αρχή αυτή μπορούμε να σχεδιάσουμε (και πιθανώς να παρασκευάσουμε) νέα οργανομεταλλικά υλικά βασισμένα στο πυρίτιο. Οι ομοιότητες των ισόλοβων υλικών σχετίζονται με τη συμμετρία, τη δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες (αλλά δεν περιορίζονται σε αυτές).

Ανάλογα με την επιλογή του μετάλλου μετάπτωσης είναι δυνατή η ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος σε ένα ευρύ φάσμα τιμών. Η αλλαγή του ενεργειακού χάσματος πηγάζει από την εμφάνιση καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi από τα άτομα πυριτίου και τα μέταλλα μετάπτωσης.

Η σύνθεση διασυνδεδεμένων multidecker sandwiches οργανοπυριτίου μπορεί να υποβοηθηθεί από την ύπαρξη επιπλέον χημικά ενεργών περιοχών συγκριτικά με τις ισόλοβες δομές καρβοράνων. Ανάλογα με τη μέθοδο διασύνδεσης μπορούμε να χειριστούμε τον εντοπισμό (περιορισμό) του σπιν. Στις περιπτώσεις που οι μαγνητικές ιδιότητες παρουσιάζουν ενδιαφέρον (για παράδειγμα επιλέγοντας για μέταλλο μετάπτωσης το κοβάλτιο) οι δομές οργανοπυριτίου έχουν υψηλή πόλωση spin με λιγότερο απεντοπισμό ενώ εμφανίζονται ως καταλληλότερες για να χρησιμοποιηθούν ως βασικές δομικές μονάδες για την παρασκευή μοριακών μαγνητικών υλικών.

Ελπίζουμε ότι η παρούσα μελέτη και οι περιπτώσεις που εξετάσαμε να προκαλέσουν επιπλέον θεωρητική και πειραματική δουλειά με παρόμοιες κατευθυντήριες γραμμές.

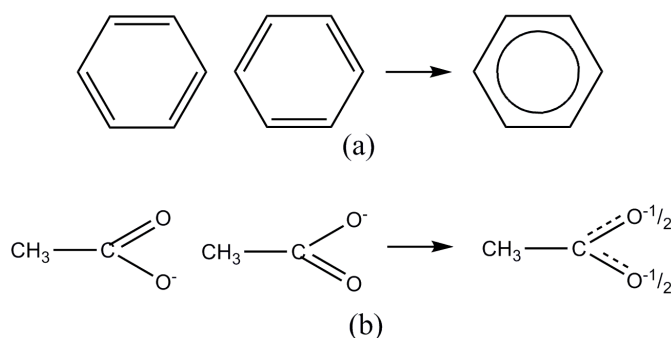
7.5 Θεωρητικό συμπλήρωμα

7.5.1 Αρένια – Αρωματικότητα και μοτίβα υποκατάστασης

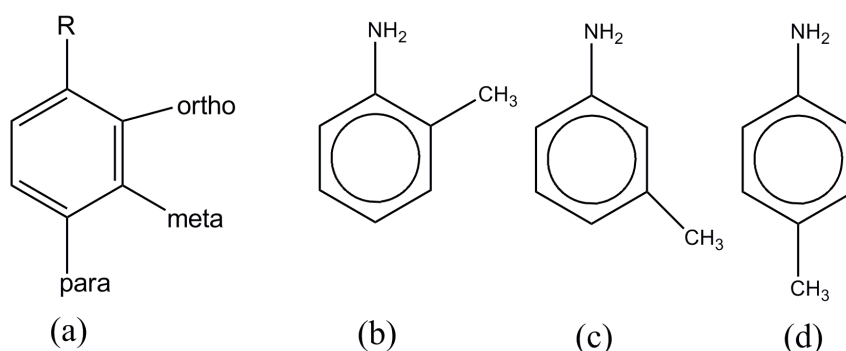
Αρένια ή *αρωματικοί υδρογονάνθρακες* ονομάζονται οι υδρογονάνθρακες που περιλαμβάνουν έναν τουλάχιστον αρωματικό (εξαμελή) δακτύλιο. Η μοριακή δομή των αρενίων παρουσιάζει αυξημένη σταθερότητα που δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στην *συζυγία* (εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών). Η αυξημένη σταθερότητα είναι αποτέλεσμα της *αρωματικότητας*, δηλαδή του *απεντοπισμού* των απλών και διπλών δεσμών και περιγράφεται από τη *θεωρία συντονισμού* των ηλεκτρονίων σθένους. Η σχηματική αναπαράσταση των συντονισμένων δομών των εναλλασσόμενων απλών και διπλών δεσμών παριστάνεται από έναν κύκλο στο κέντρο του δακτυλίου¹.

Στην κβαντομηχανική περιγραφή η μοριακή κυματοσυνάρτηση αποτελεί υπέρθεση των δύο συζηγών μορφών. Είναι λάθος η χρήση της κλασικής εικόνας κατά την οποία ο συντονισμός συμβαίνει λόγω της ροής ή κυκλοφορίας ηλεκτρονίων στον δακτύλιο καθώς θα είχαμε παραγωγή μαγνητικού πεδίου. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται. Υπάρχει ωστόσο ένα πλάτος πιθανότητας που μας επιτρέπει να περνάμε από τη μια μορφή στην άλλη, όμως επειδή τα πλάτη πιθανότητας εμφάνισης των δύο δομών είναι ίσα μεταξύ τους οι ροές εξισώνονται. Η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου κάθετου στο επίπεδο του μορίου αίρει την ισορροπία αυτή αλλάζοντας τις επιμέρους φάσεις και τα πλάτη πιθανότητας μεταβάλλονται κατά τρόπο που δημιουργείται ροή προς μια κατεύθυνση. Η ροή αυτή προκαλεί μαγνητικό πεδίο (αντίθετο του αρχικού) και έτσι διαπιστώνουμε ότι τα μη εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια κατανέμονται σε όλον το δακτύλιο. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί από μεγάλες τιμές των *χημικών μετατοπίσεων* *chemical shifts* που εντοπίζονται με την φασματοσκοπία NMR (nuclear magnetic resonance) αρωματικών ενώσεων.

¹Σε μη κυκλικές δομές η αναπαράσταση συντονισμένων δομών γίνεται με διακεκομένους γραμμές. Για παράδειγμα στο ανιόν του οξικού οξέος οι δύο δεσμοί άνθρακα-οξυγόνου έχουν ίδιο μήκος και το αρνητικό φορτίο είναι μοιρασμένο εξίσου μεταξύ των δύο ατόμων οξυγόνου. Η ισοδυναμία των δεσμών άνθρακα-οξυγόνου δεν εξηγείται κλασικά και αναπαριστάνεται από μια συμπαγή γραμμή δίπλα σε μια διακεκομμένη γραμμή και στους δύο δεσμούς.



Σχήμα 7.13: (α) Η αρωματικοί υδρογονάνθρακες αναπαριστούνται από εξαγωνικό δακτύλιο με κύκλο στο εσωτερικό και προκύπτει από την υπέρθεση δύο δομών σε συντονισμό. (β) Το ανιόν του οξικού οξέος έχει δύο δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου ίδιου μήκους. Η τελική δομή αποτελεί υπέρθεση των δύο κλασικών δομών σε συντονισμό.



Σχήμα 7.14: (α) Χαρακτηρισμός των αρενίων ως *ortho*-, *meta*- και *para*- βάση της σχετικής θέσης των υποκαταστατών. Τρία στερεοϊσομερή της τελουιδίνης (teluidine), (b) ο-τελουιδίνη (ο-μεθυλοανιλίνη ή 2-amino-1-methylbenzene) (c) m-τελουιδίνη (m-μεθυλοανιλίνη ή 3-amino-1-methylbenzene) και (d) p-τελουιδίνη (p-μεθυλοανιλίνη ή 4-amino-1-methylbenzene)

Τα αρένια σχηματίζουν στερεοϊσομερή με απλή μεταβολή της σχετικής θέσης των υποκαταστατών. Τα πιο συνηθισμένα ισομερή χαρακτηρίζονται από τα προθέματα *ortho*-, *meta*- και *para*-. Στο Σχ. 7.14a δείχνουμε ότι στην *ortho*- υποκατάσταση οι δύο υποκαταστάτες καταλαμβάνουν διπλανές θέσεις (R και *ortho*, 1, 2) στον αρωματικό δακτύλιο, στην *meta*- υποκατάσταση τις θέσεις 1, 3 (R και *meta*) και στην *para*-περίπτωση τις θέσεις 1, 4 (R και *para*). Στα σχήματα 7.14bcd δίνουμε ως παράδειγμα τα ισομερή της αρωματικής ένωσης τολουιδίνη.

7.5.2 Κανόνες Wade μέτρησης ηλεκτρονίων για βοράνια

Τα συσσωματώματα βοράνων και καρβοράνων έχουν μελετηθεί εκτενώς και η χημεία τους έχει αποδειχθεί πλούσια και με πολλές εφαρμογές. Οι βοράνες και οι καρβοράνες σχηματίζουν μεταξύ των άλλων κλειστές στερεοδομές στη μορφή δελτάέδρων, δηλαδή πολυέδρων των οποίων οι πλευρές είναι ισόπλευρα τρίγωνα με ένα άτομο B στην κάθε ακμή. Η σταθερότητα των βοράνων με κλειστές γεωμετρίες προκύπτει από το ότι n μονάδες B-H έχουν $n + 1$ τροχιακά². Μοριακές μονάδες που

²Κάθε άτομο βορανίου έχει ένα υβριδικό *sp* τοχιακό που δείχνει ακτινικά προς τα έξω από το πολυέδρο και με το οποίο σχηματίζει σ -δεσμό με το άτομο H, έτσι μένουν τρία τροχιακά για να

είναι ισόλοβες με τον δεσμό B–H μπορούν να τον αντικαταστήσουν διατηρώντας την ίδια γεωμετρία. Τέτοιες ισόλοβες μονάδες μπορεί να είναι ένα άτομο Si, CH⁺, Fe(CO)₃ κτλ.. Τα ακτινικά *sp*-τροχιακά είναι αυτά που καθιστούν το βοράνιο πολικό στις ενώσεις του και συνάμα *n* αιτία που οι στερεοδομές περιορίζονται σε τιμές του *n* κοντά στο *n* = 12.

Κάθε μονάδα B–H συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια, συνεπώς από μια ουδέτερη δομή (BH)_{*n*} θα λείπουν πάντα δύο ηλεκτρόνια για να συμπληρωθούν τα δεσμικά μοριακά τροχιακά. Αυτός είναι ο λόγος της αυξημένης σταθερότητας (μαγικές δομές) των [B_{*n*}H_{*n*}]²⁻. Τα συσσωματώματα αυτά έχουν κλειστές στερεοδομές και καλούνται *closo-boranes*. Οι γεωμετρίες των υπόλοιπων βοράνων προκύπτουν από αυτή των *closo-boranes* αφαιρώντας μονάδες B–H και υδρογόνοντας τη δομή. Προσθέτοντας δύο άτομα H επανέρχεται το αρχικό πλήθος ηλεκτρονίων (σθένους) και σχηματίζεται σταθερή δομή. Αυτός είναι ο λόγος που οι υδροβοράνες έχουν τη γενική μορφή

- [B_{*n*}H_{*n*}]²⁻, *closo*–
- [B_{*n*}H_{*n*+2}], *closo*– (ασταθές)
- [B_{*n*}H_{*n*+4}], *nido*–
- [B_{*n*}H_{*n*+6}], *arachno*–
- [B_{*n*}H_{*n*+8}], *hypho*–

Η αστάθεια του [B_{*n*}H_{*n*+2}] έχει τις ρίζες της στην υψηλή σταθερότητα του [B_{*n*}H_{*n*}]²⁻. Οι χαρακτηρισμοί *nido*–, *arachno*– και *hypho*– αντιστοιχούν σε στερεογεωμετρίες δελτάεδρων από τις οποίες λείπουν μια, δύο και τρεις ακμές αντίστοιχα.

Οι κανόνες Wade μέτρησης των ηλεκτρονίων πλέγματος συνεπώς είναι

- *n* ακμές σε *closo*– δομή δίνουν (*n* + 1) τροχιακά και (2*n* + 2) ηλεκτρόνια
- *n* ακμές σε *nido*– δομή δίνουν (*n* + 2) τροχιακά και (2*n* + 4) ηλεκτρόνια
- *n* ακμές σε *arachno*– δομή δίνουν (*n* + 3) τροχιακά και (2*n* + 6) ηλεκτρόνια
- *n* ακμές σε *closo*– δομή δίνουν (*n* + 4) τροχιακά και (2*n* + 8) ηλεκτρόνια

Οι κανόνες Wade συναντώνται και ως κανόνες Wade/Mingos και αναπτύχθηκαν με σκοπό την υποβοήθηση στην πρόβλεψη της γεωμετρίας συσσωματωμάτων βοράνων και καρβοράνων. Οι κανόνες αυτοί έχουν εφαρμογή μόνο σε συσσωματώματα με παρόμοια τετραεδρική γεωμετρία αυτής των βοράνων και καρβοράνων.

σχηματίζει τους δεσμούς του πλέγματος των βορανίων, συγκεκριμένα ένα υβριδικό *sp*-τροχιακό που δείχνει προς τα μέσα της δομής και δύο *p*-τροχιακά εφαπτομενικά της επιφάνειας. Τα 3*n* πλεγματικά μοριακά τροχιακά χωρίζονται σε (α) 1 δεσμικό μοριακό τροχιακό και *n*–1 αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά από τα *n* *sp* ακτινικά υβριδικά τροχιακά και (β) *n* δεσμικά και *n* αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά από τα 2*n* εφαπτομενικά *p*-τροχιακά. Συνολικά μετράμε *n* + 1 δεσμικά τροχιακά για τον σχηματισμό του πλέγματος.

7.5.3 Πίνακες multi-center shared-electron number

Πίνακας 7.7: Επιλεγμένες τιμές SEN δύο-κέντρων. Περιλαμβάνονται περιπτώσεις με SEN > 0.1. Η αρίθμηση των ατόμων είναι σύμφωνα με το σχήμα 7.7.

| $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ | $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$ |
|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| C(1)C(2) = 2.22 | C(1)C(2) = 2.18 | C(1)C(2) = 1.95 | C(1)C(2) = 2.23 |
| C(1)Si(1) = 0.42 | C(1)Fe(1) = 0.96 | C(1)Co(2) = 0.44 | C(1)Co(1) = 0.80 |
| C(2)Si(1) = 1.51 | C(2)Fe(1) = 0.96 | C(1)Co(1) = 0.44 | C(2)Co(1) = 0.80 |
| C(1)Si(2) = 0.35 | B(1)Fe(1) = 0.81 | C(2)Co(1) = 0.43 | B(1)Co(1) = 0.63 |
| C(2)Si(2) = 0.35 | B(2)Fe(1) = 0.84 | C(2)Co(2) = 0.44 | B(3)Co(1) = 0.64 |
| Si(1)Si(2) = 1.42 | B(3)Fe(1) = 0.81 | Si(1)Co(1) = 0.31 | B(2)Co(1) = 0.62 |
| C(1)Si(3) = 1.51 | C(1)Fe(2) = 0.96 | Si(1)Co(2) = 0.31 | C(1)Co(2) = 0.80 |
| C(2)Si(3) = 0.42 | C(2)Fe(2) = 0.96 | Si(2)Co(1) = 0.45 | C(2)Co(2) = 0.79 |
| Si(1)Si(3) = 0.03 | Fe(1)Fe(2) = 0.06 | Si(2)Co(2) = 0.45 | Co(1)Co(2) = 0.03 |
| Si(2)Si(3) = 1.42 | B(1)Fe(2) = 0.81 | Si(3)Co(1) = 0.31 | B(1)Co(2) = 0.64 |
| C(1)Fe(1) = 0.88 | B(2)Fe(2) = 0.84 | Si(3)Co(2) = 0.31 | B(3)Co(2) = 0.64 |
| C(2)Fe(1) = 0.89 | B(3)Fe(2) = 0.81 | C(1)Si(1) = 0.37 | B(2)Co(2) = 0.62 |
| Si(1)Fe(1) = 0.59 | C(1)B(1) = 0.78 | C(1)Si(2) = 0.46 | C(1)B(1) = 0.81 |
| Si(2)Fe(1) = 0.55 | C(2)B(1) = 2.24 | C(1)Si(3) = 1.74 | C(2)B(1) = 2.12 |
| Si(3)Fe(1) = 0.58 | C(1)B(2) = 0.89 | C(2)Si(3) = 0.37 | C(1)B(3) = 2.11 |
| C(1)Fe(2) = 0.89 | C(2)B(2) = 0.89 | C(2)Si(2) = 0.46 | C(2)B(3) = 0.82 |
| C(2)Fe(2) = 0.88 | B(1)B(2) = 2.14 | C(2)Si(1) = 1.75 | B(1)B(3) = 1.06 |
| Si(1)Fe(2) = 0.58 | C(1)B(3) = 2.24 | Si(1)Si(2) = 1.33 | C(1)B(2) = 0.88 |
| Si(2)Fe(2) = 0.55 | C(2)B(3) = 0.78 | Si(2)Si(3) = 1.34 | C(2)B(2) = 0.86 |
| Si(3)Fe(2) = 0.59 | B(1)B(3) = 0.99 | B(1)B(2) = 2.15 | |
| Fe(1)Fe(2) = 0.06 | B(2)B(3) = 2.14 | B(3)B(2) = 2.15 | |

Πίνακας 7.8: Επιλεγμένες τιμές SEN τριών- και τεσσάρων-κέντρων. Περιλαμβάνονται περιπτώσεις με $SEN > 0.1$. Η αρίθμηση των ατόμων είναι σύμφωνα με το σχήμα 7.7.

| $C_{14}Si_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}(BH)_3Fe_2H_{14}$ | $C_{14}Si_3Co_2H_{14}$ | $C_{14}(BH)_3Co_2H_{14}$ |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| C(1)Si(1)Si(2)Si(3) = 0.01 | C(1)C(2)B(1)Fe(1) = 0.18 | C(1)C(2)Si(1)Co(1) = 0.12 | C(1)C(2)B(1)Co(1) = 0.17 |
| C(2)Si(1)Si(2)Si(3) = 0.08 | C(1)C(2)B(2)Fe(1) = 0.20 | C(1)C(2)Si(2)Co(1) = 0.11 | C(1)B(2)B(1)Co(1) = 0.11 |
| C(1)C(2)Si(1)Fe(1) = 0.08 | C(1)B(1)B(2)Fe(1) = 0.16 | C(1)Si(1)Si(2)Co(1) = 0.05 | C(2)B(2)B(1)Co(1) = 0.20 |
| C(1)C(2)Si(2)Fe(1) = 0.05 | C(2)B(1)B(2)Fe(1) = 0.23 | C(2)Si(1)Si(2)Co(1) = 0.10 | C(1)C(2)B(3)Co(1) = 0.17 |
| C(1)Si(1)Si(2)Fe(1) = 0.05 | C(1)C(2)B(3)Fe(1) = 0.18 | C(1)C(2)Si(3)Co(1) = 0.12 | C(1)B(1)B(3)Co(1) = 0.13 |
| C(2)Si(1)Si(2)Fe(1) = 0.04 | C(1)B(1)B(3)Fe(1) = 0.17 | C(1)Si(2)Si(3)Co(1) = 0.10 | C(2)B(1)B(3)Co(1) = 0.13 |
| C(1)C(2)Si(3)Fe(1) = 0.04 | C(2)B(1)B(3)Fe(1) = 0.17 | C(2)Si(2)Si(3)Co(1) = 0.05 | B(2)B(1)B(3)Co(1) = 0.14 |
| C(1)Si(2)Si(3)Fe(1) = 0.04 | C(1)B(2)B(3)Fe(1) = 0.23 | C(1)C(2)Si(1)Co(2) = 0.12 | C(1)B(2)B(3)Co(1) = 0.20 |
| C(2)Si(2)Si(3)Fe(1) = 0.16 | C(2)B(2)B(3)Fe(1) = 0.16 | C(2)Co(1)Si(1)Co(2) = 0.01 | C(2)B(2)B(3)Co(1) = 0.11 |
| Si(1)Si(2)Si(3)Fe(1) = 0.04 | B(1)B(2)B(3)Fe(1) = 0.18 | C(1)C(2)Si(2)Co(2) = 0.11 | C(3)B(2)Co(1)Co(2) = 0.15 |
| C(1)C(2)Si(1)Fe(2) = 0.08 | C(1)C(2)Fe(1)Fe(2) = 0.05 | C(1)Si(1)Si(2)Co(2) = 0.05 | C(1)C(2)Co(1)Co(2) = 0.05 |
| C(1)C(2)Si(2)Fe(2) = 0.08 | B(1)B(2)Fe(1)Fe(2) = 0.11 | C(2)Si(1)Si(2)Co(2) = 0.10 | C(2)B(1)Co(1)Co(2) = 0.07 |
| C(1)Si(1)Si(2)Fe(2) = 0.23 | C(1)B(3)Fe(1)Fe(2) = 0.16 | C(1)Si(3)Si(2)Co(2) = 0.10 | C(1)B(3)Co(1)Co(2) = 0.08 |
| C(2)Si(1)Si(2)Fe(2) = 0.01 | B(2)B(3)Fe(1)Fe(2) = 0.11 | C(2)Si(3)Si(2)Co(2) = 0.05 | B(1)B(2)Co(1)Co(2) = 0.09 |
| C(1)C(2)Si(3)Fe(2) = 0.08 | C(1)C(2)B(1)Fe(2) = 0.18 | C(1)C(2)Si(3)Co(2) = 0.12 | B(3)B(2)Co(1)Co(2) = 0.09 |
| C(1)Si(2)Si(3)Fe(2) = 0.08 | C(2)Fe(1)B(1)Fe(2) = 0.16 | C(1)Si(3)Co(1)Co(2) = 0.01 | C(1)C(2)B(1)Co(2) = 0.17 |
| C(2)Si(2)Si(3)Fe(2) = 0.01 | C(1)C(2)B(2)Fe(2) = 0.20 | Si(1)Si(3)Co(1)Co(2) = 0.02 | C(1)B(2)B(1)Co(2) = 0.10 |
| Si(1)Si(2)Si(3)Fe(2) = 0.02 | C(1)B(1)B(2)Fe(2) = 0.16 | C(1)Si(1)Si(2) = 0.15 | C(2)B(2)B(1)Co(2) = 0.20 |
| C(1)C(2)Fe(1)Fe(2) = 0.01 | C(2)B(1)B(2)Fe(2) = 0.23 | C(2)Si(1)Si(2) = 0.27 | C(1)C(2)B(3)Co(2) = 0.17 |
| C(1)Si(1)Fe(1)Fe(2) = 0.02 | C(1)C(2)B(3)Fe(2) = 0.18 | C(1)Si(3)Si(2) = 0.27 | C(1)B(1)B(3)Co(2) = 0.13 |
| C(2)Si(1)Fe(1)Fe(2) = 0.08 | C(1)B(1)B(3)Fe(2) = 0.17 | C(2)Si(3)Si(2) = 0.15 | C(2)B(1)B(3)Co(2) = 0.13 |
| C(1)Si(2)Fe(1)Fe(2) = 0.08 | C(2)B(1)B(3)Fe(2) = 0.17 | C(1)C(2)Co(1) = 0.20 | B(2)B(1)B(3)Co(2) = 0.13 |
| C(2)Si(2)Fe(1)Fe(2) = 0.23 | C(1)B(2)B(3)Fe(2) = 0.23 | C(1)Si(1)Co(1) = 0.02 | C(1)B(2)B(3)Co(2) = 0.20 |
| Si(1)Si(2)Fe(1)Fe(2) = 0.04 | C(2)B(2)B(3)Fe(2) = 0.16 | C(2)Si(1)Co(1) = 0.23 | C(2)B(2)B(3)Co(2) = 0.10 |
| C(1)Si(3)Fe(1)Fe(2) = 0.04 | B(1)B(2)B(3)Fe(2) = 0.18 | C(1)Si(2)Co(1) = 0.11 | C(1)C(2)B(2)Co(2) = 0.15 |
| C(2)Si(3)Fe(1)Fe(2) = 0.16 | C(1)C(2)B(1)B(2) = 0.20 | C(2)Si(2)Co(1) = 0.10 | C(1)C(2)B(3)B(1) = 0.17 |
| Si(2)Si(3)Fe(1)Fe(2) = 0.04 | C(1)C(2)B(1)B(3) = 0.14 | Si(1)Si(2)Co(1) = 0.17 | C(1)C(2)B(1)B(2) = 0.17 |
| C(1)Si(1)Si(2) = 0.06 | C(1)C(2)B(2)B(3) = 0.20 | Si(3)Si(2)Co(1) = 0.17 | C(1)C(2)B(3)B(2) = 0.17 |
| C(2)Si(1)Si(2) = 0.30 | C(1)B(1)B(2)B(3) = 0.41 | C(1)Si(3)Co(1) = 0.23 | C(1)B(1)B(3)B(2) = 0.38 |
| C(1)Si(2)Si(3) = 0.02 | C(2)B(1)B(2)B(3) = 0.41 | C(2)Si(3)Co(1) = 0.02 | C(2)B(1)B(3)B(2) = 0.37 |
| C(2)Si(2)Si(3) = 0.04 | C(1)C(2)Fe(1) = 0.47 | C(1)C(2)Co(2) = 0.20 | C(1)C(2)Co(1) = 0.41 |
| C(1)C(2)Fe(1) = 0.24 | C(1)B(1)Fe(1) = 0.02 | C(1)Si(1)Co(2) = 0.02 | C(1)B(1)Co(1) = 0.01 |
| C(2)Si(1)Fe(1) = 0.37 | C(2)B(1)Fe(1) = 0.46 | C(2)Si(1)Co(2) = 0.23 | C(2)B(1)Co(1) = 0.39 |
| Si(1)Si(2)Fe(1) = 0.30 | C(1)B(2)Fe(1) = 0.15 | C(1)Si(2)Co(2) = 0.11 | B(3)B(1)Co(1) = 0.09 |
| C(1)Si(3)Fe(1) = 0.24 | C(2)B(2)Fe(1) = 0.15 | C(2)Si(2)Co(2) = 0.10 | B(2)B(1)Co(1) = 0.32 |
| Si(2)Si(3)Fe(1) = 0.31 | B(1)B(2)Fe(1) = 0.42 | Si(1)Si(2)Co(2) = 0.17 | C(1)B(3)Co(1) = 0.39 |
| C(1)C(2)Fe(2) = 0.25 | C(1)B(3)Fe(1) = 0.46 | C(1)Si(3)Co(2) = 0.23 | C(2)B(3)Co(1) = 0.01 |
| C(2)Si(1)Fe(2) = 0.01 | C(2)B(3)Fe(1) = 0.02 | C(2)Si(3)Co(2) = 0.02 | B(2)B(3)Co(1) = 0.32 |
| Si(1)Si(2)Fe(2) = 0.10 | B(1)B(3)Fe(1) = 0.10 | Si(2)Si(3)Co(2) = 0.17 | C(1)B(2)Co(1) = 0.10 |
| C(1)Si(3)Fe(2) = 0.01 | B(2)B(3)Fe(1) = 0.43 | | C(2)B(2)Co(1) = 0.10 |
| Si(2)Si(3)Fe(2) = 0.10 | C(1)C(2)Fe(2) = 0.47 | | C(1)C(2)Co(2) = 0.40 |
| Si(1)Fe(1)Fe(2) = 0.05 | C(1)B(1)Fe(2) = 0.02 | | C(1)B(1)Co(2) = 0.01 |
| Si(2)Fe(1)Fe(2) = 0.04 | C(2)B(1)Fe(2) = 0.46 | | C(2)B(1)Co(2) = 0.39 |
| Si(3)Fe(1)Fe(2) = 0.05 | C(1)B(2)Fe(2) = 0.15 | | B(3)B(1)Co(2) = 0.09 |
| | C(2)B(2)Fe(2) = 0.15 | | B(2)B(1)Co(2) = 0.32 |
| | B(1)B(2)Fe(2) = 0.43 | | C(1)B(3)Co(2) = 0.39 |
| | C(1)B(3)Fe(2) = 0.46 | | C(2)B(3)Co(2) = 0.01 |
| | C(2)B(3)Fe(2) = 0.02 | | B(2)B(3)Co(2) = 0.32 |
| | B(1)B(3)Fe(2) = 0.10 | | C(1)B(2)Co(2) = 0.10 |
| | B(2)B(3)Fe(2) = 0.42 | | C(2)B(2)Co(2) = 0.10 |
| | C(1)C(2)B(1) = 0.24 | | C(1)C(2)B(1) = 0.19 |
| | C(1)C(2)B(2) = 0.29 | | C(1)C(2)B(3) = 0.19 |
| | C(1)B(1)B(2) = 0.35 | | C(1)B(1)B(3) = 0.29 |
| | C(2)B(1)B(2) = 0.39 | | C(2)B(1)B(3) = 0.29 |
| | C(1)C(2)B(3) = 0.24 | | C(1)C(2)B(2) = 0.18 |
| | C(1)B(1)B(3) = 0.32 | | C(1)B(1)B(2) = 0.30 |
| | C(2)B(1)B(3) = 0.32 | | C(2)B(1)B(2) = 0.30 |
| | C(1)B(2)B(3) = 0.39 | | C(1)B(3)B(2) = 0.31 |
| | C(2)B(2)B(3) = 0.35 | | C(2)B(3)B(2) = 0.29 |
| | B(1)B(2)B(3) = 0.48 | | B(1)B(3)B(2) = 0.45 |

Μέρος IV

Υλοποίηση υπολογιστικών συστημάτων 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*

Η μελέτη 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.

8.1 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 συνδεδεμένους 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).

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 απλή 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. Το υπολογιστικό σύστημα *Marylou4* του πανεπιστημίου Brigham Young University (<http://marylou.byu.edu/>) αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με Gigabit Ethernet δικτύωση σύμφωνα με τη λίστα top500.org Νοεμβρίου 2005, όπου κατατάσσεται στη θέση 66. 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 επιδόσεις στα 5.44 Tflops κατά LINPACK (Rmax).



Σχήμα 8.1: Η συστοιχία τύπου Beowulf, Marylou4. Στην 66^η θέση της λίστας top500, αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με gigabit ethernet δικτύωση, τον Νοέμβριο 2005.

Η εξέλιξη στα συστήματα γίνεται εμφανής κάνοντας σύγκριση με τις επιδόσεις του υπολογιστικού συστήματος *Stallo* του πανεπιστημίου University of Tromso (<http://www.notur.no/hardware/stallo/>) που αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα με Gigabit Ethernet δικτύωση σύμφωνα με την λίστα top500.org Νοεμβρίου 2008. Το σύστημα, που

σχεδίασε και κατασκεύασε η HP, κατατάσσεται στη θέση 81 αποτελούμενο από 1408 τετραπύρηνους επεξεργαστές (5632 πυρήνες) Intel EM64T-4 Xeon X5355 στα 2.66 GHz σε 704 κόμβους, με συνολικά 12 TB μνήμης RAM (16 GB ανά κόμβο, ενώ 50 κόμβοι διαθέτουν 32 GB), 128 TB συνολική αποθηκευτική χωρητικότητα και με επιδόσεις στα 31.86 Tflops κατά LINPACK (Rmax). Σημειώνουμε ωστόσο ότι μολονότι χαρακτηρίζεται ως σύστημα με Gigabit δικτύωση, το 55% (384) των κόμβων είναι διαδικτυωμένοι με InfiniBand. Επίσης, για το Stallo επιλέχθηκε η διανομή Rocks Linux (την οποία συναντάμε όλο και περισσότερο σε μεγάλα συστήματα) η οποία παρέχει ευκολίες εγκατάστασης, διαχείρισης και χειρισμού, δίνοντας έτοιμες λύσεις εκεί που σε άλλες διανομές καλείται κανείς να επιλύσει προβλήματα και να κάνει ρυθμίσεις «με το χέρι».



Σχήμα 8.2: Η συστοιχία τύπου Beowulf, Stallo. Στην 81^η θέση της λίστας top500, αποτελεί το ισχυρότερο σύστημα Beowulf με gigabit ethernet δικτύωση, τον Νοέμβριο 2008.

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. Το ποίημα αναφέρεται στην ιστορία ενός θαρραλέου ήρωα με μεγάλη δύναμη ο οποίος νίκησε ένα θηρίο ονόματι Grendel.

8.2 Σχεδίαση και υλοποίηση της Moly

Οδηγός στη σχεδίαση ενός τέτοιου συστήματος είναι το είδος των προβλημάτων που επιθυμούμε να επιλύσουμε με αυτό καθώς και το εξειδικευμένο λογισμικό που διαθέτουμε. Στη πρώτη φάση της σχεδίασης γνωρίζαμε ότι η παράλληλη έκδοση του κυρίου προγράμματος (turbohole 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 τη λύση αυτή ιδανική. Το κόστος ενός τέτοιου διακόπτη όπως διαπιστώθηκε ήταν απαγορευτικό, οπότε καταφύγαμε στην επιλογή Gigabit Ethernet διακόπτη, που μόλις είχαν αρχίσει να εμφανίζονται στην ελληνική αγορά. Προκειμένου να μειωθεί ακόμα περισσότερο ο δικτυακός φόρτος αποφασίστηκε οι κόμβοι να φέρουν σκληρό δίσκο για τοπική αποθήκευση δεδομένων, οπότε αυτό είναι 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 turbohole 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.

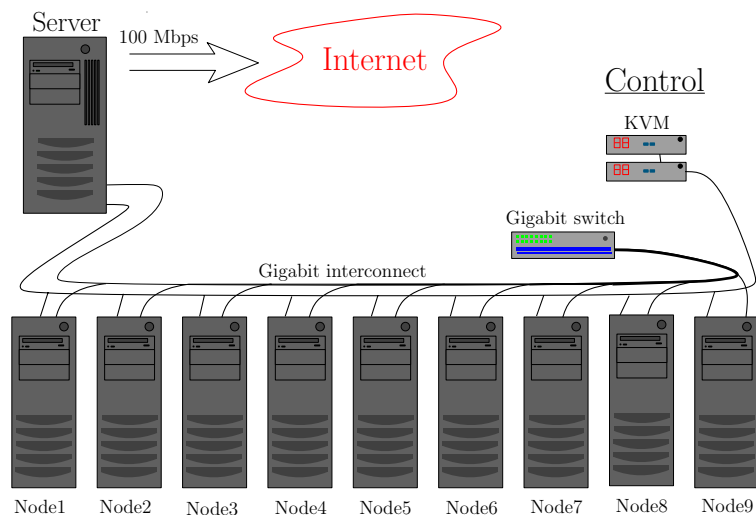
Πολλές φορές κρίνεται σκόπιμη η χρήση δύο υποδικτύων για την επικοινωνία μεταξύ των κόμβων, ένας διάυλος μεγάλου εύρους για τη μεταγωγή δεδομένων και ένας δεύτερος, μικρότερης ταχύτητας, για τη μεταβίβαση εντολών. Η ταχύτητα του Gbps Ethernet που επιλέξαμε επαρκεί για τη χρήση ενός μόνο διαύλου και για 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 και αισθητά πιο αργές. Η εμφάνιση πολυπύρηνων επεξεργαστών περιπλέκει την κατάσταση, και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι το εύρος ζώνης της μνήμης RAM μοιράζεται μεταξύ των πυρήνων. Ενθαρρυντικό στοιχείο αποτελεί ότι μελλοντικά αναμένεται ο παραλληλισμός πολυπύρηνων επεξεργαστών να μην απαιτεί μνήμες με ECC. 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 ήταν μονόδρομος.

Στο σχήμα 8.3 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 8.3: Διάγραμμα διασύνδεσης της συστοιχίας τύπου Beowulf, Moly. Στον διακόπτη καταλήγουν δέκα καλώδια UTP

8.3 Ρυθμίσεις της συστοιχίας

8.3.1 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 διαδίκτυωση 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 μπητρικές 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 διπλάδι περισσότερη επεξεργασία για μια συγκεκριμένη μεταφορά δεδομένων. Κάνοντας χρήση gigabit ethernet *jumbo frames*, τα οποία είναι 9000 bytes (μερικές φορές και λίγο μεγαλύτερα), λύνεται το πρόβλημα ενώ διπλασιάζεται, στις περισσότερες των περιπτώσεων, η πραγματική μεταγωγή και ταυτόχρονα μειώνεται η χρήση του επεξεργαστή (cpu utilization) στο μισό [52]. Με τα jumbo frames υπάρχει μεγάλο υπολογιστικό όφελος και σε λειτουργίες συστήματος 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) [113]. 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) [135]. 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.

8.3.2 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 (structured query language – SQL) στην οποία αποθηκεύεται 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 για τη δημιουργία των λογαριασμών και των εγκαταστάσεων. Οι ρυθμίσεις έγιναν όλες «με το χέρι».

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` 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`

8.3.3 rsh και ssh

Τα πακέτα διασύνδεσης 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 ρύθμισης είναι με τη 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* ακολουθούμε την παρακάτω τακτική: δημιουργούμε ένα κλειδί *rsa* για το *ssh* (`ssh-keygen -t rsa`) σε επίπεδο συστήματος, το οποίο θα βρίσκεται στο αρχείο `/etc/ssh/ssh_host_rsa_key`, ενώ το αντίστοιχο δημόσιο κλειδί (public key) στο αρχείο `/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.

8.3.4 MPI

Το σύστημα διασύνδεσης μετάδοσης μηνυμάτων *MPI* (Message Passing Interface) είναι το πλέον καθιερωμένο και διαδεδομένο σύστημα αυτού του είδους. Οι πιο γνωστές open source διανομές του είναι το LAM/MPI, το MPI-CH και το openMPI. 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 jump frames περισσότερο απ' ό,τι το MPI-CH. Αυτό πηγάζει κυρίως λόγω του 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 nr <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* [78].

8.4 Συμπληρωματικές πληροφορίες

8.4.1 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 επιδόσεις 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 πολλά επιμέρους προβλήματα τα οποία αποστέλλονται για επίλυση προς τους επεξεργαστές και για τα οποία απαιτείται λίγη ή καθόλου επιπλέον αλληλεπίδραση. Ο καθοριστικός παράγοντας επιδόσεων σε αυτές τις περιπτώσεις είναι η υπολογιστική ισχύς του κάθε επεξεργαστή. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί το *raytracing* στα γραφικά υπολογιστών (computer-generated imagery – CGI).

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 νήματα (threads) ως το βασικό είδος διεργασίας (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 επιδόσεις. 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).

Μέρος V
Παραρτήματα

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

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)*

Στο παράρτημα αυτό παραθέτουμε τις δημοσιεύσεις του υπογράφοντος σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και σε πρακτικά συνεδρείων. Οι εργασίες δίνονται σε φθίνουσα χρονολογική σειρά.

- “Theoretical study of $\text{Si}_{20}\text{Li}_{20}$ cage clusters”, A. D. Zdetsis and E. N. Koukaras, *AIP Conf. Proc.*, προς δημοσίευση (2010)
- “Multidecker sandwiches of silicon–carbon clusters”, E. N. Koukaras and A. D. Zdetsis, *Organometallics* **28** (15), 4308–4315 (2009)
- “A systematic way for obtaining the structural and electronic properties of silicon–carbon clusters of the form Si_nC_2 , $n=1-5$ ”, E. N. Koukaras, M. Mühlhäuser and A. D. Zdetsis, *AIP Conf. Proc.* **1148**, 384 (2009)
- “Multidecker stacking and cluster fusion of silicon–carbon clusters”, E. N. Koukaras and A. D. Zdetsis, *AIP Conf. Proc.* **1148**, 368 (2009)
- “Elastic properties of ultra-thin hydrogenated silicon nanowires based on all electron mixed *ab initio* and semiempirical calculations”, E. N. Koukaras, C. S. Garoufalis and A. D. Zdetsis, *AIP Conf. Proc.* **1148**, 376 (2009)
- “A parallel study of Ni@Si_{12} and Cu@Si_{12} nanoclusters”, A. D. Zdetsis, E. N. Koukaras and C. S. Garoufalis, *J. Math. Chem.* **46**, 971 (2009)
- “Mixed silicon-germanium nanocrystals: A detailed study of $\text{Si}_x\text{Ge}_{47-x}\text{H}$ ”, A. D. Zdetsis, C. S. Garoufalis and E. N. Koukaras, *J. Math. Chem* **46**, 942 (2009)
- “Novel effects in finite-length silicon nanowires”, A. D. Zdetsis, E. N. Koukaras and C. S. Garoufalis, *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 2625, (2008)
- “Structural properties and magic structures in hydrogenated finite and infinite silicon nanowires”, A. D. Zdetsis, E. N. Koukaras and C. S. Garoufalis, *App. Phys. Lett.* **91**, 203112, (2007)
- “High-stability finite-length silicon nanowires: A real space theoretical study”, E. N. Koukaras, A. D. Zdetsis and C. S. Garoufalis, *AIP Conf. Proc.* **963**, 375 (2007)
- “Electronic and structural properties of M@Si_{12} and $\text{M@Si}_{12}\text{H}_{12}$ clusters, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ”, E. N. Koukaras and A. D. Zdetsis, *AIP Conf. Proc.* **963**, 395 (2007)

- “*Ab initio* study of electronic and structural properties of the Ni@Si₁₀ cluster”, E. N. Koukaras, C. S. Garoufalis and A. D. Zdetsis, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* **7B**, 1174, Brill Academic Publishers, eds. T. Simos and G. Maroulis (2006)
- “*Ab initio* study of optical and electronic properties of silicon and germanium Nanowires”, E. N. Koukaras, C. S. Garoufalis and A. D. Zdetsis, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* **7B**, 1182, Brill Academic Publishers, eds. T. Simos and G. Maroulis (2006)
- “A comparative DFT and MPn study of isoelectronic [Co@Si₁₂]⁻, [Ni@Si₁₂] and [Cu@Si₁₂]⁺ clusters”, A. D. Zdetsis, E. N. Koukaras and C. S. Garoufalis, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* **7B**, 1178, Brill Academic Publishers, eds. T. Simos and G. Maroulis (2006)
- “Structure and properties of the Ni@Si₁₂ cluster from all-electron *ab initio* calculations”, E. N. Koukaras, C. S. Garoufalis and A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. B* **73**, 235417 (2006)
- “Structural and electronic properties of the Ni@Si₁₂ nanocluster”, E. N. Koukaras, C. S. Garoufalis and A. D. Zdetsis, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences*, **4** 1492 (2005)
- “Optical and electronic properties of mixed SiGe:H nanocrystals”, A. D. Zdetsis, C. S. Garoufalis and E. N. Koukaras, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences*, **4** 1488 (2005)
- “Variation and adjustment of the optical gap of small Si nanocrystals by partial substitution of Si with Ge”, A. D. Zdetsis, C. S. Garoufalis, M. S. Skaperda and E. N. Koukaras, *J. Phys.: Conf. Ser.* **10** 101 (2005)

Κώδικας C των προγραμμάτων

Laws of programming. Definition: A working program
is one that has only
unobserved bugs.

—

Στο παράρτημα αυτό παραθέτουμε τον κώδικα των κυρίων προγραμμάτων που αναπτύξαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής. Όλα τα προγράμματα είναι γραμμένα εξ' αρχής από τον υπογράφοι στη γλώσσα προγραμματισμού C/C++. Λεπτομέρειες και η σχετική θεωρία δίνονται στο κεφάλαιο 4.

scfengine

Το πρώτο πρόγραμμα πραγματοποιεί υπολογισμούς RHF¹. Η συμβολομετάφρασή του έχει γίνει με επιτυχία με την Microsoft Visual C++ 2008 (σε λειτουργικό σύστημα Windows) καθώς και με την gnu C++ (σε λειτουργικό σύστημα Linux), γεγονός που επιδεικνύει και την μεταφερσιμότητα (portability) του κώδικα. Στην παρούσα μορφή (ανάπτυξης – development) οι υπολογισμοί είναι InCore και κατά συνέπεια απαιτείται αρκετή μνήμη RAM.

coopnisi

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) καθώς και για τα διαγράμματα Crystal Orbital Overlap Population (COOP). 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).

bendnw

Το πρόγραμμα αυτό βρίσκει τον κύριο άξονα των νανοσυρμάτων και τα καμπυλώνει με προσαρμογή σε παραβολή. Οι παράμετροι της καμπύλωσης (διεύθυνσεις, βαθμός) δίνονται καθώς εκτελείται. Το πρόγραμμα δέχεται ως είσοδο αρχείο συντε-

¹Η διαγωνοποίηση των πινάκων γίνεται με την μέθοδο Householder όπως αυτή υλοποιείται στην αναφορά [40] (σελ. 474, 480) με τις ρουτίνες *tred2()* και *tqli()*. Η συγκεκριμένη υλοποίηση είναι δοκιμασμένη και αριθμητικά σταθερή. Οι ρουτίνες αυτές είναι οι μοναδικές εξωτερικές που χρησιμοποιούμε και δεν τις περιλαμβάνουμε σεβόμενοι τα πνευματικά δικαιώματα των συγγραφέων. Ο ενδιαφερόμενος μπορεί να ανατρέξει στο σχετικό βιβλίο και να τροποποιήσει τις ρουτίνες έτσι ώστε η αρχή των πινάκων να είναι στο 1 αντί στο 0.

ταγμένων τύπου TURBOMOLE. Εκτός των άλλων, δημιουργεί και τα κατάλληλα αρχεία εισόδου για το πρόγραμμα MORAC 2007 για υπολογισμούς RM1.

scfengine.cpp

```

// Testbench for scfEngine
// code by Emmanuel N. Koukaras / (c) 2009
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdarg.h>
#include <string.h>
7 #include <math.h>
#include <malloc.h>
#include <time.h>

#define H2EV 27.2116

#define SQR(a) ((sqrarg=(a)) == 0.0 ? 0.0 : sqrarg * sqrarg)
#define SIGN(a,b) ((b) >= 0.0 ? fabs(a) : -fabs(a))
#define ROTATE(a,i,j,k,l) g=a[i][j];h=a[k][l];a[i][j]=g-s*(h+g*tau);a[k][l]=h+s*(g-h*tau)
#define eps_fmch 1.e-14
17 static double sqrarg;

int ERROR_FNCH=0;

typedef struct{
    double x;
    double y;
    double z;
} vector3d;
// TODO: this will become a class, so A uppercase
27 struct Atom{
    char atom[20]; // element
    int Z; // atomic number
    double x;
    double y;
    double z;
};
typedef struct{
    int l;
    int m;
37 int n;
} vec3dexp;

// TODO: this will be included in Class Atom
// This is simply to store the data that we read
// Constructor will allocate NGauss primitive elements of d,alpha
struct BasisFunction{
    char basisname[20];
    int bftype;
    int NGauss;
47 vector3d r;
    double **d;
    double **alpha;
    // TODO: for now, we assign the centers of the bfs... later they will be part of Atom
};
struct Prim{
    // TODO: and each bf will have some primitives
    double d[20];
    double alpha[20];
    // TODO: all these will be expanded in global alpha[], d[], nml[] arrays
57 // int n,m,l;
};

```

```

char *Elements[110]={{"H"}, {"He"}, {"Li"}, {"Be"}, {"B"}, {"C"}, {"N"}, {"O"}, {"F"}, {"Ne"}, {"Na"}, {"Mg"} ←
, {"Al"}, {"Si"}, {"P"}, {"S"}, {"Cl"},
  {"Ar"}, {"K"}, {"Ca"}, {"Sc"}, {"Ti"}, {"V"}, {"Cr"}, {"Mn"}, {"Fe"}, {"Co"}, {"Ni"}, {"Cu"}, {"Zn"}, {"Ga"} ←
, {"Ge"}, {"As"},
  {"Se"}, {"Br"}, {"Kr"}, {"Rb"}, {"Sr"}, {"Y"}, {"Zr"}, {"Nb"}, {"Mo"}, {"Tc"}, {"Ru"}, {"Rh"}, {"Pd"}, {"Ag"} ←
, {"Cd"}, {"In"},
  {"Sn"}, {"Sb"}, {"Te"}, {"I"}, {"Xe"}, {"Cs"}, {"Ba"}, {"La"}, {"Ce"}, {"Pr"}, {"Nd"}, {"Pm"}, {"Sm"}, {"Eu"} ←
, {"Gd"}, {"Tb"},
  {"Dy"}, {"Ho"}, {"Er"}, {"Tm"}, {"Yb"}, {"Lu"}, {"Hf"}, {"Ta"}, {"W"}, {"Re"}, {"Os"}, {"Ir"}, {"Pt"}, {"Au"} ←
, {"Hg"}, {"Tl"},
  {"Pb"}, {"Bi"}, {"Po"}, {"At"}, {"Rn"}, {"Fr"}, {"Ra"}, {"Ac"}, {"Th"}, {"Pa"}, {"U"}, {"Np"}, {"Pu"}, {"Am"} ←
, {"Cm"}, {"Bk"},
67 {"Cf"}, {"Es"}, {"Fm"}, {"Md"}, {"No"}, {"Lr"}, {"Rf"}, {"Db"}, {"Sg"}, {"Bh"}, {"Hs"}, {"Mt"};
char *ElementNames[110]={{"Hydrogen"}, {"Helium"}, {"Lithium"}, {"Beryllium"}, {"Boron"}, {"C"} ←
Carbon"}, {"Nitrogen"}, {"Oxygen"},
  {"Fluorine"}, {"Neon"}, {"Sodium"}, {"Magnesium"}, {"Aluminum"}, {"Silicon"}, {"Phosphorus"} ←
, {"Sulfur"},
  {"Chlorine"}, {"Argon"}, {"Potassium"}, {"Calcium"}, {"Scandium"}, {"Titanium"}, {"V"} ←
Vanadium"}, {"Chromium"},
  {"Manganese"}, {"Iron"}, {"Cobalt"}, {"Nickel"}, {"Copper"}, {"Zinc"}, {"Gallium"}, {"Ge"} ←
Germanium"}, {"Arsenic"},
  {"Selenium"}, {"Bromine"}, {"Krypton"}, {"Rubidium"}, {"Strontium"}, {"Yttrium"}, {"Z"} ←
Zirconium"}, {"Niobium"},
  {"Molybdenum"}, {"Technetium"}, {"Ruthenium"}, {"Rhodium"}, {"Palladium"}, {"Silver"}, {"C"} ←
Cadmium"}, {"Indium"},
  {"Tin"}, {"Antimony"}, {"Tellurium"}, {"Iodine"}, {"Xenon"}, {"Cesium"}, {"Barium"}, {"L"} ←
Lanthanum"}, {"Cerium"},
  {"Praseodymium"}, {"Neodymium"}, {"Promethium"}, {"Samarium"}, {"Europium"}, {"G"} ←
Gadolinium"}, {"Terbium"},
  {"Dysprosium"}, {"Holmium"}, {"Erbium"}, {"Thulium"}, {"Ytterbium"}, {"Lutetium"}, {"H"} ←
Hafnium"}, {"Tantalum"},
77 {"Tungsten"}, {"Rhenium"}, {"Osmium"}, {"Iridium"}, {"Platinum"}, {"Gold"}, {"Mercury"}, {"T"} ←
Thallium"}, {"Lead"},
  {"Bismuth"}, {"Polonium"}, {"Astatine"}, {"Radon"}, {"Francium"}, {"Radium"}, {"Actinium"} ←
, {"Thorium"},
  {"Protactinium"}, {"Uranium"}, {"Neptunium"}, {"Plutonium"}, {"Americium"}, {"Curium"}, {"B"} ←
Berkelium"},
  {"Californium"}, {"Einsteinium"}, {"Fermium"}, {"Mendelevium"}, {"Nobelium"}, {"L"} ←
Lawrencium"}, {"Rutherfordium"},
  {"Dubnium"}, {"Seaborgium"}, {"Bohrium"}, {"Hassium"}, {"Meitnerium"};

void TMOL_ReadAtoms(char *jobfilename, Atom *atom, int *numatoms);
int TMOL_ReadBasis(char *basisname, char *atomtype, int *bftype, int *numprim, double ** ←
alpha, double **d, ...);
// ---
void makeGmatrix(double **G, double **J, double **K, int m);
87 void makeKmatrix(double **K, double **R, double ****I2e, int m);
void makeJmatrix(double **J, double **R, double ****I2e, int m);
void makeI2e(double ****I2e, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *lmn, int *NGauss, double **d, ←
double **alpha);
void makehcorematrix(double **hcore, double **KEmat, double **NAmat, int NBF);
void makeOvmatrix(double **S, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *lmn, int *NGauss, double ** ←
d, double **alpha);
void makeKEmatrix(double **KE, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *lmn, int *NGauss, double ←
**d, double **alpha);
void makeNAmatrix(double **NA, int NAtoms, Atom *Ac, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *lmn ←
, int *NGauss, double **d, double **alpha);
// ---
void shalf(double **S, int m);
double NRE(int NA, Atom *Ac);
97 double ERI(vector3d A, vector3d B, vector3d C, vector3d D,
  int l1, int l2, int m1, int m2, int n1, int n2, double alpha1, double alpha2,

```



```

    int l3, int l4, int m3, int m4, int n3, int n4, double alpha3, double alpha4);
double BetaER(int l, int lp, int r, int rp, int i, int l1, int l2, double Ax, double Bx, double Px,
    double gamma1, int l3, int l4, double Cx, double Dx, double Qx, double gamma2);
double ThetaER(int l, int l1, int l2, int r, double a, double b, double gamma);
double NA(vector3d A, vector3d B, Atom C, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, ←
    double alpha, double beta);
double AlphaNA(int l, int r, int i, int l1, int l2, double Ax, double Bx, double C, double alpha, ←
    double beta);
double KE(vector3d A, vector3d B, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, double alpha, ←
    double beta);
double Sovlap(vector3d A, vector3d B, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, double ←
    alpha, double beta);
107 double Scart(int l1, int l2, double x1, double x2, double a, double b);
double Npg(double alpha, int l, int m, int n);
double Ncg(int NG, double *alpha, double *d, int l, int m, int n);
void NormalizeBFNGauss(int NG, double *alpha, double *d, double *c, int l, int m, int n);
void NormalizeBFNGauss_2(int NG, double *alpha, double *d, double *c, int l, int m, int n);
void gmprd(double **A, double **B, double **R, int n, int l, int m);
void gtprd(double **A, double **B, double **R, int n);
void scfR(double **C, double **R, int m, int nocc);
// ---
void jacobi (double **a, int n, double *d, double **v, long long *nrot);
117 void eigenQL(double **a, int n, double *d);
void tred2(double **a, int n, double *d, double *e);
void tqli(double *d, double *e, int n, double **z);
void eigprt (double *d, double **v, int n);
// ---
double fj(int j, int l, int m, double a, double b);
double fmch(int nu, double x);
double binomial(int n, int k);
double dfact(int n);
double ddfact(int n);
127 double norm(vector3d A, vector3d B);
double norm2(vector3d A, vector3d B);

// --- Entry point --- MAIN -----
int main(int argc, char *argv[]){
    clock_t scfcstart, scfcfinish;
    clock_t wallcstart, wallcfinish;
    double scfduration, wallduration;
137 char commandname[500], infilename[500];
    char line[250];
    int natoms, nocc, i, j, k;
    Atom r[1000];
    char *basisname, *atomtype;
    vector3d *BFxyz;
    vec3dexp *BF1mn;
    double **alpha, **d, **c, **alphatemp, **dtemp;
    int *BFatomtype, *BFtype, *bftypetemp, *BFnumprim, *numprimtemp, numbas, countbf, NBF;
    int countexpand, expandBF;
147 double **Cmo;
    //BasisFunction *BFofAtom;
    double **S0mat, **KEmat, **NAmat, **hcore, ****I2e, **R, **J, **K, **G, **V;
    double E, **H, **HF, **Rold;
    double **KEpsi, **NApsi, **hcorepsi, NR, rAB;
    double *diag;
    int icon;
    double term, crit, Rsum, Eold;
    int cycles;

157 // crit is the accuracy of the scf convergence.

```

```

crit=1.e-6;

wallcstart=clock();
// ----- Memory Allocation -----
printf("Allocating Memory...");
BFxyz=(vector3d *) calloc(210,sizeof(vector3d));
BF1mn=(vec3dexp *) calloc(210,sizeof(vec3dexp));

alpha=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
167 for(i=0;i<210;i++)
    alpha[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));

d=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    d[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));

c=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    c[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
177
alphatemp=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    alphatemp[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));

dtemp=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    dtemp[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
// Allocate memory for MO coefficients
Cmo=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
187 for(i=0;i<210;i++)
    Cmo[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));

S0mat=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    S0mat[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
KEmat=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    KEmat[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
NAMat=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
197 for(i=0;i<210;i++)
    NAMat[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
hcore=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    hcore[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
printf("\nAllocating I2e (two-electron integral matrix)...");
I2e=(double ***) calloc(40,sizeof(double *));
for(i=0;i<40;i++)
    I2e[i]=(double ***) calloc(40,sizeof(double *));
for(i=0;i<40;i++)
207 for(j=0;j<40;j++)
    I2e[i][j]=(double **) calloc(40,sizeof(double *));
for(i=0;i<40;i++)
    for(j=0;j<40;j++)
        for(k=0;k<40;k++)
            I2e[i][j][k]=(double *) calloc(40,sizeof(double));
R=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)
    R[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
Rold=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
217 for(i=0;i<210;i++)
    Rold[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
J=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
for(i=0;i<210;i++)

```

```

    J[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    K=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        K[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    G=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
227 G[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    V=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        V[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    H=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        H[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    HF=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        HF[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
237 diag=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    KEpsi=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        KEpsi[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    NApis=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        NApis[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
    hcorepsi=(double **) calloc(210,sizeof(double *));
    for(i=0;i<210;i++)
        hcorepsi[i]=(double *) calloc(210,sizeof(double));
247

    BFtype=(int *) calloc(210,sizeof(int));
    BFatomtype=(int *) calloc(210,sizeof(int));
    bftypetemp=(int *) calloc(200,sizeof(int));
    BFnumprim=(int *) calloc(50,sizeof(int));
    numprimtemp=(int *) calloc(200,sizeof(int));
    basisname=(char *) calloc(100,sizeof(char));
    atomtype=(char *) calloc(10,sizeof(char));

257 printf("ok\n");
    printf("\n");

    //BFofAtom=(BasisFunction *) calloc(100,sizeof(BasisFunction));

    printf("\n-----\nscfEngine Testbench.\nCode by ←
        ENKoukaras\n-----\n");

    // Read coordinates from coord file
    strcpy(line,argv[0]);

267 if(argc==2)
    strcpy(infilename,argv[1]);
    else
    strcpy(infilename,"coord");

    //TODO: set Atomic Number Z of each atom
    TMOL_ReadAtoms(infilename, r, &natoms);
    printf("Number of atoms = \t%d\n\n",natoms);
    // Print atoms. structure has an offset of 1, ie. first atom in r[1]
    printf("**** Input coordinates ****\n");
277 for(i=1;i<=natoms;i++)
    printf("%20.14f %20.14f %20.14f %2s\n", r[i].x, r[i].y, r[i].z, r[i].atom);

    nocc=0;
    for(i=1;i<=natoms;i++){
        for(j=1;j<=109;j++)

```

```

    if(strcmp(r[i].atom,Elements[j])==0){
        r[i].Z=j;
        nocc+=j;
        break;
287    }
    if(j==110){
        printf("Atom type %s not know.\n",r[i].atom);
        exit(0);
    }
}
for(i=1;i<=natoms;i++){
    printf("Atom %d of type: %d i.e. %s\n",i,r[i].Z,r[i].atom);
    if(nocc%2!=0){
        printf("RHF requires even number of electrons. Exiting...\n");
297    exit(0);
    }
    nocc/=2; // Two electrons per occupied molecular orbital.
    printf("Occupied Molecular Orbitals = %d\n",nocc);

    // Read basis functions for each atom.
    // TODO: make a class, TODO: make a function to do the job
    strcpy(basisname,"sto-3g");
    //strcpy(basisname,"4-31g");
    //strcpy(basisname,"tzp");
307 //strcpy(basisname,"cc-pVDZ");
    //strcpy(basisname,"aug-cc-pVQZ");
    //strcpy(basisname,"qzvp");
    //strcpy(atomtype,"h");
    countbf=0;
    NBF=0;
    for(i=1;i<=natoms;i++){
        strcpy(atomtype,r[i].atom);
        numbas=TMOL_ReadBasis(basisname, atomtype, bftypetemp, numprintemp, alphetemp, dtemp);
        if(numbas==0){
317    printf("Basis for %s not found. Exiting\n",atomtype);
            exit(0);
        }
        // Copy data read to global vars
        // TODO: expand g,h basis function. Also nml for f,g,h
        for(j=1;j<=numbas;j++){
            if(bftypetemp[j]==1) expandBF=1; // s Basis Function
            if(bftypetemp[j]==2) expandBF=3; // p Basis Function
            if(bftypetemp[j]==3) expandBF=6; // d Basis Function
            if(bftypetemp[j]==4) expandBF=10; // f Basis Function
327    if(bftypetemp[j]==1)
                BFlmn[countbf + 1].n=BFlmn[countbf + 1].m=BFlmn[countbf + 1].l=0;
            // p: x,y,z
            if(bftypetemp[j]==2){
                BFlmn[countbf + 1].l = BFlmn[countbf + 2].m = BFlmn[countbf + 3].n = 1;
                BFlmn[countbf + 2].l = BFlmn[countbf + 3].l = 0;
                BFlmn[countbf + 1].m = BFlmn[countbf + 3].m = 0;
                BFlmn[countbf + 1].n = BFlmn[countbf + 2].n = 0;
            }
            // d: x2,y2,z2,xy,xz,yz
337    if(bftypetemp[j]==3){
                BFlmn[countbf + 1].l = BFlmn[countbf + 2].m = BFlmn[countbf + 3].n = 2;
                BFlmn[countbf + 4].l = BFlmn[countbf + 4].m = 1;
                BFlmn[countbf + 5].l = BFlmn[countbf + 5].n = 1;
                BFlmn[countbf + 6].m = BFlmn[countbf + 6].n = 1;
                BFlmn[countbf + 1].m = BFlmn[countbf + 1].n = 0;
                BFlmn[countbf + 2].l = BFlmn[countbf + 2].n = 0;
                BFlmn[countbf + 3].l = BFlmn[countbf + 3].m = 0;
                BFlmn[countbf + 4].n = BFlmn[countbf + 5].m = BFlmn[countbf + 6].l = 0;

```

```

    }
347   for(countexpand=1;countexpand<=expandBF;countexpand++){
        BFtype[countbf+ countexpand]=bftypetemp[j];
        BFnumprim[countbf + countexpand]=numprimtemp[j];
        BFxyz[countbf + countexpand].x=r[i].x;
        BFxyz[countbf + countexpand].y=r[i].y;
        BFxyz[countbf + countexpand].z=r[i].z;
        for(k=1;k<=numprimtemp[j];k++){
            alpha[countbf + countexpand][k]=alphetemp[j][k];
            d[countbf + countexpand][k]=dtemp[j][k];
        }
357   for(k=1;k<=109;k++)
        if(stricmp(atomtype,Elements[k])==0){
            BFatomtype[countbf+ countexpand]=k;
            break;
        }
        countbf+=expandBF;
    }
    NBF=countbf;
367   printf("\n");
    printf("***** Basis Functions *****\n");
    printf("Basis Set: %s\n", basisname);
    printf("Number of Cartesian Basis Functions: %d\n",NBF);
    for(i=1;i<=NBF;i++){
        printf("%d %d , %s , (x,y,z)=(%10.7lf,%10.7lf,%10.7lf) , (l,m,n)=(%d,%d,%d)\n",
            BFnumprim[i],BFtype[i],Elements[BFatomtype[i]], BFxyz[i].x, BFxyz[i].y, BFxyz[i].z, BFlnm[i].l,
            BFlnm[i].m,BFlnm[i].n);
        for(j=1;j<=BFnumprim[i];j++)
            printf("%lf \t%lf\n",alpha[i][j],d[i][j]);
377 }

    printf("\n");
    printf("Copying original contraction coefficients to cij...\n");
    for(i=1;i<=NBF;i++)
        for(j=1;j<=BFnumprim[i];j++)
            c[i][j]=d[i][j];
    printf("\n");

    // Normalize the primitives
387 printf("Normalizing the Gaussian primitives...\n");
    for(i=1;i<=NBF;i++)
        for(j=1;j<=BFnumprim[i];j++)
            d[i][j]=1/Npg(alpha[i][j],BFlnm[i].l,BFlnm[i].m,BFlnm[i].n);
    printf("\n");

    // Normalize the Basis Functions
    printf("Normalizing the Basis Functions %s (fixing contraction coefficients d)...\n",basisname);
    //NormalizeBFNGauss(NGauss, alpha[1], d[1], c[1], l, m, n);
    for(i=1;i<=NBF;i++)
397   NormalizeBFNGauss_2(BFnumprim[i], alpha[i], d[i], c[i], BFlnm[i].l, BFlnm[i].m, BFlnm[i].n);
    printf("\n");

    // Calculate the Overlap Matrix S0mat
    makeOVmatrix(S0mat, NBF, BFxyz, BFlnm, BFnumprim, d, alpha);
    printf("***** Overlap Matrix *****\n");
    for(i=1;i<=NBF;i++){
        for(j=1;j<=NBF;j++)
            printf("%14.6fE ",S0mat[i][j]);
        printf("\n");
407 }

```

```

printf("\n");

// Calculate the Kinetic Energy Matrix KEmat
makeKEmatrix(KEmat, NBF, BFxyz, BFlmn, BFnumprim, d, alpha);
printf("***** Kinetic Energy Matrix *****\n");
for(i=1;i<=NBF;i++){
    for(j=1;j<=NBF;j++){
        printf("%14.61E ",KEmat[i][j]);
        printf("\n");
417 }
printf("\n");

// Calculate the Nuclear Attraction Matrix NAmat
makeNAmatrix(NAmat, natoms, r, NBF, BFxyz, BFlmn, BFnumprim, d, alpha);
printf("***** Nuclear Attraction Energy (potential energy) Matrix *****\n");
for(i=1;i<=NBF;i++){
    for(j=1;j<=NBF;j++){
        printf("%14.61E ",NAmat[i][j]);
        printf("\n");
427 }
printf("\n");

// Calculate the Hamiltonian Core Matrix NAmat
makecorematrix(hcore,KEmat,NAmat, NBF);
printf("***** Core Hamiltonian (h) Matrix *****\n");
for(i=1;i<=NBF;i++){
    for(j=1;j<=NBF;j++){
        printf("%14.61E ",hcore[i][j]);
        printf("\n");
437 }
printf("\n");

// Calculate the Nuclear Repulsion NR
NR=0.;
for(i=1;i<natoms;i++){
    for(j=i+1;j<=natoms;j++){
        rAB=sqrt((r[i].x-r[j].x)*(r[i].x-r[j].x) + (r[i].y-r[j].y)*(r[i].y-r[j].y) + (r[i].z-r[j].z)*(r[i].z-r[j].z));
        NR+=r[i].Z*r[j].Z/rAB;
    }
447 printf("***** Nuclear Repulsion *****\n");
printf("NR = \t%10.7f (H)\n",NR);
printf("\n");

// Calculate the two-electron Integrals I2e
printf("Calculating two-electron integrals...");
makeI2e(I2e, NBF, BFxyz, BFlmn, BFnumprim, d, alpha);
printf("ok\n");
printf("\n");
//
457 //int rr,s,t,u;
//printf("DUMP TWO ELECTRON INTEGRALS: \n\n");
//printf("***** I2e two-electron integral Matrix (waste of mem) ***\n");
//for(rr=1 ; rr<=NBF ; rr++)
//for(s=1 ; s<=NBF ; s++)
//for(t=1 ; t<=NBF ; t++)
//for(u=1 ; u<=NBF ; u++)
// printf("I[%d][%d][%d][%d]=%10.7f\n",rr,s,t,u,I2e[rr][s][t][u]);
//printf("\n");
//
467

cycles=-1;

```

```

// ----- GO SCF -----
printf(" ----- Ignite SCF! -----\n");

// Initialize the R-matrix (& Rold-matrix)
for(i=1; i<=NBF; i++)
for(j=1; j<=NBF; j++){
  R[i][j]=0.;
477  Rold[i][j]=0.;
}
// Initialize the V-transformation matrix
for(i=1; i<=NBF; i++)
for(j=1; j<=NBF; j++){
  V[i][j]=S0mat[i][j];
shalf(V,NBF);
printf("\n");
printf("----- START SCF =====\n");
scfcstart=clock();
487 Eold=0.;
E=0.;
do{
  Eold=E; E=0.; icon=0;
  for(i=1; i<=NBF; i++)
  for(j=1; j<=NBF; j++)
    HF[i][j]=hcore[i][j];

  for(i=1; i<=NBF; i++)
  for(k=1; k<=NBF; k++)
497  E+=HF[i][k]*R[k][i];
// scfGR -- start
  makeKmatrix(K, R, I2e, NBF);
  makeJmatrix(J, R, I2e, NBF);
  makeGmatrix(G, J, K, NBF);
  for(i=1; i<=NBF; i++)
  for(j=1; j<=NBF; j++)
    HF[i][j]+=G[i][j];
// scfGR -- end
507  for(i=1; i<=NBF; i++)
  for(k=1; k<=NBF; k++)
    E+=HF[i][k]*R[k][i];
  printf("\nCurrent Electronic Energy E(RHF) = %21.13E (H)\n",E);
  printf("Change in Electronic Energy dE = %21.13E (H)\n",fabs(E-Eold));

  gtprd(V,HF,R,NBF);
  gmprd(R,V,HF,NBF,NBF,NBF); // HF is now HFbar (orthogonal basis)

  eigenQL(HF,NBF,diag); // Diagonalize HFbar. diag has diagonal elements. HF(=Cbar) has ↔
  eigsort(diag, HF, NBF);
517  gmprd(V,HF,Cmo,NBF,NBF,NBF); // Transform coefficients
  scfR(Cmo,R,NBF,nocc); // Form the R-matrix

  Rsum=0.;
  for(i=1; i<=NBF; i++)
  for(j=1; j<=NBF; j++){
    term=fabs(R[i][j] - Rold[i][j]);
    Rold[i][j] = R[i][j];
    if(term > crit) icon++;
527  Rsum+=term;
  }
  printf("Sum of differences in R = %21.13E. %d changing. ----- SCF CYCLE END ↔
  =====\n",Rsum,icon);
  cycles++;

```

```

}while(icon!=0);
scfcfinish=clock();
wallcfinish=clock();
scfduration=(double)(scfcfinish-scfcstart)/CLOCKS_PER_SEC;
wallduration=(double)(wallcfinish-wallcstart)/CLOCKS_PER_SEC;
printf("----- SCF done -----\n");
537 // ----- BYE SCF -----
printf("\n");

printf("\n");
printf("\n");
printf("-----\n");
printf("SCF CONVERGED AFTER %d CYCLES IN %3.1fE (sec)\n",cycles,scfduration);
printf("HARTREE-FOCK ENERGY (TOTAL) E(RHF) =\t%16.13f (H)\n",E+NR);
printf("ELECTRONIC ENERGY EE (SCF) =\t\t%16.13f (H)\n",E);
// Potential Energy
547 // \chi_1 is the doubly_occupied MO, and thus our wavefunction
// Multiply \chi_1 coefficients Cmo[1] with one-electron Potential Energy Matrix (Nuclear ←
// Attraction)
// Doubly occupies, so we multiply by 2.
double PotEnNE,PotEnEE,PotEnNN,PotEn;
PotEnNE=PotEnEE=PotEnNN=PotEn=0.;
for(k=1;k<=nocck;k++) // TODO: k<=nocck
for(i=1;i<=NBF;i++)
for(j=1;j<=NBF;j++){
PotEnNE-=2.*Cmo[i][k]*NAmat[i][j]*Cmo[j][k];
PotEnEE+=Cmo[i][k]*G[i][j]*Cmo[j][k];
557 // PotEnNE-=2.*Cmo[i][1]*NAmat[i][j]*Cmo[j][1];
// PotEnEE+=Cmo[i][1]*G[i][j]*Cmo[j][1];
}
PotEnNN=NR;
PotEn=PotEnNE+PotEnEE+PotEnNN;
printf("-----\n");
printf("ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =\t%18.12f (H)\n",PotEnEE);
printf("NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =\t%18.12f (H)\n",PotEnNE);
printf("NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =\t%18.12f (H)\n",PotEnNN);
printf("-----\n");
567 // Kinetic Energy
// \chi_1 is the doubly_occupied MO, and thus our wavefunction
// Multiply \chi_1 coefficients Cmo[1] with Kinetic Energy Matrix
// Doubly occupies, so we multiply by 2.
double KinEn;
KinEn=0.;
for(k=1;k<=nocck;k++) // TODO: k<=nocck
for(i=1;i<=NBF;i++)
for(j=1;j<=NBF;j++)
KinEn+=2.*Cmo[i][k]*KEmat[i][j]*Cmo[j][k];
577 // KinEn+=2.*Cmo[i][1]*KEmat[i][j]*Cmo[j][1];
printf("TOTAL KINETIC ENERGY KE =\t\t%18.12f (H)\n",KinEn);
printf("TOTAL POTENTIAL ENERGY =\t\t%18.12f (H)\n",PotEn);
printf("VIRIAL RATIO =\t\t\t%18.12f\n",-PotEn/KinEn);
printf("-----\n");
double EN1E,EN2E;
EN1E=EN2E=0.;
EN1E=KinEn+PotEnNE;
EN2E=PotEnEE;
printf("ONE ELECTRON ENERGY =\t\t\t%18.12f (H)\n",EN1E);
587 printf("TWO ELECTRON ENERGY =\t\t\t%18.12f (H)\n",EN2E);
printf("-----\n");
// Fock Energy is the HF Electronic Energy minus the G contribution.
double FockEn,BareEn;
FockEn=E+PotEnEE;
BareEn=E-PotEnEE;

```



```

printf("FOCK ENERGY =\t\t\t\t%18.12lf (H)\n",FockEn);
printf("BARE ENERGY =\t\t\t\t%18.12lf (H)\n",BareEn);
printf("-----\n");
printf("HOMO-LUMO ENERGY GAP = \t%8.5lf (H) = %8.5lf (eV)\n",fabs(diag[nocc]-diag[←
nocc+1]),fabs(diag[nocc]-diag[nocc+1])*H2EV);
597 printf("-----\n");
printf("\n");
printf("***** MOLECULAR ORBITALS *****\n");
printf(" ");
for(i=1;i<=NBF;i++)
    printf(" %16d",i);
printf("\n");
printf(" ");
for(i=1;i<=nocc;i++)
    printf(" O");
607 for(i=1;i<=NBF-nocc;i++)
    printf(" V");
printf("\n");
printf("EIGENVALUES ");
for(i=1;i<=NBF;i++)
    printf(" %16.11lf",diag[i]);
printf("\n");
for(i=1;i<=NBF;i++){
    printf(" %3d ",i);
    for(j=1;j<=NBF;j++)
617     printf(" %16.11lf",Cmo[i][j]);
    printf("\n");
}
printf("-----\n");
printf("WALL TIME: \t%3.11E (sec)\n",wallduration);
printf("-----\n");
printf("\n");

printf("\n");

627 return 0;
}

```

```

// -----
// Make G-matrix
637 // Formula from D.Cook's book, pg. 147
// -----
void makeGmatrix(double **G, double **J, double **K, int m){
int r,s;

    for(r=1 ; r<=m ; r++)
        for(s=1 ; s<=m ; s++)
            G[r][s]=J[r][s] - K[r][s]; // The coefficient 2.* is included in J[][]
}

647

// -----
// Make K-matrix
// Formula from D.Cook's book, pg. 147
// -----
void makeKmatrix(double **K, double **R, double **I2e, int m){
int r,s,t,u;

```

```

657   for(r=1 ; r<=m ; r++)
      for(s=1 ; s<=m ; s++)
          K[r][s]=0.;

      for(r=1 ; r<=m ; r++)
      for(s=1 ; s<=m ; s++)
      for(t=1 ; t<=m ; t++)
      for(u=1 ; u<=m ; u++)
          K[r][s]+=R[t][u]*I2e[r][u][t][s];
// K[r][u]=R[t][s]*I2e[r][s][t][u];
}
667

// -----
// Make J-matrix
// Formula from D.Cook's book, pg. 147
// -----
void makeJmatrix(double **J, double **R, double ***I2e, int m){
int r,s,t,u;

677   for(r=1 ; r<=m ; r++)
      for(s=1 ; s<=m ; s++)
          J[r][s]=0.;

      for(r=1 ; r<=m ; r++)
      for(s=1 ; s<=m ; s++)
      for(t=1 ; t<=m ; t++)
      for(u=1 ; u<=m ; u++)
          J[r][s]+=2.*R[t][u]*I2e[r][s][t][u];
}
687

// -----
// Make two-electron matrix I2e[r][s][t][u]=(rs,tu)
// -----
//void makeI2e(double ***I2e, int NAtoms, vector3d *Ac, int NGauss, double **d, double **↔
alpha){
void makeI2e(double ***I2e, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *BF1mn, int *NGauss, double ↔
**d, double **alpha){
int rc,sc,tc,uc;
int i,j,k,l;
697 int r,s,t,u;
int iatom,jatom,katom,latom;

      for(r=1 ; r<=NBF ; r++)
      for(s=1 ; s<=NBF ; s++)
      for(t=1 ; t<=NBF ; t++)
      for(u=1 ; u<=NBF ; u++)
          I2e[r][s][t][u]=0.;

      for(r=1 ; r<=NBF ;r++)
707   for(s=1 ; s<=NBF ;s++)
      for(t=1 ; t<=NBF ;t++)
      for(u=1 ; u<=NBF ;u++)
          for(i=1 ; i<=NGauss[r] ; i++)
          for(j=1 ; j<=NGauss[s] ; j++)
          for(k=1 ; k<=NGauss[t] ; k++)
          for(l=1 ; l<=NGauss[u] ; l++)
              I2e[r][s][t][u]+=
              d[r][i]*d[s][j]*d[t][k]*d[u][l]*

```

```

ERI(BFc[r],BFc[s],BFc[t],BFc[u],
717 BFlmn[r].l,BFlmn[r].m,BFlmn[r].n,BFlmn[s].l,BFlmn[s].m,BFlmn[s].n,alpha[r][i],alpha[s][j]↔
    ],
    BFlmn[t].l,BFlmn[t].m,BFlmn[t].n,BFlmn[u].l,BFlmn[u].m,BFlmn[u].n,alpha[t][k],alpha[u][l]↔
    );
}

// -----
// Create Hamiltonian Core hcore Matrix
// -----
void makehcorematrix(double **hcore, double **KEmat, double **NAmat, int NBF){
727 int i,j;

    for(i=1;i<=NBF;i++)
        for(j=1;j<=NBF;j++)
            hcore[i][j]=KEmat[i][j] - NAmat[i][j];
}

// -----
737 // Create Nuclear Attraction Energy (potential energy) Matrix
// The contraction coefficients d[i][j] of the gaussians will be passed through the
// atom structure, something like Ac[atom].BF[i].GTF[j].d and will be such
// that the basis functions are normalize (the gaussians themselves will not).
// This is the test function. Everything from NGauss and after will not be in final ver.
// -----
void makeNAmatrix(double **NAM, int NAtoms, Atom *Ac, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *↔
    BFlmn, int *NGauss, double **d, double **alpha){
int i,j;
int iatom, jatom, katom, ibf, jbf;

747 for(ibf=1 ; ibf<= NBF ;ibf++)
    for(jbf=1 ; jbf<= NBF ;jbf++)
        NAM[ibf][jbf]=0.;

    for(katom=1;katom<=NAtoms;katom++)
        for(ibf=1 ; ibf<= NBF ;ibf++)
            for(jbf=1 ; jbf<= NBF ;jbf++){
                for(i=1 ; i<=NGauss[ibf] ;i++)
                    for(j=1 ; j<=NGauss[jbf] ;j++)
757 NAM[ibf][jbf]+=Ac[katom].Z*d[ibf][i]*d[jbf][j]*NA(BFc[ibf],BFc[jbf],Ac[katom],
                    BFlmn[ibf].l,BFlmn[ibf].m,BFlmn[ibf].n,BFlmn[jbf].l,BFlmn[jbf].m,BFlmn[jbf].n,alpha[↔
                    ibf][i],alpha[jbf][j]);
// NAM[ibf][jbf]*=Ac[katom].Z;
            }
}

// -----
// Create Kinetic Energy Matrix
// The contraction coefficients d[i][j] of the gaussians will be passed through the
767 // atom structure, something like Ac[atom].BF[i].GTF[j].d and will be such
// that the basis functions are normalize (the gaussians themselves will not).
// This is the test function. Everything from NGauss and after will not be in final ver.
// -----
void makeKEmatrix(double **KEM, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *BFlmn, int *NGauss, ↔
    double **d, double **alpha){
int i,j;
int iatom, jatom, ibf, jbf;

```

```

    for(ibf=1 ; ibf<= NBF ;ibf++)
        for(jbf=1 ; jbf<= NBF ;jbf++)
777         KEm[ibf][jbf]=0.;

    for(ibf=1 ; ibf<= NBF ;ibf++)
        for(jbf=1 ; jbf<= NBF ;jbf++)
            for(i=1 ; i<= NGauss[ibf] ;i++)
                for(j=1 ; j<= NGauss[jbf] ;j++)
                    KEm[ibf][jbf]+=d[ibf][i]*d[jbf][j]*KE(BFc[ibf],BFc[jbf],
                    BFlmn[ibf].l,BFlmn[ibf].m,BFlmn[ibf].n,BFlmn[jbf].l,BFlmn[jbf].m,BFlmn[jbf].n,alpha[ibf][←
                    i],alpha[jbf][j]);
}

787

// -----
// Create Overlap Matrix
// The contraction coefficients d[i][j] of the gaussians will be passed through the
// atom structure, something like Ac[atom].BF[i].GTF[j].d and will be such
// that the basis functions are normalize (the gaussians themselves will not).
// This is the test function. Everything from NGauss and after will not be in final ver.
// -----
void makeOVmatrix(double **S, int NBF, vector3d *BFc, vec3dexp *BFlmn, int *NGauss, double ←
    **d, double **alpha){
797 int i,j;
    int iatom, jatom, ibf, jbf;

    for(ibf=1 ; ibf<= NBF ;ibf++)
        for(jbf=1 ; jbf<=NBF ;jbf++)
            S[ibf][jbf]=0.;

    for(ibf=1 ; ibf<=NBF ;ibf++)
        for(jbf=1 ; jbf<=NBF ;jbf++)
            for(i=1 ; i<=NGauss[ibf];i++)
807         for(j=1 ; j<=NGauss[jbf] ;j++)
            S[ibf][jbf]+=d[ibf][i]*d[jbf][j]*Sovlap(BFc[ibf],BFc[jbf],
            BFlmn[ibf].l,BFlmn[ibf].m,BFlmn[ibf].n,BFlmn[jbf].l,BFlmn[jbf].m,BFlmn[jbf].n,alpha[ibf][←
            i],alpha[jbf][j]);
}

// -----
// Calculate transformation matrix V=S^(-1/2)
// On return S contains the transformation matrix V that make HF orthogonal
817 // -----
void shalf(double **S, int m){
void gmprdshalf(double **A, double *d, double **R, int n);
double crit=1.e-10;
double **U,**W,*d;
int i,j;

// Allocate temp matixes U,W
U= (double **) calloc(m+1,sizeof(double *));
for(i=0;i<=m;i++)
827     U[i]= (double *) calloc(m+1,sizeof(double));
W= (double **) calloc(m+1,sizeof(double *));
for(i=0;i<=m;i++)
    W[i]= (double *) calloc(m+1,sizeof(double));
d= (double *) calloc(m+1,sizeof(double));

eigenQL(S, m, d); // On return, S=eigenvector matrix, d=eigenvalue matrix (pass these in U)

```

```

// Create transpose of matrix S(=U) (i.e. U is now UT)
for(i=1;i<=m;i++)
837 for(j=1;j<=m;j++)
    U[i][j] = S[j][i];

// We will treat d[] as an nxn diagonal matrix
// and call the custom gmpdshalf() matrix multiplication routine (very fast!)
for(i=1;i<=m;i++){
    if(d[i]<crit){
        printf("\nBasis is linearly dependent; S is singular (has eigenvalue near zero.\n");
        return;
    }
847 d[i]=1./sqrt(d[i]);
}
gmpdshalf(S,d,W,m); //where S is original S returned by eigenQL, d is d^(-1/2)
gmpd(W,U,S,m,m,m); //where U=ST

// Or, you can do it the expensive way by working with s[][] as diagonal nxn matrix.
// make S, diagonal: S=d^(-1/2)
//for(i=1;i<=m;i++)
//for(j=1;j<=m;j++){
// if(d[i]<crit){
857 // printf("\nBasis is linearly dependent; S is singular (has eigenvalue near zero.\n");
// return;
// }
// if(i==j)
// S[i][i]=1./sqrt(d[i]);
// else
// S[i][j]=0.;
// }
// S=U x d^(-1/2) x UT
//gtprd(U,S,W,m); // This may really waste mem, since U is allocated once again in gtprd!!
867 //gmpd(W,U,S,m,m,m); // SO! We customize this matrix multiplication since you know(!) d is ↔
// diagonal
// No need to multiply each element with 0! Only multiply with diagonal elements
// Saves you (n*n*n - n*n)multiplications and n*n*n additions !!!!

for(i=0;i<m;i++)
    free(U[i]);
free(U);
for(i=0;i<=m;i++)
    free(W[i]);
free(W);
877 free(d);

}

// -----
// Nuclear Repulsion Energy
// NA, number of atomic centers (nuclei)
// Ac, cartesian coordinates of atoms.
887 // -----
double NRE(int NA, Atom *Ac){
int nA,nB;
double NR,rAB;

NR=0.;

for(nA=1 ; nA<NA ; nA++)
for(nB=nA+1 ; nB<=NA ; nB++){

```

```

    rAB=sqrt((Ac[nA].x-Ac[nB].x)*(Ac[nA].x-Ac[nB].x) + (Ac[nA].y-Ac[nB].y)*(Ac[nA].y-Ac[nB].y) + (←
        Ac[nA].z-Ac[nB].z)*(Ac[nA].z-Ac[nB].z));
897    NR+=Ac[nA].Z*Ac[nB].Z/rAB;
    }

    return NR;
}

// -----
// Electron Repulsion Integral – Two electron integrals (between 4 GTFs)
907 // Formula in D.Cook's CompChem, pg.231 has significant errors (correct on used)
// General form: (ijkl). ij, refer to electron 1, kl electron 2
// Coulomb integral (iljj), nuclei centers: AA|BB, electrons 1|22
// Exchange integral (ijji), nuclei centers: AB|BA, electrons 1|22
// -----
double ERI(vector3d A, vector3d B, vector3d C, vector3d D, \
    int l1,int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, double alpha1, double alpha2, \
    int l3, int m3, int n3, int l4, int m4, int n4, double alpha3, double alpha4){
    double pi;
    int l,r,i,lp,rp,m,s,j,mp,sp,n,t,k,np,tp,nu;
917 double gamma1,gamma2;
    double termx,termy,termz;
    double delta4,delta,omega,ER;
    vector3d p,P,Q;

    pi=4.*atan(1.0);

    omega=1.0;
    ER=0.;

927    gamma1= alpha1+alpha2;
    gamma2= alpha3+alpha4;
    delta=1./(4.*gamma1) + 1./(4.*gamma2);
    delta4=1./gamma1 + 1./gamma2;

    P.x=(A.x*alpha1 + B.x*alpha2)/(alpha1 + alpha2);
    P.y=(A.y*alpha1 + B.y*alpha2)/(alpha1 + alpha2);
    P.z=(A.z*alpha1 + B.z*alpha2)/(alpha1 + alpha2);
    Q.x=(C.x*alpha3 + D.x*alpha4)/(alpha3 + alpha4);
    Q.y=(C.y*alpha3 + D.y*alpha4)/(alpha3 + alpha4);
937    Q.z=(C.z*alpha3 + D.z*alpha4)/(alpha3 + alpha4);

    p.x=P.x - Q.x;
    p.y=P.y - Q.y;
    p.z=P.z - Q.z;

    // Formula found in D.Cook's book contain errors.
    // Correct ones are used. ooof!
    for(l=0;l<=l1+l2;l++)
    for(r=0;r<=l/2;r++)
947    for(lp=0;lp<=l3+l4;lp++)
    for(rp=0;rp<=lp/2;rp++)
    for(i=0;i<=(l+lp-2*r-2*rp)/2;i++){
        termx=BetaER(l,lp,r,rp,i,l1,l2,A.x,B.x,P.x,gamma1,l3,l4,C.x,D.x,Q.x,gamma2);
        for(m=0;m<=m1+m2;m++)
        for(s=0;s<=m/2;s++)
        for(mp=0;mp<=m3+m4;mp++)
        for(sp=0;sp<=mp/2;sp++)
        for(j=0;j<=(m+mp-2*s-2*sp)/2;j++){
            termy=BetaER(m,mp,s,sp,j,m1,m2,A.y,B.y,P.y,gamma1,m3,m4,C.y,D.y,Q.y,gamma2);
957            for(n=0;n<=n1+n2;n++)

```

```

    for(t=0;t<=n/2;t++)
    for(np=0;np<=n3+n4;np++)
    for(tp=0;tp<=np/2;tp++)
    for(k=0;k<=(n+np-2*t-2*tp)/2;k++){
        termz=BetaER(n,np,t,tp,k,n1,n2,A.z,B.z,P.z,gamma1,n3,n4,C.z,D.z,Q.z,gamma2);
        nu=1+lp+m+mp+n+np-2*(r+rp+s+sp+t+tp)-(i+j+k);
        ER+=termx*termy*termz*fmch(nu,(p.x*p.x+p.y*p.y+p.z*p.z)/delta4);
    }
}
967 }
    omega=2.*pi*pi/((alpha1 + alpha2)*(alpha3 + alpha4))*pow(pi/(alpha1 + alpha2 + alpha3 + alpha4),5)*
    exp(-(alpha1*alpha2*(A.x - B.x)*(A.x - B.x) + (A.y - B.y)*(A.y - B.y) + (A.z - B.z)*(A.z - B.z))/(alpha1 + alpha2)) -
    (alpha3*alpha4*((C.x - D.x)*(C.x - D.x) + (C.y - D.y)*(C.y - D.y) + (C.z - D.z)*(C.z - D.z)))/(alpha3 + alpha4));

    return ER*omega;
}

977 // -----
// Beta help function for Electron Repulsion formula
// Formula in D.Cook's CompChem, pg.231 has errors. Correct one used.
// -----
double BetaER(int l,int lp,int r,int rp,int i,int l1,int l2,double Ax,double Bx,double Px,
double gamma1,
int l3, int l4,double Cx,double Dx,double Qx,double gamma2){
double PAx,PBx,QCx,QDx,px;
double delta;
double Beta;

987 Beta=0.;

    delta=1./(4.*gamma1) + 1./(4.*gamma2);

    // Find center of new GTF, P
    PAx=(Px - Ax);
    PBx=(Px - Bx);
    // Find center of new GTF, Q
    QCx=(Qx - Cx);
    QDx=(Qx - Dx);
997 px=Px-Qx;

    // Original formula found in D.Cook's book (has several error)
    //Beta=pow(-1.,lp)*ThetaER(l, l1, l2, r, PAx, PBx, gamma1)*ThetaER(lp, l3, l4, rp, QCx, QDx, gamma2)*
    // pow(-1.,i)*pow(2.*delta,2.*(r + rp))*dfact(l + lp - 2*r - 2*rp)*pow(delta,i)*
    // pow(px,l + lp - 2.*(r + rp + i))/(pow(4.*delta,l + lp)*dfact(i)*dfact(l + lp - 2*(r + rp + i)));

    // Corrected formula... oof!
    Beta=pow(-1.,l)*ThetaER(l, l1, l2, r, PAx, PBx, gamma1)*ThetaER(lp, l3, l4, rp, QCx, QDx, gamma2)*
    pow(-1.,i)*pow(2.*delta,2.*(r + rp))*dfact(l + lp - 2*r - 2*rp)*pow(delta,i)*
1007 pow(px,l + lp - 2.*(r + rp + i))/(pow(4.*delta,l + lp)*dfact(i)*dfact(l + lp - 2*(r + rp + i)));

    return Beta;
}

```

```

// -----
// Theta help function for Electron Repulsion formula
// Taken from D.Cook's CompChem, pg.231
1017 // -----
double ThetaER(int l,int l1,int l2,int r,double a,double b,double gamma){
double df1,df2;

df1=dfact(r);
df2=dfact(l-2*r);
if (df1==0. || df2==0.) return 0.;

return fj(l,l1,l2,a,b)*dfact(l)*pow(gamma,r-1)/(df1*df2);
}
1027

// -----
// Nuclear Attraction Matrix Element
// Remember: The matrix elements are over the basis functions (AOs...) NOT MOs!
// -----
double NA(vector3d A, vector3d B, Atom C, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, ←
double alpha, double beta){

double pi;
1037 int l,r,i,m,s,j,n,t,k,nu;
double termx,termy,termz;
double A0,V;
vector3d P,PC;

pi=4.*atan(1.);

termx=0.; termy=0.; termz=0.;
V=0.;

1047 // Find center of new GTF, P
P.x=(A.x*alpha + B.x*beta)/(alpha + beta);
P.y=(A.y*alpha + B.y*beta)/(alpha + beta);
P.z=(A.z*alpha + B.z*beta)/(alpha + beta);
// Find position vectors of nuclei, with respect to P (center of product GTF)
PC.x=(P.x - C.x);
PC.y=(P.y - C.y);
PC.z=(P.z - C.z);

for(l=0;l<=l1+l2;l++){
1057 for(r=0;r<=l/2.;r++){
for(i=0;i<=.5*(l-2*r);i++){
termx=AlphaNA(l, r, i, l1, l2, A.x, B.x, C.x, alpha, beta);
for(m=0;m<=m1+m2;m++){
for(s=0;s<=m/2.;s++){
for(j=0;j<=.5*(m-2*s);j++){
termy=AlphaNA(m, s, j, m1, m2, A.y, B.y, C.y, alpha, beta);
for(n=0;n<=n1+n2;n++){
for(t=0;t<=n/2.;t++){
for(k=0;k<=.5*(n-2*t);k++){
1067 termz=AlphaNA(n, t, k, n1, n2, A.z, B.z, C.z, alpha, beta);
nu=l+m+n-2*(r+s+t)-(i+j+k);
V+=termx*termy*termz*fmch(nu,(alpha+beta)*(PC.x*PC.x+PC.y*PC.y+PC.z*PC.z));
}
}
}
}
}
A0=2.*pi/(alpha + beta)*exp(-alpha*beta*((A.x-B.x)*(A.x-B.x) + (A.y-B.y)*(A.y-B.y) + (A.z-B.z)←
)*(A.z-B.z))/(alpha + beta));

```



```

    return AO*V;
  }
1077

// -----
// Nuclear Attraction Alpha help funcion
// Taken from D.Cook's CompChem, pg.227
// -----
double AlphaNA(int l,int r,int i,int l1,int l2,double Ax,double Bx,double Cx,double alpha,↔
               double beta){

double A,gamma,epsilon;
1087 double Px,PAx,PBx,PCx;

    gamma=alpha+beta;
    epsilon=1./(4.*gamma);

    // Find center of new GTF, P
    Px=(Ax*alpha + Bx*beta)/(alpha + beta);
    // Find position vectors of nuclei, with respect to P (center of product GTF)
    PAx=(Px - Ax);
    PBx=(Px - Bx);
1097 PCx=(Px - Cx);

    A=pow(-1.,l)*fj(l,l1,l2,PAx,PBx)*pow(-1.,i)*dfact(l)*pow(PCx,l-2*r-2*i)*pow(epsilon,r+i);
    A/=dfact(r)*dfact(i)*dfact(l-2*r-2*i);

    return A;
  }

1107 // -----
// Kinetic Energy Matrix Element
// Remember: The matrix elements are over the basis functions (AOs...) NOT MOs!
// -----
double KE(vector3d A, vector3d B, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, double alpha,↔
          double beta){
double KE,S12,Sm2,Sn2;

    if (l2>=2) S12=Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2-2,m2,n2,alpha,beta);
    else S12=0.;
    if (m2>=2) Sm2=Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2-2,n2,alpha,beta);
1117 else Sm2=0.;
    if (n2>=2) Sn2=Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2,n2-2,alpha,beta);
    else Sn2=0.;

    KE=beta*(2*(l2+m2+n2)+3)*Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2,n2,alpha,beta)
        -2*beta*beta*(Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2+2,m2,n2,alpha,beta)
            +Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2+2,n2,alpha,beta)
            +Sovlap(A,B,l1,m1,n1,l2,m2,n2+2,alpha,beta))
        -.5*(l2*(l2-1)*S12 + m2*(m2-1)*Sm2 + n2*(n2-1)*Sn2);

1127 return KE;
  }

/*
// -----
// Kinetic Energy Matrix Element, alternate method of calculation
// Remember: The matrix elements are over the basis functions (AOs...) NOT MOs!

```

```

// NOTE: For some reason we need to devide the end result with 2.... Why ?
1137 // -----
double KE(vector3d A, vector3d B, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, double alpha, ←
        double beta){
double KE;
double Slmm,Smmm,Snmm;
double Slpm,Smpm,Snpm;
double Slmp,Smmp,Snmp;

if (l2>=1) Slpm=Sovlap(A,B,l1+1,m1,n1,l2-1,m2,n2,alpha,beta);
else Slpm=0.;
if (m2>=1) Smpm=Sovlap(A,B,l1,m1+1,n1,l2,m2-1,n2,alpha,beta);
1147 else Smpm=0.;
if (n2>=1) Snpm=Sovlap(A,B,l1,m1,n1+1,l2,m2,n2-1,alpha,beta);
else Snpm=0.;

if (l1>=1) Slmp=Sovlap(A,B,l1-1,m1,n1,l2+1,m2,n2,alpha,beta);
else Slmp=0.;
if (m1>=1) Smmp=Sovlap(A,B,l1,m1-1,n1,l2,m2+1,n2,alpha,beta);
else Smmp=0.;
if (n1>=1) Snmp=Sovlap(A,B,l1,m1,n1-1,l2,m2,n2+1,alpha,beta);
else Snmp=0.;

1157 if(l1>=1 && l2>=1) Slmm=Sovlap(A,B,l1-1,m1,n1,l2-1,m2,n2,alpha,beta);
else Slmm=0.;
if(m1>=1 && m2>=1) Smmm=Sovlap(A,B,l1,m1-1,n1,l2,m2-1,n2,alpha,beta);
else Smmm=0.;
if(n1>=1 && n2>=1) Snmm=Sovlap(A,B,l1,m1,n1-1,l2,m2,n2-1,alpha,beta);
else Snmm=0.;

KE=.5*(l1*l2*Slmm + m1*m2*Smmm + n1*n2*Snmm) +
4.*alpha*beta*(Sovlap(A,B,l1+1,m1,n1,l2+1,m2,n2,alpha,beta)+
1167 Sovlap(A,B,l1,m1+1,n1,l2,m2+1,n2,alpha,beta)+
Sovlap(A,B,l1,m1,n1+1,l2,m2,n2+1,alpha,beta))-
2.*alpha*(l2*Slpm + m2*Smpm + n2*Snpm) -
2.*beta*(l1*Slmp + m1*Smmp + n1*Snmp);

//return KE;
return KE/2.; // This return same result as the other KE function... Why???
}
*/

1177

// -----
// Sovlap evaluates the overlap integral of two GTFs centered at A and B.
// In accordance to D.Cook, Comp.Chem., pg. 218–221. Function on pg. 220
// alpha, beta are the exponents of the two GTFs
// PAc,PBc are the cartesian coords x,y or z, of the position vectors of nuclei
// A and B with respect to the point P (the center of the product GTF)
// -----
double Sovlap(vector3d A, vector3d B, int l1, int m1, int n1, int l2, int m2, int n2, double ←
alpha, double beta){
1187 double S;

vector3d P,PA,PB;

// Find center of new GTF, P
P.x=(A.x*alpha + B.x*beta)/(alpha + beta);
P.y=(A.y*alpha + B.y*beta)/(alpha + beta);
P.z=(A.z*alpha + B.z*beta)/(alpha + beta);
// Find position vectors of nuclei, with respect to P (center of product GTF)
PA.x=(P.x - A.x);

```

```

1197  PA.y=(P.y - A.y);
      PA.z=(P.z - A.z);
      PB.x=(P.x - B.x);
      PB.y=(P.y - B.y);
      PB.z=(P.z - B.z);

      S=exp(-alpha*beta*norm2(PA,PB)/(alpha+beta))*
        Scart(l1, l2, PA.x, PB.x, alpha, beta)*
        Scart(m1, m2, PA.y, PB.y, alpha, beta)*
        Scart(n1, n2, PA.z, PB.z, alpha, beta);
1207  return S;
      }

      // -----
      // Scart(int l1, int l2, double x1, double x2, double a, double b)
      // Scart evaluates Sx, Sy and Sz,
      // ie. the three integrals which make up the overlap integral Soverlap
1217 // In accordance to D.Cook, Comp.Chem., pg. 218-221
      // Sums using 2*j instead of j.
      // alpha, beta are the exponents of the two GTFs
      // PAc,PBc are the cartesian coords x,y or z, of the position vectors of nuclei
      // A and B with respect to the point P (the center of the product GTF)
      // -----
      double Scart(int l1, int l2, double PAc, double PBc, double alpha, double beta){
      double pi,ab;
      int j2;
      double Scart,term;
1227  pi=4.*atan(1.);
      ab=alpha+beta;
      Scart=0.;

      for(j2=0; j2<=l1+l2 ; j2+=2){
        term=ddfact(j2-1)/pow(2*ab,j2>>1);
        term*=fj(j2,l1,l2,PAc,PBc);
        Scart+=term;
      }
1237  Scart*=sqrt(pi/ab);

      return Scart;
      }

      // -----
      // Norm of a primitive Gaussian Function
      // alpha, contains the exponents of the CGF primitives
1247 // l,m,n, the cartesian exponents
      // Worked out the formula myself and is ok.
      // D.Cook, CompChem, pg. 240, is in error
      // !! Works like a normalizer... ie. you multiply it to the CGF
      // -----
      double Npg(double alpha, int l, int m, int n){
      double pi,normsq;

      pi=4.*atan(1.);
1257  normsq=ddfact(2*l-1)*ddfact(2*m-1)*ddfact(2*n-1)/(pow((2.*alpha)/pi,1.5)*pow(4*alpha,1+m+n<->
        ));

```

```

    return sqrt(normsq);
}

// -----
// Norm (selfoverlap) of a Contracted Gaussian Function
// NG, number of Gaussian primitives in contraction
1267 // alpha[], contains the exponents of the CGF primitives
// d[], the contraction coefficients
// l,m,n, the cartesian exponents
// Using relation from http://www.ccc.uga.edu/lec\_top/ints/node5.html
// Worked out the formula myself and is ok.
// D.Cook, CompChem, pg. 241, is in error
// -----
double Ncg(int NG, double *alpha, double *d, int l, int m, int n){
int i,j;
double pi,term,sum;
1277 pi=4.*atan(1.);
sum=0.;

term=pow(pi,1.5)*ddfact(2*l-1)*ddfact(2*m-1)*ddfact(2*n-1)/pow(2.,l+m+n);
for(i=1;i<=NG;i++)
for(j=1;j<=NG;j++)
sum+=d[i]*d[j]/pow(alpha[i]+alpha[j],l+m+n+1.5);

return sqrt(term*sum);
1287 }

// -----
// THIS WORKS!
// Normalize the BFs with this routine...
// -----
void NormalizeBFNGauss(int NG, double *alpha, double *d, double *c,int l, int m, int n){
int i,j;
1297 double pi,term,sum,s00;

pi=4.*atan(1.);
sum=0.;

for(i=1;i<=NG;i++)
for(j=1;j<=NG;j++){
term=1/(alpha[i]+alpha[j]);
s00=pow(pi,1.5)*pow(term,1.5)*d[i]*d[j];
term=term/2.;
1307 sum=sum+c[i]*c[j]*s00*ddfact(2*m-1)*ddfact(2*n-1)*pow(term,l+m+n);
}
sum=1./sqrt(sum);

for(i=1;i<=NG;i++)
d[i]=d[i]*c[i]*sum;
}

1317 // -----
// Normalize basis function with Contracted Gaussian Function coefficients
// NG, number of Gaussian primitives in contraction
// alpha[], contains the exponents of the CGF primitives
// d[], the contraction coefficients

```

```

// l,m,n, the cartesian exponents
// Using relation from http://www.ccc.uga.edu/lec_top/ints/node5.html
// Worked out the formula myself and is ok.
// D.Cook, CompChem, pg. 241, is in error
// !! Works like a normalizer... ie. you multiply it to the CGF
1327 // -----
void NormalizeBFNGauss_2(int NG, double *alpha, double *d, double *c, int l, int m, int n){
int i,j;
double pi,term,sum;

pi=4.*atan(1.);
sum=0.;

term=pow(pi,1.5)*ddfact(2*l-1)*ddfact(2*m-1)*ddfact(2*n-1)/pow(2.,1+m+n);
for(i=1;i<=NG;i++)
1337 for(j=1;j<=NG;j++)
sum+=c[i]*c[j]*d[i]*d[j]/pow(alpha[i]+alpha[j],1+m+n+1.5);
sum= 1./sqrt(term*sum);

for(i=1;i<=NG;i++)
d[i]=d[i]*c[i]*sum;
}

1347
// ----- THE FOLLOWING ROUTINES ARE NEAR FINAL VERSIONS -----
// -- These versions work with matrixes that have an offset of 1, i.e. A[1...n] etc.

// -----
// Calculation of the charge and bond order matrix R
// -----
void scfR(double **C, double **R, int m, int nocc){
int row,col;
1357 int i;
double sum;

for(row=1;row<=m;row++)
for(col=1;col<=m;col++){
sum=0.;
for(i=1;i<=nocc;i++)
sum+=C[row][i]*C[col][i]; // THIS WORKS !!!!
R[row][col]=sum;
}
1367 }

// -----
// Cache optimized Matrix (Transpose) Multiplication: R=A^T x B. (Sustained performance)
// For n<50 naive method is faster. Don't care.
// This version is fast but allocates **AT to create transpose matrix.
// Will optimize in future.
// Memory allocation is done in rows, so fast (sequential) access is in the columns.
1377 // By using transpose of A, we have at least one matrix accessed in columns.
// We create AT to access it in columns.
// All the work is done by gmprd().
// A,B,R: are regardes square nxn matrixes
// A^T is the transpose of matrix A.
// -----
void gtprd(double **A, double **B, double **R, int n){
double **AT;

```

```

    int i,j,size;

1387 // R,A,B must be square matrixes.
    if(n<2) return;

    size=n;

    // Allocate transpose of matrix A
    AT= (double **) calloc(size+1,sizeof(double *));
    for(i=0;i<=size;i++)
        AT[i]= (double *) calloc(size+1,sizeof(double));

1397 // Create transpose of matrix A
    for(i=1;i<=size;i++)
    for(j=1;j<=size;j++)
        AT[i][j] = A[j][i];

    // Multiply AT x B
    gmprd(AT, B, R, size, size, size);

    for(i=0;i<=size;i++)
        free(AT[i]);
1407 free(AT);
    }

    // -----
    // Cache optimized Matrix Multiplication: R=AxB. (Sustained performance)
    // A: nxl
    // B: lxm
    // R: nxm
1417 // _CACHE_
    // Perform multiplications in blocks (not all at once).
    // L1 cache hits are maximized by working within Row blocks of A,B,R.
    // A,B,R memory allocation has rows in sequence.
    // L1 cache hits are maximized by working within blocks of theses Row blocks.
    // Block size should be machine dependent, defined by L1 cache (var L1).
    // We want to maximize L1 cache data hits while in the inner loop.
    // Inner loop is small so we don't expect any instruction read miss.
    // A,B and R are loaded in L1 cache, so working with (L1 cache/core)/3 byte blocks.
    // Example: iQ6600 has 32KB L1/core. Will work with blocks of:
1427 // 32KB/8=16384 DPF nums. Working in square blocks,so: Sqrt(4096)=64.
    // 64(elements per block)/3(blocks)=31 DPFnums/block side.
    // _FPU_
    // Inner loop performs two FMULs and two FADDs. Modern cpus can perform more than one ↔
        FLOP/cycle.
    // Example:
    // In some cases i7 can perform 2 FLOP/cycle as long as theres only one FMULL and one ↔
        FADD.
    // Using SSE2 here does not increas performance since we're working with DP Floats.
    // SSE2 can only perform 2 DP FLOPs / cycle (for now), so its almost the same for us.
    // -----

    void gmprd(double **A, double **B, double **R, int n, int l, int m){
1437 int L1,bH,cH;
    int row,col,Rrow,Bcol,Brow,Browi,Brow1,Brow2,Brow3;
    int RowbH,BcolbH;
    int i,iend,j,colend,rowend;
    double sum,sum1;
    int lisodd,lgt4,lini;

    if(n<1 || m<1 || l<1) return;

```



```

    }
    }
1507 }
    }
    // Calculate remaining elements, if any
    if(lisodd==1 || lgt4==0){
        if(lgt4==0) l=0;
        for(row=1;row<=n;row++)
            for(col=1;col<=m;col++)
                for(i=1+l;i<=l+ini;i++)
                    R[row][col]+=A[row][i]*B[i][col];
    }
1517 }

// -----
// Shalf() version of:
// Already cache optimized Matrix Multiplication: R=Axd. (Sustained performance)
// d[] is a row matrix, containing diagonal elements of a nxn matrix E.
// Now need to multiply every element of d[] since off-diagonal elements are zero.
// -----
1527 void gmprdashalf(double **A, double *d, double **R, int n){
    int row,col;

    if(n<1) return;

    //Initialize R – this is fast
    //for(i=1;i<=n;i++)
    // for(j=1;j<=n;j++)
    // R[i][j]=0.;

1537 for(row=1; row <= n; row++)
    for(col=1 ; col<= n; col++)
        R[row][col]=A[row][col]*d[col];
    }

// -----
// Find the Eigenvectors and Eigenvalues of a nxn matrix.
// This routine calls either Jacobi diagonalization method,
1547 // or Householder (tridiagonal/QL) method.
// Remember: Any multiple a*v of an eigenvector v, is also an eigenvector
// NOTE:
// Use tred2() and tqli() from Numerical Recipes in C 2nd ed.
// Functions not included here respecting the authors' copyrights.
// Modify them so that tables start at 1, not 0.
// -----
void eigenQL(double **a, int n, double *d){
    double *e;

1557 e = (double *) calloc(n+1, sizeof(double));
    if (e == NULL) {
        printf("calloc b in eigenQL()");
        return;
    }

    // Householder (tridiagonal) and QL
    tred2(a, n, d, e);
    tqli(d, e, n, a);

1567 // Unremark the following if you prefer the (much slower but reliable) Jacobi method

```



```

    /*
    double **v;
    long long nrot;
    int i,j;
    v = (double **) calloc(n+1, sizeof(double*));
    for(i=1;i<=n;i++)
        v[i]=(double *) calloc(n+1, sizeof(double));

    jacobi (a, n, d, v, &nrot);
1577
    for(i=1;i<=n;i++)
    for(j=1;j<=n;j++)
        a[i][j]=v[i][j];

    for(i=1;i<=n;i++)
        free(v[i]);
    free(v);
    */
    free(e);
1587 }

// -----
// Computes sqrt(a^2 + b^2). More of a macro.
// -----
double pythag(double a, double b)
{
    double absa, absb;
1597
    absa = fabs(a);
    absb = fabs(b);

    if (absa > absb)
        return (absa * sqrt(1.0 + SQR(absb / absa)));
    else
        return (absb == 0.0 ? 0.0 : absb * sqrt(1.0 + SQR(absa/absb)));
}

1607

// -----
// Eigenvalue sorting routine
// Very simple version. Sorting the eigenvalues does not hit the performance.
// -----
void eigsort (double *d, double **v, int n)
    /* Given the eigenvalues d[1..n] and eigenvectors v[1..n][1..n]
    as output from jacobi (section 11.1) or tqli (section 11.3),
    this routine sorts the eigenvalues into descending order, and
1617 rearranges the columns of v correspondingly. The method is
    straight insertion. */
{
    int k, j, i;
    double p;

    for (i = 1; i < n; i++) {
        p = d[k=i];
        for (j = i + 1; j <= n; j++)
            // if (fabs(d[j]) >= fabs(p))
1627 // if (fabs(d[j]) <= fabs(p)) // Use this for absolute ascending order
                if (d[j] <= p) // Use this for ascending order
                    p = d[k=j];
    }
}

```

```

    if (k != i) {
        d[k] = d[i];
        d[i] = p;

        for (j = 1; j <= n; j++) {
            p = v[j][i];
1637     v[j][i] = v[j][k];
            v[j][k] = p;
        }
    }
}

1647 // -----
// double fj(int j, int l, int m, double a, double b)
// Function  $f_j = \sum_{k=\max(0,j-m)}^{\min(j,l)} C^l_k C^m_{j-k} a^{l-k} b^{m+k-j}$ 
// Outline & notes, D.Cook HB Comp.Chem. pg.219,221,227,231
// Used in the evaluation of 1e-2e integrals
//  $C^l_k$  are the k-combinations from a set of l elements.
// l,m: the exponents of the cartesian coordinates of the cartesian GTF
// a,b: the cartesian coordinate x,y or z of the nuclei A,B with respect to
// the new GTF center P (example, PAX, PBy...)
// -----
1657 double fj(int j, int l, int m, double a, double b){
    int k;
    double fj,term1,term2;

    fj=0.;

    for(k=(0>(j-m)?0:(j-m)); k<=(j<1?j:1); k++){
        if(a==0 && l==k) term1=1.;
        else term1=pow(a,l-k);
        if(b==0 && m==k-j) term2=1.;
1667     else term2=pow(b,m+k-j);
        fj+=binomial(l,k)*binomial(m,j-k)*term1*term2;
    }

    return fj;
}

// -----
1677 // double fmch(int nu, double x)
// Boys Function
// Function  $F_{\nu} = \int_0^1 e^{-xt^2} t^{2\nu} dt$ 
// Modified and adapted from A.Andriotis Fortran code Comp.Phys. pg.160-165
// additional code outline & notes, D.Cook HB Comp.Chem. pg.226-233, pg.257-265
// Slow but robust routine. Will use recursive formula in future.
// - qa,qb are the successive terms in the continuous fraction.
// Computational Physics, Andriotis, pg. 162
// - changed number of loops nn to slightly more optimized values.
// (5->2, 15->5)
1687 // - Error checking:
// * nu < 0, exits, returns -1., sets ERROR_FMCH=1
// * no convergence when x<=10.0 (after 50 cycles)
// exits, returns -1., sets ERROR_FMCH=2
// -----
double fmch(int nu, double x){
    int i,nn;

```

```

double a,term,sum,fmch;
double aa,term1,tmp,t,qa[1000],qb[1000],eps;
double pi;
1697 pi=4.*atan(1.0);

if(nu<0){
    ERROR_FNCH=1;
    printf("ERROR: nu must not be negative.\n");
    return -1.;
}

// for x <= 10.0
1707 if(x<=10.)
{
    a=(double)2.*nu+1.;
    term=1./a;
    sum=term;

    for(i=2;i<=50;i++){
        a+=2.;
        term=2.*term*x/a;
        sum+=term;
1717     if(term/sum < eps_fmch){
        fmch=sum*exp(-x);
        break;
    }
}
if(i==51){
    ERROR_FNCH=2;
    printf("ERROR: fmch did not converge.\n");
    return -1.;
}
1727 }else{
// for x > 10.0
a=(double)nu;
aa=a+.5;
term1=sqrt(pi)/2.*(pow((1./x),(a+.5)));
if(nu!=0.){
    for(i=1;i<=nu;i++){
        aa-=1;
        term1*=aa;
1737    }
}
tmp=1.e+7;
// nn=2 initial terms will suffice for most cases
nn=2;
do{
    aa=a+.5;
    // calc numerators and denominators of continuous fraction's terms
    for(i=1;i<=nn;i+=2){
        qa[i]=1.;
        qb[i]=x;
1747    }
    for(i=2;i<=nn;i+=2){
        qa[i]=(double)i/2.-aa;
        qb[i]=1.;
    }
    // calc continuous fraction terms
    t=qa[nn]/qb[nn];
    for(i=nn;i>=1;i--)
        t=qa[i]/(qb[i]+t);
    eps=fabs(tmp-t);
}

```

```

1757     // nn 10 additional loops will almost always take you there.
        nn=nn+5;
        tmp=t;
        }while(eps>eps_fmch);
        fmch=term1-.5*exp(-x)*t;
        }

    return fmch;
}

1767

// -----
// binomial(int n, int k)
// returns number of k-combinations from a set of n elements.
// /n\
// C^n_k=| |
// \k/
// By returning long long instead of double you get serious truncation errors.
// -----
1777 double binomial(int n, int k){
    int i;
    double Cnk;

    Cnk=1.;

    for(i=0;i<k;i++)
        Cnk*=(double)(n-i)/(k-i);

    return Cnk;
1787 }

// -----
// Evaluates the norm of vectors A - B
// -----
double norm(vector3d A, vector3d B){
    double dx,dy,dz;

1797     dx=A.x-B.x;
        dy=A.y-B.y;
        dz=A.z-B.z;

    return sqrt(dx*dx + dy*dy + dz*dz);
}

// -----
// Evaluates the squared norm of vectors A and B
// -----
1807 double norm2(vector3d A, vector3d B){
    double dx,dy,dz;

        dx=A.x-B.x;
        dy=A.y-B.y;
        dz=A.z-B.z;

    return dx*dx + dy*dy + dz*dz;
}

1817

```

```

// -----
// ddfact(int n)
// Double factorial n!!
// Returns double to simplify expressions and type casting
// -----
double ddfact(int n){
double dfact;
1827 int i;

// Optimize for most common cases
switch (n){
case 0: dfact=1.; break;
case 1: dfact=1.; break;
case 2: dfact=2.; break;
case 3: dfact=3.; break;
case 4: dfact=8.; break;
1837 case 5: dfact=15.; break;
case 6: dfact=48.; break;
default:
dfact=1.;
for(i=n;i>1;i-=2)
dfact*=(double)i;
}

return dfact;
}

1847

// -----
// dfact(int n)
// Factorial n!
// Returns double to simplify expressions and type casting
// -----
double dfact(int n){
double fact;
int i;
1857 if(n<0) return 0.;

// Optimize for most common cases
switch (n){
case 0: fact=1.; break;
case 1: fact=1.; break;
case 2: fact=2.; break;
case 3: fact=6.; break;
1867 case 4: fact=24.; break;
case 5: fact=120.; break;
case 6: fact=720.; break;
default:
fact=720.;
for(i=n;i>6;i--)
fact*=(double)i;
}

return fact;
}

1877

// -----
// Read basis set from Turbomole-like Basis Function File
// Once started reading exponents and coefficients, no comment lines are allowed

```

```

// alpha[bf][primitive], d[bf][primitive]
// Ellipses (...) is used for passing the int offset.
// This is used for the recursive calling of ReadBasis.
// Do not use at initial call.
1887 // Recursive mode is ON by passing -1 immediatly after **d.
// Basis function names are compared case insensitively.
// -----
int TMOL_ReadBasis(char *basisname, char *atomtype, int *bftype, int *numprim, double **←
    alpha, double **d, ...){
FILE *in;
fpos_t inpos;
va_list vlist;
int recursive,offset;
int i,countbf,nextbf,countredir,c;
char line[500],strredir[50][500],sometr[500],sometr1[500],sometr2[500];
1897 char search[200];
int bstarted,bended;
int Nprimitives, type;
char sNprimitives[100], stype[100];
char dirfile[100];
// TODO: 3rd string example "hondo". Maybe you shoud use whole line... example "h cc-pVDZ ←
    hondo"... maybe not
    offset=0;
    va_start(vlist, d);
    recursive=va_arg(vlist, int);
    if(recursive==-1)
1907     offset=va_arg(vlist, int);
    else
        offset=0;
        va_end(vlist);
        if(&offset==NULL) printf("NULL pointer.\n");
        Nprimitives=0; type=0;
        bstarted=0; bended=0;
        countbf=0; c=0;
        nextbf=0;

1917     if(strcmp(atomtype,"")==0){
        printf("If you would be kind enough to define an atom type.\n");
        exit(0);
        }
        if(strcmp(basisname,"")==0){
        printf("If you would be kind enough to define a basis.\n");
        exit(0);
        }

// Open the file
1927 // strcpy(line," ");
strcpy(dirfile,"./basen/");
strcat(dirfile,atomtype);
in=fopen(dirfile,"rt");
if( in == NULL ){
    printf("Basis file not found. Exiting.\n");
    exit(0);
}

strcpy(search,atomtype);
1937 strcat(search," ");
strcat(search,basisname);

// Find Basis
// printf("SEARCH FOR: %s\n",search);
while(!feof(in)){
    fgets(line,500,in);

```

```

// sscanf(line,"%s %s",sometr1,sometr2);
// strcat(sometr1," ");
// strcat(sometr1,sometr2);
1947   line[strlen(search)]=0;
      if(stricmp(line,search)==0) break;
//   sscanf(line,"%s",sometr);
      }
      //printf("READING BASIS. %s\n",line);
// ----- Now Read Basis -----

while(!feof(in)){
  fgets(line,200,in);
  sscanf(line,"%s",sometr);
1957   // Check if all data has been read.
      if(bstarted==1 && strcmp(sometr,"*")==0){
          bended=1;
          break;
      }
      //Check for comment line
      if(strcmp(sometr,"#")==0)
          continue;
      // Do ALL redirections (this gets really ugly)
      if(strcmp(sometr,"->")==0){
1967   sscanf(line,"->%s%s",sometr,sometr1);
          countredir=1;
          strcpy(strredir[countredir],sometr1);
          // Count redirections
          do{
              fgets(line,200,in);
              sscanf(line,"%s%s%s",sometr,sometr1,sometr2);
              if(strcmp(sometr,"->")==0){
                  countredir++;
                  strcpy(strredir[countredir],sometr2);
1977   }
          }while(strcmp(sometr,"*")==0);
          fclose(in);
          for(i=1;i<=countredir;i++){
              c=TMOL_ReadBasis(strredir[i],atomtype,bftype,numprim,alpha,d,-1,countbf);
              countbf+=c;
          }
          bended=1;
          break;
      }
1987   // Now that redirs are out of the way, handle normal bf definitions
      // Are we ready to start reading?
      if(bstarted==0 && strcmp(sometr,"*")==0){
          bstarted=1;
          continue; // goto next line and start reading
      }
      if(bstarted==1){
          countbf++;
          sscanf(line,"%s %s", sNprimitives, stype);
          // bf type may be in string format, ex. p instead of 2, s instead of 1...
1997   if(stype[0]-'0'<10 && stype[0]-'0'>0)
              type=atoi(stype);
          else{
              if(stricmp(stype,"s")==0) type=1;
              if(stricmp(stype,"p")==0) type=2;
              if(stricmp(stype,"d")==0) type=3;
              if(stricmp(stype,"f")==0) type=4;
              if(stricmp(stype,"g")==0) type=5;
              if(stricmp(stype,"h")==0) type=6;
          }
      }
}

```

```

2007     Nprimitives=atoi(sNprimitives);
        numprim[countbf+offset]=Nprimitives;
        bftype[countbf+offset]=type;
        // printf("NPrims: %d Bftype: %d\n",Nprimitives,type);
        for(i=1;i<=Nprimitives;i++){
            fgets(line,200,in);
            sscanf(line,"%s%s", somestr1, somestr2);
        // printf("LINE PRIMS: str1: %s str2: %s\n",somestr1,somestr2);
            alpha[countbf+offset][i]=atof(somestr1);
            d[countbf+offset][i]=atof(somestr2);
2017     }
        }
    }
    if(bended!=1 && countbf!=0)
        printf("Error reading basis set. Incomplete data.\n");

    fclose(in);
    return countbf;
}

2027

// -----
// Read atoms from Turbomole Coord File
// Places atom data in atom[]. Array has an offset of 1, ie. first atom in atom[1]
// -----
void TMOL_ReadAtoms(char *jobfilename, Atom *atom, int *numatoms){
FILE *in;
int count;
char somestr[500],line[500];
2037 int bstarted,bended;

    bstarted=0; bended=0;

    in = fopen(jobfilename,"rt");
    if(in==NULL){
        printf("Error opening input file. Exiting...\n");
        exit(0);
    }

2047 strcpy(line, " ");
    count=0;

    while(!feof(in)){
        if(strcmp(line,"Scoord")>=0){
            bstarted=1;
            break;
        }
        fgets(line,200,in);
    }
2057 while(!feof(in)){
        fgets(line,200,in);
        if(strcmp(line,"Send")>=0 || strcmp(line,"Sredundant")>=0){
            bended=1;
            break;
        }
        count++;
        sscanf(line,"%lf %lf %lf %s", &atom[count].x, &atom[count].y, &atom[count].z, atom[count].←
            atom);
    }
    *numatoms=count;
2067 if(bstarted==1 && bended==0){
        printf("Error in reading coordinates. Incomplete.\n");

```



```
        exit(0);  
    }  
  
    fclose(in);  
}
```

coopnisi.cpp

```

// 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

7 #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
17 #define RAD2DEG 57.295779513082320876798

void q_exit(char *);
void q_intro(void);

// =====
// main
// =====
int main(int argc, char *argv[])
{
27 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
37 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;

47 // first number in file gives occupied orbitals and overlap dimensions (total num basis func)
long numbasfunc, numoccorb;

q_intro();

// ----- Initialize -----
endclmj=0;
// Ni@Si12 specific data
numSiAOs=22;
numNiAOs=33;
57 NidAOfirst=16;
NidAOlast=30;
//fwhm=0.0004;

```

```

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){
67  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!");

77  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!");

87  // ----- 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");
97      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);
    }
107  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");
117  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 -----
127 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++){
137     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]);
147     remaining-=5;
        // for(innerj=0;innerj<endclmj;innerj++)
        // printf("%+13.6E ",overlap[i][j+innerj]);
        // printf("\n");
        }
        printf("ok\n");
        fclose(in);
    }
    else
157     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
167     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
177     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++)
                Eigen[ltemp]=atof(temp[ltemp-j]);

            remaining=5*numbasfunc;

```

```

    for(i=0;i<numbasfunc;i++){
        fgets( line, 100, in);
187    // 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;
197    }
    }
    printf("ok\n");
    fclose(in);
}
else
    q_exit("\noverlap file not found!");
/*
for(j=0;j<numbasfunc;j+=5){
    for(i=0;i<numbasfunc;i++){
207    printf("%+8.5f %+8.5f %+8.5f %+8.5f %+8.5f ",Cmo[i][j],Cmo[i][j+1],Cmo[i][j+2],Cmo[i][j+3],↵
        Cmo[i][j+4]);
        printf("\n");
    }
}
*/

long suma,sumb;
int found=0;
double sumgauss2;

217 // ----- 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.

227 // 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:
        /// for(suma=((NiAA-1)*22+15);suma<((NiAA-1)*22+30);suma+=5) //FOR 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
237 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; // should be inverse square.
k=4.*log(2.)/(fwhm*fwhm);

```

```

if(out!=NULL){
247 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]));
257 }
        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");
267 return 0;
}

// -----
// Program Intro routine
// -----
void q_intro(void)
{
277 printf("\nCOOP diagram 0.1a.\n");
    printf("COOP diagrams for the Ni@Si12 cluster.\n");
    printf("Specific for TZVP.\n");
    printf("by Emmanuel N. Koukaras / 2006\n");
    printf("Molecular Engineering Group, Physics Dept., University of Patras. \n\n");
}

// -----
287 // Program Exiting routine
// -----
void q_exit(char *exitmessage)
{
    printf("%s\n",exitmessage);
    exit(0);
}

```

bendnw.cpp

```

// Nanowire Bender.
// Emmanuel N. Koukaras / 2007
// Molecular Engineering Group, Physics Dept., University of Patras

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
7 #include <string.h>
#include <math.h>
#include <direct.h>

struct atomcartcoord{
    char atom[20];
    double x;
    double y;
    double z;
};
17
void nwbnd_exit(char *);
void nwbnd_intro(void);
void G_ReadAtoms(FILE *,atomcartcoord *, int *);
void G_ReadTitle(FILE *, char *);
double nw_GetNWLength(int, atomcartcoord *, int);
int nw_FindNWAxis(atomcartcoord [], int);

// =====
27 // main
// =====
int main(int argc,char *argv[])
{
FILE *in, *out, *outg;
fpos_t startpos,endpos,newpos;
char inname[40],outname[40],outnamegjf[40],outnamedir[40],outnamedirgjf[40],dirname[40];
char title[1000];
int decimal, sign;
char askYN[3],b_customvectors;
37
double RAD2DEG=180./3.1415926535;

// NW is bent to a parabola
// a: Coefficient of parabola (ex. y=a*x^2).
double a,angle,anglestep,length;
int anglecount,axis,namelen,count,i,j;
char somestr[200],line[200];
int numfixedatoms,numatoms;
// unit vector: u=u(u1,u2)
47 // arbitrary vector: v=v(v1,v2,v3)
double u1,u2,v1[100],v2[100],v3[100],norm;

atomcartcoord r[2000],rnew[2000];

// ----- Initialize vars -----
strcpy(outnamegjf,"bent.gjf");
count=0;
anglecount=0;
numatoms=0;
57 decimal=1;
sign=0;
b_customvectors=0;

```

```

nwbnd_intro();

if (argc==1)
    nwbnd_exit("No file specified!\nSyntax: bendnw <input_file> <output_file.mop>");
if (argc==2){
    printf("No output file specified!\nWill output to files input.mop and bent.gif\n\n");
67  strcpy(inname,argv[1]);
    strcpy(outname,"input.mop");
}
if (argc==3){
    strcpy(inname,argv[1]);
    strcpy(outname,argv[2]);
}
if (argc>3)
    nwbnd_exit("Syntax: bendnw <input_file> <output_file>");

77  strcpy(outnamegjf,"bent.gif");

printf("\nThe first N atoms will remain fixed during opt. N is taken from the Title Card.");

printf("\n\nThe Nanowire will be fitted to a parabola with coefficient a.");
printf("\nThe Nanowire will be bent in multiple directions perpendicular to it's axis.\n");
printf("\nWe will sweep 180 degrees around the NW axis.\n");
printf("Give the coefficient a of the parabola:");
scanf("%lf",&a);
//printf("Give the bending angle _step_ around the NW axis (Degrees):");
87 //scanf("%lf",&bendstep);
printf("Give the _number_of_steps_ to sweep 180 degrees (10 should suffice):");
scanf("%d",&anglecount);
anglestep=180.0/(double)anglecount;
printf("Will YOU give the bending direction vectors(Y/N)? (otherwise equal angles):");
scanf("%s",askYN);
if(strcmp(askYN,"Y")==0){
    b_customvectors=1;
    for(count=0;count<anglecount;count++){
        printf("vector %d x-coord:",count);
97     scanf("%lf",&v1[count]);
        printf("vector %d y-coord:",count);
        scanf("%lf",&v2[count]);
        printf("vector %d z-coord:",count);
        scanf("%lf",&v3[count]);
    }
}

in = fopen(inname,"rt");

107 namelen=strlen(inname);
    // Do we have a Gaussian job file?
    if(strcmp(&inname[namelen-3],"gjf")==0)
    {
        //////////////////////////////////////
        // Read, stretch and write coordinate from Gaussian job file
        G_ReadAtoms(in, r, &numatoms);
        G_ReadTitle(in, title);

        // Get number of fixed atoms from title
117     sscanf(title,"%s",somestr);
        numfixedatoms=atoi(somestr);
        printf("\nFixed atoms: %d",numfixedatoms);
        // Find NW axis (x,y, or z)
        axis = nw_FindNWAxis(r, numatoms);
        printf("\nAxis is: %d",axis);
    }

```



```

// Find NW length
length = nw_GetNWLength(axis, r, numatoms);
printf("\nNW length=%lf A",length);

127 printf("\n\nCreating MOPAC job directories and input files... ");
for(j=0;j<anglecount;j++){
  strcpy(dirname,"L");
  strcat(dirname,_ecvt(length,3,&decimal,&sign));
  if(b_customvectors){
    strcat(dirname,"VEC");
    strcat(dirname, itoa(j,somestr,10));
  }
  else{
137   strcat(dirname,"DEG");
    strcat(dirname, _ecvt(j*anglestep,3,&decimal,&sign));
  }
  // printf("\nDirname: %s",dirname);
  mkdir(dirname);

  strcpy(outnamedir,dirname);
  strcat(outnamedir,"\\");
  strcat(outnamedir,outname);

  strcpy(outnamedirgjf,dirname);
147  strcat(outnamedirgjf,"\\");
  strcat(outnamedirgjf,outnamegjf);

  out = fopen(outnamedir,"wt");
  outg = fopen(outnamedirgjf,"wt");
  // Bend NW
  angle=j*anglestep;
  u1 = sin(angle/RAD2DEG);
  u2 = cos(angle/RAD2DEG);
  if(b_customvectors){
157   switch(axis){
     case 1: norm=sqrt(v2[j]*v2[j] + v3[j]*v3[j]);
        u1=v2[j]/norm;
        u2=v3[j]/norm;
        break;
     case 2: norm=sqrt(v1[j]*v1[j] + v3[j]*v3[j]);
        u1=v1[j]/norm;
        u2=v3[j]/norm;
        break;
     case 3: norm=sqrt(v1[j]*v1[j] + v2[j]*v2[j]);
167     u1=v1[j]/norm;
        u2=v2[j]/norm;
        break;
    }
    angle=asin(u1)*RAD2DEG;
  }
  fprintf(out,"AM1 EF GEO-OK LET DDMIN=0.0 GNORM=0.3 ITRY=200 PL\n");
  fprintf(out,"NW Length:%6.1f A, Bend Angle: %5.1f Degrees, a: %6.5f, axis: %d.\n\n",↔
    length,angle,a,axis);
  fprintf(outg,"# AM1\n\n");
  fprintf(outg,"NW Length:%6.1f A, Bend Angle: %5.1f Degrees, a: %6.5f, axis: %d. First %d ↔
    atoms fixed\n\n0 I\n",length,angle,a,axis,numfixedatoms);
177 count=numfixedatoms;

  for(i=0;i<numatoms;i++){
    switch(axis){
     case 1: rnew[i].x = r[i].x;
        rnew[i].y = r[i].y + u1*a*r[i].x*r[i].x;
        rnew[i].z = r[i].z + u2*a*r[i].x*r[i].x; break;

```

```

        case 2: rnew[i].y = r[i].y;
                rnew[i].x = r[i].x + u1*a*r[i].y*r[i].y;
                rnew[i].z = r[i].z + u2*a*r[i].y*r[i].y; break;
187     case 3: rnew[i].z = r[i].z;
                rnew[i].x = r[i].x + u1*a*r[i].z*r[i].z;
                rnew[i].y = r[i].y + u2*a*r[i].z*r[i].z; break;
    }
    if(count>0){
        fprintf(out,"%2s %14.8lf 0 %14.8lf 0 %14.8lf 0\n", r[i].atom, rnew[i].x, rnew[i].y, rnew[i].z);
        count--;
        fflush(out);
    }else
        fprintf(out,"%2s %14.8lf 1 %14.8lf 1 %14.8lf 1\n", r[i].atom, rnew[i].x, rnew[i].y, rnew[i].z);
197     fprintf(outg,"%2s %14.8lf %14.8lf %14.8lf\n", r[i].atom, rnew[i].x, rnew[i].y, rnew[i].z);
    }
    fclose(out);
    fclose(outg);
}
fclose(in);
printf("ok\n");

printf("Creating execution batch file... ");
in=fopen("job.bat","wt");
207 for(j=0;j<anglecount;j++){
    strcpy(dirname,"L");
    strcat(dirname,_ecvt(length,3,&decimal,&sign));
    if(b_customvectors){
        strcat(dirname,"VEC");
        strcat(dirname, itoa(j,somestr,10));
    }
    else{
        strcat(dirname,"DEG");
        strcat(dirname, _ecvt(j*anglestep,3,&decimal,&sign));
217 }

    fprintf(in,"cd %s\n",dirname);
    fprintf(in,"c:\\Program Files\\MOPAC\\MOPAC2007.exe\\ input.mop\n");
    fprintf(in,"cd ..\n");
    }
    fclose(in);
    printf("ok\n");
}
else printf("Error: Input must be a Gaussian Job File.\nExiting...\n");
227 return 0;
}

// -----
// Read atoms from Gaussian Job File
// Does not alter FILE pointer *in.
// -----
237 void G_ReadAtoms(FILE *in, atomcartcoord *atom, int *numatoms){
    fpos_t startpos;
    int count;
    char somestr[200],line[200];

    fgetpos(in,&startpos);
    count=0;
    while(count<2){

```

```

    fgets(line,500,in);
    sscanf(line,"%s",sometr);
247  if(strcmp(line," ")<0) count++;
    }
    // Read multiplicity and charge line
    fgets(line,500,in);
    // printf("Multiplicity and Charge: %s\n",line);
    count=0;
    while(!feof(in)){
        fgets(line,500,in);
        if((line[1] >= '0' && line[1] <= '9') || strcmp(line," ")<0)
            break;
257  // Read atoms
        sscanf(line,"%s %lf %lf %lf", atom[count].atom, &atom[count].x, &atom[count].y, &atom[←
            count].z);
        count++;
        *numatoms=count;
    }
    fsetpos(in,&startpos);
}

267 // -----
    // Read title card from Gaussian Job File
    // Does not alter FILE pointer *in.
    // -----
    void G_ReadTitle(FILE *in, char *title){
        fpos_t startpos;
        int count;
        char somestr[5000],line[5000];

        fgetpos(in,&startpos);
277  count=0;
        strcpy(title,"");

        while(count<1){
            fgets(line,500,in);
            sscanf(line,"%s",sometr);
            if(strcmp(line," ")<0) count++;
        }
        // Read multiplicity and charge line
        count=0;
287  do{
            fgets(line,500,in);
            strcat(title,line);
        }while(strcmp(line," ")>0);

        fsetpos(in,&startpos);
    }

297 // -----
    // Get Nanowire length
    // -----
    double nw_GetNWLength(int axis, atomcartcoord atom[], int numatoms)
    {
        double leftcart,rightcart;
        int i;

        numatoms;
        leftcart=0.0;

```

```

307  rightcart=0.0;
      for(i=0;i<numatoms;i++){
          switch(axis){
              case 1: if(atom[i].x<leftcart)
                      leftcart=atom[i].x;
                      if(atom[i].x>rightcart)
                          rightcart=atom[i].x;
                      break;
              case 2: if(atom[i].y<leftcart)
                      leftcart=atom[i].y;
317          if(atom[i].y>rightcart)
                          rightcart=atom[i].y;
                      break;
              case 3: if(atom[i].z<leftcart)
                      leftcart=atom[i].z;
                      if(atom[i].z>rightcart)
                          rightcart=atom[i].z;
                      break;
          }
      }
327  return fabs(rightcart-leftcart);
    }

// -----
// Find NW axis.
// Returns: 1: x-axis, 2:y-axis, 3:z-axis
// -----
int nw_FindNWAxis(atomcartcoord atom[], int numatoms)
337 {
    int axis,i;
    double xlength, ylength, zlength, maxlength;
    double xleftcart,xrightcart,yleftcart,yrightcart,zleftcart,zrightcart;

    xlength=ylength=zlength=maxlength=0.;
    xleftcart=xrightcart=yleftcart=yrightcart=zleftcart=zrightcart=0.;

    for(i=0;i<numatoms;i++){
        if(atom[i].x<xleftcart)
347         xleftcart=atom[i].x;
        if(atom[i].x>xrightcart)
            xrightcart=atom[i].x;
        if(atom[i].y<yleftcart)
            yleftcart=atom[i].y;
        if(atom[i].y>yrightcart)
            yrightcart=atom[i].y;
        if(atom[i].z<zleftcart)
            zleftcart=atom[i].z;
357         if(atom[i].z>zrightcart)
            zrightcart=atom[i].z;
    }
    ylength=fabs(yleftcart-yrightcart);
    zlength=fabs(zleftcart-zrightcart);
    maxlength=fabs(xleftcart-xrightcart);
    axis=1;
    if(maxlength<zlength) {axis=3; maxlength=zlength;}
    if(maxlength<ylength) axis=2;

    return axis;
367 }

```

```
// -----  
// Program Intro routine  
// -----  
void nwbnd_intro(void)  
{  
    printf("\nNanowire Bender v0.1b\n");  
377    printf("Emmanuel N. Koukaras / 2007\n");  
    printf("Molecular Engineering Group\nPhysics Dept., University of Patras. \n");  
    printf("-----\n\n");  
}  
  
// -----  
// Program Exiting routine  
// -----  
387 void nwbnd_exit(char *exitmessage)  
{  
    printf("%s\n",exitmessage);  
    exit(0);  
}
```

Βιβλιογραφία

- [1] Ι. Δ. Βέργαδος, *Μαθηματικές μέθοδοι Φυσικής ΙΙΙ. Θεωρία ομάδων, μέρος Α: Διακρίσιμες ομάδες και εφαρμογές*, Σημεών, 1991.
- [2] Χ. Σ. Γαρουφαλής, *Θεωρητική μελέτη των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων κβαντικών κελίδων πυριτίου*, Ph.D. thesis, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
- [3] Κ. Τσίπης, *Εισαγωγή στην κβαντική χημεία, τόμος ΙΙ μοριακή δομή*, Γ. Δεδούσης, 1993.
- [4] Δ. Σουρλάς, *Θεωρία ομάδων και θεωρία τελεστών*, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005.
- [5] James J. P. Stewart, *MOPAC2009*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, 2008.
- [6] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell, *CRYSTAL06 User's Manual*, University of Torino, Torino, 2006.
- [7] *Æ.* Frisch, M. J. Frisch, and G. W. Trucks, *Gaussian 03 User's Reference*, Gaussian, Inc., 2003.
- [8] S. I. Gorelsky, *AOMix 6.25 User's Manual*, Department of Chemistry, Stanford University, Feb. 2006.
- [9] HyperCube, Inc., *HyperChem 7 User's Manual*, Jan. 2002.
- [10] Todd A. Keith, *Computational Improvements for the Theory of Atoms in Molecules*, Ph.D. thesis, McMaster University, 1993.
- [11] Todd A. Keith, *AIMAll (Version 09.02.01)*, aim.tkgristmill.com, 2009.
- [12] Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Universität Karlsruhe, *Turbomole 5.6 User's Manual*, Nov. 2003.
- [13] Schrödinger Press, *Jaguar 6.0 User Manual*, 2005.
- [14] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 3rd ed., 1997.
- [15] Richard F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1st ed., 1995.
- [16] Isaac B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect*, Cambridge University Press, 2006.
- [17] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Dover, 1993.
- [18] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2008.
- [19] Roman Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, 1999.
- [20] Ralph E. Christoffersen, *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer–Verlag, 1989.
- [21] D. B. Cook, *Handbook of Computational Chemistry*, Oxford University Press, 1998.

- [22] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, 2nd ed., 1994.
- [23] Matthias Driess and Heinrich Nöth, *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, Wiley-VCH, 2003.
- [24] J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., 1996.
- [25] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, 2008.
- [26] Dante Gatteschi, Olivier Kahn, Joel S. Miller, and Fernando Palacio, *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [27] Gene H. Golub and Charles F. Van Loan, *Matrix Computations*, Johns Hopkins University Press, 3rd ed., 1996.
- [28] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover, 1989.
- [29] Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, and Jeppe Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, 2000.
- [30] Derek F. Holt, Bettina Eick, and Eamonn A. O'Brein, *Handbook of Computational Group Theory*, Chapman & Hall/CRC, 2005.
- [31] Koichi Itoh and Minoru Kinoshita, *Molecular Magnetism: New Magnetic Materials*, Kodansha, 2000.
- [32] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 1999.
- [33] Per Jensen and Philip R. Bunker, *Computational Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2003.
- [34] Peter Jutzi and Ulrich Schubert, *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems*, Wiley-VCH, 2008.
- [35] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2001.
- [36] Vijay Kumar, *Nanosilicon*, Elsevier, 2007.
- [37] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5th ed., 2000.
- [38] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, and J. N. (μετάφραση Σ. Φαράντος) Tedder, *Ο Χημικός Δεσμός*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1992.
- [39] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [40] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flanner, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 2nd ed., 1992.
- [41] Bernd M. Rode, Thomas S. Hofer, and D. Kugler, *The Basics of Theoretical and Computational Chemistry*, Wiley-VCH, 2007.
- [42] David Sellmyer and Ralph Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer, 2006.
- [43] Jack Simons and Jeff Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, 1997.
- [44] John Singleton, *Band Theory and Electronics Properties of Solids*, Oxford University Press, 2008.
- [45] Michael Springborg, *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science*, John Wiley & Sons, 1997.

- [46] Michael Springborg, *Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids*, John Wiley & Sons, 2000.
- [47] J. Stoer and R. Bulirsch, *Introduction to Numerical Analysis*, Springer, 3rd ed., 2002.
- [48] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 1996.
- [49] S. Timoshenko and J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw Hill, 1934.
- [50] David R. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, World Scientific, 1995.
- [51] David R. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory, Part II*, World Scientific, 1995.
- [52] Alteon, "Extended frame sizes for next generation ethernet", Technical report, Alteon Networks, Jan. 1998.
- [53] 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.
- [54] M. V. Arnim and R. Ahlrichs, "Geometry optimization in generalized natural internal coordinates", *J. Chem. Phys.*, vol. 111, 9183, 1999.
- [55] I. P. Batra, E. Tekman, and S. Ciraci, "Theory of Schottky Barriers and metallization", *Progress in Surf. Sci.*, vol. 36, 289, 1991.
- [56] S. M. Beck, "Studies of silicon cluster-metal atom compound formation in a supersonic molecular beam", *J. Chem. Phys.*, vol. 4233, 1987, 87.
- [57] 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.
- [58] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, vol. 38, 3098, 1988.
- [59] Beowulf.org, "Collection of resources", World Wide Web, <http://www.beowulf.org>.
- [60] T. L. Chan, C. V. Ciobanu, F. C. Chuang, N. Lu, C. Z. Wang, and K. M. Ho, "Magic structures of h-passivated [110] silicon nanowires", *Nano Lett.*, vol. 6, 277, 2006.
- [61] 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.
- [62] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, and C. M. Lieber, "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires", *App. Phys. Lett.*, vol. 78, 2214, 2001.
- [63] Y. Cui and C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks", *Science*, vol. 291, 851, 2001.
- [64] Michael A. Curtis, Thomas Müller, Volker Beez, Hans Pritzkow, Walter Siebert, and Russell N. Grimes, "Apically linked small metallacarborane clusters. directed synthesis and structural characterization of 7,7'-[Cp*Co(2,3-Et₂C₂B₄H₃)₂ and [Cp*Co(2,3-Et₂C₂B₄H₃-7)]₂X complexes (X=MeCH, HCCH, CC)", *Inorg. Chem.*, vol. 36, 3602, 1997.

- [65] Ernest R. Davidson, "Electronic population analysis of molecular wavefunctions", *J. Chem. Phys.*, vol. 46, 3320, 1967.
- [66] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, and E. F. Healy, "Am1: A new general purpose quantum mechanical molecular model", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 107, 3902, 1985.
- [67] P. A. M. Dirac, "A theory of electrons and protons", *Roy. Soc. Proc. A*, vol. 126, 360, 1930.
- [68] Claus Ehrhardt and Reinhart Ahlrichs, "Population analysis based on occupation numbers II. relationship between shared electron numbers and bond energies and characterization of hypervalent contributions", *Theoret. Chim. Acta*, vol. 68, 231, 1985.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] Achim Fessenbecker, Martin D. Attwood, Robert F. Bryan, Russell N. Grimes, Moses K. Woode, Martin Stephan, Ulrich Zenneck, and Walter Siebert, "Triple-decker sandwich complexes of cobalt, rhodium, and ruthenium bridged by C_2B_3 or C_3B_2 rings: synthesis, structure, and electrochemistry", *Inorg. Chem.*, vol. 29, 5157, 1990.
- [72] 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.
- [73] M. J. Frisch et al., "Gaussian 03, revision C.02", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [74] G. E. Froudakis, A. D. Zdetsis, M. Mühlhäuser, B. Engels, and S. D. Peyerimhoff, "A comparative ab initio study of the Si_2C_4 , Si_3C_3 , and Si_4C_2 clusters", *J. Chem. Phys.*, vol. 101, 6790, 1994.
- [75] 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.
- [76] C. S. Garoufalidis, 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.
- [77] J. L. Golea, J. D. Stout, W. L. Rauch, and Z. L. Wang, "Direct synthesis of silicon nanowires, silica nanospheres, and wire-like nanosphere agglomerates", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, 2346, 2000.
- [78] Graham E. Fagg and Jack J. Dongarra, "PVMPI: An integration of the pvm and mpi systems", Technical report, University of Tennessee, May 1996.
- [79] 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.
- [80] Russell N. Grimes, "Cluster forming and cage fusion in metallocarborane chemistry", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 143, 71, 1995.
- [81] Russell N. Grimes, "Metal-carborane multidecker sandwich complexes as building blocks for new materials", *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 10, 209, 1996.

- [82] Russell N. Grimes, "Metallacarboranes in the new millenium", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 200, 773, 2000.
- [83] D. R. Hamann and L. F. Mattheiss, "Energetics of silicide interface formation", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, 2517, 1985.
- [84] C. Hättig, "Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation", *J. Chem. Phys.*, vol. 118, 7751, 2003.
- [85] J. He and C. M. Lilley, "Surface effect on the elastic behavior of static bending nanowires", *Nano Lett.*, vol. 8, 1798, 2008.
- [86] Rolf Heinzmann and Reinhart Ahlrichs, "Population analysis based on occupation numbers of modified atomic orbitals (MAOs)", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, vol. 42, 33, 1976.
- [87] H. Hiura, T. Miyazaki, and T. Kanayama, "Formation of metal-encapsulating Si cage clusters", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, 1733, 2001.
- [88] Roald Hoffmann, "Building bridges between inorganic and organic chemistry", *Angew Chem. Inr. Ed. Engl.*, vol. 21, 711, 1982.
- [89] R. Hoffmann, "A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, 601, 1988.
- [90] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, and B. A. Korgel, "Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires", *Science*, vol. 287, 1471, 2000.
- [91] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, and B. A. Korgel, "Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires", *Science*, vol. 287, 1471, 2000.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] K. Jackson and B. Nellermoe, "Zr@Si₂₀: a strongly bound Si endohedral system", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 254, 249, 1996.
- [95] G. Y. Jing, H. L. Duan, X. M. Sun, Z. S. Zhang, J. Xu, Y. D. Li, J. X. Wang, and D. P. Yu, "Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic-force microscopy", *Phys. Rev. B*, vol. 73, 235409, 2006.
- [96] Universität Karlsruhe, "Turbomole (version 5.6)", Universität Karlsruhe, 2000.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] Emmanuel N. Koukaras, Christos S. Garoufalis, and Aristides D. Zdetsis, "Structure and properties of the NiSi₁₂ cluster from all-electron ab initio calculations", *Phys. Rev. B*, vol. 73, 235417, 2006.
- [100] V. Kumar, "Novel caged clusters of silicon: Fullerenes, Frank-Kasper polyhedron and cubic", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26, 109, 2003.

- [101] V. Kumar, "Novel metal-encapsulated caged clusters of silicon and germanium", *Eur. Phys. J. D*, vol. 24, 227, 2003.
- [102] V. Kumar, "Predictions of novel nanostructures of silicon by metal encapsulation", *Com. Mat. Sci.*, vol. 30, 260, 2004.
- [103] 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 $M@Si_{16}$ ($M=Ti$ and Zr) clusters", *Phys. Rev. B*, vol. 68, 155412, 2003.
- [104] V. Kumar and Y. Kawazoe, "Metal-encapsulated fullerenelike and cubic caged clusters of silicon", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, 045503, 2001.
- [105] V. Kumar and Y. Kawazoe, "Magic behavior of $Si_{15}M$ and $Si_{16}M$ ($M=Cr$, Mo and W) clusters", *Phys. Rev. B*, vol. 65, 073404, 2002.
- [106] 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.
- [107] V. Kumar and Y. Kawazoe, "Erratum:metal-encapsulated fullerenelike and cubic caged clusters of silicon", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, 199901, 2003.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] P. W. Leu, A. Svizhenko, and K. Cho, "Ab Initio calculations of the mechanical and electronic properties of strained si nanowires", *Phys. Rev. B*, vol. 77, 235305, 2008.
- [111] 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.
- [112] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong, and S. T. Lee, "Small-diameter silicon nanowire surfaces", *Science*, vol. 299, 1874, 2003.
- [113] M. Mathis, J. Semke, J. Mahdavi, and T. Ott, "The macroscopic behavior of the congestion avoidance algorithm", *Computer Communications Review*, vol. 27, 3, 1997.
- [114] 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.
- [115] D. Melnikov and J. R. Chelikowsky, "Electron affinities and ionization energies in Si and Ge nanocrystals", *Phys. Rev. B*, vol. 69, 113305, 2004.
- [116] M. Menon, A. Andriotis, and G. Froudakis, "Structure and stability of Ni-encapsulated Si nanotube", *Nano Lett.*, vol. 2, 301, 2002.
- [117] T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, "Topology and energetics of metal-encapsulating Si fullerenelike cage clusters", *Phys. Rev. B*, vol. 66, 121403, 2002.
- [118] 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.
- [119] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, vol. 13, 5188, 1976.

- [120] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science*, vol. 279, 208, 1998.
- [121] 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.
- [122] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, and M. Menon, "Understanding the structure of metal encapsulated Si cages and nanotubes: Role of symmetry and *d*-band filling", *J. Chem. Phys.*, vol. 119, 7498, 2003.
- [123] M. Mühlhäuser, G. E. Froudakis, A. D. Zdetsis, and S. D. Peyerimhoff, "Importance of multicenter bonding in the structure of Si_3C_3 ", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 204, 617, 1993.
- [124] R. E. Rudd and B. Lee, "Mechanics of silicon nanowires: Size-dependent elasticity from first principles", *Mol. Sim.*, vol. 34, 1, 2008.
- [125] J. E. Northrup, "Structure of si(100)h: Dependence on the H chemical potential", *Phys. Rev. B*, vol. 44, 1419, 1991.
- [126] Noel M. O'Boyle and Johannes G. Vos, "Gausssum 1.0", Dublin City University, 2005. Available at <http://gausssum.sourceforge.net>, 2005.
- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B*, vol. 33, 8822, 1986.
- [130] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 3865, 1996.
- [131] I. Ponomareva, M. Menon, D. Srivastava, and A. N. Andriotis, "Structure, stability, and quantum conductivity of small diameter silicon nanowires", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, 265502, 2005.
- [132] I. Ponomareva, E. Richter, A. N. Andriotis, and M. Menon, "Oscillatory band gap behavior in small diameter si-clathrate nanowires", *Nano Lett.*, vol. 7, 3424, 2007.
- [133] D. E. Prober, "Astronomers look to nanotechnology", *Nature Nanotechnology*, vol. 3, 459, 2008.
- [134] 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.
- [135] Y. Rekhter, B. Moskowitz, and D. Karrenberg, "RFC1918, address allocation for private internets", World Wide Web, <http://rfc.net/rfc1918.html>, Feb. 1996.
- [136] Keith R. Roby, "Quantum theory of chemical valence concepts I. definition of the charge on an atom in a molecule and of occupation numbers for electron density shared between atoms", *Mol. Phys.*, vol. 27, 81, 1974.
- [137] 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.

- [138] 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.
- [139] 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.
- [140] P. Sen and L. Mitas, “Electronic structure and ground states of transition metals encapsulated in a Si₁₂ hexagonal prism cage”, *Phys. Rev. B*, vol. 68, 155404, 2003.
- [141] 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.
- [142] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree–Fock method”, *Phys. Rev.*, vol. 81, 385, 1951.
- [143] Martin Stephan, Peter Mueller, Ulrich Zenneck, Hans Pritzkow, Walter Siebert, and Russell N. Grimes, “Organotransition-metal metallacarboranes. 37. paramagnetic iron-cobalt and dicobalt triple-decker sandwich complexes”, *Inorg. Chem.*, vol. 34, 2058, 1995.
- [144] 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.
- [145] 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.
- [146] R. T. Tung, “Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, 205310, 2001.
- [147] 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 – NiSi₂ epitaxial structures”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, 429, 1983.
- [148] 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.
- [149] T. Vo, A. J. Williamson, and G. Galli, “First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires”, *Phys. Rev. B*, vol. 74, 045116, 2006.
- [150] 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.
- [151] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, and I. Bello and S. T. Lee, “Si nanowires grown from silicon oxide”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 299, 237, 1999.
- [152] J. Wei, D. Olaya, B. S. Karasik, S. V. Pereverzev, A. V. Sergeev, and M. E. Gershenson, “Ultrasensitive hot-electron nanobolometers for terahertz astrophysics”, *Nature Nanotechnology*, vol. 3, 496, 2008.
- [153] 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.

- [154] A. D. Zdetsis, "The real structure of the Si₆ cluster", *Phys. Rev. A*, vol. 64, 023202, 2001.
- [155] Aristides D. Zdetsis, "Analogy of silicon clusters with deltahedral boranes: How far can it go? reexamining the structure of Si_n and Si_n²⁻, n = 5–13 clusters", *J. Chem. Phys.*, vol. 127, 244308, 2007.
- [156] Aristides D. Zdetsis, "Bonding and structural characteristics of Zn-, Cu-, and Ni-encapsulated si clusters: Density-functional theory calculations", *Phys. Rev. B*, vol. 75, 085409, 2007.
- [157] Aristides D. Zdetsis, "The boron connection: A parallel description of aromatic, bonding, and structural characteristics of hydrogenated silicon–carbon clusters and isovalent carboranes", *Inorg. Chem.*, vol. 47, 8823, 2008.
- [158] Aristides D. Zdetsis, "High-stability hydrogenated silicon–carbon clusters: A full study of Si₂C₂H₂ in comparison to Si₂C₂, C₂B₂H₄, and other similar species", *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, 5712, 2008.
- [159] Aristides D. Zdetsis, "Invited paper. the boron connection: From si6 to c6 and much more", *Comp. Lett.*, vol. 4, 1, 2008.
- [160] Aristides D. Zdetsis, "A new class of silicon-carbon clusters: A full study of the hydrogenated Si_nC₂H₂, n = 3, 4, 5, clusters in comparison with their isoelectronic carboranes C₂B_nH_{n+2}", *J. Chem. Phys.*, vol. 128, 184305, 2008.
- [161] Aristides D. Zdetsis, "From "structural democracy" to "boron connection"", *AIP Conf. Proc.*, vol. 1108, 231, 2009.
- [162] Aristides D. Zdetsis, "Success and pitfalls of the Si_{n-2}C₂H₂–C₂B_{n-2}H_n isolobal analogy: Depth and breadth of the boron connection", *J. Chem. Phys.*, vol. 130, 064304, 2009.
- [163] R. Q. Zhang, Y. Lifshitz, and S. T. Lee, "Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires", *Adv. Mater.*, vol. 15, 635, 2003.
- [164] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "Multiplexed electrical detection of cancer makers with nanowire sensor arrays", *Nature Biotechnology*, vol. 23, 1294, 2005.
- [165] P. Zhou, C. Wu, and X. Li, "Three-point bending young's modulus of nanowires", *Meas. Sci. Tech.*, vol. 19, 115703, 2008.
- [166] 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.
- [167] 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.

- ACF, *βλέπε* adiabatic connection formula
- adiabatic connection formula, 47
- AIM, *βλέπε* atoms in molecules
- approximation
 - Born–Oppenheimer, 8
- ASMP, *βλέπε* asymmetric multiprocessing
- asymmetric multiprocessing, 228
- atoms in molecules, 201, 207

- band bending, 150
- basis set, 19
 - correlation energy, 27
 - double zeta, 22
 - minimum basis set, 22
 - polarization function, 23
 - spatial, 86
 - split valence, 23
 - triple zeta, 22
 - truncation error, 19
- Beowulf, *βλέπε* συστοιχία μυθικός ήρωας, 223
- Born–Oppenheimer approximation, 8
- Brillouin, θεώρημα, 27
- broadening
 - Gaussian, 129, 131
 - Lorentzian, 109

- CASSCF, *βλέπε* complete active space SCF
- charge transfer, 137, 154
- chemical
 - hardness, 124, 137, 152, 154
 - potential, 39, 124, 137, 152, 154, 175
- CI, *βλέπε* configuration interaction
- cluster
 - atomic, 121
 - Beowulf, 221
 - class I, 228
 - class II, 228
 - Marylou4, 222
 - Moly, 223
 - Stallo, 223
- commodity off the shelf, 224
- complete active space SCF, 29
- configuration interaction, 27
 - full matrix, 27
 - limited, 27
 - truncated, 27
- configuration state function, 26
- contracted Gaussian function, 21, 74
- contraction
 - coefficients, 21
 - exponents, 21
 - length, 21
- COOP, *βλέπε* crystal orbital overlap population
- correlation energy, 25, 27
- COTS, *βλέπε* commodity off the shelf
- Coulomb
 - integral, 124
 - τελεστής, 13
- crystal orbital overlap population, 111, 112, 115, 131
- CSF, *βλέπε* configuration state function

- dangling bonds, 147
- Davidson, διόρθωση, 28
- DCI, *βλέπε* configuration interaction
- density functional theory, *βλέπε* theory, density functional
 - density of states, 108, 112, 131, 208, 211
 - partial, 108
- DFT, *βλέπε* theory, density functional
- diffuse function, 125, 138
- distributed shared memory, 228
- DOS, *βλέπε* density of states
- DZ, *βλέπε* basis set, double zeta

- electron
 - affinity, 124, 137, 154
 - correlation, 25
- electron density, 35, 211
- electronegativity, *βλέπε* Sanderson principle
- energy
 - adiabatic decker binding energy, 204
 - binding, 124, 130, 131, 172, 202
 - cohesive, 172
 - correlation, 25
 - decker binding energy, 202
 - electronic, 12, 86
 - embedding, 124, 130
 - exchange–correlation, 39
 - formation, 131, 172, 175
 - vertical decker binding energy, 204
- Euler–Lagrange, εξισώσεις, 39
- exchange operator, 13
- exchange–correlation, 11
 - energy, 39
- exchange–correlation potential, 40
- exponential wall, 35

- Fermi hole, 11
- Fermi level pinning, 122, 151
- flatband, 150

- Fock
 πίνακας, 88, 91
 τελεστής, 12
 functional, 35, 38, 42–48
- Gaussian
 broadening, 109, 129, 131
 orbital type, *βλέπε* orbital
 πρωταρχική συνάρτηση, 21, 74
 συνεπτυγμένη συνάρτηση, 21, 74
 generalized gradient approximation, 44
 GGA, *βλέπε* generalized gradient approximation
 Givens
 μέθοδος διαγωνιοποίησης, 93
 group theory, 51
 GTO, *βλέπε* orbital, Gaussian type
- H+H, *βλέπε* Half-and-Half method
 Half-and-Half method, 48
 Hartree product, 10
 Hartree–Fock
 method, 8, 12, 84
 εξισώσεις, 12–14, 91
 όριο, 19
 high-performance computing, 228
 HL, *βλέπε* HOMO–LUMO gap
 hole, *βλέπε* Fermi hole
 HOMO–LUMO gap, 124, 174, 203
 Householder
 μέθοδος διαγωνιοποίησης, 93
 HPC, *βλέπε* high-performance computing
- infrared, *βλέπε* spectrum
 integral
 electron repulsion, 80
 kinetic energy, 76
 nuclear attraction, 76
 ionization potential, 124, 137, 154
 IPR, *βλέπε* isolated pentagon rule
 IRR, *βλέπε* isolated rombus rule
 isolated pentagon rule, 126
 isolated rombus rule, 126
 isolobal principle, 198, 206
- Jacobi
 μέθοδος διαγωνιοποίησης, 93
 Jahn–Teller effect, 143
 jumbo frames, 225
 jumbograms, *βλέπε* jumbo frames
 junction
 ohmic, 149
 rectifying, 149
- Kohn–Sham effective potential, 40
 Kohn–Sham orbital equations, 41
- LCAO-MO, *βλέπε* linear combination atomic orbitals
- linear combination atomic orbitals, 16, 74, 110
 local density approximation, 42
 local spin density approximation, 43
 Lorentzian broadening, 109
- maximum transmission unit, 225
 MCSCF, *βλέπε* multiconfiguration SCF
 message passing interface, 227
 LAM/MPI, 227
 MPI-CH, 227
- method
 Hartree–Fock, 8
 self consistent field, 87
 molecular orbital, *βλέπε* orbital
 MPA, *βλέπε* Mulliken population analysis
 MPI, *βλέπε* message passing interface
 MTU, *βλέπε* maximum transmission unit
 Mulliken overlap population, 110
 Mulliken population analysis, 109
 multiconfiguration SCF, 29
 Møller–Plesset perturbation theory, 30
- nanowire, 157
 bending, 116, 169, 171, 176, 178, 181, 183, 184
 dihydride group canting, 167
 elasticity, 178, 181, 183, 184
 network file system, 226
 NFS, *βλέπε* network file system
 NUMA, 229
- occupation number
 of charge density, 85
 population analysis, 201, 206, 210, 217, 219
 thermal smearing, 125, 201
- orbital
 active, 29
 canonical spin orbital, 15, 41
 fragment, 109
 frontier, 134, 203
 Gaussian type, 19
 inactive, 29
 molecular, 10, 203
 natural, 29
 occupied, 13
 Slater type, 19
 spatial, 10
 spin orbital, 10
 virtual, 13, 29
- overlap
 integral, 75, 110
 matrix, 110
- PDOS, *βλέπε* density of states
 perturbation theory, 30
 polarization function, *βλέπε* basis set
 population analysis, *βλέπε* occupation number

- primitive Gaussian function, *βλέπε* Gaussian, πρωταρχική
- process, 229
- projected DOS, *βλέπε* density of states
- QTAIM, *βλέπε* atoms in molecules
- quantum wire, 158
- R-matrix, 88, 93
- Raman, *βλέπε* spectrum
- Rayleigh ratio, 11
- Rayleigh–Schrödinger perturbation theory, 30
- RDHA, *βλέπε* occupation number, population analysis
- resolution of the identity, 124
- RI–J, *βλέπε* resolution of the identity
- rsh, 227
- rule
 - isolated pentagon, 126
 - isolated rombus, 126
 - nanowire non-bending, 170
 - the boron connection, 198
- Sanderson principle, 154
- SCF, *βλέπε* self consistent field
- Schottky
 - barrier height, 149
 - diode, 149
 - σχέση Schottky–Mott, 150
 - φράγμα, 122, 149
- SDCI, *βλέπε* configuration interaction
- SDTQCI, *βλέπε* configuration interaction
- self consistent field method, 13, 17, 87
- SIMD, *βλέπε* single instruction multiple data
- single instruction multiple data, 94
- size consistency, 28
- Slater
 - determinant, 10
 - orbital type, *βλέπε* τροχιακό
- SMP, *βλέπε* symmetric multiprocessing
- spectrum
 - infrared, 124, 135
 - Raman, 124, 135
- spin polarization, 42, 211, 213
- SSE2, *βλέπε* Streaming SIMD Extensions
- ssh, 227
- stability calculation, 125
- STO, *βλέπε* orbital, Slater type
- Streaming SIMD Extensions, 93, 100
- surface reconstruction, 162, 169, 173, 193
- SV, *βλέπε* basis set, split valence
- symmetric multiprocessing, 229
- theory
 - bond polarization, 151
 - density functional, 154
- thermal smearing, *βλέπε* occupation number
- Thomas–Fermi, θεωρία, 36
- thread, 229
- TZ, *βλέπε* basis set, triple zeta
- variation theory, 11, 27
- $X\alpha$ method, 43
- αλληλεπίδραση διαμορφώσεων, 27
 - πίνακας πλήρους αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων, 27
 - περιορισμένη, 27
- ανταλλαγή, *βλέπε* συσχετισμός ανταλλαγής
- ανταλλαγής
 - τελεστής, 13
- αντισυμμετρίας
 - αρχή, 10
- απαγορευτική αρχή Pauli, 10
- αρχή Sanderson, *βλέπε* Sanderson principle
- αυτοσυνεπούς πεδίου, μέθοδος, 13, 17, 87
- βάση, *βλέπε* σύνολο βάσης
- γινόμενο Hartree, 10
- δίοδος Schottky, *βλέπε* Schottky diode
- διάχυτη συνάρτηση, 125
- διεργασία, *βλέπε* process
- διεύρυνση
 - Gaussian, 109, 129, 131
 - Lorentzian, 109
- δυναμικό
 - ανταλλαγής–συσχέτισης, 40
 - ενεργό δυναμικό Kohn–Sham, 40
- δυναμικό ιονισμού, 124, 137, 154
- εκθετικός τοίχος, 35
- ενέργεια
 - ανταλλαγής–συσχετισμού, 39
 - ενσωμάτωσης, 124, 130
 - ηλεκτρονιακή, 12, 86
 - συνδέσεως, 124, 130, 131, 172, 202
 - συνδέσεως επιπέδων, 202
 - συνδέσεως επιπέδων, αδιαβατική, 204
 - συνδέσεως επιπέδων, κάθετη, 204
 - συνοχής, 172
 - συσχετισμού, 25, 27
 - σχηματισμού, 131, 172
- επαφή
 - ανορθώνουσα, 149
 - ωμική, 149
- επιφανειακή επαναδόμηση, 162, 169, 173, 193
- ευστάθειας, υπολογισμοί, 125
- ηλεκτραρνητικότητα, *βλέπε* Sanderson principle
- ηλεκτρονιακή
 - συσχέτιση, 25
- ηλεκτρονιακή πυκνότητα, 35, 211
 - θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας, 33
- ηλεκτροσυγγένεια, 124, 137, 154
- θεωρία
 - διαταραχών Møller–Plesset, 30
 - διαταραχών Rayleigh–Schrödinger, 30

- μεταβολών, 11
 ομάδων, 51
 πόλωσης δεσμού, 151
 συναρτησιακού πυκνότητας, 154
 ισολοβική αρχή, 198, 206
 κάμψη ζωνών, 150
 κανόνας
 the boron connection, 198
 απομονωμένων πεντάγωνων, 126
 απομονωμένων ρόμβων, 126
 μη-καμπύλωσης νανοσυρμάτων, 170
 κατάληψη
 ανάλυση πληθυσμών, 201, 206, 210, 217, 219
 αριθμός, 85
 κβαντικό σύρμα, 158
 λόγος Rayleigh, 11
 μέθοδος
 Half-and-Half, 48
 Hartree-Fock, 12, 84
 $X\alpha$, 43
 αυτοσυνεπούς πεδίου, 87
 γενικευμένης βαθμίδας, 44
 μεταβολές, *βλέπε* θεωρία μεταβολών
 μεταβολών, θεωρία, 27
 μοριακό τροχιακό, *βλέπε* τροχιακό
 νήμα, *βλέπε* thread
 νανοςύρμα, 157
 ελαστικότητα, 178, 181, 183, 184
 καμπύλωση, 116, 169, 171, 176, 178, 181, 183, 184
 κύρτωση διϋδριτών, 167
 ολοκλήρωμα
 Coulomb, 124
 επικάλυψης, 75, 110
 ηλεκτρονικής άπωσης, 80
 κινητικής ενέργειας, 76
 πυρηνικής έλξης, 76
 οπί Fermi, 11
 ορίζουσα Slater, 10
 πληθυσμών, ανάλυση, *βλέπε* κατάληψη, ανάλυση πληθυσμών
 πολλαπλασιασμός πινάκων, 93
 προσέγγιση
 Born-Oppenheimer, 8
 τοπικής spin-πυκνότητας, 43
 τοπικής πυκνότητας, 42
 πυκνότητα ηλεκτρονιακή, *βλέπε* ηλεκτρονιακή πυκνότητα
 πυκνότητα καταστάσεων, 131, 208, 211
 πόλωση spin, 42, 211, 213
 συνάρτηση πόλωσης, *βλέπε* σύνολο βάσης
 συναρτησιακό, 35, 38, 42-48
 συσσωμάτωμα ατομικό, 121
 συστοιχία
 Beowulf, 221
 Marylou4, 222
 Moly, 223
 Stallo, 223
 κλάση I, 228
 κλάση II, 228
 συσχέτιση, *βλέπε* ηλεκτρονιακή συσχέτιση
 συσχετισμός ανταλλαγής, 11
 σύνολο βάσης, 19
 διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους, 23
 διπλού ζήτα, 22
 ενέργεια συσχετισμού, 27
 πρωταρχική συνάρτηση Gaussian, 74
 συνάρτηση πόλωσης, 23
 σφάλμα περικοπής, 19
 σύνολο ελάχιστης βάσης, 22
 τριπλού ζήτα, 22
 χωρικό, 86
 τελεστής
 Coulomb, 13
 Fock, 12
 τροχιακό
 spin τροχιακό, 10
 ανενεργό, 29
 εικονικό, 13, 29
 ενεργό, 29
 κανονικό spin-τροχιακό, 15, 41
 κατειλημμένο, 13
 μοριακό, 10, 203
 συνοριακό, 134, 203
 τεμάχιο, 109
 τύπου Gaussian, 19
 τύπου Slater, 19
 φυσικό, 29
 χωρικό, 10
 φάσμα
 Raman, 124, 135
 υπέρυθρο, 124, 135
 φορτίου, μεταφορά, 137, 154
 φράγμα Schottky, *βλέπε* Schottky, φράγμα
 χάσμα HOMO-LUMO, *βλέπε* HOMO-LUMO gap
 χημική σκληρότητα, 124, 137, 154
 χημικό δυναμικό, 39, 124, 137, 152, 154
 όριο Hartree-Fock, 19