



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ
ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας
και
κραματικών στοιχείων σε υάλους GeSe-In**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της Μαγγιώρου Ελένης**

Ερευνητικός Επιβλέπων:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Ευάγγελος Χριστοφόρου	Κωστής Παρασκευαΐδης

Αθήνα, Μάρτιος, 2014

Ερευνητικές δημοσιεύσεις

Από την ανα χείρας εργασία, έχουν προκύψει οι ακόλουθες ερευνητικές δημοσιεύσεις:

1. Antipas, G.S.E., Mangiorou, E. and Hristoforou, E., “Solute-solvent interactions and atomic cohesion in GeSe₄ and GeSe₄In₅ metallic glasses”, Materials Express, Institute of Physics (IOP), accepted February 2014.
2. Antipas, G.S.E., E. Mangiorou, and E. Hristoforou, “The effect of Indium content on the atomic environment and cluster stability of GeSe₄In_x metallic glasses” submitted to the Journal of non Crystalline Solids, Elsevier, February 2014.

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, Καθηγητή Ηλεκτρονικών Υλικών του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ για την επίβλεψη, τις συμβουλές και την αμέριστη συμπαράστασή του κατά την εκπόνηση της παρούσης εργασίας και γενικά για την πολύτιμη συμβολή του για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Εξίσου ευχαριστώ το Δρ. Γεώργιο Αντύπα, ερευνητή του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ για την οργάνωση και επίβλεψη της εργασίας, καθώς και την δρομολόγηση των ερευνητικών δημοσιεύσεων που προέκυψαν από αυτή. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Στάθη και Αλεξάνδρα και τις αδερφές μου, Παναγιώτα και Εμμανουέλα, για την αμέριστη και έμπρακτη συμπαράσταση και ενθάρρυνσή τους σε όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας. Βαθιά ευχαριστώ όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας και Τεχνολογίας Υλικών, τόσο για τις πολύτιμες συμβουλές τους στα διάφορα δύσκολα στάδια της εργασίας αυτής και κυρίως τους Ελευθέριο-Χρήστο Σταθάρα και Πολυξένη Βουρνά, όσο και για τον τρόπο που με υποδέχτηκαν και με βοήθησαν να ενταχθώ στην ερευνητική ομάδα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να απευθύνω στον Χρίστο Σταθόπουλο για την καθοριστική του βοήθεια και την άμετρη ηθική συμπαράσταση, ο οποίος με στήριξε σε κάθε φάση της πορείας μου με υπομονή. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τις πολύ καλές μου φίλες, Φιλία, Ιωάννα και Δήμητρα που ήταν πάντα κοντά μου σε ότι και αν χρειάστηκα, και που με εφοδίαζαν με κουράγιο.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ατομική τοπολογία και η ηλεκτρονική δομή μεταλλικών υάλων με στοιχειομετρία $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{100-x}\text{In}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ at%) δια της χρήσης της μεθόδου ανάστροφου Monte Carlo (Reverse Monte Carlo - RMC). Η μέθοδος RMC συνίσταται στην κατασκευή ενός κυβικού όγκου ελέγχου (supercell), ο οποίος περιέχει άτομα με αριθμητική πυκνότητα τέτοια ώστε να τηρείται η στοιχειομετρία του υλικού. Οι θέσεις των ατόμων στη συνέχεια αναδιατάσσονται βάσει τυχειότητας αλλά υπό την παρουσία δύο σημαντικών περιορισμών: α) τη σύγκλιση του θεωρητικού συντελεστή δομής (Structure Factor – SF), δηλαδή αυτού που προκύπτει από τις θέσεις των ατόμων εάν στον όγκο ελέγχου εφαρμοστεί περιοδικότητα και β) τη σύγκλιση της θεωρητικής ακτινικής συνάρτησης κατανομής ζευγών (Pair Distribution Function – PDF) προς την αντίστοιχη πειραματική. Τα πειραματικά δεδομένα SF και PDF προέκυψαν από πειράματα ολικής σκέδασης: α) περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD) και β) απορρόφησης ακτίνων X (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS).

Από τους στοιχειώδεις όγκους ελέγχου που προέκυψαν μέσω RMC – δηλ. των συστημάτων $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{100-x}\text{In}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ at%) – απομονώθηκαν αντιπροσωπευτικά μεταλλικά συμπλέγματα (clusters) προς μελέτη της ηλεκτρονικής δομής με βάση την Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT). Στην περίπτωση του συστήματος GeSe_4 , συμπλέγματα με κεντρικό άτομο το Ge είχαν αριθμό μέσης συναρμογής μεταξύ 14 και 15, ενώ αντίστοιχα στα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο το Se η μέση συναρμογή ήταν 14. Επιπροσθέτως, η μεγαλύτερη συγκέντρωση συμπλεγμάτων με αριθμό συναρμογής 14 παρατηρήθηκε εντός σφαιρικού φλοιού ακτίνας 4-6 Å από το κέντρο του κυβικού όγκου ελέγχου. Ομοίως, στο κράμα GeSe_4In_5 , τα πλέον αντιπροσωπευτικά συμπλέγματα παρατηρήθηκαν εντός σφαιρικού φλοιού ακτίνας έως 6 Å από το κέντρο του όγκου ελέγχου RMC με μέση συναρμογή μεταξύ 14 και 15.

Οι συνιστώσες της δεσμικής ενέργειας (ενέργεια Pauli, ηλεκτροστατική ενέργεια και η ενέργεια που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των τροχιακών) των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων έδειξαν ότι εκείνα με κεντρικό άτομο Se παρουσίασαν οριακά υψηλότερο αριθμό συνοχής σε σχέση με άλλα συμπλέγματα τα

οποία είχαν κεντρικό άτομο Ge, όπως διαπιστώθηκε στο κράμα GeSe_4 . Αντίστοιχα, η δεσμική ενέργεια είναι σχεδόν η ίδια για όλα τα συμπλέγματα ανεξαρτήτως είδους κεντρικού ατόμου για το GeSe_4In_5 .

Από τη μελέτη των χαλκογενίδων, με σύσταση $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, διαπιστώθηκε ότι η περίσσεια ατόμων In στην ύαλο $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ μείωσε σημαντικά την ικανότητα δημιουργίας δεσμών Ge-Se ευνοώντας την δημιουργία δεσμών Se-In. Η συνεισφορά των δεσμών Se-Se στην δημιουργία συμπλεγμάτων στην πρώτη σφαίρα συναρμογής ήταν αμυδρή. Με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας In στις συγκεκριμένες άμορφες υάλους παρατηρήθηκε ότι τα συμπλέγματα που είχαν κεντρικό άτομο Ge σχηματίζονταν σε ακτινική απόσταση μεγαλύτερη των 4 Å από το κέντρο του όγκου ελέγχου RMC, ενώ σε μικρότερη απόσταση οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Ge-Se ήταν ελάχιστες. Στο μερικό διάγραμμα συνάρτησης κατανομής ζεύγους Se-In εμφανίζεται πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος των αλληλεπιδράσεων των ατόμων Se-In στην δημιουργία της δεύτερης σφαίρας συναρμογής.

Τέλος, μια εξαιρετικά σημαντική διαπίστωση στις υάλους $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ ήταν το γεγονός ότι η πλειοψηφία των συμπλεγμάτων περιείχε άτομα Se, τα οποία δημιουργούσαν τις ευνοϊκότερες συνθήκες ώστε τα συγκεκριμένα συμπλέγματα να βρίσκονται στην πιο σταθερή κατάσταση, ενώ η παρουσία των ατόμων In μείωνε τον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge, καθώς και την αριθμητική πυκνότητα αυτών. Ακόμη, τα άτομα In δημιούργησαν το κατάλληλο ατομικό περιβάλλον, ώστε οι πληθυσμοί των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων της υάλου να ευνοούν και να προκαλούν την δημιουργία δεσμών των ατόμων Se με άλλα άτομα, επηρεάζοντας με καθοριστικό τρόπο τους δεσμούς Ge-Se και Se-Se.

Λέξεις Κλειδιά:

Ge-Se-In υάλοι, αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας-διαλύτη, ηλεκτρονική δομή, μέθοδος αναστροφου Monte Carlo (RMC), Θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT)

Abstract

In the present study, the atomic topology and electronic structure of metallic glasses with stoichiometry $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{100-x}\text{In}_x$ ($x = 0.5$ at.%) were studied on the basis of the method Reverse Monte Carlo (RMC). The RMC method generates a supercell, which contains atoms with number density such as to comply with the stoichiometry of the material. The positions of the atoms are then reordered in the basis of randomness but in the presence of two important constraints: a) the convergence of theoretical Structure Factor (SF), which resulting from the positions of the atoms in the volume control if applied periodicity and b) the convergence of theoretical Pair Distribution Function (PDF) to the corresponding experimental.

The experimental data of PDF and SF were retrieved from total scattering experiments X-Ray Diffraction (XRD) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS). – The most representative metal clusters isolated from RMC supercell to study the electronic structure based on Density Functional Theory (DFT).

In the case of the GeSe_4 system, Ge-centered cluster coordination number by matrix elements, was between 14 and 15 while Se centers were principally coordinated by 14. The locus of the highest concentration of 14-fold coordinated clusters was within a region of radial distance up to 4-6 Å from the RMC simulation box origin. Similarly, in the GeSe_4In_5 alloy, the most representative clusters were located within the radial region of up to 6 Å from the RMC box origin with 14-fold and 15-fold coordination for all clusters at average number density of between 0.03 and 0.04 atoms/Å³.

Binding energy decomposition of the most representative clusters indicated that Se centers achieved marginally higher cohesion compared to Ge for GeSe_4 alloy. Correspondingly, the binding energy is the almost the same for all different kind centered clusters for the GeSe_4In_5 .

From the study of chalcogenides with composition $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ and $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, found that the excess In content demoted Ge-Se bonding in favor of Se-In while the contribution of Se-Se in first coordination shell order was faint. The Se-In partial was also found to be important towards coordination of the second coordination shell.

Upon transition to the In-richer glass, there was formation of rich Ge-centered clusters at radial distances further than 4 Å from the RMC box center, which was taken

to signify a reduction of Ge-Se interactions at lower radial distances. As an important finding, cluster coordination by the Se species promoted stability while, conclusively, In coordination lowered cluster stability by intervening in the Ge-Se and Se-Se networks.

Keywords:

Ge-Se-In glass; solute-solvent interactions; electronic structure; density functional theory, Reverse Monte Carlo (RMC)

Πίνακας περιεχομένων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	8
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	12
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ GeSe_4 ΚΑΙ GeSe_4In_5	12
1. Συναρτήσεις κατανομής ζεύγους (Pair distribution functions, PDF)	12
2. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων του ατομικού περιβάλλοντος των υάλων και επιλογή των συμπλεγμάτων.	14
3. Δεσμική ενέργεια συμπλεγμάτων	19
4. Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) και αλληλεπιδράσεις μοριακών τροχιακών	22
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ ΚΑΙ $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$	26
1. Συναρτήσεις κατανομών ζεύγους (Pair distribution functions ή PDF)	26
2. Στατιστική μελέτη των ατομικών περιβαλλόντων των δύο κραμάτων και επιλογή συμπλεγμάτων.	30
3. Δεσμική ενέργεια συμπλεγμάτων και αλληλεπιδράσεις των μοριακών τροχιακών τους	37
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	46
Ο ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΑ ΑΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ	46
1. Κρυσταλλικά υλικά	47
2. Άμορφα υλικά	49
3. Ημικρυσταλλικά υλικά	51
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	53
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΑΝΑΣΤΡΟΦΟΥ ΜΟΝΤΕ ΚΑΡΛΟ (REVERSE MONTE CARLO – RMC)	53
1. Οι αλγόριθμοι Metropolis Monte Carlo και Reverse Monte Carlo	53
2. Δεδομένα Περίθλασης και οι Γεωμετρικοί Περιορισμοί	56
3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD) και περίθλαση νετρονίων (ND)	56
4. Γιατί το RMC και όχι κάποια άλλη μέθοδος προσομοίωσης	59
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ	60
ΜΙΑ ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY)	60
1. Το πρόβλημα της δομής της ύλης	61
2. Κβαντική Περιγραφή πολυηλεκτρονικού συστήματος	62
3. Χαμιλτονιανή του προς μελέτη συστήματος	64

4.	Προσεγγίσεις	66
5.	Αρχή των μεταβολών	67
6.	Η προσέγγιση Born - Oppenheimer	68
7.	Η Θεωρία Hartree- Fock	70
8.	Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας - Density Functional Theory (DFT)	73
ΣΥΝΟΛΑ ΒΑΣΗΣ		77
1.	Εισαγωγή στα σύνολα βάσης	77
2.	Τροχιακά τύπου Slater (STO)	78
3.	Τροχιακά τύπου Gauss (GTO)	79
4.	Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)	80
5.	Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)	80
6.	Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)	81
7.	Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO	81
8.	Σύνολα βάσης συμπυκνωμένων GTO (Contracted Gaussian Basis Set)	82
9.	Επιλογή κατάλληλου συνόλου βάσης	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		85

Εισαγωγή

Τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, τα άμορφα κράματα έχουν προσελκύσει το όλο και αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως πρόδρομοι για την παραγωγή νανοκρυσταλλικών δομών μέσω της διαδικασίας της κρυστάλλωσης, εξαιτίας των καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους [1], της μαλακής και σκληρής μαγνήτισης [2, 3] που μπορεί να διαθέτουν, της υψηλής μαγνητοσυστολής σε χαμηλά εφαρμοζόμενα πεδία, καθώς και τις υψηλές καταλυτικές τους ιδιότητες [4, 5].

Στα πλεονεκτήματα των άμορφων υλικών συγκαταλέγονται και οι απλές διαδικασίες παρασκευής τους [4], η χαμηλή ευαισθησία που παρουσιάζουν σε ανεπιθύμητες προσμίξεις [6], καθώς και η δυνατότητα παραγωγής λεπτών και υπερλεπτών υμενίων με διαφορετικές συστάσεις χρησιμοποιώντας κλασικά συστήματα για εναπόθεση π.χ. συστήματα για εξάχνωση υπό κενό, sputtering, spin-coating, μέθοδος sol-gel κτλ. Μια σύντομη εισαγωγή στις έννοιες περί άμορφων υλικών καθώς και στην κατάταξη αυτών σε χρηστικές ομάδες παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι.

Λόγω απουσίας περιοδικής δομής, όλα τα μαθηματικά “τεχνάσματα” που εφαρμόζονται στην μελέτη της κρυσταλλικής κατάστασης της ύλης παύουν να ισχύουν στα άμορφα υλικά. Γι’ αυτό παρουσιάζονται σημαντικές δυσκολίες στην κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων αυτών των υλικών και συνεπώς έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον τόσο για την απόκτηση θεμελιώδους γνώσης για την άμορφη κατάσταση όσο και για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους που είναι χρήσιμες σε εφαρμογές [7].

Στην παρούσα εργασία μελετώνται συστήματα χαλκογονούχων ενώσεων (chalcogenides). Ως “χαλκογενή” (chalcogens) αναφέρονται τα στοιχεία της ομάδας VI-A του περιοδικού πίνακα, δηλαδή τα S, Se και Te σε πρόσμιξη με στοιχεία όπως As, Ge, P, Bi, Si, Sb, Ga, Ag. Αν και το οξυγόνο επίσης ανήκει στην ομάδα των χαλκογενών στοιχείων, παραδοσιακά οι ενώσεις του (δηλαδή τα οξείδια) δε θεωρούνται ότι εμπίπτουν στην κατηγορία των χαλκογονούχων ενώσεων και μελετώνται ξεχωριστά [8]. Ίσως η πλέον σημαντική ιδιότητα των χαλκογονούχων ενώσεων είναι το γεγονός ότι αποτελούν άμορφους ημιαγωγούς.

Η αγωγιμότητα των άμορφων χαλκογενίδων παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1955 από τους Goryunova & Kolomiets [9]. Το 1960, οι Ioffe & Regel [10] διαπίστωσαν ότι το χάσμα των ενεργειακών ζωνών εξαρτάται από την παρουσία δομής

μικρής εμβέλειας (short range order) και όχι από μακράς εμβέλειας (long range order). Ακόμη, παρατήρησαν ότι στην άμορφη δομή ενός υλικού διατηρείται σε κάποιο ποσοστό και ο αριθμός συναρμογής της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής (εάν υπάρχει). Ο Άντερσον [11] στην προσπάθεια του να εξηγήσει την αγωγιμότητα στους κρυσταλλικούς αντισταθμισμένους ημιαγωγούς, εισήγαγε την έννοια της τοπικής συναρμογής.

Τα ενεργειακά χάσματα των χαλκογενίδων κυμαίνονται στην κλίμακα των 3-0.5 eV. Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων φθίνουν κατά την σειρά [12]:



Το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα των ενώσεων αυτό εμπίπτει στην φασματική περιοχή του ορατού φωτός και του εγγύς υπερύθρου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πλήθους φωτο – επαγόμενων (μη-θερμικών) φαινομένων όταν τα υλικά αυτά ακτινοβοληθούν με φως κατάλληλου μήκους κύματος και πυκνότητας ισχύος.

Ιδιότητες	Τιμές
Ενέργεια φωνονίων (cm^{-1})	330 – 380
Ενέργεια μεταφοράς (μm^{-1})	0.5 – 10.0
Δείκτης διάθλασης, n	2.3 – 2.7
Σκληρότητα ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)	100 – 200
Θερμική διαστολή ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	240 – 250

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες των χαλκογενούχων υάλων- πηγή MehtaN., 2006[6]

Οι εφαρμογές των χαλκογενίδων συχνά εντοπίζονται σε τομείς της ιατρικής, του στρατού ακόμα και σε πολύ απλές εφαρμογές της καθημερινότητας μας[6]. Οι χαλκογενίδες χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν οπτικοί διακόπτες[13, 14], ως ξηρογραφικά[15] και θερμοηλεκτρικά[16] υλικά, φωτοευαίσθητα[17] και ολογραφικά [18, 19] υλικά, ως επανεγγράψιμοι οπτικοί σκληροί δίσκοι, CDs και DVDs[20], οπτικά φίλτρα, οπτικοί αισθητήρες[21], λεπτά υμένια που λειτουργούν ως κυματοδηγοί[22], για την δημιουργία μη γραμμικών στοιχείων[23], για την δημιουργία καμερών νυχτερινής όρασης [24, 25] κλπ.

Η προσθήκη ενός τρίτου συστατικού σε υάλους Ge–Se αύξησε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας αναφορικά με τη δομή του συγκεκριμένου συστήματος [26, 27] σχετικά με εφαρμογές όπως η κατασκευή μεμβρανών άμορφων χαλκογενίδων

(chalcogenides) καθώς και η δημιουργία εκλεκτικών ηλεκτρόδιων ιόντων για την ανίχνευση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα [28].

Το αρχικό ενδιαφέρον για τη μήτρα Ge – Se οφείλεται στην ικανότητα σύνθεσης εξαιρετων ημιαγώγιμων υλικών, με άμεσο αποτέλεσμα να αναπτυχθεί η ανάγκη για τη διερεύνηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων σε άμορφα συστήματα Ge – Se, η οποία μελετάται συστηματικά τις τελευταίες δεκαετίες. Δύο ιδιότητες της άμορφης μήτρας Ge–Se που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι οι εξής:

- i. το οπτικό χάσμα των υάλων αυτών (για παράδειγμα, η παλμική φασματοσκοπία [29, 30] σε συστήματα υάλων Ge–Se, αποκάλυψε τον βασικό ρόλο του χάσματος ενός συστήματος σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών, που είχαν κατασκευαστεί από Ge–Se) και
- ii. η επίδραση των προσθηκών άλλων στοιχείων στη μήτρα Ge–Se.

Τυπικά, η εισαγωγή στοιχείων Bi ή Pb σε μία ύαλο Ge-Se επάγει αλλαγή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή μετατρέπει έναν ημιαγωγό τύπου p σε n, και παράλληλα συνοδεύεται και από τη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του [31]. Έχει προσδιοριστεί ότι η προσθήκη In σε μήτρα Ge-Se, επιφέρει αλλαγές στην θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) της υάλου Ge - Se στην κλίμακα προσθήκης 5-8 % In [32]. Με την παραδοχή ότι τα άτομα In, αφού σχηματίσουν μεταξύ τους δεσμούς, λαμβάνουν τετραεδρική διάταξη στο χώρο, η ενέργεια Fermi, E_F , έχει αποδειχθεί ότι μετακινείται προς την ζώνη σθένους με την συνεχή αύξηση της περιεκτικότητας In, διατηρώντας τον χαρακτήρα αγωγιμότητας τύπου p του υλικού [33]. Επιπλέον, για περιεκτικότητα In έως 10%, το οπτικό χάσμα ενός τριμερούς υλικού παραμένει ανεπηρέαστο, ενώ η ενέργεια που χρειάζεται ώστε να υπάρξει ηλεκτρική διέγερση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό [33]. Ως εκ τούτου, ο ρόλος δράσης της διαλυμένης ουσίας δεν είναι ακόμη απόλυτα σαφής. Στις τριμερείς υάλους χαλκογενίδων, στις οποίες η σύσταση των δύο στοιχείων είναι καθορισμένη, ο ατομικός όγκος φαίνεται να καθορίζεται από την απαιτούμενη μέση συναρμογή του κάθε ατομικού είδους [34] στην ύαλο. Στις περισσότερες ομοιοπολικές υάλους αυτού του είδους, ο αριθμός συναρμογής υπακούει τον κανόνα $8 - N$, όπου το N είναι ο αριθμός σθένους του ατόμου [34].

Στο παρελθόν, είχε προταθεί ότι η σταθερότητα της υαλώδους κατάστασης στα συστήματα χαλκογενίδων μπορεί να επιτευχθεί εφόσον υπάρχουν αρκετά ζεύγη μονήρων ηλεκτρονίων στη δομή του συστήματος [35] και τα οποία θα μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα κατιόντα άτομα που υπάρχουν στις χαλκογενίδες προς

σχηματισμό δεσμού και επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο την ικανότητα σχηματισμού της υάλου. Τα περισσότερα από αυτά τα ιόντα εισάγονται επιπρόσθετα σε μήτρες χαλκογενίδων και τείνουν να καταλαμβάνουν θέσεις με σκοπό την διαμόρφωση της χαμηλότερης ενέργειας (δηλαδή την ικανοποίηση του κανόνα $8 - N$, όπου N είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) ενός ατόμου. Τότε ο αριθμός συναρμογής υπολογίζεται ότι είναι ίσος με $A.S. = (8-N)$ [33]. Ως εκ τούτου, δεν διαταράσσουν αρνητικά την ισορροπία μεταξύ των στοιχείων του υλικού, που είναι είτε δότες είτε δέκτες ηλεκτρονίων και επομένως δεν επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες του υλικού. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις προσθήκης στοιχείων, που σχηματίζουν συγκεκριμένες κατανομές φορτίου, που με την σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε μια μείωση της ενέργειας που απαιτείται για να υπάρξει ηλεκτρική διέγερση [33].

Σε προηγούμενη εργασία των Kaban et al [36], προσδιορίστηκε η ατομική τοπολογία των τριμερών Ge-Se-In υάλων με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD), περίθλαση νετρονίων (Neutron Diffraction - ND) και πειραματικά φάσματα εκτεταμένης απορρόφησης ακτινών X λεπτής δομής του συγκεκριμένου υλικού (EXAFS). Στόχος αυτής της εργασίας είναι με χρήση της μεθόδου RMC να κατασκευαστεί ένας κυβικός όγκος ελέγχου (supercell), ο οποίος περιέχει άτομα με αριθμητική πυκνότητα τέτοια ώστε να τηρείται η στοιχειομετρία του υλικού. Οι θέσεις των ατόμων στη συνέχεια αναδιατάσσονται στη βάση τυχαιότητας αλλά υπό την παρουσία δύο σημαντικών περιορισμών:

α) τη σύγκλιση του θεωρητικού συντελεστή δομής (Structure Factor – SF), δηλαδή αυτού που προκύπτει από τις θέσεις των ατόμων εάν στον όγκο ελέγχου εφαρμοστεί περιοδικότητα και

β) τη σύγκλιση της θεωρητικής ακτινικής συνάρτησης κατανομής ζευγών (Pair Distribution Function – PDF) προς την αντίστοιχη πειραματική.

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η περαιτέρω ανάλυση της ατομικής τοπολογίας των συγκεκριμένων άμορφων χαλκογενίδων από τον προσδιορισμό των επί μέρους συναρτήσεων κατανομής ζεύγους (PDF) και την εξαγωγή της ατομικής συναρμογής σε επίπεδο μικρής εμβέλειας σε αυτές τις υάλους.

Η φιλοδοξία μας στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν η επέκταση της ανάλυσης σχετικά με την ατομική τοπολογία της τάξης των άμορφων υλικών $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{100-x}\text{In}_x$ ($x=0,5$ at%) στη σφαίρα της ηλεκτρονικής δομής και προς αυτή την κατεύθυνση θα παρουσιάσουμε αποδείξεις ότι και αυτά τα συστήματα μπορούν, στην

πραγματικότητα, να χαρακτηριστούν στη βάση διακριτών μεταλλικών συμπλεγμάτων (clusters) με κεντρικό άτομο Ge, Se ή In. Ακόμη, θα παρουσιάσουμε τη μεθοδολογία επιλογής τέτοιων συμπλεγμάτων βάσει της ακτινικής κατανομής της αριθμητικής πυκνότητας και του αριθμού συναρμογής των συμπλεγμάτων των υλικών αυτών.

Υλικά και Μέθοδοι

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν οι υάλιοι χαλκογενίδων με ονομαστικές ατομικές συνθέσεις GeSe_4 και GeSe_4In_x ($x = 5, 10, 15$). Αυτά συντετέθησαν [36] από στοιχεία Ge, Se και In, και για λόγους πληρότητας, επαναλήφθηκε αυτή η σύνθεση απαιτώντας τα συστατικά του κράματος να σφραγίζονται σε αμπούλες χαλαζία υπό πίεση της τάξεως των 10^{-3} Pa και να θερμαίνονται σταδιακά με ρυθμό $2^\circ \text{K}/\text{min}$, υπό συνεχή δονούμενη ανάδευση, έως ότου η θερμοκρασία τους φτάσει τους 1273°K .

Στη συνέχεια τα δείγματα ψύχθηκαν ταχέως σε ένα μίγμα νερού και πάγου και στην συνέχεια οι προκύπτουσες υάλιοι μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και μέσω της τεχνικής της εκτεταμένης απορρόφησης ακτίνων X λεπτής δομής (EXAFS). Στην συγκεκριμένη εργασία, τα πειραματικά πρωτογενή δεδομένα των μεθόδων XRD και EXAFS προσομοιώθηκαν με τη μέθοδο RMC, με την διαδικασία που αναφέραμε στην προηγούμενη ενότητα, μέσω της χρήσης του κώδικα μοριακής ανάλυσης RMC_POT [37]. Μια σύντομη περιγραφή της μεθόδου RMC, καθώς και του τρόπου λειτουργίας του αλγορίθμου που εκτελείται παρατίθεται στο Παράρτημα II.

Κατά την εκτέλεση της προσομοίωσης RMC χρησιμοποιήσαμε και διατηρήσαμε ίδιες τις ελάχιστες ενδοατομικές αποστάσεις (cut - offs) όπως προσδιορίστηκαν στο άρθρο των Kaban et al [36], και οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 2.

Μερικά	Ge-Ge	Ge-Se	Ge-In	Se-Se	Se-In	In-In
Cut off (Å)	3.0	2.1	3.1	2.1	2.4	3.3

Πίνακας 2. Οι ελάχιστες ενδοατομικές αποστάσεις (cut offs) που χρησιμοποιήθηκαν στην RMC προσομοίωση των υάλων Ge – Se – In.

Το κάθε κελί προσομοίωσης RMC (Στην εργασία αυτή, επειδή τα υλικά που μελετήσαμε ήταν άμορφα υλικά, χρησιμοποιήσαμε τον όρο κελί αντί κυψελίδα, επειδή ο όρος κυψελίδα εκφράζει μια περιοδικότητα που στην περίπτωση μας δεν ισχύει.) που προέκυψε περιέχει περίπου 3.000 άτομα με αριθμητική πυκνότητα που δίνεται στον Πίνακα 3 για κάθε διαφορετική σύσταση υάλου και στην οποία βασίστηκε η στοιχειομετρία της κάθε υάλου.

Σύστημα	Περιεκτικότητα σε In (at.%)			
	0	5	10	15
$\text{GeSe}_4\text{-In}$	0.0328 atoms/Å ³	0.0335 atoms/Å ³	0.0341 atoms/Å ³	0.0347 atoms/Å ³

Πίνακας 3. Η αριθμητική πυκνότητα του $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{100-x}\text{In}_x$ που χρησιμοποιήθηκε στην κάθε προσομοίωση του RMC.

Έπειτα, από την εφαρμογή των παραπάνω δεδομένων στο πρόγραμμά μας και συνεχή επίβλεψη της διαδικασίας της RMC προσομοίωσης με σκοπό να επιτύχουμε μέγιστη σύγκλιση των πειραματικών πρωτογενών δεδομένων με τα αντίστοιχα θεωρητικά, δημιουργήσαμε τελικά το κελί προσομοίωσης RMC (RMC-supercell), το οποίο αποτελεί μία αντιπροσωπευτική εικόνα της δομής της συγκεκριμένης χαλκογενίδας. Από το εκάστοτε κελί της κάθε σύστασης επιλέχθηκε ένας αριθμός συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge, Se ή In σε διάφορες θέσεις μέσα στο κελί προσομοίωσης RMC, αφού βέβαια πρώτα είχε προηγηθεί στατιστική μελέτη του εκάστοτε ατομικού περιβάλλοντος της υπό μελέτης χαλκογενίδας.

Τα επιλεχθέντα συμπλέγματα, στη συνέχεια, υφίσταντο μια διαδικασία μέσω της οποίας επανέρχονται, όσο αυτό είναι δυνατόν, στην χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση σύμφωνα με τις παραδοχές της Θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT), έπειτα από την αποκοπή τους από το κυβικό όγκο έλεγχου RMC (RMC-supercell), έτσι ώστε να ελεγχθούν περαιτέρω για τη συνοχή τους και την ηλεκτρονική τους δομή.

Οι υπολογισμοί DFT έγιναν χρησιμοποιώντας την μοριακή και την περιοδική έκδοση του προγράμματος Amsterdam density functional (ADF) [38] μέσα στην σφαίρα της γενικευμένης βαθμωτής προσέγγισης (Generalized Gradient Approximation, GGA). Η συσχέτιση και ανταλλαγή των ηλεκτρονίων προσεγγίστηκε με την λειτουργία (functional) BLYP [39, 40]. Κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων επεκτάθηκαν με την χρήση των μη συμπυκνωμένων TZP και TZ2P [39, 40] τροχιακών τύπου βάσης Slater (ένα τριπλο-ζ σεντ βάσης με ένα και δυο σεντ λειτουργικής πολικότητας αντίστοιχα) για όλα τα άτομα. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT) μπορεί να βρει ο αναγνώστης στο Παράρτημα III.

Έπειτα, έγιναν όλοι οι απαραίτητοι υπολογισμοί για τα ηλεκτρόνια των Ge ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$), Se ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$) και In ($[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$) που υπήρχαν σε κάθε σύμπλεγμα και διορθώθηκαν τα σχετικιστικά αυτά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας τη μηδενικής τάξης γενική προσέγγιση (ZORA) [41-43], μια απαίτηση που προϋποθέτει η παρουσία του In στην ύαλο. Κατ' αρχάς, τα απομονωμένα συμπλέγματα RMC δεν αντιστοιχούν σε κάποιο συγκεκριμένο επίπεδο της θεωρίας. Ως εκ τούτου, έπρεπε να βρεθούν στην θεμελιώδη κατάσταση, στο επίπεδο BLYP/TZ2P.

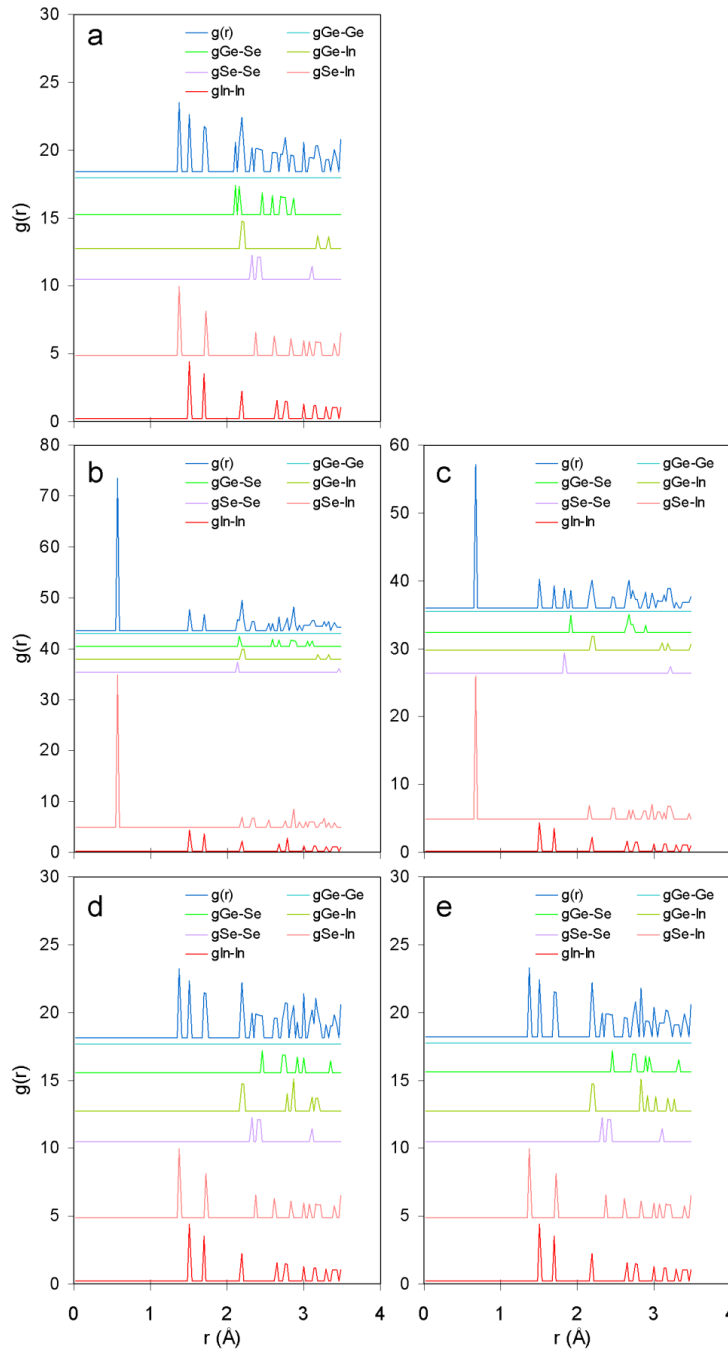
Σε προηγούμενες περιπτώσεις ανάλυσης μεταλλικών συμπλεγμάτων υάλων [44] είχε παρατηρηθεί ότι τα μεταλλικά κέντρα περιβάλλονται μόνο από τους πλησιέστερους

γείτονες τους. Εδώ χειριζόμαστε την πιο ρεαλιστική περίπτωση, την συμπερίληψη και των συμπλεγμάτων που βρίσκονται στη σφαίρα δεύτερης προσαρμογής, όπου υποθέσαμε και εφαρμόσαμε δυο θεωρήσεις:

- i. Μία διαδικασία κατά την οποία τα συμπλέγματα της σφαίρας πρώτης συναρμογής μετακινούνται σε διάφορες θέσεις, έτσι ώστε να βρεθούν στην θεμελιώδη τους κατάσταση, διατηρώντας ταυτόχρονα αμετάβλητη τη θέση όλων των γειτόνων που ανήκουν στην σφαίρα δεύτερης συναρμογής και,
- ii. μία διαδικασία κατά την οποία μόνο ένα σύμπλεγμα μετακινείται έτσι ώστε να βρεθεί στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, διατηρώντας όμως τώρα ακίνητους όλους τους γείτονες του, πρώτης και δεύτερης συναρμογής.

Κατά την διάρκεια των μελετών μας, τοποθετήσαμε ένα πλήθος συμπλεγμάτων σε μια διαδικασία μέσω της οποίας επανέρχονται στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, έπειτα από την αποκοπή τους από το υπόλοιπο υλικό, απαιτώντας οι γεωμετρίες τους να τους επιτρέπουν να βρίσκονται όσο αυτό είναι δυνατόν πλησιέστερα στην θεμελιώδη κατάσταση, διατηρώντας παρόμοιες κατανομές ζεύγους. Ένα ενδεικτικό τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχ. 1, όπου θεωρείται ότι τα συμπλέγματα της σφαίρας πρώτης συναρμογής, για να βρεθούν στην θεμελιώδη τους κατάσταση, πρέπει όλοι οι πλησιέστεροι γείτονές τους, οι οποίοι βρίσκονται στην εξωτερική σφαίρα δεύτερης συναρμογής, να είναι ακινητοποιημένοι. Αυτή η θεώρηση, όμως, απέδιδε πάντοτε ψευδή ενδοατομική αλληλεπίδραση (για παράδειγμα, βλέπε την ψευδή κορυφή στα 0.6 Å του Σχ. 1b και 1c σε σύγκριση με 1a). Αντίθετα, με την υπόθεση ότι τα συμπλέγματα θα βρεθούν στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάστασή τους απαιτώντας ότι μόνο τα κεντρικά άτομα των συμπλεγμάτων αυτών είναι ακινητοποιημένα μέχρι και τη σφαίρα δεύτερης συναρμογής, μας παρείχε σωστή απεικόνιση $g(r)$ σε συμφωνία με τις γεωμετρίες, οι οποίες, τόσο για ιονισμένα όσο και για ουδέτερα φορτισμένα συμπλέγματα, δεν ήταν σε κατάσταση ηρεμίας (βλ. Σχ. 1d και 1e).

Ως εκ τούτου, όλα τα αποτελέσματα που αφορούν τα συμπλέγματα, που υπολογίστηκαν σύμφωνα πάντα με τη θεωρία DFT, βρίσκονται στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάστασή τους, υπό θεώρηση ότι περιβάλλονται από ακινητοποιημένους πλησιέστερους γείτονες, συμπεριλαμβανομένης και τη σφαίρα δεύτερης προσαρμογής.



Σχήμα 1. Η επίδραση της διαδικασίας να βρεθεί στην χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση ένα σύμπλεγμα της υάλου $GeSe_4In_5$, σύμφωνα με τη θεωρία *DFT*, στις συναρτήσεις κατανομής ζεύγους. Τα διαγράμματα $g(r)$ που εμφανίζονται είναι: a) η αναφορά ενός συμπλέγματος που δεν βρίσκεται στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, με τη βοήθεια της θεωρίας *DFT* μεταπίπτει στην θεμελιώδη κατάσταση, θεωρώντας ότι βρίσκεται μέσα σε μία ακινητοποιημένη σφαίρα δεύτερης συναρμογής b) ένα ιοντισμένο σύμπλεγμα με τη χαμηλότερη πολλαπλότητα *spin* και c) ένα ουδέτερα φορτισμένο σύμπλεγμα με τη χαμηλότερη πολλαπλότητα *spin*, μεταπίπτουν στην θεμελιώδη κατάσταση με τη βοήθεια της θεωρίας *DFT* (και οι δύο σφαίρες συναρμογής παραμένουν ακίνητες) από b) ένα φορτισμένο σύμπλεγμα με τη χαμηλότερη πολλαπλότητα *spin* και c) ένα ουδέτερο σύμπλεγμα με τη χαμηλότερη πολλαπλότητα *spin*.

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Μελέτη των κραματικών συστημάτων GeSe_4 και GeSe_4In_5

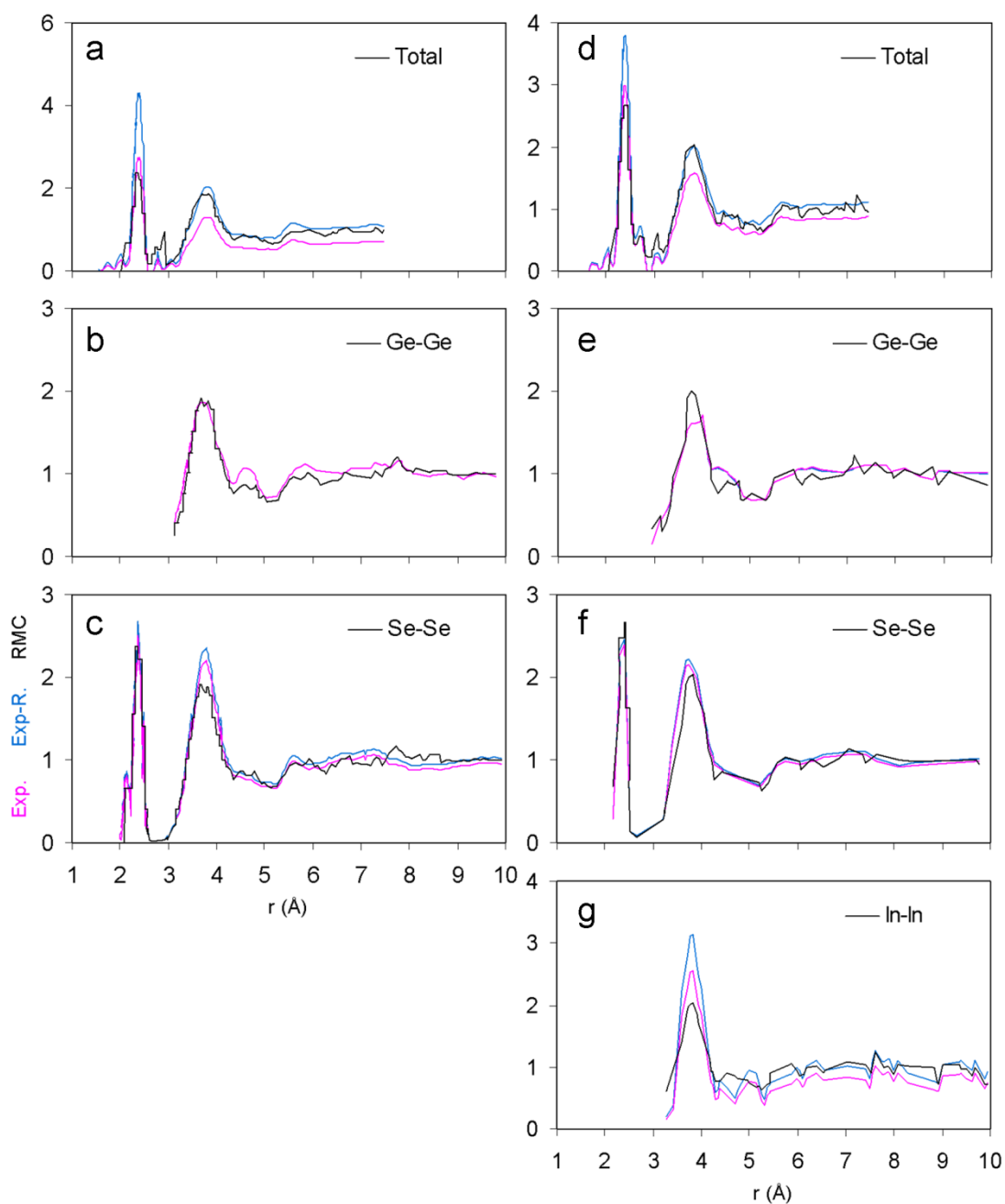
1. Συναρτήσεις κατανομής ζεύγους (Pair distribution functions, PDF)

Όλοι οι υπολογισμοί, εκτός από τα cut-offs, που περιγράφονται στην προηγούμενη ενότητα (Υλικά και Μέθοδοι), έγιναν με βάση τις επιμέρους αποστάσεις, εντός της σφαίρας πρώτης συναρμογής, οι οποίες προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά διαγράμματα $g(r)$ και παρατίθενται στον Πίνακα 4.

Partial	GeSe_4		GeSe_4In_5	
	r_{\min}	r_{\max}	r_{\min}	r_{\max}
Ge-Se	2.10	2.90	1.95	2.90
Se-Se	1.95	2.60	1.95	2.75
Se-In	-	-	2.30	2.90

Πίνακας 4. Οι ελάχιστες ενδοατομικές αποστάσεις, r_{\min} , και οι μέγιστες αποστάσεις προσέγγισης, r_{\max} , που ισχύουν για την παρούσα μελέτη των επιμέρους συνθέσεων των συστατικών της υάλου. Όλες οι αποστάσεις είναι σε \AA .

Απαιτώντας την προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα του XRD με χρήση της μεθόδου RMC λάβαμε τις ολικές και μερικές RMC συναρτήσεις κατανομών ζεύγους, $g(r)$, που παρουσιάζονται στο Σχ. 2. Στη μήτρα GeSe_4 παρατηρήθηκε μικρο-δομή μικρής εμβέλειας τάξης (short range order), η οποία εκτείνεται έως και μια ενδοατομική ακτινική απόσταση των 2.706\AA . Αυτή προκύπτει ύστερα από την σύγκριση του ολικού διαγράμματος $g(r)$ (Σχ. 2a) με εκείνα των μερικών διαγραμμάτων, Ge-Ge (Σχ. 2b) και Se-Se (Σχ. 2c), και οφείλεται στην παρουσία μεγάλου πλήθους δεσμών μεταξύ των ατόμων Se-Se στην ύαλο GeSe_4 .



Σχήμα 2. Πειραματικά και θεωρητικά (RMC-fitted) ολικά και μερικά διαγράμματα $g(r)$, κατασκευασμένα από το πρόγραμμα RMC. Τα χρώματα των γραμμών των διαγραμμάτων έχουν ως εξής (όπως φαίνεται και στο Σχ. 2c): πειραματικά δεδομένα - ροζ γραμμή, RMC-επανακανονικοποιημένα πειραματικά δεδομένα - μπλε γραμμή και θεωρητικά δεδομένα από το RMC - μαύρη γραμμή. Οι αριθμοί που χρησιμοποιήθηκαν για την κανονικοποίηση τους ήταν οι: 0,3, 0,6, 0,8 και 1. Η κανονικοποίηση αναφέρεται στη γραμμική αναγωγή που εφαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να αποδώσει μια καλύτερη προσαρμογή στα αποτελέσματα του RMC.

Οι δύο κορυφές του μερικού διαγράμματος $g(r)$ Se-Se (Σχ. 2c) στα 2.1 και 2.4 Å, αντανακλώνται στο ολικό διάγραμμα $g(r)$ της υάλου GeSe₄, και οφείλονται στην παρουσία δύο ξεχωριστών καταστάσεων συναρμογής συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se γύρω από το οποίο υπάρχουν επιφανειακά άτομα Se, με αριθμό συναρμογής 13 και 14, αντίστοιχα.

Ακόμη, με τη μέθοδο ND [45] έχουν προσδιοριστεί ότι οι ενδοατομικές αποστάσεις μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων των ατόμων Ge-Se και Se-Se είναι 2,36 και 2,32 Å, αντίστοιχα. Η κορυφή του ολικού διαγράμματος $g(r)$ στα 2,6 Å μπορεί να αποδοθεί στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Se-In, ως το άθροισμα των αντίστοιχων ομοιοπολικών ακτίνων τους, όπως επισημαίνεται από την μέθοδο EXAFS [46].

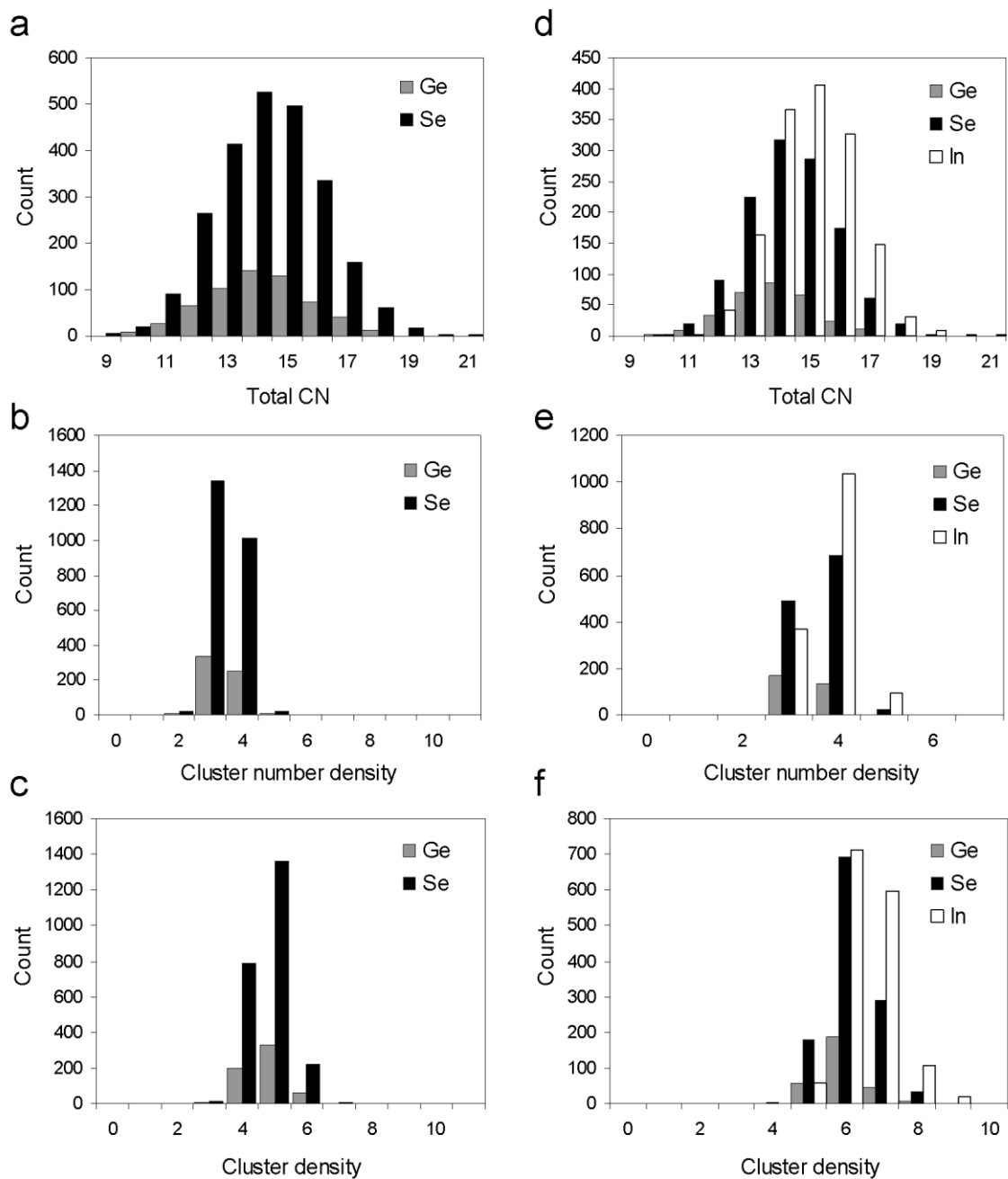
2. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων του ατομικού περιβάλλοντος των υάλων και επιλογή των συμπλεγμάτων.

Σε ολόκληρο τον κυβικό όγκο ελέγχου RMC (RMC-supercell) είναι σχεδόν αδύνατο (τουλάχιστον με την υπολογιστική ισχύ του υπάρχοντος συστήματος του ΕΜΠ) να υπάρξει πλήρης ηρεμία στην ηλεκτρονική δομή του κελιού. Ως εκ τούτου, η επιλογή των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων βασίστηκε στο μέσο ατομικό αριθμό συναρμογής (coordination number), στην μέση αριθμητική πυκνότητα των συμπλεγμάτων (cluster number density), καθώς και στις ακτινικές κατανομές των ίδιων ποσοτήτων των συμπλεγμάτων (cluster radial distribution).

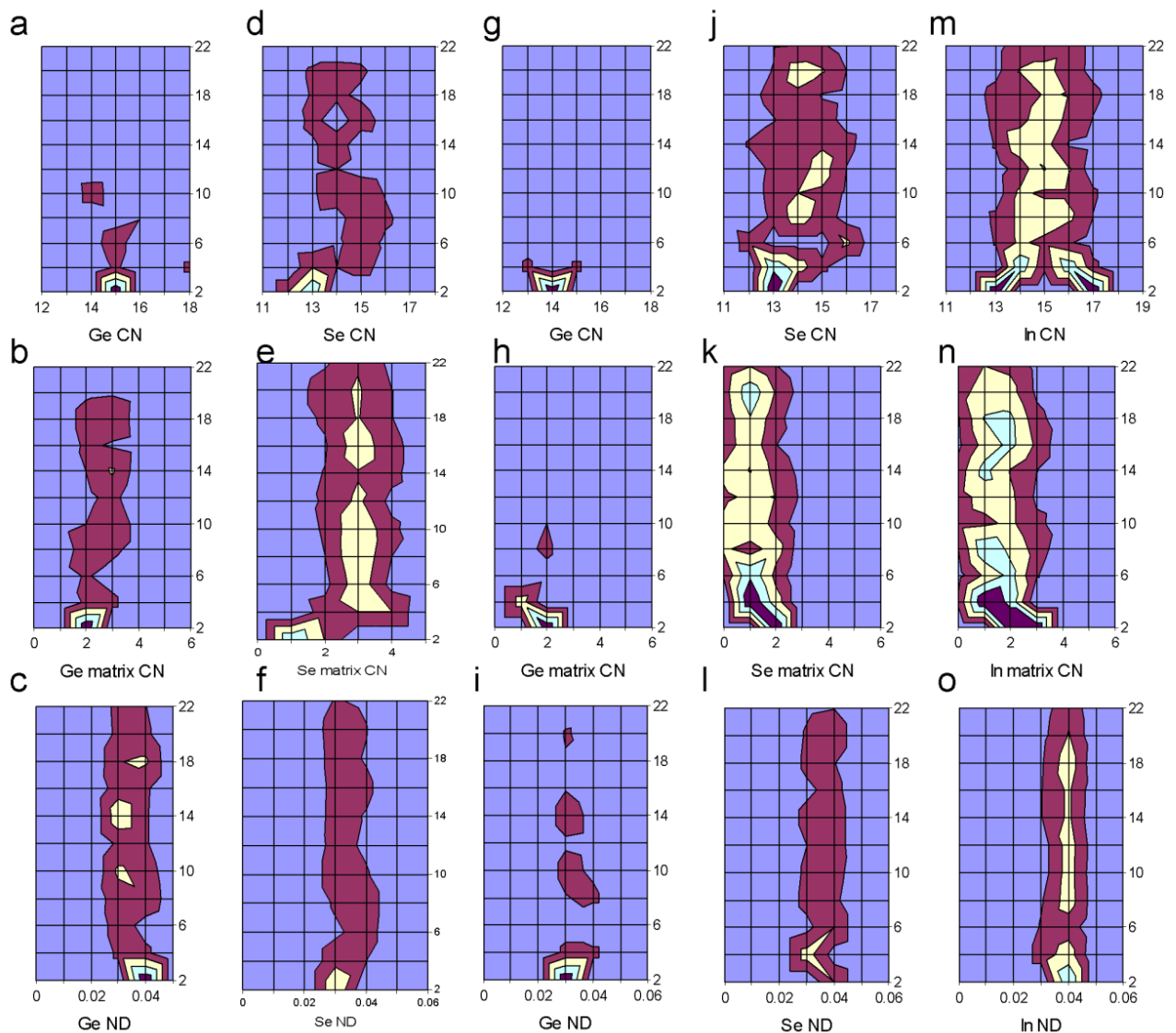
Οι ακτινικές κατανομές των συμπλεγμάτων κατασκευάστηκαν με βάση την αρχική θεώρηση ότι το κεντρικό άτομο του κάθε συμπλέγματος, για κάθε ένα από τα άτομα του κελιού προσομοίωσης RMC περιβάλλεται και από πλησιέστερους γείτονες δεύτερης συναρμογής. Στη συνέχεια, ο μέσος και ο μερικός αριθμός συναρμογής των κεντρικών ατόμων των συμπλεγμάτων, η αριθμητική πυκνότητα, καθώς και η μέση πυκνότητα αυτών είναι κανονικοποιημένες από τον όγκο του σφαιρικού φλοιού πάχους dr σε ακτινική απόσταση r από το κέντρο του κάθε συμπλέγματος, ορίζοντας ότι η αρχή των αξόνων είναι το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC.

Η ακτινική μεταβολή του αριθμού συναρμογής του κάθε μεταλλικού κέντρου και της αριθμητικής πυκνότητας των συμπλεγμάτων αυτών παρουσιάζεται στο Σχ. 3,

ενώ η κατανομή των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge-, Se- και In- κατά μήκος της ακτινικής διεύθυνσης του κελιού προσομοίωσης RMC απεικονίζεται στο Σχ. 4.



Σχήμα 3. Τα ιστογράμματα αντιπροσωπεύουν τις στατιστικές κατανομές των συμπλεγμάτων του κελιού, συμπεριλαμβανομένων και των ενδοατομικών αλληλεπιδράσεων της σφαίρας δεύτερης συναρμογής (έως 3.654 \AA για GeSe_4 και 3.234 \AA για GeSe_4In_5 , με βάση τα ατομικά περιβάλλοντα που δημιουργήθηκαν από το RMC). Ο κατακόρυφος άξονας αναφέρεται στον αριθμό των ατόμων που αντιστοιχούν σε κάθε κελί του ιστογράμματος. Η αριθμητική πυκνότητα των συμπλεγμάτων στο Σχ.2b και Σχ.2e πρέπει να πολλαπλασιαστεί με ένα παράγοντα 0.01 για να αποδώσει τις τιμές πυκνότητας σε μονάδες άτομα/ \AA^3 . Οι μονάδες των πυκνοτήτων των συμπλεγμάτων στα Σχ. 2c και Σχ.2f είναι g/ml.



Σχήμα 4. Κατανομή των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge-, Se- και In- κατά μήκος της ακτινικής διεύθυνσης του κελιού προσομοίωσης RMC (κατακόρυφος άξονας, Å). Οι γραφικές παραστάσεις a έως f αντιστοιχούν στην ύαλο GeSe_4 ενώ τα γραφήματα από g έως το o αντιστοιχούν στο σύστημα GeSe_4In_5 . Ο συμβολισμός έχει ως εξής: CN: μέσος αριθμός συναρμογής, matrix CN: ο μέσος αριθμός συναρμογής του κεντρικού ατόμου από άτομα Ge (ως «μήτρα» (matrix) αναφέρεται στο πρώτο ατομικό είδος στο χημικό τύπο κατά σύμβαση στην παρούσα μελέτη, δηλαδή το Ge) και ND: η αριθμητική πυκνότητα (άτομα/Å³).

Στην περίπτωση του συστήματος GeSe_4 , τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge αποκάλυψαν μια κύρια τάση για αριθμό συναρμογής 14 και 15 με μέση αριθμητική πυκνότητα στην περιοχή $0.03\text{-}0.04$ άτομα/ \AA^3 (στρογγυλοποίηση προς τα πάνω ως προς το πλησιέστερο κλασματικό από τα δύο δεκαδικά ψηφία) και με πυκνότητα συμπλέγματος μεταξύ 4 και 5 g/ml (με στρογγυλοποίηση στον πλησιέστερο ακέραιο αριθμό). Η υψηλότερη συγκέντρωση συμπλεγμάτων με αριθμό συναρμογής 15 βρισκόταν στην περιοχή σφαίρας ακτίνας 2\AA από το κέντρο του κυβικού όγκου ελέγχου RMC (βλ. Εικόνα 4a). Αντίστοιχα, στην περίπτωση του κράματος GeSe_4In_5 , τόσο για τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge και όσο και για αυτά με κεντρικό άτομο Se (βλ. Σχ. 3d), οι αριθμοί συναρμογής τους ήταν κυρίως οι 14 ή 15 με μέση αριθμητική πυκνότητα μεταξύ των τιμών 0.03 και 0.04 άτομα/ \AA^3 και με τιμή πυκνότητας συμπλέγματος ανάμεσα στην περιοχή των 5 -6 g/ml.

Η περιοχή που εντοπίστηκαν τα συμπλέγματα με τη υψηλότερη τιμή αριθμού συναρμογής, 14, ήταν μέσα στην σφαίρα με ακτίνα 2\AA από το κέντρο του κελιού RMC (βλ. 4g). Ειδικότερα, τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο In, επί το πλείστον, έχουν αριθμό συναρμογής που κυμαίνεται από 13 έως 15 άτομα, όπως φαίνεται στο Σχ. 3e και 4a, με αριθμητική πυκνότητα μεταξύ των τιμών 0.03 και 0.04 άτομα/ \AA^3 .

Τα στατιστικά στοιχεία των ακτινικών μεταβολών των μέσων αριθμών συναρμογής των συμπλεγμάτων του κράματος GeSe_4 αποκάλυψε ότι τα πιο χαρακτηριστικά συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge βρίσκονται κυρίως στην περιοχή μίας σφαίρας με ακτίνα 3\AA από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC και τα οποία εμφανίζουν σημαντική σταθερότητα μέχρι περίπου και την ακτινική απόσταση των 8\AA (βλέπε Σχ. 4a).

Τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge που βρίσκονται στην περιοχή κοντά στο κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC, περιείχαν δύο επιφανειακά άτομα Ge (βλ. Σχ.4b), ενώ δύναται να υπάρχουν και συμπλέγματα στα οποία το κεντρικό άτομο Ge περιβαλλόταν από τρία ακόμη άτομα Ge, καθώς απομακρυνόταν από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC, αντανακλώντας την μείωση της αριθμητικής πυκνότητας των συμπλεγμάτων με αύξηση της ακτινικής απόστασης, καθώς τα άτομα Ge έχουν πολύ μεγαλύτερη ομοιοπολική ακτίνα ($1,25 \text{\AA}$) σε σχέση με εκείνη του Se ($1,03 \text{\AA}$), όπως φαίνεται στο Σχ.4c.

Συγκριτικά, στην περίπτωση των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se (βλ. Σχ.4d), τα μέσα ίχνη συναρμογής εμφανίζονται πιο έντονα εντός της ακτινικής περιοχής των 3\AA , με επικρατέστερο αριθμό συναρμογής το 13. Πέρα από αυτή την απόσταση,

παρατηρήθηκε ότι τα συμπλέγματα αυτά, λάμβαναν αριθμό συναρμογής εύρους 13 έως 16, και περιείχαν 2 έως 4 άτομα Ge (βλέπε Σχ.4ε), ενώ τα συμπλέγματα που είχαν αριθμό συναρμογής 13 και βρίσκονταν κοντά στο κέντρο του RMC κελιού προσομοίωσης περιείχαν ένα και μοναδικό άτομο Ge.

Η εισαγωγή των ατόμων του στοιχείου του In στην στη μήτρα GeSe₄ προκάλεσε σοβαρές μεταβολές στο είδος των ατόμων και στον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων που δημιουργήθηκαν, επηρεάζοντας κατά κύριο λόγο τα άτομα Ge και δευτερευόντως τα άτομα Se. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, εντός της ακτινικής περιοχής των πρώτων 3 Å, ο αριθμός συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge να μειωθεί κατά ένα άτομο σε σύγκριση με το κράμα GeSe₄, λαμβάνοντας την τιμή 14 (βλ. Σχ.4g) και συνοδεύει από σημαντική υποβάθμιση των χαρακτηριστικών της συναρμογής σε μεγαλύτερες ακτινικές αποστάσεις, όπως φαίνεται στο Σχ.4h. Το τελευταίο υποδηλώνει ότι τα άτομα Ge στην ύαλο GeSe₄In₅ έχουν συγκεντρωθεί σε μία μάλλον περιορισμένη σφαιρική περιοχή ακτίνας περίπου 5 Å.

Ταυτόχρονα, η μέση αριθμητική πυκνότητα των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge μειώθηκε σε μία μέση τιμή 0.03 άτομα/Å³, λόγω του μειωμένου αριθμού συναρμογής των συμπλεγμάτων αυτών. Ένα έντονο χαρακτηριστικό ήταν ότι λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων των Se – In (Σχ.4j και 4m), εμφανίστηκαν δύο διακριτές τιμές συναρμογής, 13 και 17, όπως παρουσιάζεται και στο Σχ.4m, και αφορούν και οι δύο την παρουσία ενός έως και τριών ατόμων Ge, όπως φαίνεται στο Σχ.4n. Επιπλέον, τόσο τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Se όσο και In λαμβάνουν αριθμητικές πυκνότητες μεταξύ του διαστήματος των τιμών 0.03 και 0.04 άτομα/Å³. Τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο In εντοπίζονται σταθερά σε όλη την ακτινική περιοχή του κελιού RMC(βλ. Σχ. 4ο). Ως εκ τούτου, η μέγιστη αριθμητική πυκνότητα με τιμή 0.04 άτομα/Å³ (Σχ. 3ε) οφείλεται από την συμμετοχή συμπλεγμάτων που βρίσκονταν στις απομακρυσμένες περιοχές από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC.

Με βάση την προηγούμενη συζήτηση των στατιστικών αποτελεσμάτων του ατομικού περιβάλλοντος, ένας αριθμός αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής τους. Οι λεπτομέρειες του κάθε συμπλέγματος παρατίθενται στον Πίνακα 5. Επαναλαμβάνουμε ότι σε όλα τα συμπλέγματα συνυπολογίστηκαν και οι γείτονες σε απόσταση μέχρι και το τέλος της σφαίρας δευτέρας συναρμογής (4.21 Å, δείτε την καμπύλη του ολικού g(r) στο Σχ.2 για λεπτομέρειες).

Σύστημα Αναφοράς	GeSe ₄	GeSe ₄	GeSe ₄ In ₅	GeSe ₄ In ₅	GeSe ₄ In ₅	GeSe ₄ In ₅
Κεντρικό άτομο	Ge	Se	Ge	Se	In	In
Όνομασία συμπλέγματος	28	2759	247	624	2907	2629
Μέσος αριθμός συναρμογής συμπλέγματος	14	13	14	13	13	17
Πυκνότητα συμπλέγματος (g/ml)	4.712	4.366	5.621	5.818	5.532	6.672
Αριθμητική πυκνότητα συμπλέγματος (Atoms/Å ³)	0.03(4092)	0.03(1644)	0.03(3458)	0.03(2864)	0.03(3150)	0.03(9452)
Απόσταση κεντρικού ατόμου από κέντρο του κελιού RMC (Å)	6.198	4.206	2.511	3.771	5.485	1.799
Αριθμός επιφανειακών ατόμων Ge	2	4	2	1	2	2
Αριθμός επιφανειακών ατόμων Se	12	9	5	4	6	7
Αριθμός επιφανειακών ατόμων In	-	-	7	8	5	8

Πίνακας 5. Τα πιο αντιπροσωπευτικά συμπλέγματα των κραμάτων GeSe₄ και GeSe₄In₅, όπως αυτά επιλέχθηκαν με βάση την στατιστική μελέτη του κάθε ατομικού περιβάλλοντος που δημιουργήθηκε με τη μέθοδο RMC.

3. Δεσμική ενέργεια συμπλεγμάτων

Τα προαναφερθέντα επιλεγθέντα συμπλέγματα μελετήθηκαν διεξοδικά με DFT μεθόδους, κάτω από τις οποίες αρχικά υφίστανται μια διαδικασία έτσι ώστε να βρεθούν στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, στην οποία πάντοτε δεν ήταν εφικτό τα συμπλέγματα να έχουν συνολικό φορτίο μηδέν, και, ως εκ τούτου, συμμετέχουν ποικίλες συνεισφορές φορτίου που συνοδεύονται και από συνεισφορές πολώσεων των σπιν.

Η δεσμική ενέργεια των συμπλεγμάτων αποτελεί το άθροισμα της ενέργειας Pauli, της ηλεκτροστατικής ενέργειας, καθώς και της ενέργειας της αλληλεπίδρασης των μοριακών τροχιακών, οι οποίες και παρουσιάζονται στο Σχ.5, μαζί με τις γεωμετρίες των συμπλεγμάτων και το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO). Σε προηγούμενη μελέτη ομοιοπολικών υάλων με κύριο συστατικό Zr, δείχθηκε ότι η θεμελιώδης κατάσταση των απομονωμένων μεταλλικών

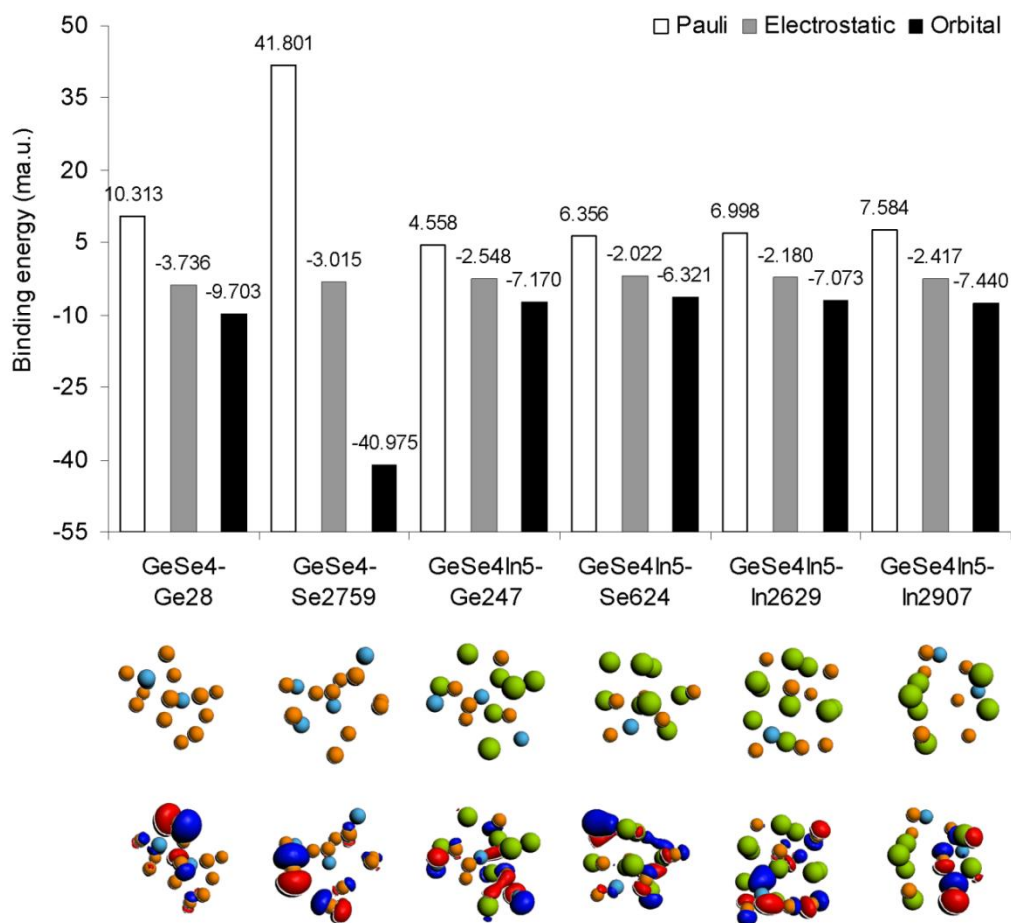
συμπλεγμάτων περιγράφηκε καλύτερα από αρνητικά φορτισμένα τμήματα [44], με πιθανές υψηλές πολλαπλότητες spin (τυπικά μέχρι 12).

Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκε ποια από τα συμπλέγματα είχαν συνολικό φορτίο -1, προκειμένου να συγκλίνουν και αυτά ήταν τα συμπλέγματα Se2759 και Ge247. Και τα δύο αυτά συμπλέγματα, στην κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας είχαν υψηλές πολλαπλότητες spin, 6 και 7, αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα συμπλέγματα που εξετάστηκαν, συνέκλιναν έχοντας συνολικό φορτίο μηδέν χωρίς να υπάρχουν πολωμένα τμήματα σε αυτά, με την εξαίρεση το σύμπλεγμα In2629, το οποίο στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση είχε συνολικό φορτίο μηδέν, αλλά βρισκόταν σε κατάσταση διπλέτας.

Στο σύστημα GeSe₄In₅, τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο In, κατά κανόνα, εμφανίστηκαν να είναι πιο σταθερά με βάση την δεσμική τους ενέργεια. Όμοια συμπεριφορά ακολουθούν και τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge. Αυτές οι δύο κατηγορίες συμπλεγμάτων, εμφανίζονται να έχουν παρόμοιο αριθμό επιφανειακών ατόμων Ge και Se. Αυτό το γεγονός πρέπει να σχετίζεται με την ομοιότητα των δεσμικών ενεργειών των συμπλεγμάτων αυτών, αν και διαφέρουν σημαντικά στον αριθμό συναρμογής των επιφανειακών ατόμων In.

Το σύμπλεγμα In2629, το οποίο περιέχει 8 επιφανειακά άτομα In, εισήλθε στην θεμελιώδη κατάσταση υπό τη μορφή διπλέτας, ενώ το σύμπλεγμα In2907 που περιέχει 5 επιφανειακά άτομα In εισήλθε στην θεμελιώδη κατάσταση υπό τη μορφή μονήρους. Ο διαχωρισμός της δεσμικής ενέργειας στα επιμέρους τμήματα της έδειξε ότι η συνοχή κάθε συμπλέγματος οφείλεται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροχιακών.

Για παράδειγμα, η δεσμική ενέργεια του συμπλέγματος Se624 φαίνεται να είναι περίπου 14 % χαμηλότερη από εκείνη του πιο συνεκτικού συμπλέγματος In2907 στο ίδιο σύστημα, αντανακλώντας έντονα την κατά 15 % διαφορά των αλληλεπιδράσεων των τροχιακών και δείχνει ότι σημαντική είναι η συνεισφορά τους στην ολική δεσμική ενέργεια.



Σχήμα 5. Η στερεοχημεία των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge, Se και In. Επίσης, παρουσιάζεται η ενέργεια σύνδεσης ανά σύμπλεγμα ως άθροισμα των επιμέρους ενεργειών. Αυτές οι ενέργειες είναι η ενέργεια Pauli, η ηλεκτροστατική ενέργεια και η ενέργεια, η οποία παράγεται από τα τροχιακά των ηλεκτρονίων σθένους του κάθε συμπλέγματος. Χρώμα συμβολισμού: Ge-τυρκουάζ, Se-πορτοκαλί και In-πράσινο.

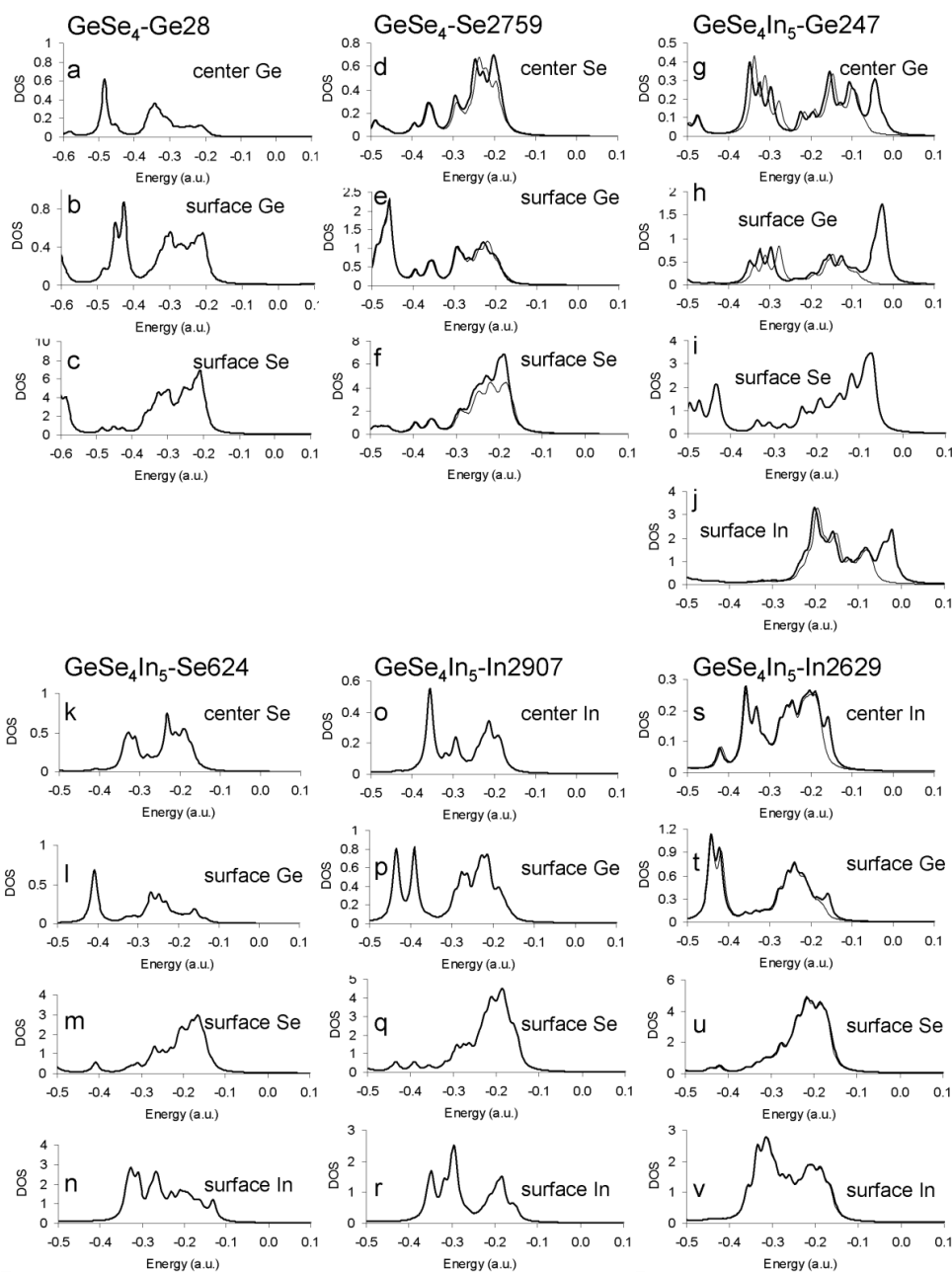
Στο σύστημα GeSe_4 , τα συνοριακά μοριακά τροχιακά (MO) σχηματίζονται από συνεισφορές τόσο ατόμων Ge όσο και ατόμων Se, τα οποία είναι σχεδόν πάντοτε μη δεσμικά τροχιακά. Στο σύστημα GeSe_4In_5 , οι συνεισφορές των ατόμων In περιορίζονται στην δημιουργία σίγμα δεσμών, έπειτα από αλληλεπιδράσεις των ατόμων αυτών με τα άτομα Ge, Se καθώς και άτομα In.

4. Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) και αλληλεπιδράσεις μοριακών τροχιακών

Η συνολική πυκνότητα καταστάσεων (density of states ή DOS) καθενός από τα συμπλέγματα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχ. 6. Στο σύστημα GeSe_4 , η συνεργασία μεταξύ ατόμων Ge και Se ορίζει ένα σύμπλεγμα δραστηκότητας. Όπως φαίνεται στο Σχ.6α, τα κεντρικά άτομα Ge παρουσίασαν πολύ περιορισμένη αλληλοεπικάλυψη με επιφανειακά είδη, συμβάλλοντας κυρίως σε χαμηλής ενεργειακής στάθμης δεσμικά τροχιακά με επιφανειακά άτομα Ge, μεταξύ $-0,4$ και $-0,3$ au. Η συνεισφορά του spin του Ge είναι περιορισμένη (βλέπε Σχ.6δ), ενώ η συνεργασία των spin μεταξύ του κεντρικού και των επιφανειακών ατόμων Se ήταν ιδιαίτερα σημαντική.

Στην περίπτωση των συμπλεγμάτων του συστήματος GeSe_4In_5 , το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα είναι η συνεργασία μεταξύ των ατόμων In και Ge. Μια χαρακτηριστική τέτοια περίπτωση φαίνεται στο Σχ.6g έως και το Σχ.6i, όπου η ανάμιξη των spin επηρεάζει με παρόμοιο τρόπο και τους ατομικούς πληθυσμούς Ge και Se (η ίδια κατάσταση θα μπορούσε επίσης να διατυπωθεί για τα κεντρικά άτομα In καθώς και για τα επιφανειακά άτομα Ge του συμπλέγματος $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Se}_9$, Σχ.6s και 6t, αντίστοιχα). Συνολικά, οι συνεισφορές των επιφανειακών ατόμων Se οδηγούσαν στο σχηματισμό υψηλότερων ενεργειακά συνοριακών τροχιακών.

Οι συνεισφορές των ατομικών τροχιακών t_{1u} στα μοριακά τροχιακά που φαίνονται και στο Σχ.7, δείχνουν ότι τα περισσότερα επιφανειακά άτομα του Ge στο σύστημα GeSe_4 μεσολαβούν στην δημιουργία υψηλών ενεργειακά συνεισφορών στα μοριακά τροχιακά, καθώς και την μετατόπιση αυτών προς όλο και υψηλότερες ενεργειακές στάθμες μέχρι το επίπεδο HOMO και στα δύο spin (βλ. Σχ.7b και 7c σε σχέση με το Σχ.7a).



Σχήμα 6. Συνολικό διάγραμμα DOS για το σύμπλεγμα Ge28: a) κεντρικού άτομου Ge, b) επιφανειακών ατόμων Ge και c) για όλα τα επιφανειακά άτομα Se, για το σύμπλεγμα Se2759: d) Κεντρικού άτομου Se, e) επιφανειακών ατόμων Ge και f) επιφανειακών ατόμων Se. Αντίστοιχα, για το σύμπλεγμα Ge-247, το συνολικό διάγραμμα DOS g) του κεντρικού ατόμου Ge, h) των επιφανειακών ατόμων Ge i) των επιφανειακών ατόμων Se και j) των επιφανειακών ατόμων In. Για το σύμπλεγμα Se624: k) του κεντρικού ατόμου Se, l) των επιφανειακών ατόμων Ge, m) των επιφανειακών ατόμων Se και n) των επιφανειακών ατόμων In, για το σύμπλεγμα In 2907: o) του κεντρικού ατόμου In, p) των επιφανειακών ατόμων Ge, q) των επιφανειακών ατόμων Se και r) των επιφανειακών ατόμων In. Αντίστοιχα, για το σύμπλεγμα In-2629 το συνολικό διάγραμμα DOS του s) κεντρικού ατόμου In, t) των επιφανειακών ατόμων Ge u) των επιφανειακών ατόμων Se και v) των επιφανειακών ατόμων In.

Στην περίπτωση του κράματος GeSe_4In_5 , η υψηλότερη ανάμιξη των spin μεταξύ των ατόμων Ge-In παρατηρήθηκε στα α -spin του συμπλέγματος In247. Αυτό υποδηλώνει ότι αυτό το σύμπλεγμα είναι χαρακτηριστικό των προηγούμενων καθιερωμένων διατυπώσεων, ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις ατόμων In, τα άτομα In τείνουν να ωθούν τα άτομα Ge να δημιουργούν δεσμούς μεταξύ των ατόμων Ge-In και τελικά να σχηματίζουν $\text{GeSe}_{4/2}$ τετράεδρα [47].

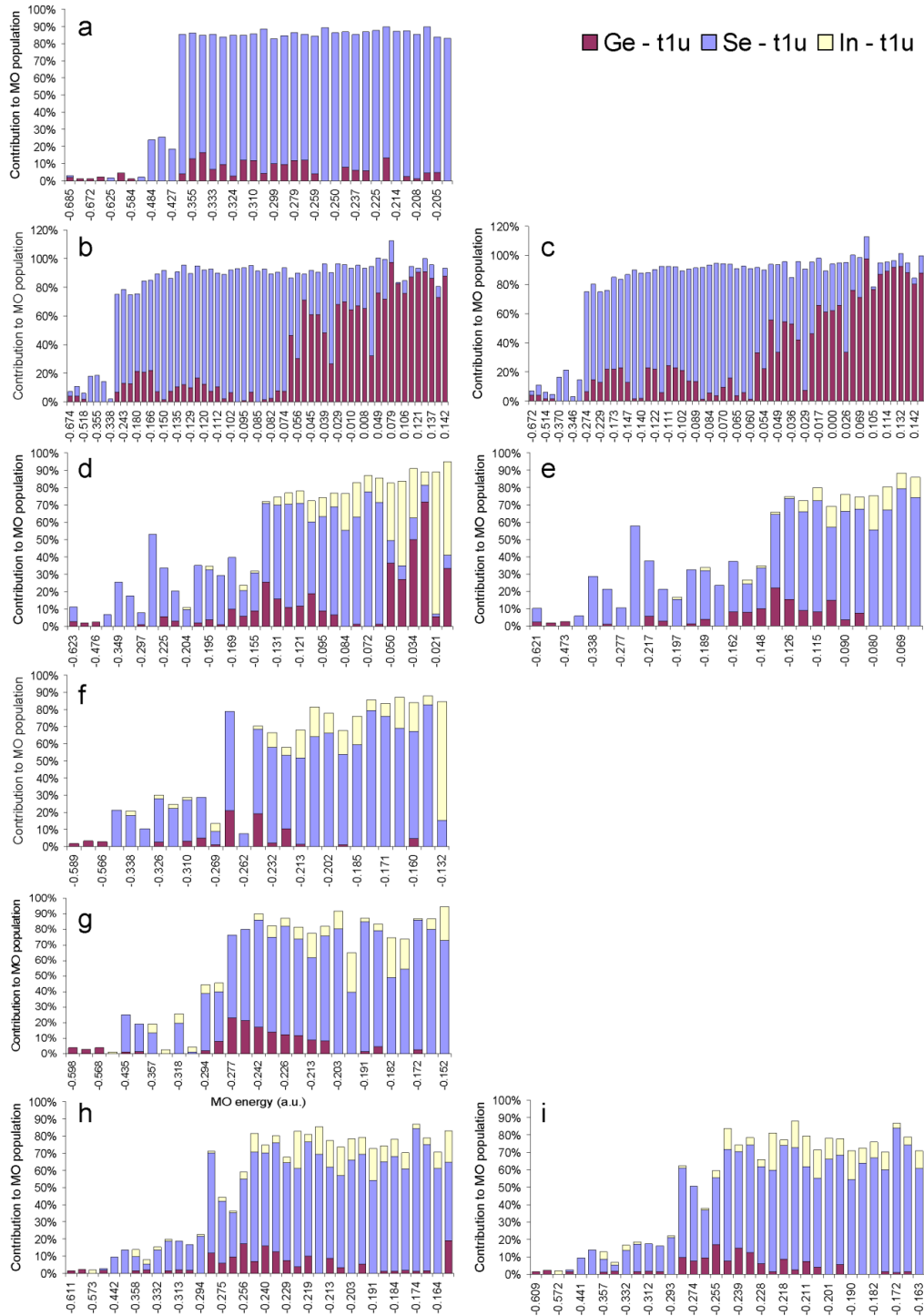
Η γεωμετρία του συμπλέγματος Ge247 στην οποία τα άτομα In λαμβάνουν δύο από τις κορυφές του διαγράμματος DOS του κεντρικού Ge υποδηλώνει την δημιουργία και παρουσία τετράεδρου (βλέπε Σχ. 5). Ωστόσο, το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του συστήματος GeSe_4In_5 είναι η συνεργασία μεταξύ των ατόμων Se και In, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στα Σχ.7f έως 7i, όπου και τα δύο είδη ατόμων συνεισφέρουν μαζί με την συνεργασία και των ατόμων Ge, στην δημιουργία χαμηλής ενεργειακής στάθμης μοριακά τροχιακά, ενώ τα υψηλής ενεργειακής στάθμης μέχρι και το επίπεδο HOMO μοριακά τροχιακά δημιουργούνται κυρίως από αλληλεπιδράσεις ατόμων Se-In και γεγονός που θυμίζει δομές In_2Se_3 .

Η δομή In_2Se_3 έχει αναφερθεί συχνά ως υπεύθυνη για το σχηματισμό των κύριων δομικών μονάδων σε διάφορες συνθέσεις υάλων [46]. Η σταδιακή προσθήκη In σε αυτές τις υάλους έχει αναφερθεί ότι αντικαθιστά τους ισχυρούς δεσμούς Ge – Se με ασθενέστερους δεσμούς Ge-Ge στη μήτρα, προς την ανάπτυξη δομών In_2Se_3 [47], ή απλούστερα ότι τα άτομα In αντικαθιστούν τα άτομα Se στις αλυσίδες $(\text{Se})_n$ [48].

Επιπλέον, σε όλα τα συμπλέγματα του συστήματος GeSe_4In_5 , τα άτομα In βρίσκονταν σε άμεσο ανταγωνισμό με τα άτομα Ge για τον κορεσμό των ομολόγων Se. Το γεγονός ότι η περιεκτικότητα των ατόμων In ήταν σε περίσσεια ήταν καθοριστικής σημασίας α) στην μείωση της συνεισφοράς των ατόμων Ge στα μοριακά τροχιακά, καθώς και β) στο γεγονός ότι η συνεισφορά των ατόμων Se προς την δημιουργία μοριακών τροχιακών ήταν υψηλότερη, λαμβάνοντας κατά προσέγγιση την τιμή -0.2 au. Ο κορεσμός των δεσμών μεταξύ των ατόμων Se επιτυγχάνεται όταν η τιμή του λόγου In / Se είναι υψηλή, όπως στην περίπτωση του συμπλέγματος Se624.

Σε χαμηλότερες αναλογίες (βλ. Σχ.7f), η συνεργασία των ατόμων Ge-Se είναι ιδιαίτερα άμεση και αποτελεσματική, όπως φαίνεται στο περίπτωση των συμπλεγμάτων In2907 και In2629 (Σχ.7g και 7h / i, αντίστοιχα). Η τάση αυτή βρίσκεται, επίσης, στο ίδιο επίπεδο με τις παρατηρήσεις ότι η αύξηση του λόγου Ge/Se οδηγεί σε αντικατάσταση των δεσμών Se-Se και Se-In από τους δεσμούς Ge-Ge, Ge-Se και Ge-

In [49], ενώ αυξάνοντας την ποσότητα της συνιστώσας In προκαλείται αύξηση των δεσμών Se- In σε σημείο κορεσμού, εις βάρος, όμως, του Ge [50].



Σχήμα 7. Ατομικές συνεισφορές (% των t_{1u} πληθυσμών) προς το σχηματισμό των μοριακών τροχιακών για το a) $GeSe_4-Ge28$, b) $GeSe_4-Se2759 \alpha-spin$, c) $GeSe_4-Se2759 \beta-spin$, d) $GeSe_4In_5-Ge247 \alpha-spin$, e) $GeSe_4In_5-Ge247 \beta-spin$, f) $GeSe_4In_5-Se624$, g) $GeSe_4In_5-In2907$, h) $GeSe_4In_5-In2629 \alpha-spin$ και i) $GeSe_4In_5-In2629 \beta-spin$ μοντέλο των συμπλεγμάτων. Σε όλες τις γραφικές παραστάσεις, ο οριζόντιος άξονας παριστάνει την ενέργεια των μοριακών τροχιακών (με μονάδες a.u)

Μελέτη των κραματικών συστημάτων

GeSe₄In₁₀ και GeSe₄In₁₅

1. Συναρτήσεις κατανομών ζεύγους (Pair distribution functions ή PDF)

Όλοι οι υπολογισμοί, εκτός από τα cut-offs, που περιγράφονται στην ενότητα “Υλικά και Μέθοδοι”, έγιναν με βάση τις επιμέρους αποστάσεις, σε προσέγγιση εντός της σφαίρας πρώτης συναρμογής, οι οποίες προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά διαγράμματα $g(r)$ και παρατίθενται στον Πίνακα 6.

Partial	GeSe ₄ In ₁₀		GeSe ₄ In ₁₅	
	r_{min}	r_{max}	r_{min}	r_{max}
Ge-Se	2.00	2.95	1.95	2.95
Se-Se	1.95	2.75	2.05	2.75
Se-In	2.30	2.90	2.30	2.90

Πίνακας 6. Οι ελάχιστες ενδοατομικές αποστάσεις, r_{min} , και οι μέγιστες αποστάσεις προσέγγισης, r_{max} , που ισχύουν για την παρούσα μελέτη των επιμέρους συνθέσεων των συστατικών των υάλων GeSe₄In₁₀ και GeSe₄In₁₅. Όλες οι αποστάσεις είναι σε Å.

Όπως και στην προηγούμενη μελέτη, και εδώ αρχικά δημιουργήθηκε ένα κελί προσομοίωσης με χρήση της μεθόδου RMC (RMC supercell) με αριθμητική πυκνότητα τέτοια έτσι ώστε να τηρείται η στοιχειομετρία του υλικού. Οι θέσεις των ατόμων στην συνέχεια αναδιατάχθηκαν στη βάση της τυχαιότητας με σκοπό να επιτευχθεί η σύγκλιση των θεωρητικών, ολικών και μερικών, ακτινικών συναρτήσεων κατανομών ζευγών (Pair Distribution Function - PDF) καθώς και του θεωρητικού συντελεστή δομής (Structure Factor – SF) με τις αντίστοιχες πειραματικές ποσότητες. Τα πειραματικά δεδομένα των PDF και SF προέκυψαν από πειράματα περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD) και απορρόφησης ακτίνων X (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS). Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία λάβαμε τα διαγράμματα των ολικών και μερικών συναρτήσεων κατανομής ζεύγους, $g(r)$, που φαίνονται στο Σχ.8.

Η απόκλιση, R_w , της σύγκλισης των θεωρητικών συναρτήσεων κατανομής ζεύγους (PDF) από τα αντίστοιχα πειραματικά που τοποθετήθηκαν στο RMC για τις ανάγκες της προσομοίωσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 για τα συστήματα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$.

	Total	Ge-Ge	Se-Se	In-In	Ge-In	Se-In
$\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$	0.31	0.16	0.41	0.23	0.16	0.46
	Total	Ge-Ge	Se-Se	In-In	Ge-In	Ge-Se
$\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$	0.26	0.21	0.36	0.18	0.14	0.40

Πίνακας 7. Παρατίθενται οι ποσότητες οι οποίες δείχνουν κατά ποσό αποκλίνει η σύγκλιση των θεωρητικών PDF από τα αντίστοιχα πειραματικά για τα δύο συστήματα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$.

Στην σφαίρα πρώτης συναρμογής, τόσο στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ όσο και στο $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ παρατηρήθηκε στο ολικό διάγραμμα συνάρτησης κατανομής ζεύγους μια κορυφή στα 2.4 Å η οποία εκτείνεται έως και τα 2.6 Å. Είναι σύνηθες οι αλληλεπιδράσεις των πλησιέστερων γειτόνων των ατόμων Se–Se και Ge–Se να εντοπίζονται μέσα στην σφαίρα πρώτης συναρμογής στα πολύπλοκα συστήματα Ge–Se–In, καθώς έχει προσδιοριστεί από την μέθοδο Neutron Diffraction (ND) ότι η κορυφή του μερικού διαγράμματος συνάρτησης κατανομής ζευγών Se–Se στην σφαίρα πρώτης συναρμογής είναι στα 2.32 Å και η αντίστοιχη του μερικού διαγράμματος Ge–Se στα 2.36 Å [45]. Ωστόσο, παρατηρήσαμε μια σημαντική απόκλιση στα μερικά διαγράμματα στη σφαίρα πρώτης συναρμογής σε σχέση με την προσθήκη In.

Στην περίπτωση του συστήματος $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, οι πρωταρχικές συνεισφορές στην δημιουργία της σφαίρας πρώτης συναρμογής προήλθαν κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Se–Se και Se–In με περίπου ισάξια συμμετοχή αυτών των δύο αλληλεπιδράσεων.

Ακόμη είναι ενδιαφέρον, ότι η προσθήκη In στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ φάνηκε να επηρεάζει αρνητικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Ge–Se ευνοώντας εκείνες των ατόμων Se–In, οι οποίες συμμετείχαν πολύ δραστικά έως και σχεδόν αποκλειστικά στην δημιουργία της σφαίρας πρώτης συναρμογής.

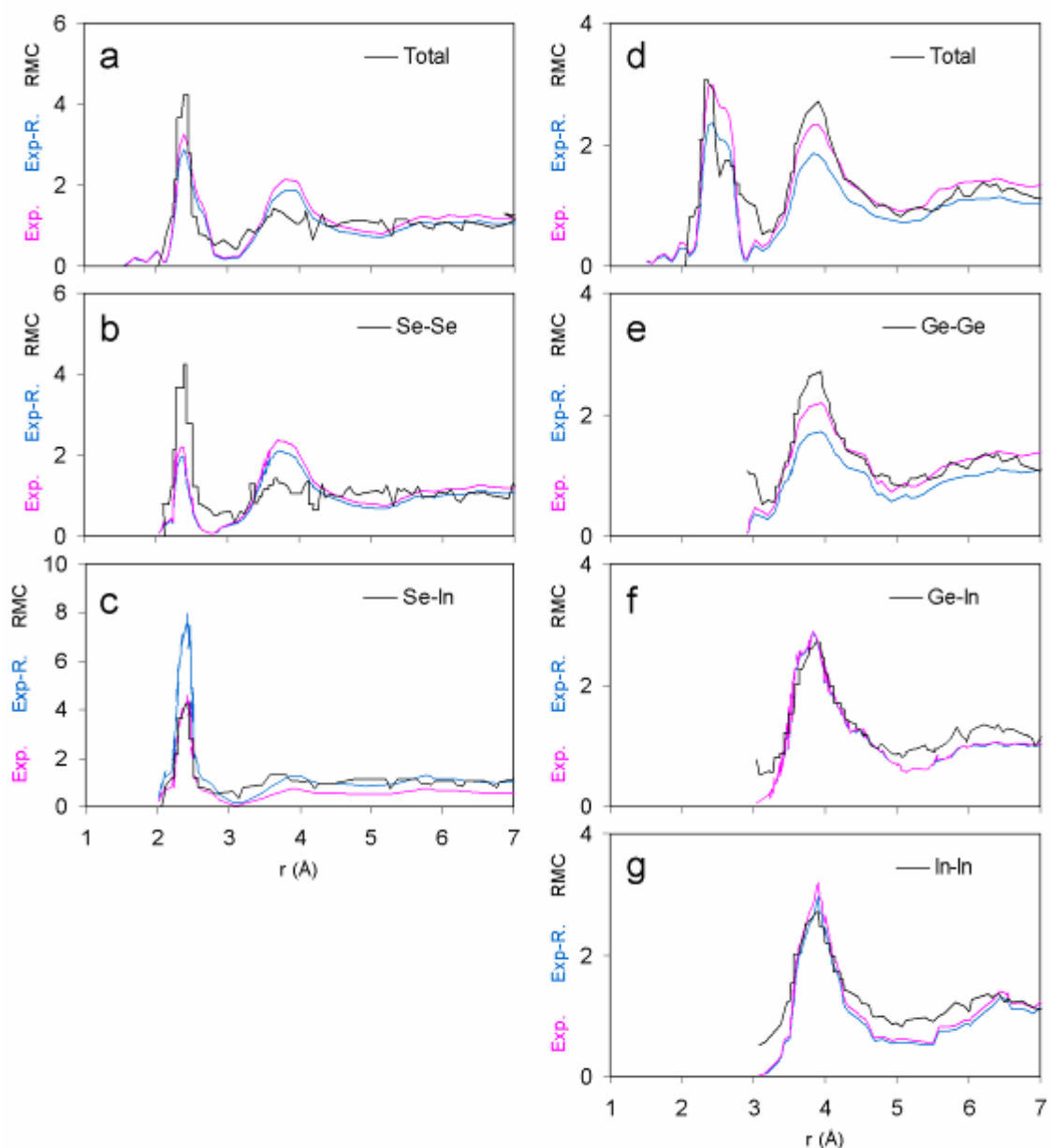
Η κορυφή στο μερικό διάγραμμα συνάρτησης κατανομής ζεύγους $g(r)$ Se–In, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο EXAFS να βρίσκεται στο εύρος των 2.58–2.61 Å για διάφορα ναλώδη συστήματα Ge–Se–In (π.χ με την σύσταση των ατόμων Ge, Se και In

να κυμαίνεται σε 5-28%, 65-80% και 6-20% αντίστοιχα) [46]. Ο ρόλος των αλληλεπιδράσεων των ατόμων Se-Se στην δημιουργία της σφαίρας πρώτης συναρμογής ήταν αμυδρός όπως συνέβη και στην περίπτωση του κράματος $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$.

Και στα δύο αυτά συστήματα, οι αλληλεπιδράσεις σε περιοχές πέραν της σφαίρας πρώτης συναρμογής αποκάλυψε μια σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά από όλες τις επιμέρους αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των ειδών των ατόμων αυτών των συστημάτων. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι, στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, η κορυφή στη περιοχή δεύτερης συναρμογής ήταν στα 2.9 Å του ολικού διαγράμματος PDF, και ότι για τα δύο συστήματα η περιοχή της δεύτερης συναρμογής εκτείνεται έως και τα 3.2 Å.

Αποφασιστικής σημασίας για την δημιουργία της περιοχής της δεύτερης συναρμογής αποτέλεσαν οι αλληλεπιδράσεις κυρίως μεταξύ των ατόμων Se-In και δευτερευόντως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Ge-In, γεγονός που παρατηρήθηκε και στα δύο υπό μελέτη κράματα.

Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η περιοχή της τρίτης συναρμογής ενδοατομικών αλληλεπιδράσεων περιελάμβανε δύο επικαλυπτόμενες κορυφές. Και στα δύο κράματα, αυτές οι κορυφές παρατηρήθηκαν στα 3.3 και 3.5 Å αντίστοιχα και η δημιουργία τους οφείλεται στον συνδυασμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων Se-In και In-In. Η περιοχή όπου εντοπίζεται η τρίτη συναρμογή των κραμάτων αυτών εκτείνεται μέχρι και τα 4.1 Å για το σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και 4.3 Å για το σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$. Στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, η δημιουργία οποιασδήποτε δομής στην περιοχή μακράς εμβέλειας (long-range order) οφείλεται αποκλειστικά στις αλληλεπιδράσεις In-In.



Σχήμα 8. Θεωρητικά (RMC-fitted) και πειραματικά ολικά και μερικά $g(r)$ διαγράμματα κατασκευασμένα από το πρόγραμμα RMC. Τα χρώματα των γραμμών των καμπύλων έχουν ως εξής: πειραματικά δεδομένα - ροζ γραμμή, RMC-επανακανονικοποιημένα πειραματικά δεδομένα - μπλε γραμμή και προσομοιωμένα δεδομένα από το RMC - μαύρη γραμμή. Οι αριθμοί που χρησιμοποιήθηκαν για την επανακανονικοποίηση ήταν οι: a) 1.132420, b) 1.122437, c) 0.574149 για το σύστημα $GeSe_4In_{10}$ και d) 1.266068, e) 1.270162, f) 1.009675 και g) 1.082473 για το σύστημα $GeSe_4In_{15}$. Η επανακανονικοποίηση αναφέρεται στη γραμμική αναγωγή που εφαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να αποδώσει μια καλύτερη προσαρμογή στα αποτελέσματα του RMC.

2. Στατιστική μελέτη των ατομικών περιβαλλόντων των δύο κραμάτων και επιλογή συμπλεγμάτων.

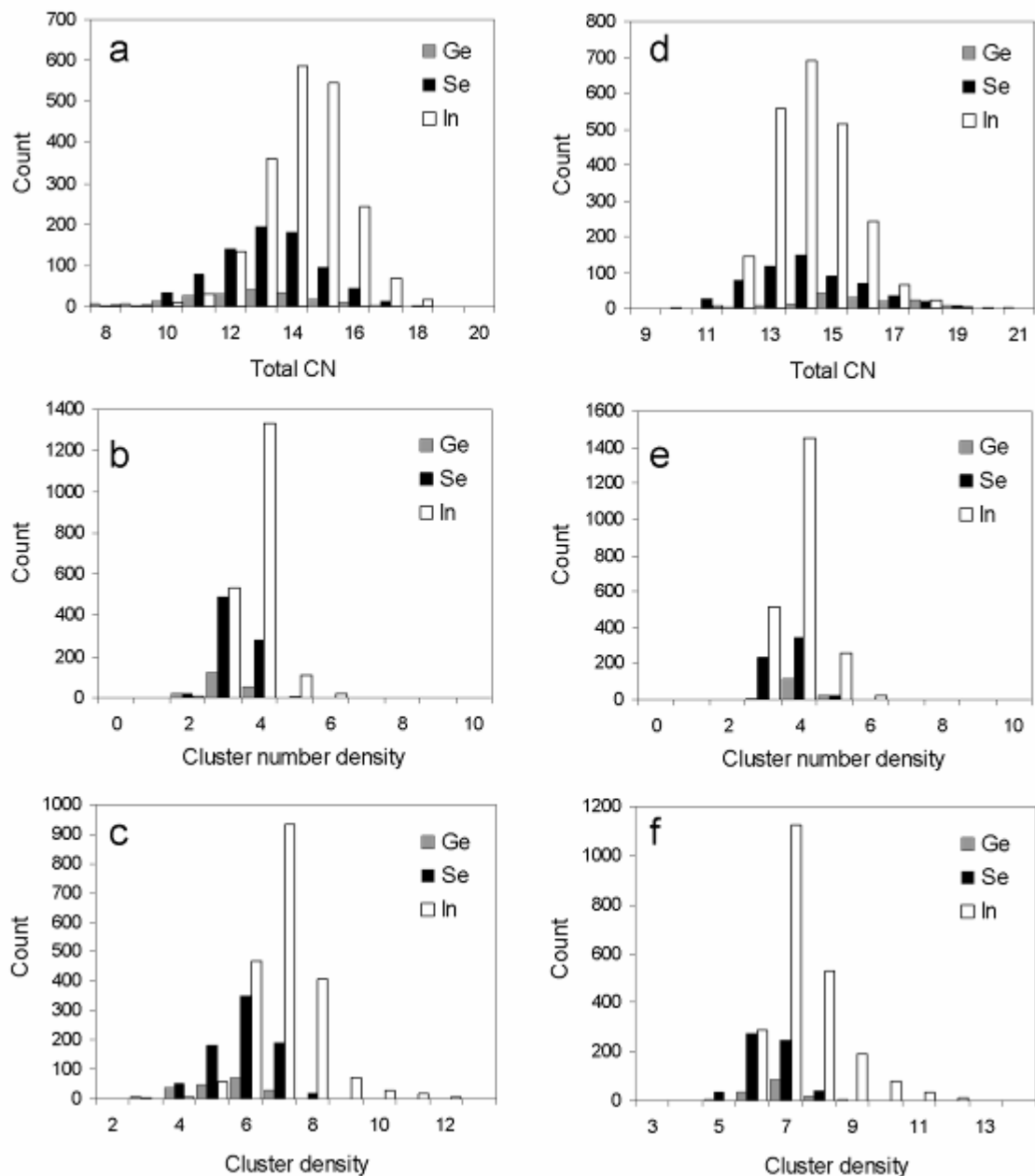
Τα ιστογράμματα του αριθμού συναρμογής των ατόμων, της αριθμητικής πυκνότητας των συμπλεγμάτων και της πυκνότητας μάζας των συμπλεγμάτων παρατίθενται στο Σχ.9. Στους υπολογισμούς των ιστογραμμάτων αυτών περιλαμβάνονται και οι ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις της περιοχής δεύτερης συναρμογής.

Στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, ο επικρατέστερος μέσος αριθμός συναρμογής για τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο το Ge, Se και In, ήταν 13, 13 και 14 αντίστοιχα, ενώ για το σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ ήταν 16, 14 και 14 αντίστοιχα. Η σημαντική αύξηση του αριθμού συντονισμού στα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge στο κράμα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, πιθανώς οφείλεται στην υψηλή και με ευρύ πλάτος κορυφή στο μερικό διάγραμμα Ge-Ge συνάρτησης κατανομής ζεύγους σε σχέση με το κράμα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$.

Η αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας In, παρατηρούμε ότι προκάλεσε την αύξηση του αριθμού συναρμογής στα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Ge και Se, ενώ οι αλλαγές στον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων που περιείχαν ως κεντρικό άτομο In ήταν ελάχιστες έως και μηδαμινές.

Ο μέσος αριθμός των πλησιέστερων ατόμων που βρίσκονται περιμετρικά από τα άτομα Ge, Se και In στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ ήταν περίπου 3, 2 και 1 αντίστοιχα, ενώ οι ίδιες ποσότητες για το σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ ήταν 2, 2 και 1 αντίστοιχα. Όπως αναφέρεται και στην προηγούμενη παράγραφο, η μείωση του μέσου αριθμού συναρμογής του Ge οφείλεται αποκλειστικά στην μείωση της ικανότητας σύνδεσης του με άτομα Se, αφού τα τελευταία συνδέονται επί το πλείστον με άτομα In.

Η επιπλέον ποσότητα In που προστίθεται στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, μεσολαβεί στην δημιουργία πιο έντονων αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα άτομα Se και In, με άμεση συνέπεια την μείωση εκείνων μεταξύ των ατόμων Se και Ge στην σφαίρα πρώτης συναρμογής. Ωστόσο, τα άτομα Se, συμμετέχουν και εννοούν την αύξηση του μέσου αριθμού συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge στην σφαίρα της δεύτερης συναρμογής.



Σχήμα 9. Ιστογράμματα με χαρακτηριστικά μεγέθη των υάλων (δηλ. ο αριθμός των συμπλεγμάτων σε κάθε κελί του ιστογράμματος προς τον αριθμό συναρμογής CN, η αριθμητική πυκνότητα συμπλέγματος και πυκνότητα μάζας) στο πλαίσιο αλληλεπιδράσεων μέχρι και της σφαίρας δεύτερης συναρμογής (3.114 \AA για $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και 3.210 \AA για $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, με βάση την ατομική συναρμογή που παράχθηκε από το RMC). Οι τιμές της αριθμητικής πυκνότητας του κάθε συμπλέγματος πρέπει να πολλαπλασιάζονται με 0.01 για να δώσουν μονάδες atoms/\AA^3 . Ενώ η πυκνότητα του συμπλέγματος εκφράζεται σε g/ml .

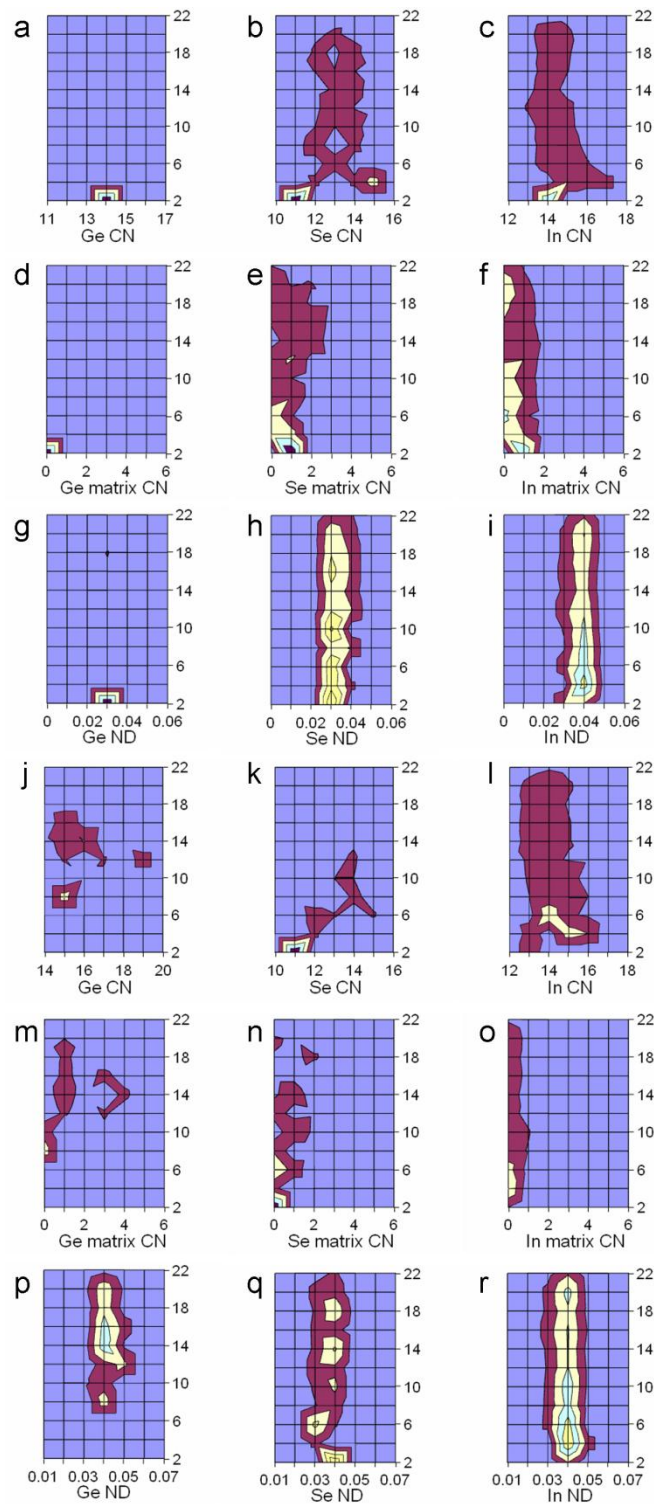
Στη συνέχεια με βάση τον μέσο ατομικό αριθμό συναρμογής, την μέση αριθμητική πυκνότητα των συμπλεγμάτων, καθώς και τις ακτινικές κατανομές των ίδιων ποσοτήτων των συμπλεγμάτων, έγινε η επιλογή των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων από το κελί παρομοίωσης RMC των δύο υπό μελέτη συστημάτων, $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$.

Οι ακτινικές αυτές κατανομές των συμπλεγμάτων δημιουργήθηκαν με βάση την θεώρηση ότι κάθε σύμπλεγμα έχει ως κεντρικό άτομο κάθε ένα από τα είδη ατόμων που περιλαμβάνονται στο κελί προσομοίωσης RMC και περιβάλλονται αποκλειστικά αυτά τα συμπλέγματα από άτομα που ανήκουν στην περιοχή δεύτερης συναρμογής.

Ο μέσος αριθμός συναρμογής του κεντρικού ατόμου καθώς και ο αριθμός των ατόμων Ge που βρίσκονται στο κάθε σύμπλεγμα και η αριθμητική πυκνότητα των συμπλεγμάτων έχουν εκφραστεί συναρτήσει της ακτινικής απόστασης των κέντρων των συμπλεγμάτων από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC. Οι ακτινικές αυτές κατανομές έχουν κανονικοποιηθεί από τον όγκο του σφαιρικού φλοιού που αντιστοιχεί σε κάθε κελί του Σχ.10. Αυτή η κανονικοποίηση από τον όγκο του σφαιρικού φλοιού, βοήθησε να δημιουργηθεί μια τάση των χαρακτηριστικών μεγεθών που βρίσκονταν κοντά στο κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC και να κάνει πιο εύκολη την μελέτη τους.

Η ακτινική μεταβολή του αριθμού συναρμογής των μεταλλικών κέντρων των συμπλεγμάτων καθώς και η αριθμητική πυκνότητα των συμπλεγμάτων αυτών εμφανίζονται στο Σχ.10. Στην περίπτωση του συστήματος $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, ο αριθμός της συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge ήταν κυρίως 14 (βλ. Σχ.10a) με μέση αριθμητική πυκνότητα γύρω από την περιοχή των $0.03 \text{ atoms}/\text{\AA}^3$ στρογγυλοποιείται σε δύο δεκαδικά ψηφία - βλ. Σχ.10g).

Η περιοχή με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση των παραπάνω συμπλεγμάτων με αριθμό συναρμογής 14 ήταν εκείνη που εκτείνονταν μέχρι μια ακτινική απόσταση 4 \AA από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι στα προαναφερθέντα συμπλέγματα ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων Ge ήταν ελάχιστος έως και μηδαμινός (βλ. Σχ. 10d), αυτό μπορεί να οφείλεται στον μικρό αριθμό ατόμων Ge που υπάρχουν γενικά μέσα στο σύστημα.



Σχήμα 10. Επιφανειακά γραφήματα της ακτινικής κατανομής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο *Ge*, *Se* και *In* (η ακτινική κατεύθυνση μετριέται από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC και είναι ο κατακόρυφος άξονας σε μονάδες Å). Ο συμβολισμός του οριζόντιου άξονα έχει ως εξής: CN: ο μέσος αριθμός συναρμογής, matrix CN: ο μέσος αριθμός συναρμογής του συμπλέγματος από άτομα *Ge* (ως “matrix” αναφέρεται στο πρώτο ατομικό είδος στον χημικό τύπο, δηλαδή τα άτομα *Ge*, κατά σύμβαση), ND: η αριθμητική πυκνότητα ($\text{atoms}/\text{\AA}^3$) και D: η πυκνότητα των συμπλεγμάτων (g/ml).

Όπως φαίνεται και στο Σχ. 10b, τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Se έχουν κυρίως αριθμό συναρμογής 11 και εντοπίζονται μέσα σε μια περιοχή που εκτείνεται έως και μια ακτινική απόσταση 4 Å από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC. Μια, εξίσου, σημαντική ομάδα συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se είναι εκείνα που έχουν αριθμό συναρμογής 15 και ενυπάρχουν σε μια ακτινική απόσταση των 6 Å από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC. Η πλειοψηφία των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο In εντοπίζεται μέσα σε μια ακτινική απόσταση των 4 Å από το κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC με αριθμούς συναρμογής που κυμαίνονται από 14 έως και 17 (βλ. Σχ. 10c).

Η έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων Se-In είναι πάρα πολύ μεγάλη και αυτό αντανακλάται στην ομοιότητα των επιφανειών, όπως φαίνεται και στα Σχ. 10b και 10c, όπου καλύπτουν μια πολύ μεγάλη περιοχή έως και μια ακτινική απόσταση των 21 Å. Ακόμα ένα κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se και In είναι ότι δεν περιλαμβάνουν παραπάνω από δύο άτομα Ge και αυτό συμβαίνει κατά μήκος ολόκληρης της ακτινικής απόστασης του κελιού προσομοίωσης RMC (βλέπε Σχ. 3e και 3f).

Στην περίπτωση του κράματος $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, ο αριθμός συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge κοντά στο κέντρο του RMC κελιού μέχρι και σε μια ακτίνα 8 Å υποβιβάστηκε, όπως φαίνεται και στο Σχ. 10j, λαμβάνοντας την τιμή 15. Μια πιθανή φυσική εξήγηση, που συνοδεύει αυτή την μετάβαση θα μπορούσε να είναι η αύξηση της μεταβλητότητας του αριθμού συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge κατά μήκος της ακτινικής διεύθυνσης που προκαλείται από την περίσσεια των ατόμων In στο συγκεκριμένο υλικό.

Ο όρος της μεταβλητότητας έχει ως στόχο να αναδείξει τα χαρακτηριστικά μεγέθη της συναρμογής που βρίσκονται κοντά στο κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC όσο πιο ομαλά γίνεται και ταυτόχρονα να αναδείξει τα μεγέθη αυτά σε μακρύτερες ακτινικές θέσεις (για παράδειγμα τα μεγέθη που εμφανίζονται μεταξύ των ακτινικών αποστάσεων 12 και 14 Å στο Σχ.10j).

Μια τέτοια μετάβαση είναι βέβαιο ότι συνεπάγεται από σπάσιμο δεσμών Ge-Se, καθώς η κυρίαρχη σύνδεση στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ ήταν μεταξύ των ατόμων Ge-Se. Αντίστοιχα, υπήρξε μια μειωμένη μεταβλητότητα στα διαγράμματα της συναρμογής των ατόμων Se (βλ. Σχ.10k σε σύγκριση με Σχ.10b), γεγονός που υποδηλώνει ότι τα άτομα Se συμμετέχουν σε συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις προς σχηματισμό δεσμών, οι οποίες ήταν κυρίως αλληλεπιδράσεις με άτομα In, όπως υποδηλώνεται από την

έντονη παρουσία και των δύο ειδών ατόμων έως και την ακτινική απόσταση των 4 Å (βλέπε Σχ.10k σε συνδυασμό με το Σχ.10l).

Επιπλέον, οι απαιτήσεις τόσο των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se όσο και εκείνων με κεντρικό άτομο In να εμπεριέχουν επιφανειακά άτομα Ge μειώθηκαν σημαντικά σε σύγκριση με το σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ (βλ. Σχ. 10n και Σχ.10o). Συνεπώς καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η παρουσία των ατόμων Ge δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο στην σύναψη δεσμών αυτών με άτομα Se και In ειδικά στο κέντρο του κελιού προσομοίωσης RMC (βλ. Σχ. 10j), αλλά έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se και In. Ως εκ τούτου, άλλο ένα χαρακτηριστικό της περίσσειας των ατόμων In είναι ο σχηματισμός μεγάλου αριθμού συμπλεγμάτων με κεντρικό Ge σε ακτινικές αποστάσεις μεγαλύτερες των 4 Å από το κέντρο του κυβικού όγκου ελέγχου RMC.

Με βάση την όλη την παραπάνω στατιστική μελέτη που πραγματοποιήθηκε η επιλογή των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων που εμπεριέχονται στα κράματα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ παρατίθενται στον Πίνακα 8 μαζί με όλες τις χαρακτηριστικές λεπτομέρειες τους που διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο για την επιλογή τους από όλα τα υπόλοιπα συμπλέγματα που υπήρχαν σε κάθε υπό μελέτη κράμα.

Σύστημα Αναφοράς	Κεντρικό άτομο	Όνομασία συμπλέγματος	Μέσος αριθμός συναρμογής συμπλέγματος	Πυκνότητα συμπλέγματος (g/ml)	Αριθμητική πυκνότητα συμπλέγματος (Atoms/Å ³)	Απόσταση κεντρικού ατόμου από κέντρο του κελιού RMC (Å)	Αριθμός επιφανειακών ατόμων Ge	Αριθμός επιφανειακών ατόμων Se	Αριθμός επιφανειακών ατόμων In
GeSe ₄ In ₁₀	Ge	34	14	6.268	0.03(2859)	2.865	0	2	12
GeSe ₄ In ₁₀	Se	248	14	6.410	0.03(3600)	3.037	1	1	12
GeSe ₄ In ₁₀	Se	371	11	5.598	0.03(0197)	2.734	1	2	8
GeSe ₄ In ₁₀	In	1276	14	7.709	0.04(1329)	1.256	1	3	10
GeSe ₄ In ₁₀	In	2088	15	6.716	0.03(5206)	4.513	1	2	12
GeSe ₄ In ₁₅	Ge	61	16	6.995	0.03(8950)	9.441	0	5	11
GeSe ₄ In ₁₅	Ge	73	15	7.224	0.03(9512)	23.148	0	4	11
GeSe ₄ In ₁₅	Ge	109	15	7.053	0.03(6971)	23.075	0	2	13
GeSe ₄ In ₁₅	Se	479	12	6.779	0.03(4477)	6.715	0	1	11
GeSe ₄ In ₁₅	Se	564	14	6.765	0.03(4554)	8.228	0	1	13
GeSe ₄ In ₁₅	Se	668	11	7.518	0.03(7109)	2.086	0	0	11
GeSe ₄ In ₁₅	Se	671	14	7.713	0.04(1187)	8.277	0	3	11
GeSe ₄ In ₁₅	Se	713	13	5.878	0.03(0678)	5.771	0	2	11
GeSe ₄ In ₁₅	In	865	14	7.563	0.03(9488)	6.124	0	3	11
GeSe ₄ In ₁₅	In	1735	14	6.772	0.03(3854)	5.810	0	1	13
GeSe ₄ In ₁₅	In	2219	14	7.458	0.03(9824)	5.467	0	4	10
GeSe ₄ In ₁₅	In	2502	17	7.582	0.04(0358)	6.267	0	4	13

Πίνακας 8. Μια λίστα από τα πιο χαρακτηριστικά συμπλέγματα των συστημάτων GeSe₄In₁₀ και GeSe₄In₁₅, που επιλέγονται βάσει των ακτινικών κατανομών του μέσου αριθμού συναρμογής του συμπλέγματος του κεντρικού ατόμου, τον αριθμό του είδους της μήτρας (Ge) που βρίσκονται στο ίδιο σύμπλεγμα καθώς και την αριθμητική πυκνότητα του συμπλέγματος αυτού.

3. Δεσμική ενέργεια συμπλεγμάτων και αλληλεπιδράσεις των μοριακών τροχιακών τους

Έπειτα από την επιλογή των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων έπρεπε αυτά να απομονωθούν από το υπόλοιπο υλικό. Όπως είναι αναμενόμενο όταν τα συμπλέγματα αυτά αποκοπούν, έχουν κάποιο ολικό φορτίο, το οποίο συνήθως είναι διάφορο του μηδενός, και το φορτίο αυτό συνοδεύεται από κάποια πολικότητα spin. Για αυτό το λόγο τα συμπλέγματα υφίσταντο μια διαδικασία κατά την οποία υπεισέρχονται πάλι στην χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση τους με κάποιες προϋποθέσεις όμως.

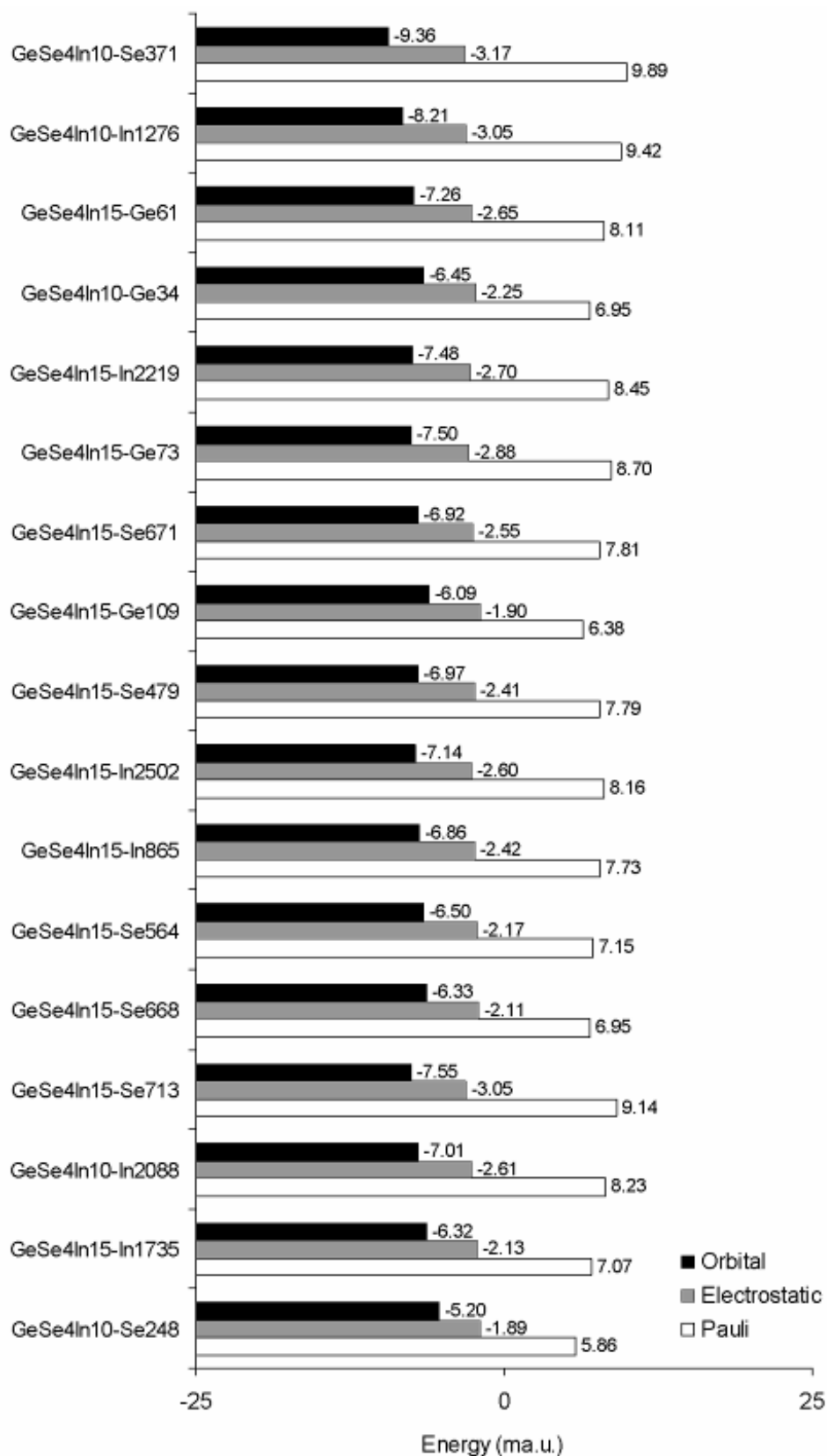
Στην παρούσα μελέτη, απαιτήσαμε όλα τα συμπλέγματα, αν αυτό είναι δυνατό, να έχουν συνολικό φορτίο μηδέν και να μην υπάρχουν σε αυτά πολωμένα τμήματα εξαιτίας του spin των τμημάτων αυτών. Ακόμη, στην περίπτωση που κάποιο σύμπλεγμα είχε συνολικό φορτίο μηδέν, θεωρήσαμε ότι το spin λάμβανε τις χαμηλότερες τιμές πολλαπλότητας, καθώς τα spin των ηλεκτρονίων τους είχαν διαμορφωθεί έτσι ώστε να αντισταθμίζονται μεταξύ τους.

Όπως αποδείχθηκε, η πλειοψηφία των συμπλεγμάτων στην πράξη, βρέθηκε στην χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση υπό την επίδραση της πόλωσης του spin. Η πολικότητα του spin καθώς και τα επιμέρους τμήματα της ενέργειας σύνδεσης των συμπλεγμάτων είναι καταγεγραμμένα στον Πίνακα 9, ενώ η σχηματική αναπαράσταση των επιμέρους ενεργειών των συμπλεγμάτων, δηλαδή η ενέργεια Pauli, η ηλεκτροστατική ενέργεια και η ενέργεια που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των τροχιακών απεικονίζονται στο Σχ.11.

Το κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα, στο οποίο τα υπό μελέτη συμπλέγματα οφείλουν την σταθερότητα τους, ήταν η έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατομικών τροχιακών, με άμεση συνέπεια η ενέργεια αυτών των αλληλεπιδράσεων να λαμβάνει ιδιαίτερα χαμηλές τιμές. Δευτερευόντως, η διαφορά μεταξύ της ενέργειας των αλληλεπιδράσεων των τροχιακών και της απωστικής ενέργειας Pauli θα μπορούσε να συσχετιστεί με την σταθερότητα των συμπλεγμάτων. Ενώ οι ενέργειες που οφείλονται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεν αποδείχθηκε ότι σχετίζονταν με την σταθερότητα των συμπλεγμάτων που μελετήθηκαν.

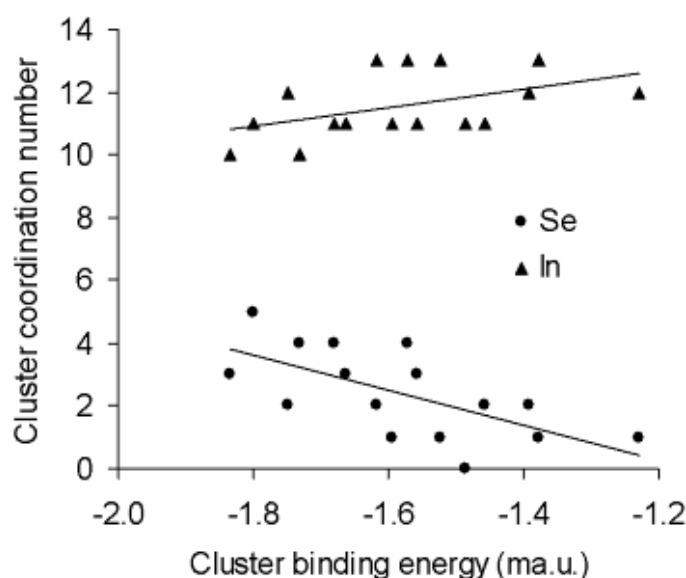
Όνομα Συμπλέγματος	Πολικότητα Spin	Συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων, N_e	Ενέργεια Pauli (a.u.)	Ηλεκτροστατική Ενέργεια (a.u.)	Ενέργεια από τις αλληλεπιδράσεις των τροχιακών (a.u.)
GeSe ₄ In ₁₀ -Se371	1	526	5.201	-1.666	-4.925
GeSe ₄ In ₁₀ -In1276	1	673	6.341	-2.053	-5.522
GeSe ₄ In ₁₅ -Ge61	1	741	6.011	-1.966	-5.379
GeSe ₄ In ₁₀ -Ge34	1	688	4.781	-1.545	-4.439
GeSe ₄ In ₁₅ -In2219	1	675	5.701	-1.823	-5.046
GeSe ₄ In ₁₅ -Ge73	1	707	6.151	-2.035	-5.304
GeSe ₄ In ₁₅ -Se671	1	675	5.269	-1.721	-4.671
GeSe ₄ In ₁₅ -Ge109	1	737	4.701	-1.401	-4.491
GeSe ₄ In ₁₅ -Se479	0	607	4.729	-1.465	-4.231
GeSe ₄ In ₁₅ -In2502	1	822	6.708	-2.134	-5.866
GeSe ₄ In ₁₅ -In865	0	690	5.335	-1.673	-4.737
GeSe ₄ In ₁₅ -Se564	1	705	5.040	-1.528	-4.586
GeSe ₄ In ₁₅ -Se668	0	573	3.983	-1.207	-3.626
GeSe ₄ In ₁₅ -Se713	1	641	5.860	-1.955	-4.839
GeSe ₄ In ₁₀ -In2088	0	737	6.065	-1.924	-5.166
GeSe ₄ In ₁₅ -In1735	0	720	5.094	-1.535	-4.551
GeSe ₄ In ₁₀ -Se248	1	688	4.032	-1.301	-3.576

Πίνακας 9. Παρουσιάζονται η πολικότητα του spin, ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων, N_e , και οι επιμέρους ενέργειες των υπό μελέτη συμπλεγμάτων.



Σχήμα 11. Τα επιμέρους μέρη της δεσμικής ενέργειας των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων των δύο υπό μελέτη συστημάτων.

Μια μάλλον πιο συγκεκριμένη μέτρηση της σταθερότητας των συμπλεγμάτων, τονίστηκε από τον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων αυτών. Η συνολική ενέργεια σύνδεσης των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se και In του αριθμού συναρμογής τους απεικονίζεται στο Σχ.12, όπου ο αριθμός των ατόμων Ge δεν συμπεριλήφθηκε στον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων, καθώς η περιεκτικότητα ατόμων Ge ήταν πολύ χαμηλή, έτσι ώστε να παρέχει χρήσιμα στατιστικά στοιχεία.



Σχήμα 12. Η ενέργεια σύνδεσης των συμπλεγμάτων κανονικοποιείται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε κάθε σύμπλεγμα, σε σχέση με τον μερικό αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Se και In. Η περιεκτικότητα σε άτομα Ge ήταν πάντα πολύ χαμηλή, και για αυτό το λόγο δεν παρέχουν ουσιαστική διαφοροποίηση στο γράφημα.

Με βάση τις τάσεις που παρουσιάζονται στο Σχ.12, κατέστη σαφές ότι η σταθερότητα των συμπλεγμάτων (ανεξάρτητα από τη θέση και το είδος του κεντρικού ατόμου του συμπλέγματος) ουσιαστικά συσχετίζεται με τον αριθμό συναρμογής ατόμων Se. Όπως αναφέρεται σε προηγούμενη παράγραφο, για την δομή που δημιουργείται εντός της περιοχής πρώτης συναρμογής ήταν υπεύθυνες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Ge-Se και Se-In, ενώ η επίδραση του In τέθηκε σε ισχύ πέραν της περιοχής της πρώτης συναρμογής. Ως εκ τούτου, θεωρούμε ότι η δημιουργία των δεσμών Ge-Se και Se-In προωθούν τη σταθερότητα των συμπλεγμάτων και, αντίστοιχα, η προσθήκη των ατόμων In προκάλεσε το σπάσιμο των ομόλογων δεσμών, συμβάλλοντας σε μια χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης, όπως φαίνεται και στο Σχ.11.

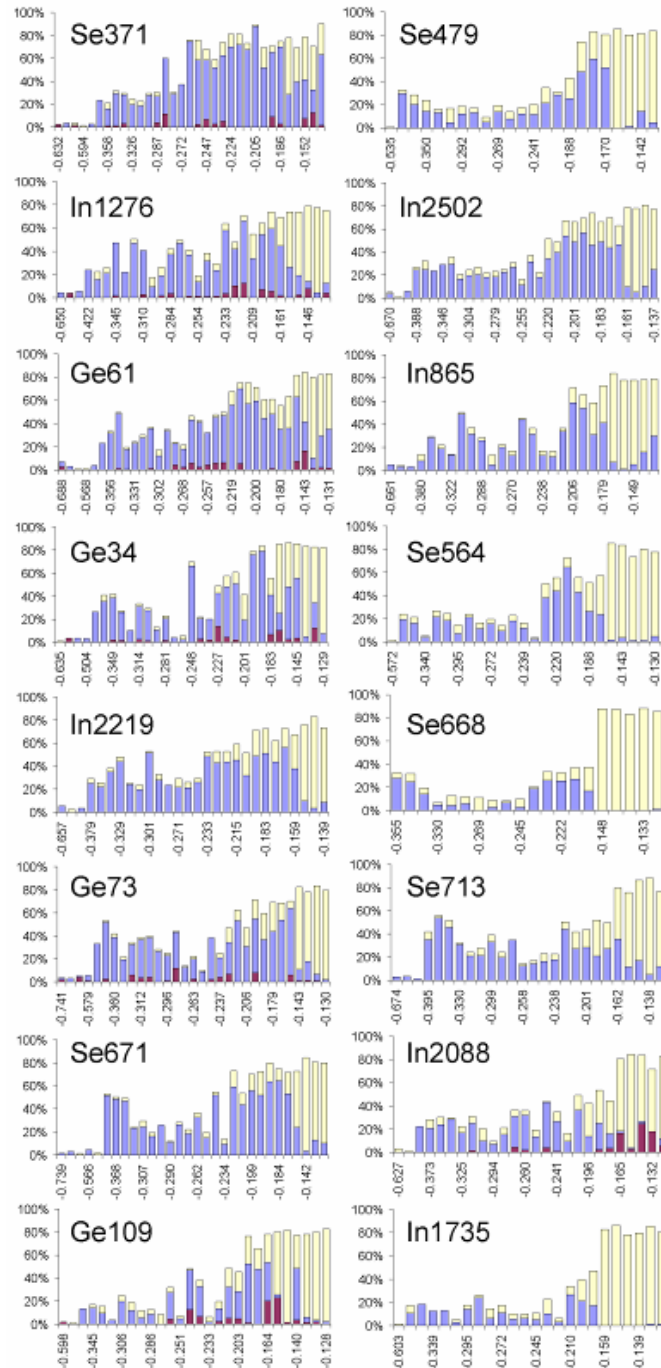
Οι συνεισφορές των ατομικών τροχιακών, t_{1u} , των πιο αντιπροσωπευτικών συμπλεγμάτων ως εκατοστιαία ποσοστά του συνολικού μοριακού τροχιακού εμφανίζονται στο Σχ.13. Δεν υπήρχε κάποιο είδος γραμμικής εξάρτησης μεταξύ της ενέργειας σύνδεσης των συμπλεγμάτων και των συνεισφορών των ατομικών τροχιακών.

Εκ πρώτης όψεως, η συμμετοχή των ατόμων Ge στα μοριακά τροχιακά δεν μπορεί να θεωρηθεί τυχαία στο σύστημα, και κατ' επέκταση ούτε και η δράση των ατόμων In. Ακόμη, οι συνεισφορές των ατόμων Ge δεν σχετίζονταν ιδιαίτερα με τον μέσο αριθμό συναρμογής των κεντρικών ατόμων των συμπλεγμάτων. Ωστόσο, στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, το Ge συνέβαλε προς την δημιουργία υψηλής ενεργειακής στάθμης μοριακά τροχιακά, ενώ αυτό δεν συνέβη στην περίπτωση του συστήματος $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$. Στο τελευταίο σύστημα, όλα τα υψηλής ενεργειακής στάθμης μοριακά τροχιακά οφείλουν την δημιουργία τους είτε αποκλειστικά σε συνεισφορές ατόμων In (π.χ. βλ. τα συμπλέγματα Se668 και In1735 στο Σχ. 13) είτε σε κλασματικές συνεισφορές των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων Se συνδυασμένες με μείζονος σημασίας συνεισφορές από τα άτομα In (βλ. τα συμπλέγματα In2219, Se671, Se479, In2502, In865 και Se564 και Se713 στο Σχ. 13).

Ο ανταγωνισμός μεταξύ των ατόμων Ge και In, σύμφωνα και με προηγούμενη παρατήρηση, οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις ατόμων In, καθώς τα άτομα In τείνουν να ωθούν τα άτομα Ge να δημιουργήσουν δομές τετραέδρων $\text{GeSe}_{4/2}$ και σύναψη δεσμών Ge-In [47]. Ωστόσο, το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό γνώρισμα που παρατηρήθηκε και στα δύο συστήματα, ήταν η συνεργασία μεταξύ των ατόμων Se και In. Αυτή η συνεργασία θυμίζει τις δομικές μονάδες In_2Se_3 , όπου έχουν αναφερθεί συχνά ότι είναι υπεύθυνες για την δημιουργία μικρής εμβέλειας δομής σε ένα ευρύ φάσμα των υάλων [46].

Η σταδιακή προσθήκη In σε αυτές τις υάλους έχει αναφερθεί ως υπεύθυνη για την αντικατάσταση των ισχυρών δεσμών Ge-Se από ασθενέστερους δεσμούς Ge-Ge και ταυτόχρονο σχηματισμό δομών In_2Se_3 [47] ή την αντικατάσταση των ατόμων Ge από άτομα Se προς σχηματισμό αλυσίδων τύπου $(\text{Se})_n$ [48]. Όπως έχουμε ήδη αναφερθεί και στη μελέτη των συστημάτων GeSe_4 και GeSe_4In_5 , λόγω της περίσσειας των ατόμων In οι δεσμοί των ατόμων Se είναι πιο αποτελεσματικοί όταν οι αναλογίες ατόμων In/Se είναι υψηλές. Σε χαμηλότερες αναλογίες, όπως στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$, το αποτέλεσμα της συνεργασίας των ατόμων Ge-Se είναι πιο ουσιαστικό και σημαντικό. Μια τέτοιου είδους απεικόνιση παρέχεται στο Σχ.13 από τα συμπλέγματα

του συστήματος $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$. Η εξέλιξη αυτή είναι σε ισότιμη βάση με τις παρατηρήσεις ότι η αύξηση των λόγων των ατόμων Ge/Se προκαλεί την αντικατάσταση των δεσμών Se-Se και Se-In από δεσμούς μεταξύ των ατόμων Ge-Ge , Ge-Se και Ge-In [49], ενώ αυξάνοντας παράλληλα την ποσότητα του In ευνοεί τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων Se-In εις βάρος των ατόμων Ge [50].



Σχήμα 13. Συνεισφορές ατομικών τροχιακών (σε % του πληθυσμού t_{1u}) προς το σχηματισμό των μοριακών τροχιακών στα πιο αντιπροσωπευτικά συμπλέγματα που βρίσκονται υπό μελέτη. Ο συμβολισμός των χρωμάτων έχει ως εξής: Ge - σκούρο κόκκινο, Se - γαλάζιο και In - ανοιχτό κίτρινο.

Συμπεράσματα

Από την συνδυασμένη ανάλυση των ατομικών περιβαλλόντων που προέκυψαν με την βοήθεια της χρήσης της μεθόδου RMC και των μελετών που έγιναν στα πιο αντιπροσωπευτικά συμπλέγματα σύμφωνα με την Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT) στις υάλους GeSe_4 , GeSe_4In_x , $x = 5, 10, 15$ % πρόεκυψαν τα συμπεράσματα που ακολουθούν:

Ύαλοι GeSe_4 και GeSe_4In_5 :

1. Με βάση τα στατιστικά των ατομικών περιβαλλόντων των υάλων GeSe_4 , GeSe_4In_5 , χωρίς όμως να έχουμε αποκλείσει από τους υπολογισμούς μας και την περιοχή των ενδοατομικών αλληλεπιδράσεων δεύτερης συναρμογής, στο σύστημα GeSe_4 εννοείται η δημιουργία συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge και Se με αριθμούς συναρμογής 15 και 13, αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα συμπλέγματα εντοπίζονται μέσα σε μια περιοχή έως και μια ακτινική απόσταση 6 Å από το κέντρο του RMC κελιού προσομοίωσης.
2. Ακόμη, τα συμπλέγματα με κεντρικό άτομο Se, παρουσιάζουν σταθερά ίχνη στους αριθμούς συναρμογής από 13 έως 16.
3. Στο τριαδικό σύστημα GeSe_4In_5 , η εισαγωγή του In φαίνεται να υποβιβάζει εύκολα τόσο τον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο το Ge όσο και την αριθμητική τους πυκνότητα, γεγονός που υποδηλώνει την κατά ελάχιστο αυξημένη αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων Se-In σε βάρος των ατόμων Ge.
4. Η συνοχή των συμπλεγμάτων τόσο στα διμερή όσο και στα τριμερή συστήματα στην έκταση των μοριακών τροχιακών ήταν ανάλογη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ειδών. Τα άτομα In βρέθηκε να συμμετάσχουν σε συνεκτικά συμπλέγματα προωθώντας την δημιουργία των δεσμών σίγμα μεταξύ των διάφορων επιφανειακών ατόμων.
5. Εμφανής ήταν ο ανταγωνισμός που αναπτύχθηκε μεταξύ των ατόμων In και Ge για την κατοχή θέσεων στα υψηλής ενεργειακής στάθμης μοριακά τροχιακά με ενέργειες που ξεκινούσαν από -0.2 au, ενώ κατά κανόνα οι συνεισφορές των ατόμων Ge μετατοπίζονται κάτω από το επίπεδο των t_{1u} συνεισφορών. Αυτό

έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες πειραματικές παρατηρήσεις που διατυπώνουν ότι τα άτομα In μεσολαβούν στην δημιουργία δεσμών μεταξύ των ατόμων Ge-Se και Se-Se, έως ότου κορεστούν οι δεσμοί των Se.

Ύαλοι $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$:

1. Η προσθήκη επιπλέον ποσότητας In στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, φάνηκε ουσιαστικά να μειώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Ge-Se εννοώντας εκείνες μεταξύ των ατόμων Se-In, που διαμόρφωσαν σχεδόν αποκλειστικά την περιοχή πρώτης συναρμογής. Ενώ ο ρόλος των αλληλεπιδράσεων των ατόμων Se-Se ήταν αμυδρός, αυτή η ομοιότητα παρατηρήθηκε και στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$.
2. Τόσο στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ όσο και στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύχθηκαν πέρα από την περιοχή πρώτης συναρμογής ήταν παρόμοιες, όπως αποκαλύφθηκε από την μελέτη και σύγκριση των μερικών διαγραμμάτων συνάρτησης κατανομής ζεύγους, (partial $g(r)$) που εμπλέκονται.
3. Ο ρόλος των αλληλεπιδράσεων των ατόμων Se-In ήταν καθοριστικής σημασίας για την δημιουργία της περιοχής της δεύτερης συναρμογής. Ενώ οι αλληλεπιδράσεις των Ge-In συνέβαλαν μόνο κλασματικά, εμφανίζοντας παρόμοια συμπεριφορά και στα δύο συστήματα, $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ και $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$.
4. Η περιοχή των ενδοατομικών αλληλεπιδράσεων της τρίτης συναρμογής αποτελείται από δύο επικαλυπτόμενες κορυφές στα 3.3 και 3.5 Å λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων Se-In και In-In.
5. Η περίσσεια In στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$ μεσολάβησε για τον σχηματισμό μεγάλων συμπλεγμάτων με κεντρικό άτομο Ge σε μια περιοχή πέρα από την ακτινική απόσταση των 4Å από το κέντρο του RMC κελιού προσομοίωσης, ενώ από τα 4 Å έως το κέντρο παρατηρήθηκε μείωση των δεσμών μεταξύ των ατόμων Ge και Se.
6. Οι δεσμοί των ατόμων Ge-Se και Se-In, διαπιστώθηκε ότι προωθούσαν την συνολική σταθερότητα των συμπλεγμάτων, ενώ η περίσσεια των ατόμων In προκαλούσε το σπάσιμο των δεσμών αυτών συμβάλλοντας προς την δημιουργία χαμηλότερης ενέργειας σύνδεσης.
7. Η προσθήκη ατόμων In προκάλεσε την έντονη συνεργασία των ατόμων Se-In προς την δημιουργία μοριακών τροχιακών.

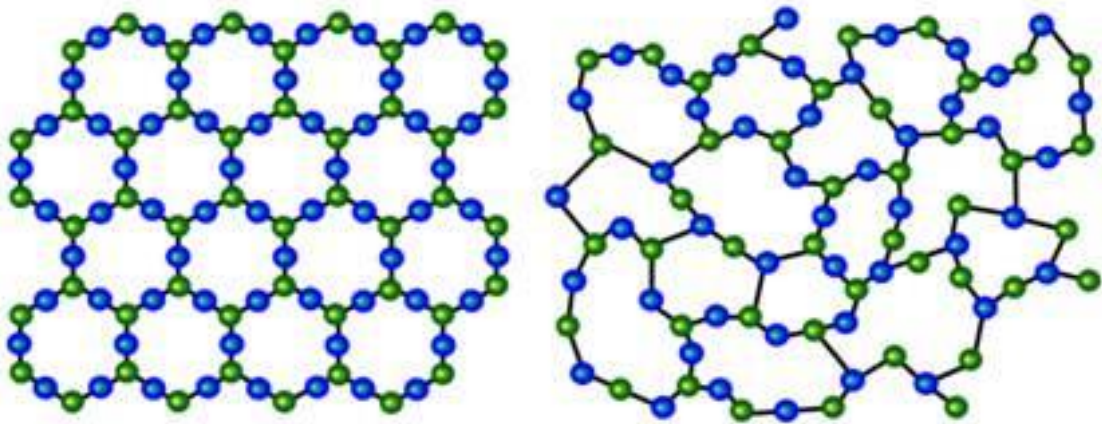
8. Οι άμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Ge και In ήταν λιγοστές και περιορίζονται μόνο στην ύαλο $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$.
9. Τόσο στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{10}$ όσο και στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, τα άτομα Ge και Se ανταγωνίζονταν μεταξύ τους για την δημιουργία δεσμού με τα άτομα Se σε όλο το φάσμα των ενεργειών των ηλεκτρονίων σθένους. Ωστόσο, το In, ιδίως στο σύστημα $\text{GeSe}_4\text{In}_{15}$, δημιουργούσε πολύ ισχυρούς δεσμούς με τα άτομα Se.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Ο διαχωρισμός των στερεών σε κλάσεις και τα άμορφα υλικά

Ο διαχωρισμός των στερεών στη φύση, με κριτήριο την κρυσταλλική τους δομή, έχει ως αποτέλεσμα την ταξινόμηση τους σε κρυσταλλικά, ημικρυσταλλικά και άμορφα. Τον όρο κρυσταλλική δομή τον χρησιμοποιούμε για να χαρακτηρίσουμε τη διευθέτηση των ατόμων στο χώρο, στη στερεά κατάσταση. Ο καθορισμός της δομής και η συμπεριφορά των στερεών, γενικότερα, καθορίζονται από τις διευθετήσεις των ατόμων στο χώρο. Με βάση αυτό το κριτήριο τα στερεά υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κλάσεις:

- **Κρυσταλλικά Υλικά.** Σε αυτή την κατηγορία, τα άτομα διευθετούνται με υψηλή περιοδικότητα για μεγάλες αποστάσεις. Αποτέλεσμα αυτής της τακτοποίησης των ατόμων είναι ο σχηματισμός ενός τρισδιάστατου δικτύου, το οποίο αποτελείται από μία επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα, τη μοναδιαία κυψελίδα.
- **Άμορφα Υλικά.** Τα άμορφα υλικά στερούνται της συστηματικής τοποθέτησης των ατόμων τους ώστε αυτά να σχηματίσουν περιοδικά επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες σε μεγάλες αποστάσεις όπως τα κρυσταλλικά. Ωστόσο παρατηρείται μικρής εμβέλειας τάξη.
- **Ημικρυσταλλικά Υλικά.** Σε αυτή την κατηγορία, τα στερεά εμφανίζουν μια ημι-περιοδική επανάληψη των δομικών μονάδων. Οι δομικές μονάδες εμφανίζουν πενταγωνική συμμετρία.

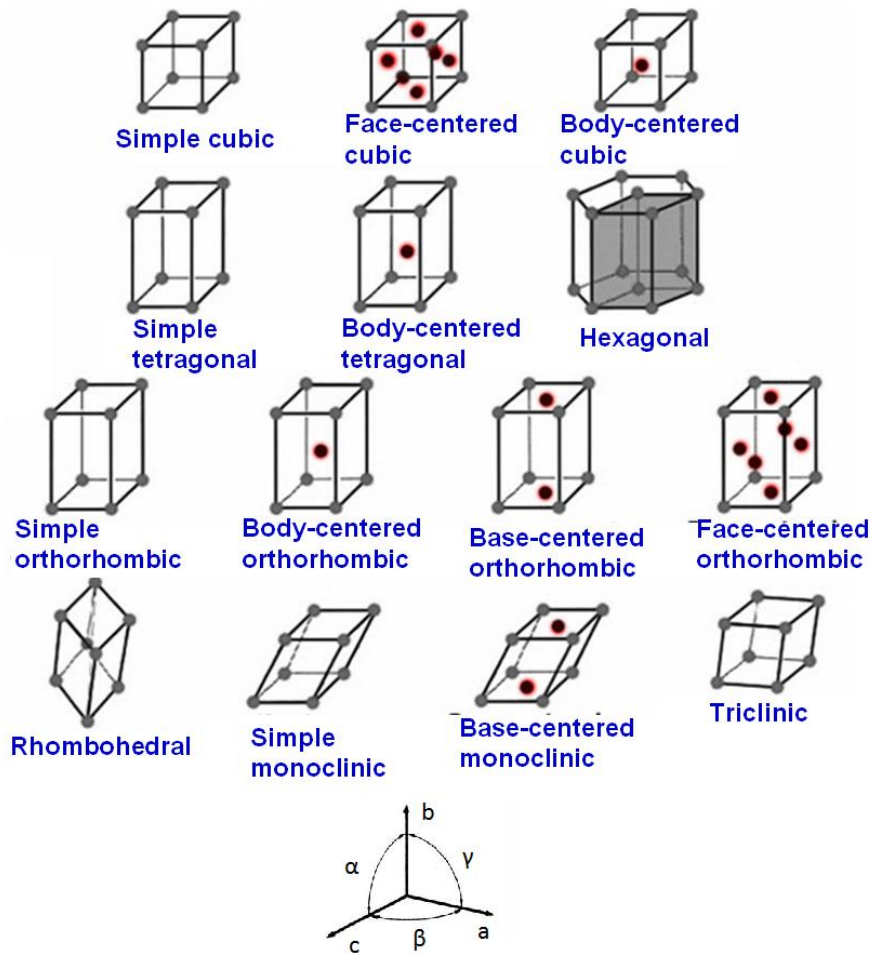


Εικόνα 1.1: Χαρακτηριστικό πλέγμα α) κρυσταλλικής και β) άμορφης δομής – από G. A. Niklasson του Budapest Neutron Centre, Disordered materials: Crystalline vs. Amorphous [51]

1. Κρυσταλλικά υλικά

Τα κρυσταλλικά στερεά υλικά εμφανίζουν μια διάταξη των ατόμων στο χώρο η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβανόμενη κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή ονομάζεται στοιχειώδες κύτταρο. Τα άτομα στο στοιχειώδες κύτταρο παρίστανται σαν σφαίρες ορισμένης διαμέτρου.

Το τμήμα της στερεάς ύλης που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή ονομάζεται κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης ή κόκκος. Ως πλέγμα ορίζεται ένα πλέγμα άπειρων σημείων στο χώρο διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο, ώστε για ένα τυχαίο σημείο του πλέγματος τα γειτονικά σημεία να έχουν την ίδια διάταξη κατά μήκος τυχαίας διεύθυνσης. Η κρυσταλλική κατάσταση της ύλης μπορεί να ταξινομηθεί με βάση την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα σε 14 πλέγματα Bravais με 7 διαφορετικά κρυσταλλικά συστήματα.



Εικόνα 1.2: Τα 14 πλέγματα Bravais πηγή από <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html>. [52]

Κάθε κρυσταλλικό σύστημα χαρακτηρίζεται από το είδος του γεωμετρικού σχήματος της κυψελίδας του, δηλαδή του πλέγματος της δομής στο χώρο χωρίς τα άτομα, τις σχετικές γωνίες α , β και γ των αξόνων και τις σχετικές τιμές των παραμέτρων a , b , c .

Τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται με έναν από τους παρακάτω τύπους κρυσταλλικής δομής:

- κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (*bcc*)
- κυβικό εδρωκεντρωμένο σύστημα (*fcc*)
- μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (*hcp*)

Στα κρυσταλλικά υλικά ανήκουν επίσης τα μικροφασικά και τα νανοφασικά υλικά.

2. Άμορφα υλικά

Τα άμορφα υλικά αποτελούνται από τοπολογικές ή γεωμετρικές διαταραχές στα υλικά, και στερούνται της συστηματικής τοποθέτησης των ατόμων τους ώστε αυτά να σχηματίσουν περιοδικά επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες σε μεγάλες αποστάσεις, όπως τα κρυσταλλικά υλικά, αλλά παρατηρείται μικρής εμβέλειας τάξη.

Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά υλικά, τα άμορφα ή τα γυάλινα υλικά έχουν σαν βασικό χαρακτηριστικό τους την τυχαία διευθέτηση των ατόμων[53]. Λόγω της ιδιάζουσας δομής τους δεν εμφανίζουν όρια και κόκκους με αποτέλεσμα να έχουν αυξημένη αντοχή στην διάβρωση και επίσης να παρουσιάζουν ελαστικές ιδιότητες και μέση σκληρότητα ενδιάμεση από αυτή των μετάλλων και των κεραμικών

Υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις άμορφων υλικών στα οποία η διάταξη των ατόμων σε μικρή εμβέλεια δεν είναι στην ουσία τυχαία. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί η πυριτία SiO_2 , η δομή της οποίας αποτελείται από ενωμένα τετράεδρα SiO_4 [54]. Η ύπαρξη αυτών των τετράεδρων αποδεικνύει αναμφισβήτητα ότι η δομή δεν είναι εντελώς τυχαία.

Με σκοπό να αντιμετωπιστεί αναλυτικότερα το πρόβλημα του δομικού χαρακτηρισμού των άμορφων υλικών πρέπει να γίνει εξακρίβωση της μικροσκοπικής δομής. Η μελέτη της μικροσκοπικής δομής γίνεται στην περιοχή των nm και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιεί τεχνικές περίθλασης ακτίνων X, νετρονίων ή ηλεκτρονίων. Με περαιτέρω εμβάθυνση στο πρόβλημα γίνεται διαχωρισμός της μικρό-δομής σε «μικρής εμβέλειας τάξη» (short range order), όταν η μελέτη περιορίζεται σε μερικά nm και «μεσαίας εμβέλειας τάξη» (medium range order), όταν η μελέτη γίνεται σε 0.5-1 nm, με την βοήθεια ορισμένων στατιστικών μοντέλων.

Τα στατιστικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την δομή των άμορφων υλικών είναι τα εξής:

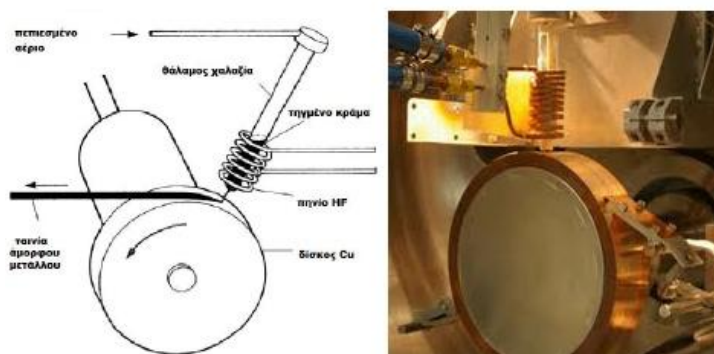
- i. **Συνεχές τυχαίο δίκτυο**, ισχύει στα ομοιοπολικά γυαλιά.
- ii. **Τυχαία πυκνή συσσώρευση**, ισχύει για τα άμορφα μέταλλα.
- iii. **Το μοντέλο της τυχαίας αλυσίδας** που ισχύει για τα πολυμερή υλικά.

Μολονότι αυτά τα μοντέλα είναι ως ένα βαθμό ιδανικά, αποτελούν την καλύτερη αναπαράσταση της δομής σε ατομικό επίπεδο, για τα άμορφα υλικά. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των μοντέλων είναι ότι χρησιμοποιούν ορισμένες

στατιστικές κατανομές, οι οποίες βοηθούν στην ποσοτική περιγραφή της δομής σε ατομικό επίπεδο

Τα πρώτα άμορφα μέταλλα παράχθηκαν τη δεκαετία του 1960 [55] και ήταν κράματα χρυσού, πυριτίου, χαλκού, παλλαδίου. Στο παρελθόν, μικρές ποσότητες άμορφων μετάλλων παράγονταν μέσω διάφορων μεθόδων εξαιρετικά ταχείας ψύξης τηγμένου μετάλλου. Για παράδειγμα, άμορφα μεταλλικά καλώδια παράχθηκαν με ψεκασμό λιωμένου μετάλλου σε ένα περιστρεφόμενο μεταλλικό δίσκο (τεχνική “*melt spinning*”).

Η ταχεία ψύξη, με ρυθμό της τάξης των εκατομμυρίων βαθμών Κελσίου ανά δευτερόλεπτο, προλαμβάνει το σχηματισμό κρυστάλλων στο υλικό, και έτσι τα μόρια “παγιδεύονται” σε μία υαλώδη κατάσταση. Μία σημαντική επίπτωση της ταχείας ψύξης είναι το γεγονός ότι τα άμορφα μέταλλα μπορούν μόνο να παραχθούν σε περιορισμένο αριθμό σχημάτων (συνήθως ταινίες ή καλώδια), στα οποία η μία διάσταση έπρεπε αναγκαστικά να είναι πολύ μικρή, μικρότερη από 100μm[56]. Μόνο κατ’ αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να απαχθεί αρκετά γρήγορα η θερμότητα, ώστε να μη σχηματιστούν κρύσταλλοι στο μέταλλο.



Εικόνα 1.3: Η διαδικασία της χύτευσης ταινίας (*melt spinning*)- Πηγή από B. Kieback, 2010 [57]

Ωστόσο, την δεκαετία του 1980, νέα κράματα αναπτύχθηκαν προς σχηματισμό άμορφων, τα οποία απαιτούσαν πολύ χαμηλές τιμές ρυθμού ψύξης, έως και λίγους βαθμούς Κελσίου ανά δευτερόλεπτο. Αυτοί οι χαμηλοί ρυθμοί ψύξης μπορούσαν να επιτευχθούν με απλή χύτευση σε μεταλλικά καλούπια. Έτσι, κατέστη δυνατό το να δημιουργηθούν άμορφα κράματα με πάχος έως και αρκετά cm. Τα συμπαγή υαλώδη μέταλλα (Bulk Metallic Glasses), όπως ονομάζονται, λόγω της μεγαλύτερης ποικιλίας των σχημάτων τους σε σχέση με την πρώτη γενιά άμορφων, διεύρυναν το πεδίο εφαρμογών των άμορφων μετάλλων [58].

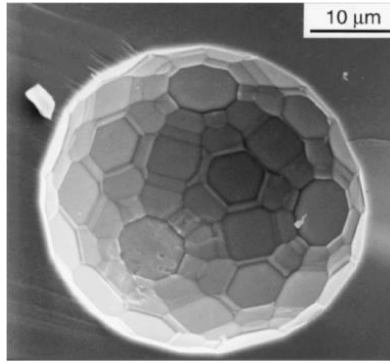
3. Ημικρυσταλλικά υλικά

Ύστερα από μια περίοδο περίπου τριάντα χρόνων συνεχών ερευνών το πεδίο των ημικρυσταλλικών υλικών έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών βιβλίων και άρθρων [59-62]. Το πρώτο ημικρυσταλλικό υλικό, αν και μετασταθές, ανακαλύφθηκε από την ομάδα του D. Shechtman[63] το 1984. Παρουσίασαν ένα δράγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων ενός διμερούς κράματος Al – Mn, στο οποίο εμφανίζονταν ισχυρές αντανακλάσεις με 10-γωνική συμμετρία. Το σύνολο της θεωρίας και προτύπων περίθλασης αποκάλυψε μια εικοσαεδρική συμμετρία στο χώρο. Το 1987, κατασκευάστηκε ο πρώτος σταθερός ημικρύσταλλος και το 2009 ανακαλύφθηκε ο πρώτος φυσικός ημικρύσταλλος στο όρος Koryak της Ρωσίας [64] και αποτελούνταν από χαλκό (Cu), ψευδάργυρο (Zn) και αλουμίνιο (Al).

Οι περισσότεροι ημικρύσταλλοι αποτελούν διμερή ή τριμερή μεταλλικά κράμματα που συνήθως εμπεριέχουν αλουμίνιο (Al). Οι σταθεροί ημικρύσταλλοι παραγονται συνήθως με αργή ψύξη ή χύτευση αμόρφων με επακόλουθη χύτευση, ενώ οι μετασταθείς παράγονται με χύτευση σε ταινία (melt spinning) ή ύστερα από κρυστάλλωση αμόρφων υλικών.

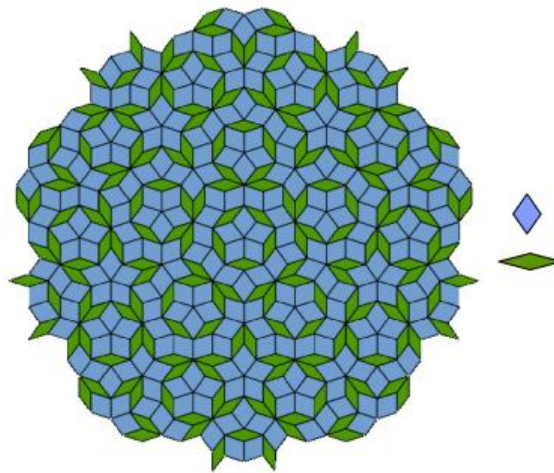
Υπάρχουν δύο κύριες ομάδες ημικρυστάλλων [65-67]:

- Ημικρυστάλλοι με ημιπεριοδική συμμετρία στις 2 – διαστάσεις (πολύγωνα ή δίδετρα). Υπάρχει μια περιοδική διεύθυνση κάθετη στα ημιπεριοδικά στρώματα:
 - οκταγωνικοί ημικρύσταλλοι με τοπική 8-γωνική συμμετρία
 - δεκαγωνικοί ημικρύσταλλοι με τοπική 10-γωνική συμμετρία
 - δωδεκαγωνικοί ημικρύσταλλοι με τοπική 12-γωνική συμμετρία
- Ημικρύσταλλοι με ημιπεριοδική συμμετρία στις 3- διαστάσεις, χωρίς περιοδική κατεύθυνση:
 - εικοσαεδρικοί ημικρύσταλλοι
 - και ένας νέος τύπος “εικοσαεδρικών” ημικρυστάλλων που αίρουν την συνήθη συμμετρία [68].



Εικόνα 1.4: Μια τυπική δομή εικοσάεδρου ημικρύσταλλου σε κράμα Al- Mn- Pd – Πηγή C. Beeli *et al*, 1998[69]

Στους 2-διαστάτους ημικρυστάλλους, το επικρατέστερο μοντέλο περιγραφής της δομή τους είναι το μωσαϊκό Penrose, το οποίο προτάθηκε από τον μαθηματικό Roger Penrose. Το μοντέλο, αυτό, εξηγεί ότι οι ημικρύσταλλοι αποτελούν συνδυασμό δύο μοναδιαίων κυψελίδων, οι οποίες ενώνονται κάτω από ειδικές συνθήκες, ώστε να συμπληρώσουν το επίπεδο.



Εικόνα 1.5: Τυπικό μωσαϊκό Penrose και οι μοναδιαίες κυψελίδες- Πηγή Wikipedia[70]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Εισαγωγή στη μέθοδο ανάστροφου Monte Carlo (Reverse Monte Carlo – RMC)

Η πρώτη περιγραφή του Reverse Monte Carlo (RMC) έγινε από τους McGreevy και Pusztai το 1988 [71], το οποίο έχει γίνει ένα ευρέως διαδεδομένο εργαλείο για την ανάλυση των δεδομένων. Η εισαγωγή των μεγάλων τρισδιάστατων μοντέλων δομής στην ανάλυση των δεδομένων της περίθλασης ακτίνων-Χ (x-ray diffraction ή XRD) και νετρονίων (neutron diffraction ή ND) είχε τεράστιες επιπτώσεις στην κατανόηση της δομής των μη-κρυσταλλικών υλικών, όπως οι ομοιοπολικοί ύαλοι και της μοριακής δομής των υγρών και υλικών με μοντελοποίηση RMC, η οποία έχει γίνει ένα πρότυπο εργαλείο για την ανάλυση περίθλασης. Με ένα σχετικό τρισδιάστατο μοντέλο δομής να αναπαριστά τα δεδομένα, πολλές πληροφορίες δεν θα ήταν δυνατόν να ληφθούν διαφορετικά [72]. Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της μοντελοποίησης RMC και τις συναφείς τεχνικές παροτρύνουμε τον αναγνώστη να απευθυνθεί στην σχετική εργασία του McGreevy [73].

1. Οι αλγόριθμοι Metropolis Monte Carlo και Reverse Monte Carlo

Η περιγραφή του αλγόριθμου του Reverse Monte Carlo (RMC) γίνεται εύκολα, εξετάζοντας πρώτα τον αλγόριθμο του Metropolis Monte Carlo (MMC) [74]. Δίνεται μια έκφραση για το δυναμικό επιφάνειας ενός συστήματος σωματιδίων ως συνάρτηση των συντεταγμένων των σωματιδίων $E(\mathbf{r})$, ενώ πραγματοποιείται μια δοκιμαστική μετακίνηση $\Delta\mathbf{r}$ ενός ή περισσότερων σωματιδίων, προκαλώντας αλλαγή στην ενέργεια εξαιτίας της μετακίνησης αυτής και η οποία υπολογίζεται ως:

$$\Delta E = E(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) - E(\mathbf{r}) \quad 1$$

Μία κίνηση με $\Delta E \leq 0$ είναι πάντοτε αποδεκτή. Εάν, όμως, η κίνηση που πραγματοποιήθηκε αυξάνει την ενέργεια, π.χ. εάν $\Delta E > 0$, τότε η κίνηση μπορεί να γίνει αποδεκτή ή όχι σύμφωνα με το Κριτήριο Boltzmann, το οποίο συνοψίζεται παρακάτω:

$$\underline{\text{Αποδεκτή κίνηση εάν ισχύει}} : \text{rnd}[0,1] \leq e^{-\Delta E/k_B T} \quad 2$$

$$\underline{\text{Μη αποδεκτή κίνηση εάν ισχύει}} : \text{rnd}[0,1] > e^{-\Delta E/k_B T} \quad 3$$

Όπου $\text{rnd}[0,1]$ αποτελεί ένα τυχαίο αριθμό μεταξύ των αριθμών 0 και 1. Εάν η κίνηση απορριφθεί, τότε η προηγούμενη αποδεκτή διαμόρφωση κινήσεων αποθηκεύεται ως καινούρια. Ο χώρος διαμόρφωσης του συστήματος με αυτόν τον τρόπο διερευνήθηκε σύμφωνα με μια δειγματοληψία αλυσίδας Markov, όπου στιγμιότυπα μπορούν μετά από εξισορρόπηση να αποτελέσουν αντικείμενο δειγματοληψίας για να αποδοθούν μέσες τιμές θερμοδυναμικών ποσοτήτων από ένα επιλεγμένο σύνολο της θερμοδυναμικής [75].

Αλγοριθμικά η διαδικασία RMC [71] είναι πανομοιότυπη με την ανωτέρω περιγραφείσα MMC. Όμως, αυτό που δίνεται πρώτο, δεν είναι ένα δυναμικό, αλλά είναι ένα σύνολο δεδομένων αναφοράς, f_r , κάποιας ποσότητας που μπορεί επίσης να υπολογιστεί από τις συντεταγμένες των σωματιδίων στην προσομοίωση, $f_c(\mathbf{r})$. Μια συνάρτηση σφάλματος, χ , ορίζεται ως:

$$\chi^2(\mathbf{r}) = \sum_i \left(\frac{f_{c,i}(\mathbf{r}) - f_{r,i}}{\sigma_i} \right)^2 \quad 4$$

όπου το άθροισμα είναι σε όλα τα σημεία των δεδομένων και σ_i είναι μία παράμετρος που δίνει το βάρος της προσαρμογής κάθε σημείου i . Αν f_c είναι ένα σύνολο των πειραματικών δεδομένων και η πειραματική αβεβαιότητα σ_i είναι γνωστή, τότε θα μπορούσε να τεθεί σε αυτή κατάλληλη τιμή. Σε αντίθετη περίπτωση, όπως συμβαίνει συνήθως, η σ_i αντιμετωπίζεται ως ελεύθερη παράμετρος που επιλέγεται έτσι ώστε να δώσει μια αρκετά δύσκολη προσαρμογή σε σχέση με τα παρεχόμενα δεδομένα αναφοράς. Χρησιμοποιώντας τώρα $\Delta\chi^2$ αντί του ΔE , προκύπτει:

$$\Delta\chi^2 = \chi^2(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) - \chi^2(\mathbf{r}) \quad 5$$

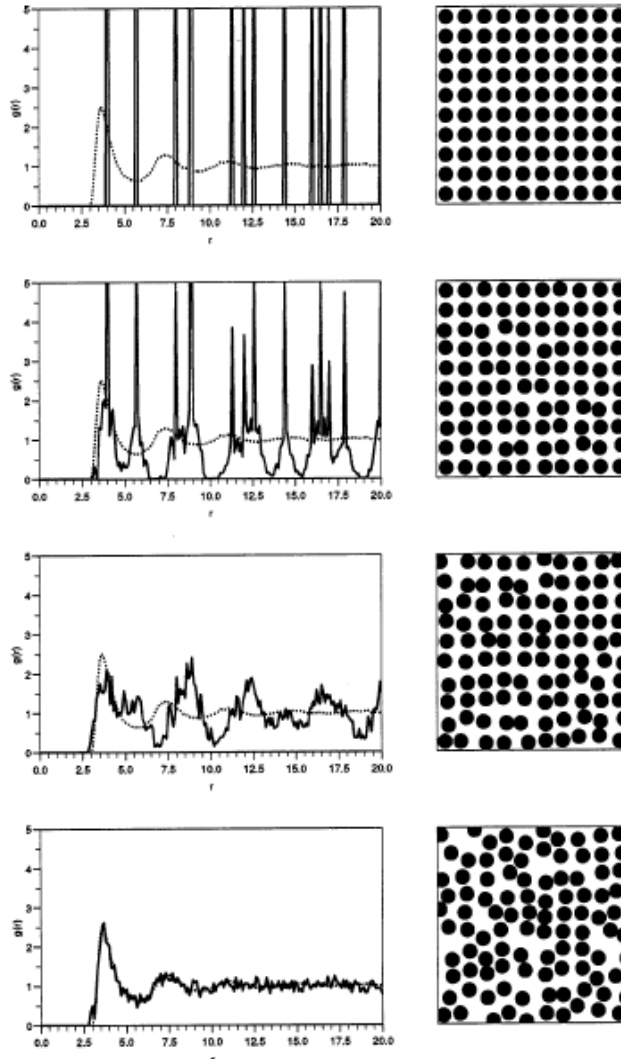
Τώρα το κριτήριο αποδεκτών κινήσεων, με $\chi^2 > 0$, μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\underline{\text{Αποδεκτή κίνηση εάν ισχύει}} : \text{rnd}[0,1] \leq e^{-\Delta\chi^2} \quad 6$$

Μη αποδεκτή κίνηση εάν ισχύει $\text{rnd}[0,1] > e^{-\Delta\chi^2}$:

7

εξακολουθεί να δέχεται όλες τις κινήσεις, για τις οποίες ισχύει $\chi^2 \leq 0$. Έτσι η ποσότητα σ_t^2 παίρνει τη θέση της θερμοκρασίας στη συμβατική μέθοδο MMC, ενώ το τετράγωνο της διαφοράς μεταξύ των υπολογιζόμενων και πρωτογενών (αναφοράς) δεδομένων παίρνει την θέση της ενέργειας.



Σχήμα 1. Ένα παράδειγμα RMC μοντελοποίησης ενός απλού δοκιμαστικού συστήματος. Η διαμόρφωση (δύο διαστάσεων) εμφανίζεται στα δεξιά και στα αριστερά $g^C(r)$ (συνεχής καμπύλη) συγκρίνεται με τα πρωτογενή δεδομένα, $g^E(r)$ (διακεκομμένη καμπύλη), που λαμβάνεται με Metropolis Monte Carlo προσομοίωση χρησιμοποιώντας δυναμικό Lennard-Jones. Η διαμόρφωση έναρξης είναι στην κορυφή, η τελική διαμόρφωση στο κάτω μέρος και δύο ενδιάμεσες διαμορφώσεις στο ενδιάμεσο. Σε αυτό το παράδειγμα, ένα σύνολο 2500 αποδεκτές κινήσεις έγιναν. Σημειώνεται ότι $g^C(r)$ είναι στατιστικά θορυβώδες λόγω του μικρού μεγέθους του μοντέλου.[73]

2. Δεδομένα Περίθλασης και οι Γεωμετρικοί Περιορισμοί

Η ανάστροφη φύση της RMC (συνδεδεμένη με το ανάστροφο πρόβλημα της εύρεσης της αλληλεπίδρασης δυναμικού, $u(r)$, από μία συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους (pair-correlation function ή $g(r)$ [76]) γίνεται εμφανής κατά την προσαρμογή των δεδομένων περίθλασης. Τα δεδομένα περίθλασης συνδέονται άμεσα με τις συναρτήσεις ζεύγους - συσχέτισης .

Οι συναρτήσεις ζεύγους – συσχέτισης με την σειρά τους, υποθέτοντας ότι οι προστιθέμενες δυνάμεις είναι ανά ζεύγη, καθορίζουν το δυναμικό (βλέπε αναφ. [76] και παραπομπές εκεί). Έτσι, λαμβάνουμε τα δεδομένα περίθλασης απλών κατανομών ζευγών προστιθέμενων συστημάτων ως είσοδο, έτσι ώστε να αποδοθεί το δυναμικό που διέπει τις δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων. Αυτό αντιστοιχεί στο δυναμικό το οποίο θα χρησιμοποιηθεί σε μια προσομοίωση MMC για να ληφθούν πληροφορίες για θερμοδυναμικά μεγέθη.

Η πραγματικότητα, όμως, δεν είναι ποτέ τόσο απλή. Η μοναδικότητα στην προσαρμογή είναι κανόνας ότι δεν μπορεί σχεδόν ποτέ να επιτευχθεί. Λίγα μόνο πραγματικά συστήματα περιγράφονται με αρκετή ακρίβεια χρησιμοποιώντας ζεύγη πρόσθετων δυνάμεων. Τα κελιά προσομοίωσης έχουν πεπερασμένο μέγεθος και τα δεδομένα περίθλασης έχουν περιορισμένο εύρος κυματάρθμου Q . Χρησιμοποιώντας τα καλύτερα διαθέσιμα δεδομένα και κάνοντας μια έξυπνη επιλογή στις παραμέτρους προσαρμογής, σε συνδυασμό με γεωμετρικούς περιορισμούς επιτυγχάνεται η καλύτερη προσαρμογή.

3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD) και περίθλαση νετρονίων (ND)

Κατά την εκτέλεση του αλγόριθμου RMC κατασκευάζεται αρχικά ένα τρισδιάστατο κελί με N συνολικά άτομα (τον αριθμό των ατόμων τον ορίζει ο χρήστης) με περιοδικές οριακές συνθήκες. Δηλαδή το κελί αυτό περιβάλλεται από αλλά κελιά τα οποία αποτελούν εικόνες του εαυτού του, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερη στατιστική στα τελικά αποτελέσματα. Τα μήκη των τριών διαστάσεων του κελιού (σε σχήμα κύβου, βέβαια είναι δυνατόν να επιλεγούν και αλλά σχήματα) αυτού πρέπει να είναι όσο γίνεται πιο ίσα.

Η αριθμητική πυκνότητα του κελιού προσομοίωσης ορίζεται από τον χρήστη να είναι ίδια με την πειραματική τιμή. Αρχικά, οι θέσεις των ατόμων του υπό εξεταζόμενου υλικού επιλέγονται τυχαία. Βέβαια μπορεί να ορισθεί να λάβουν τις θέσεις μια γνωστής κρυσταλλικής δομής ή κάποιας δομής που έχει προκύψει από κάποια άλλη προσομοίωση.

Στην συνέχεια υπολογίζονται οι μερικές ακτινικές κατανομές ή συναρτήσεις κατανομής ζεύγους όπως διαφορετικά ονομάζονται (pair distribution functions), συμφωνά με την εξίσωση:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_{c\alpha}} \quad 8$$

όπου ο όρος ρ αποτελεί την πειραματική αριθμητική πυκνότητα, c_α είναι η συγκέντρωση των ατόμων τύπου α και $n_{\alpha\beta}(r)$ είναι ο αριθμός των ατόμων τύπου β σε απόσταση μεταξύ των ακτινικών αποστάσεων r και $r + dr$ από ένα κεντρικό άτομο τύπου α , κατά μέσο όρο από τα κέντρα όλων των ατόμων.

Έπειτα, από τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων X (XRD) και νετρονίων (ND) υπολογίζονται στο RMC, οι επιμέρους συντελεστές δομής (Partial Structure Factors ή PSFs) που λαμβάνονται μέσω του μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων κατανομών ζεύγους – συσχέτισης, $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$A_{\alpha\beta}(Q) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad 9$$

Οι συνολικοί συντελεστές δομής διαμορφώνονται ως γραμμικοί συνδυασμοί των PSFs, στην περίπτωση της ND σταθμίζονται μαζί με τα ατομικά μήκη σκέδασης b , ενώ στην περίπτωση του σήματος XRD χρησιμοποιούνται Q-εξαρτώμενοι συντελεστές ατομικής δομής $f(Q)$,

$$S_{ND}(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} c_{\beta} \langle b_{\alpha} \rangle \langle b_{\beta} \rangle (A_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad 10$$

$$S_{XD}(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) (A_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad 11$$

όπου c_i είναι η συγκέντρωση του i : αριθμός διαφορετικού είδους ατόμων, $\delta_{\alpha\beta}$ είναι η συνάρτηση δέλτα του Kronecker, έτσι ώστε να αποφευχθεί ο διπλός υπολογισμός και οι γωνιακές αγκύλες υποδηλώνουν τις μέσες τιμές του σπιν και ισοσπίν. Τα μήκη

σκέδασης των νετρονίων μπορεί να βρεθούν από πρότυπους πίνακες [77] και οι x-ray συντελεστές ατομικής δομής υπολογίζονται στις απαιτούμενες τιμές Q χρησιμοποιώντας αναλυτική Gaussian προσαρμογή [78] για ακριβείς υπολογισμούς Dirac-Fock [77]. Τα νετρόνια, όπως είναι γνωστό, σκεδάζονται από τους ατομικούς πυρήνες, κατά συνέπεια, το κάθε στοιχείο και ισότοπο έχει συγκεκριμένα μήκη σκέδασης b_i , ενώ οι ακτίνες X περιθλώνται από τα ηλεκτρόνια. Ο συντελεστής ατομικής δομής $f(Q)$ σχετίζεται με την πυκνότητα ηλεκτρονίων $\rho_a(r)$ που σχετίζεται με ένα άτομο a , μέσω ενός μετασχηματισμού Fourier.

Η πυκνότητα αλλάζει όταν ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ένα είδος ατόμων στο άλλο κατά τον σχηματισμό χημικών δεσμών στα μόρια του υλικού. Γι' αυτό πρέπει να συνυπολογιστεί αυτή η μεταφορά φορτίου στην περιγραφή των συντελεστών ατομικής δομής. Οι Sorensen et al [79] εισήγαγαν τροποποιησίμους συντελεστές ατομικής δομής (modified atomic form factors ή MAFFs).

$$f'_i(Q) = \left[1 + \alpha_i \exp\left(-\frac{Q^2}{2\delta_i^2}\right) \right] f_i(Q) \quad 12$$

λαμβάνονται μέσω τροποποίησης του ανεξάρτητου συντελεστή ατομικής δομής $f(Q)$ σε χαμηλότερες τιμές μεταφοράς ορμής, αφήνοντας το υψηλότερα τμήματα Q ανέπαφα. Αυτό αντανακλά το γεγονός ότι ο κύριος όγκος των ηλεκτρονίων, τα οποία προσδιορίζονται με $f(Q)$ με υψηλούς κυματάριθμους Q , μάλλον δεν λαμβάνουν μέρος στους χημικούς δεσμούς. Ο παράγοντας α_i , είναι ένας παράγοντας κλιμάκωσης που δίνει την ανακατανομή του φορτίου και δ_i αποτελεί τον παράγοντα της έκτασης της μετακίνησης των ηλεκτρονίων σθένους λόγω του χημικού δεσμού.

Οι αποστάσεις υπολογίζονται και καταγράφονται σε ένα διάγραμμα αναπαράστασης του $g_{\alpha\beta}(r)$, που λαμβάνονται για τον Q -χώρο μέσω του μετασχηματισμού Fourier εξίσωση 9 και συνδυάζεται με το σύνολο των παραγόντων δομής χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 10 και 11, κατά την εκκίνηση μίας τυπικής προσομοίωσης RMC μοντελοποιώντας δεδομένα περίθλασης. Η ποσότητα χ^2 ύστερα από την προσαρμογή των δεδομένων περίθλασης υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\chi_D^2 = \sum_{i,q} \left(\frac{S_{i,q}^{(rmc)} - S_{i,q}^{(ref)}}{\sigma_{i,q}} \right)^2 \quad 13$$

για όλα τα δεδομένα i και τιμές Q, q . Όπου $S^{(ref)}$ είναι τα συνολικά δεδομένα (πρωτογενή) αναφοράς, και $\sigma_{i,q}$ είναι ο συντελεστής στάθμισης για την κάθε

συγκεκριμένη ποσότητα Q και δεδομένα i . Σε κάθε δοκιμαστική κίνηση, η μεταβολή του χ^2_D , εξαιτίας της κίνησης καταγράφεται και προστίθεται στη συνολική ποσότητα χ^2 για την αξιολόγηση των εξισώσεων των κριτηρίων αποδοχής (εξ. 6, 7).

4. Γιατί το RMC και όχι κάποια άλλη μέθοδος προσομοίωσης

Υπάρχουν αρκετά βασικά χαρακτηριστικά του αλγορίθμου RMC, τα οποία τον κατέστησαν γενικά πολύ επιτυχημένο σε σύγκριση με προηγούμενες προσπάθειες ή συναφείς μεθόδους (π.χ [80-83]).

1. Υποστηρίζονται μεγάλα μεγέθη ατομικών διαμορφώσεων.
2. Δυνατότητα διαμόρφωσης spin μοντέλου για μαγνητικά υλικά.
3. Ικανότητα να μελετηθούν τα συστήματα τα οποία χαρακτηρίζονται από χωρική αταξία.
4. Ικανότητα να προσομοιωθούν τόσο συνολικά δεδομένα περίθλασης νετρονίων όσο και ακτίνων X, επιτρέποντας τη χρήση περισσότερων από μίας βάσης πειραματικών δεδομένων για κάθε τύπο πειράματος.
5. Ικανότητα να προσομοιωθούν ταυτόχρονα σε πραγματικό χρόνο η συνάρτηση κατανομής ζεύγους που λαμβάνεται με μετασχηματισμό Fourier των συνολικών δεδομένων σκέδασης νετρονίων.
6. Δυνατότητα να περιληφθούν δεδομένα EXAFS στη μέθοδο RMC.
7. Δυνατότητα να γίνει χρήση της γενικευμένης πιθανής μοριακής δυναμικής ενέργειας η οποία βασίζεται σε περιορισμούς για τα μήκη των δεσμών και των μεταξύ τους γωνίες.
8. Δυνατότητα χρήσης περιορισμών ελάχιστης προσέγγισης καθώς και καθορισμού του εύρους της απόστασης αυτής .
9. Χρήση περιορισμών στον αριθμό προσαρμογής.
10. Δυνατότητα να χρησιμοποιεί περιορισμούς παλαιότερων μοντέλων, ειδικά πολυεδρικούς περιορισμούς .
11. Δυνατότητα να λάβει υπόψη την διακριτική ικανότητα του οργάνου στην προσομοίωση των συνολικών δεδομένων σκέδασης των νετρονίων που λαμβάνονται την στιγμή πτήσης από τις πηγές.
12. Διάφορα βοηθητικά εργαλεία, όπως εργαλεία που μπορούν να δημιουργήσουν την έναρξη σύνθεσης από κρυσταλλογραφικά .CIF αρχεία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Μια περίληψη της Θεωρίας Συναρτησιακού Πυκνότητας (Density Functional Theory)

Η ανάπτυξη της μοριακής κβαντικής μηχανικής (Κβαντικής Χημείας) στο πρώτο μισό του προηγούμενου αιώνα έδωσε αδιαμφισβήτητα τεράστια ώθηση στη μελέτη της δομής της ύλης. Η σημασία της είναι καταλυτική λόγω της ακρίβειας με την οποία μπορεί τόσο να προβλεφθούν όσο και να κατανοηθούν φυσικές διεργασίες.

Η ηλεκτρονιακή δομή των υλικών παίζει καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά αυτών και των φυσικών ιδιοτήτων τους. Η κατανόηση και η πρόβλεψη αυτής της δομής είναι κεντρικού ενδιαφέροντος στα πλαίσια της μελέτης των υλικών σήμερα. Για αυτόν τον λόγο, η ανάπτυξη σχετικών θεωριών και πειραματικών μεθόδων είναι ένα δυναμικά αναπτυσσόμενο πεδίο. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε υπολογιστική μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των υλικών στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory ή DFT).[84, 85]

Η ακριβής επίλυση των εξισώσεων της κβαντικής μηχανικής δίνει τις πληροφορίες που χρειάζεται κανείς για να μελετήσει ένα φυσικό σύστημα. Δυστυχώς, η εξίσωση της κυματοσυνάρτησης ενός συστήματος (*Schrödinger*), που είναι η θεμελιώδης εξίσωση της κβαντικής μηχανικής, δε μπορεί να λυθεί αναλυτικά παρά σε ελάχιστα συστήματα. Χαρακτηριστικά, το μόνο μόριο για το οποίο μπορεί να εξαχθεί αναλυτική λύση είναι το H_2 . Για αυτό το λόγο αναπτύχθηκαν μια σειρά από προσεγγίσεις.

Οι προσεγγίσεις που βασίζονται μόνο σε βασικές αρχές της κβαντικής μηχανικής και των μαθηματικών για τη μελέτη ενός συστήματος πολλών σωματιδίων κι όχι εμπειρικών παραμέτρων από πειράματα, συχνά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως *ab - initio*. Η ανάπτυξη τέτοιων προσεγγίσεων βέβαια δε θα είχε νόημα, αν δε συμβάδιζε με την ανάπτυξη των υπολογιστών που κάνουν δυνατή την εφαρμογή τους σε μια σειρά από συστήματα όπως μόρια και στερεά.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού γίνεται μια εισαγωγή στις αρχές της κβαντικής μηχανικής που διέπουν τη μελέτη συστημάτων πολλών ηλεκτρονίων.

1. Το πρόβλημα της δομής της ύλης

Η κβαντική μηχανική πολυηλεκτρονικών συστημάτων στοχεύει στην κατανόηση των ιδιοτήτων της ύλης διαμέσου της μελέτης της συμπεριφοράς της σε υποατομική κλίμακα. Σε αυτή την κλίμακα, η ύλη μπορεί να περιγραφεί σαν ένα σύνολο πυρήνων και ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Με αυτό τον τρόπο μπορεί κανείς να μελετήσει όχι μόνο μεμονωμένα άτομα, αλλά και αλληλεπιδρώντα, τα οποία επίσης μπορεί να βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Αυτή η συλλογή σωματιδίων μπορεί να βρίσκεται σε αέρια φάση (μόρια, συσσωματώματα) ή σε στερεά (κρύσταλλοι, επιφάνειες), μπορεί να πρόκειται για στερεά, υγρά ή άμορφα ομογενή ή ετερογενή υλικά (μόρια σε διαλύματα). Βέβαια, αυτός ο τρόπος περιγραφής δε δίνει για όλα τα συστήματα το ίδιο καλά αποτελέσματα.[86]

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο υποατομικό επίπεδο, η συμπεριφορά των πυρήνων και των ηλεκτρονίων διέπεται από την εξίσωση *Schrödinger*, είτε στη χρονοεξαρτώμενη της μορφή:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad 1$$

ή στη χρονοανεξάρτητη της μορφή:

$$H |\Psi(t)\rangle = E |\Psi(t)\rangle \quad 2$$

Για να λυθούν οι εξισώσεις 1 και 2 χρειάζεται να εισαχθούν κάποιες προσεγγίσεις. Οι κύριες δύο στρατηγικές επίλυσης είναι οι Born-Oppenheimer, Hartree-Fock και Born-Oppenheimer-Kohn-Sham, που καταλήγουν σε μεγάλο σύστημα συζευγμένων μη γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων. Ο χώρος των κυματοσυναρτήσεων μειώνεται στον $L^2(\mathbb{R}^3)$, εις βάρος όμως της μαθηματικής απλότητας του προβλήματος αφού εισάγεται η μη γραμμικότητα.

2. Κβαντική Περιγραφή πολυηλεκτρονικού συστήματος

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, θα ασχοληθούμε μόνο με μη σχετικιστικές προσεγγίσεις. Στην περίπτωση που το προς μελέτη μοριακό σύστημα περιέχει ένα ή περισσότερα βαριά άτομα (άτομα που ανήκουν στο κάτω μισό του περιοδικού πίνακα όπως το Ουράνιο), τα σχετικιστικά φαινόμενα έχουν σημασία.[87]

Ας αναλογιστούμε ένα απομονωμένο μοριακό σύστημα που αποτελείται από M πυρήνες και N ηλεκτρόνια. Κάθε πυρήνας θεωρείται σαν ενιαίο σώμα. Το μόνο στοιχείο της δομής του που θα μας απασχολήσει είναι ο αριθμός των πρωτονίων και των νετρονίων από τα οποία αποτελείται. Αυτά επηρεάζουν το ολικό του φορτίο, τις τιμές του πυρηνικού σπιν και τις ιδιότητες συμμετρίας της κυματοσυνάρτησης του συστήματος.

Η κατάσταση του μοριακού προς μελέτη συστήματος μπορεί να περιγραφεί από μια κυματοσυνάρτηση της μορφής:

$$\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, s_1; \dots; r_N, s_N) \quad 3$$

που παίρνει μιγαδικές τιμές.

Με t συμβολίζουμε τη μεταβλητή του χρόνου, με R_k και S_k αντίστοιχα τις μεταβλητές της θέσης και του σπιν του k πυρήνα και με r_i και s_i τις μεταβλητές της θέσης και του σπιν του i ηλεκτρονίου. Οι μεταβλητές R_k και r_i παίρνουν τιμές στον \mathbb{R}^3 , ενώ οι μεταβλητές του σπιν ανήκουν σε ένα πεπερασμένο σύνολο. Για ένα ηλεκτρόνιο, το σπιν μπορεί να έχει μόνο δύο γραμμικά ανεξάρτητες καταστάσεις, $|\uparrow\rangle$ (σπιν πάνω) και $|\downarrow\rangle$ (σπιν κάτω), οπότε για N ηλεκτρόνια έχουμε 2^N γραμμικά ανεξάρτητες καταστάσεις. Ομοίως, για συστήματα K νουκλεονίων, έχουμε 2^K γραμμικά ανεξάρτητες καταστάσεις του σπιν. Από φυσική σκοπιά η ποσότητα:

$$|\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, s_1; \dots; r_N, s_N)|^2 \quad 4$$

είναι η πυκνότητα πιθανότητας να βρεθεί στον χρόνο t ένας πυρήνας στη θέση R_k με σπιν S_k και ένα ηλεκτρόνιο στη θέση r_i με σπιν s_i , για $1 \leq k \leq M$ και $1 \leq i \leq N$.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι μόνο μερικές συναρτήσεις της μορφής 2.3 αντιστοιχούν σε μια φυσική κατάσταση του προς μελέτη συστήματος. Είναι αυτές που έχουν σε κάθε χρονική στιγμή τις εξής δύο ιδιότητες:

Να είναι κανονικοποιημένες:

Η κυματοσυνάρτηση $\Psi(\cdot, t)$ πρέπει να ανήκει στον L^2 (τετραγωνικώς ολοκληρώσιμη) και να είναι κανονικοποιημένο στη μονάδα.

$$\|\Psi(\cdot, t)\|^2 = \int_{\mathbb{R}^{3M}} dR_1 \dots dR_M \sum_{S_1 \dots S_M} \int_{\mathbb{R}^{3M}} dr_1 \dots dr_M \rightarrow$$
$$\sum_{S_1 \dots S_N} |\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, S_1; \dots; r_N, S_N)|^2 = 1 \quad 5$$

Αυτή η ιδιότητα είναι απαραίτητη έτσι ώστε η $|\Psi(\cdot, t)|^2$ να αντιπροσωπεύει πυκνότητα πιθανότητας.

Να είναι συμμετρικές για τα μποζόνια και αντισυμμετρικές για τα φερμιόνια.

Όπως θα δούμε στο παρακάτω υποκεφάλαιο η Χαμιλτονιανή μας δεν αλλάζει αν εναλλάξουμε τους δείκτες i, j που χαρακτηρίζουν τις μεταβλητές $(r_i, s_i), (r_j, s_j)$ των ηλεκτρονίων ή τους αντίστοιχους των πυρήνων. Αυτό συνεπάγεται ότι η Χαμιλτονιανή παραμένει αναλλοίωτη ως προς την ομάδα των αναδιατάξεων (permutation group) που παράγεται από τους παραπάνω γεννήτορες. Συνέπεια της παραπάνω συμμετρίας είναι οι λύσεις της εξίσωσης *Schrödinger* να ανήκουν στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις (irreducible representations) της ομάδας αυτής. Στη φύση όμως συναντάμε δύο μόνο κατηγορίες μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων τις συμμετρικές για τα μποζόνια και τις αντισυμμετρικές για τα φερμιόνια. Δηλαδή, η συνάρτηση $\Psi(\cdot, t)$ πρέπει να είναι:

- συμμετρική, ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων στο χώρο και του σπιν, δύο ταυτόσημων σωματιδίων όταν είναι μποζόνια. Εδώ, μποζόνια είναι οι πυρήνες που αποτελούνται από άρτιο αριθμό νουκλεονίων
- αντισυμμετρική, ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων στο χώρο και του σπιν, δύο ταυτόσημων σωματιδίων όταν είναι φερμιόνια. Εδώ, φερμιόνια είναι τα ηλεκτρόνια και οι πυρήνες που έχουν περιττό αριθμό νουκλεονίων.

Ειδικότερα, από την αντισυμμετρία ως προς την εναλλαγή δύο δεικτών ηλεκτρονίων i, j ,

$$\begin{aligned} & \Psi(t; \{R_k, S_k\}; r_1, s_1; \dots; r_i, s_i; \dots; r_j, s_j; \dots; r_N, s_N) \\ & = (-1)\Psi(t; \{R_k, S_k\}; r_1, s_1; \dots; r_i, s_i; \dots; r_j, s_j; \dots; r_N, s_N) \end{aligned} \quad 6$$

μπορεί κανείς να εξάγει τη λεγόμενη απαγορευτική αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία δύο ηλεκτρόνια δε μπορεί να έχουν την ίδια θέση και το ίδιο σπιν

$$\Psi(t; \{R_k, S_k\}; r_1, s_1; \dots; r_i, s_i; \dots; r_j, s_j; \dots; r_N, s_N) = 0 \quad 7$$

Μια σημαντική συνέπεια των παραπάνω ιδιοτήτων είναι ότι ο χώρος των κυματοσυναρτήσεων $\Psi(\cdot, t)$, δε θα είναι ολόκληρος ο L^2 χώρος των τετραγωνικά ολοκληρώσιμων συναρτήσεων με $M + N$ χωρικές συντεταγμένες συν αυτές του σπιν, αλλά περιορίζεται δραματικά.

3. Χαμιλτονιανή του προς μελέτη συστήματος

Σε αυτό το σημείο θα εισαγάγουμε τη Χαμιλτονιανή του προς μελέτη συστήματος. Θεωρούμε το φυσικό μας σύστημα (άτομο, μόριο ή στερεό) απομονωμένο και ότι δεν υπόκειται σε κάποιο εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Η Χαμιλτονιανή που θα περιγράφει ένα τέτοιου είδους σύστημα είναι η ακόλουθη:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \\ & + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \end{aligned} \quad 8$$

όπου με M_k και Z_k συμβολίζουμε τη μάζα και το φορτίο του k πυρήνα.

Αναλυτικότερα, ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια του πυρήνα:

$$T_N = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 \quad 9$$

ο δεύτερος στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων:

$$T = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 \quad 10$$

ο τρίτος στο ελκτικό δυναμικό ανάμεσα στον πυρήνα και στα ηλεκτρόνια

$$V_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \quad 11$$

ο τέταρτος στο απωστικό δυναμικό μεταξύ των ηλεκτρονίων

$$V_{ee} = + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad 12$$

και ο τελευταίος στο δυναμικό που οφείλεται στην ηλεκτροστατική άπωση των πυρήνων.

$$V_{NN} = + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad 13$$

Να σημειώσουμε εδώ ότι αν το προς μελέτη σύστημα είναι άτομο ο τελευταίος όρος δεν υπεισέρχεται στη Χαμιλτονιανή του συνάρτηση. Το σύστημα μονάδων που χρησιμοποιούμε λέγεται ατομικό σύστημα μονάδων, στο οποίο ισχύει ότι:

$$m_e = 1, \quad e = 1, \quad \hbar = 1, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

όπου m_e , e , \hbar , ϵ_0 , συμβολίζουν τη μάζα του ηλεκτρονίου, το στοιχειώδες φορτίο, τη σταθερά του Planck και τη διηλεκτρική σταθερά του κενού αντίστοιχα.

Ακολούθως, η μονάδα μάζας είναι $9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, η μονάδα μήκους (που συμβολίζεται με a_0) ονομάζεται ακτίνα του Bohr $5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, η μονάδα του χρόνου είναι $2.42 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ και η μονάδα της ενέργειας που ονομάζεται Hartree είναι $4.36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, ή 27.2 eV ή 627 kcal/mol . Σε αυτό το σύστημα αναφοράς η μέση τιμή της απόστασης ηλεκτρονίου πυρήνα στο άτομο του υδρογόνου είναι της τάξης του ένα, ενώ η ενέργεια της βασικής του κατάστασης είναι -0.5 . Εδώ, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση που μελετάμε, δηλαδή αυτή του απομονωμένου πολυηλεκτρονικού συστήματος, η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται από το σπιν των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, ο πυρήνας θεωρείται ότι συμπεριφέρεται σαν σημειακό σώμα.

4. Προσεγγίσεις

Στα πλαίσια της μελέτης της δομής της ύλης μας ενδιαφέρει η λύση του προβλήματος των ιδιοτιμών που προκύπτει από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση *Schrödinger* :

$$H |\Psi(t)\rangle = E |\Psi(t)\rangle$$

όπου με H συμβολίζουμε τη Χαμιλτονιανή του συστήματος που περιγράφεται από την εξ. 7, η οποία δεν είναι συνάρτηση του χρόνου, με $|\Psi_i\rangle$ την κυματοσυνάρτηση και με E_i την ενέργεια.

Οι $|\Psi_i\rangle$ αποτελούν ευσταθείς καταστάσεις του φυσικού συστήματος. Για τους παραπάνω λόγους είναι προσβάσιμες στα πειράματα. Έτσι για παράδειγμα, για να δούμε αν υπάρχει ένα μόριο θα πρέπει να εξετάσουμε τις ευσταθείς λύσεις (ιδιοκαταστάσεις) για το συγκεκριμένο αριθμό ηλεκτρονίων και πυρήνων. Εάν δεν υπάρχουν ευσταθείς ιδιοκαταστάσεις, η ύπαρξη τέτοιου μορίου αποκλείεται.

Στην πράξη, το πρόβλημα αυτό είναι αδύνατο να λυθεί αναλυτικά και για αυτό καταφεύγουμε σε προσεγγίσεις. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που ευθύνονται για αυτή τη δυσκολία. Πρώτον, το σύστημά μας είναι πολλών σωματιδίων με διαφορετικά συστατικά (διάφορα είδη πυρήνων και ηλεκτρόνια). Τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, ενώ οι πυρήνες ανάλογα με τον αριθμό των νουκλεονίων τους μπορεί να είναι φερμιόνια ή μποζόνια. Δεύτερον, η πλήρης κυματοσυνάρτηση δεν μπορεί να αναλυθεί σε γινόμενο όρων ενός σωματιδίου λόγω των αλληλεπιδράσεων *Coulomb*.

Με άλλα λόγια, η πλήρης εξίσωση *Schrödinger* δεν μπορεί να χωριστεί σε ένα σύνολο ανεξάρτητων εξισώσεων, οπότε γενικά έχουμε να αντιμετωπίσουμε μια εξίσωση με $(3M + 3N)$ μεταβλητές. Η δυναμική των πυρήνων είναι ένα ακόμη δύσκολο πρόβλημα και πολύ λίγες μεθοδολογίες έχουν αναπτυχθεί για την επίλυσή του. Στους περισσότερους υπολογισμούς που βρίσκει κανείς στη βιβλιογραφία οι πυρήνες αντιμετωπίζονται είτε κλασικά είτε με την αδιαβατική προσέγγιση όπου η κυματοσυνάρτηση είναι γινόμενο ενός πυρηνικού κι ενός ηλεκτρονικού μέρους[86].

5. Αρχή των μεταβολών

Για δεδομένο τελεστή H υπάρχει ένα σύνολο από ακριβείς ιδιοκαταστάσεις της εξ. *Schrödinger*:

$$H |\Psi_\alpha\rangle = E |\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad 14$$

όπου

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots$$

Έχουμε υποθέσει για απλότητα ότι το σύνολο ιδιοτιμών (E_α) είναι διακριτό. Πολλαπλασιάζοντας την εξ. 14 αριστερά με το $\langle\Psi_\beta|$, βρίσκουμε:

$$\langle\Psi_\beta|H|\Psi_\alpha\rangle = E\delta_{\alpha\beta} \quad 15$$

Οι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή H σχηματίζουν ένα πλήρες σύστημα γι' αυτό κάθε συνάρτηση $|\bar{\Psi}\rangle$ που ανήκει στο χώρο των ($|\Psi_\alpha\rangle$) μπορεί να γραφτεί σαν γραμμικός συνδυασμός των $|\Psi_\alpha\rangle$:

$$|\bar{\Psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\bar{\Psi}\rangle \quad 16$$

Αρχή μεταβολών:

Δεδομένης μιας κανονικοποιημένης κυματοσυνάρτησης $|\bar{\Psi}\rangle$, η αναμενόμενη τιμή της Χαμιλτονιανής είναι $E(\bar{\Psi}) = \langle\bar{\Psi}|H|\bar{\Psi}\rangle$ (συναρτησιακό ενέργειας). Το πάνω όριο στην ακριβή ενέργεια της βασικής κατάστασης είναι E_0 . Δηλαδή, αν:

$$\langle\bar{\Psi}|\bar{\Psi}\rangle = 1 \quad 17$$

τότε:

$$\langle\bar{\Psi}|H|\bar{\Psi}\rangle \geq E_0 \quad 18$$

Οι παραπάνω σχέσεις μας δείχνουν ότι η ενέργεια της βασικής κατάστασης που παίρνουμε από μια προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση είναι πάντα μεγαλύτερη ή ίση από την πραγματική. Για αυτό, όσο χαμηλότερη είναι η εκτιμώμενη ενέργεια της κυματοσυνάρτησης, τόσο καλύτερη είναι η προσέγγιση. Η εφαρμογή της «αρχής των μεταβολών» συνίσταται στο να πάρει κανείς μια αρχικά νορμαλισμένη κυματοσυνάρτηση $|\bar{\Psi}\rangle$, που εξαρτάται από κάποιες παραμέτρους, τις οποίες μεταβάλλει μέχρι η αναμενόμενη τιμή $\langle\bar{\Psi}|H|\bar{\Psi}\rangle$ να γίνει ελάχιστη. Η ελάχιστη τιμή που βρίσκουμε για τη $\langle\bar{\Psi}|H|\bar{\Psi}\rangle$ είναι η προσέγγισή μας στην ακριβή ενέργεια της βασικής κατάστασης.

6. Η προσέγγιση Born - Oppenheimer

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer [88] είναι κεντρικής σημασίας στην κβαντομηχανική μελέτη των μορίων και των στερεών. Η ιδέα στην οποία στηρίζεται η προσέγγιση αυτή είναι ότι αφού οι πυρήνες είναι πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια και συνεπώς κινούνται πολύ πιο αργά, μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο ή στερεό κινούνται στο πεδίο που σχηματίζουν οι πυρήνες οι οποίοι βρίσκονται «κολλημένοι» σε κάποιες θέσεις. Έτσι στη Χαμιλτονιανή του συστήματός μας, εξ.7, θα έχουμε τις εξής αλλαγές: ο όρος της κινητικής ενέργειας του πυρήνα εξ.8, μπορεί να αγνοηθεί και ο όρος της άπωσης μεταξύ των πυρήνων εξ.12, μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Όμως, αν προσθέσουμε σε έναν τελεστή μια σταθερά, αυτή προστίθεται απλά στις ιδιοτιμές του κι αφήνει ανεπηρέαστες τις ιδιοκαταστάσεις του. Το υπόλοιπο της εξ.7 ονομάζεται ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή ή Χαμιλτονιανή που περιγράφει την κίνηση N ηλεκτρονίων στο πεδίο που δημιουργούν M σημειακά φορτία, η οποία δίνεται από την σχέση:

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad 19$$

Η λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης *Schrödinger* για την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή:

$$\mathcal{H}_e |\Psi_{e,m}\rangle = E_{e,m} |\Psi_{e,m}\rangle \quad 20$$

είναι η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση,

$$\Psi_{e,m} = \Psi_{e,m}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_k\}) \quad 21$$

που εξαρτάται ρητά από την κίνηση των ηλεκτρονίων, αλλά παραμετρικά από τις συντεταγμένες των πυρήνων, όπως και η ηλεκτρονιακή ενέργεια:

$$E_{e,m} = E_{e,m}(\{\mathbf{R}_k\}) \quad 22$$

Με την παραμετρική εξάρτηση εννοούμε ότι για διαφορετικές διατάξεις των πυρήνων, η $|\Psi_{e,m}\rangle$ είναι μια διαφορετική συνάρτηση των ηλεκτρονικών συντεταγμένων. Αυτό συμβαίνει επειδή η $|\Psi_{e,m}\rangle$ αποτελεί λύση της εξίσωσης *Schrödinger* για την \mathcal{H}_e η οποία περιέχει παραμετρικά τη θέση των πυρήνων στον όρο $-\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}$.

Η ολική ενέργεια για καθορισμένους πυρήνες όσον αφορά τη θέση τους το είδος τους και τον αριθμό τους πρέπει να περιέχει τη σταθερά της άπωσης πυρήνα-πυρήνα.

$$E_{tot} = E_{e,m} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad 23$$

Οι εξισώσεις 19 -23 συνιστούν το λεγόμενο ηλεκτρονικό πρόβλημα. Αν κανείς έχει λύσει το παραπάνω πρόβλημα, μπορεί στη συνέχεια να λύσει το πρόβλημα της κίνησης των πυρήνων χρησιμοποιώντας τις ίδιες υποθέσεις με πριν. Αφού τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ πιο γρήγορα από τους πυρήνες, είναι λογικό να αντικαταστήσει κανείς στη Χαμιλτονιανή του συστήματος τις θέσεις των ηλεκτρονίων από τις αναμενόμενες τιμές τους.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_n &= - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 + E_e(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \\ &= - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_k\}) \end{aligned} \quad 24$$

Στην πράξη όμως συνήθως χρησιμοποιείται η λεγόμενη «κλασική προσέγγιση για τους πυρήνες» γιατί η λύση του προβλήματος ιδιοτιμών για τον πυρήνα είναι πολύ δύσκολη υπόθεση για δύο λόγους. Πρώτον, είναι μια εξίσωση πολλών σωμάτων στο χώρο των $3M$ πυρηνικών συντεταγμένων. Δεύτερον, ο προσδιορισμός της επιφάνειας $E_e(\{\mathbf{R}_k\})$ προϋποθέτει για κάθε δυνατή διάταξη των πυρήνων $\{\mathbf{R}_k\}$ τη λύση P^{3M} φορών της ηλεκτρονικής εξ. 20, όπου P είναι ο αριθμός των σημείων του χώρου που κάνουμε υπολογισμούς (grid points)[86].

Για ένα μεγάλο αριθμό περιπτώσεων η επίλυση της εξίσωσης *Schrödinger*, εξ. 20, για τον πυρήνα δε μας ενδιαφέρει κι αυτό γιατί η πυρηνική κυματοσυνάρτηση είναι τόσο εντοπισμένη ώστε να μπορεί να υποκατασταθεί από δ συναρτήσεις του Dirac. Τα κέντρα αυτών των δ συναρτήσεων είναι εξ ορισμού οι κλασικές θέσεις των πυρήνων $\{\mathbf{R}_k^{cl}\}$.

Λαμβάνοντας υπόψη τις δύο παραπάνω προσεγγίσεις μένει κανείς να λύσει την πολυηλεκτρονική εξίσωση *Schrödinger*, εξ. 20, για ένα σύνολο πυρήνων σε καθορισμένες θέσεις. Αυτό είναι το λεγόμενο πρόβλημα πολλών ηλεκτρονίων ή

ηλεκτρονικής δομής, το οποίο παραμένει αδύνατο να λυθεί χωρίς περαιτέρω προσεγγίσεις.

7. Η Θεωρία Hartree- Fock

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

$$\mathcal{H}\Psi(R_I; r_i) = E\Psi(R_I; r_i) \quad 25$$

όπου R_I είναι οι συντεταγμένες των πυρήνων, ενώ r_i αυτές των ηλεκτρονίων.

Η χαμιλτονιανή πολλών σωμάτων ενός στερεού μπορεί να γραφτεί ως:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j (i \neq j)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad 26$$

όπου ο πρώτος όρος:

$$- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad 27$$

είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ενώ ο δεύτερος όρος:

$$- \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad 28$$

είναι η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων και ο τρίτος όρος είναι η απωστική αλληλεπίδραση Coulomb των ηλεκτρονίων:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j (i \neq j)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad 29$$

Στην προσέγγιση αυτή έχει αγνοηθεί ο κινητικός όρος των πυρήνων, καθώς η μάζα αυτών είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν των ηλεκτρονίων. Επίσης έχει αγνοηθεί και ο όρος άπωσης μεταξύ των πυρήνων ο οποίος μπορεί να περιγραφεί με την σταθερά του Madelung [84].

Έτσι η κυματοσυνάρτηση του συστήματος Ψ εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων και όχι των πυρήνων. Λόγω της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων η ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι αντισυμμετρική σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Έτσι η ολική κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων μπορεί να γραφτεί στην μορφή μίας ορίζουσας Slater ως:

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad 30$$

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

Η ολική ενέργεια δίνεται από την μέση τιμή της χαμιλτονιανής και στην προσέγγιση αυτή θα είναι:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \\ &= \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) \right| \varphi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (i \neq j)} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_j \varphi_i \right\rangle \\ &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (i \neq j)} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_j \varphi_i \right\rangle \end{aligned} \quad 31$$

όπου: $V_{ion}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}$ το ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων

Εισάγοντας έναν πολλαπλασιαστή Lagrange καταλήγουμε στις εξισώσεις Hartree – Fock:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^{HF}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad 32$$

όπου το δυναμικό Hartree - Fock είναι:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad 33$$

και ορίζεται από την πυκνότητα:

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_i \langle \varphi_i(\mathbf{r}') | \varphi_i(\mathbf{r}') \rangle \quad 34$$

και

$$\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}')\langle\varphi_i(\mathbf{r})| |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle\langle\varphi_j(\mathbf{r}')|}{\langle\varphi_i(\mathbf{r})| |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle} \quad 35$$

Ο πρώτος όρος στο δυναμικό Hartree – Fock είναι η συνολική άπωση Coulomb των ηλεκτρονίων του συστήματος, ενώ ο δεύτερος όρος, γνωστός και σαν όρος ανταλλαγής (exchange), είναι αποτέλεσμα της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων.

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της παραπάνω προσέγγισης, είναι το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων, κινούμενων υπό την επίδραση ενός ομογενούς ιοντικού δυναμικού. Το τελευταίο, είναι γνωστό και ως jellium model [84]. Σε αυτή την περίπτωση, οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις εκφράζονται ως οδεύοντα κύματα:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad 36$$

όπου Ω : ο όγκος του συστήματος και

\mathbf{k} : το κυματόνισμα που χαρακτηρίζει την κατάσταση φ .

Η ομογενής πυκνότητα των ηλεκτρονίων, δίνεται απ' την σχέση $n = N/\Omega$ (N ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος), προκύπτει από την στατιστική φυσική [84]:

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad 37$$

όπου k_F , είναι η ορμή Fermi και ορίζεται ως το μέγιστο κυματόνισμα κατειλημμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Η ενέργεια Fermi δίνεται αντιστοίχως από τον τύπο:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad 38$$

Η ολική ενέργεια του συστήματος σε αυτήν την περίπτωση υπολογίζεται ως [84]:

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \quad 39$$

Ο πρώτος όρος είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ενώ ο δεύτερος προκύπτει από το δυναμικό ανταλλαγής Hartree – Fock. Φαίνεται πως στην περίπτωση της ομογενούς πυκνότητας ηλεκτρονίων, η ολική ενέργεια του συστήματος είναι συνάρτηση της τελευταίας. Ο Slater [89] γενίκευσε την παραπάνω έκφραση και για μη ομογενές σύστημα ηλεκτρονίων. Αυτή η εξάρτηση της ενέργειας από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι και η βάση της DFT.

8. Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας - Density Functional Theory (DFT)

Η DFT θεμελιώθηκε από τους Hohenberg, Kohn και Sham σε δύο δημοσιεύσεις τους, το 1964 [90] και 1965 [91]. Η κεντρική ποσότητα στην θεωρία είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, σε αντίθεση με την προσέγγιση Hartree – Fock όπου ήταν η κυματοσυνάρτηση του συστήματος.

Στη συνέχεια αναφέρονται τα δύο θεωρήματα των Hohenberg – Kohn που επιτέλεσαν σημαντικό ρόλο στην θεμελίωση της Θεωρίας Συναρτησοειδούς πυκνότητας.

1^ο Θεώρημα Hohenberg – Kohn:

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης $n(r)$ ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα εξωτερικό δυναμικό $V_{ext}(r)$ καθορίζει πλήρως το δυναμικό αυτό.

2^ο Θεώρημα Hohenberg – Kohn:

Για μια δοκιμαστική πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, τέτοια ώστε $n(\mathbf{r}) \geq 0$ και $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ ισχύει η ανισότητα:

$$E_0 \leq E_u(n) \quad 40$$

όπου το E_u είναι το συναρτησιακό της ενέργειας και E_0 η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης

Το πρώτο θεώρημα των Hohenberg – Kohn [90] αποδεικνύει ότι υπάρχει μία μονοσήμαντη σχέση μεταξύ ενός εξωτερικού προς τα ηλεκτρόνια δυναμικού $V_{ext}(\mathbf{r})$, και της πυκνότητας της βασικής κατάστασης ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων.

Αυτή η μονοσήμαντη σχέση σημαίνει ότι η πυκνότητα καθορίζει μέσω ενός συναρτησοειδούς την ολική ενέργεια του συστήματος όταν αυτό βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι, αν N αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια κινούνται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού δυναμικού, $V_{ext}(\mathbf{r})$, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης, $n_0(\mathbf{r})$, ελαχιστοποιεί την έκφραση που μας δίνει την ολική ενέργεια:

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad 41$$

όπου E και F είναι κάποια συναρτησοειδή της πυκνότητας. Η δυσκολία επίλυσης ενός προβλήματος έγκειται στον προσδιορισμό του άγνωστου συναρτησοειδούς της πυκνότητας $F[n]$.

Οι Kohn και Sham [91] χώρισαν το $F[n]$ σε τρία μέρη:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad 42$$

όπου $T_s[n(\mathbf{r})]$ είναι η κινητική ενέργεια μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Η $T_s[n(\mathbf{r})]$ δίνεται από την σχέση:

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 43$$

όπου ψ_i είναι τα τροχιακά των ηλεκτρονίων. Ο δεύτερος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb και ο τρίτος όρος το συναρτησοειδές ενέργειας ανταλλαγής – συσχετισμού, για το οποίο θα μιλήσουμε παρακάτω. Έτσι το συναρτησοειδές της ενέργειας έχει την μορφή:

$$E[n] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad 44$$

Ο όρος $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, εμπεριέχει όλες τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής-συσχετισμού, και γράφεται:

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n(\mathbf{r})] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_C[n(\mathbf{r})] \quad 45$$

όπου

$$E_C[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad 46$$

Το συναρτησιοειδές αυτό εκφράζει την διαφορά της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας αλληλεπίδρασης του πραγματικού συστήματος, με το σύστημα μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων που θεωρήσαμε. Επομένως με αυτή την θεώρηση επιτεύχθηκε η αντικατάσταση του προβλήματος των αλληλεπιδρώντων φερμιονίων με ένα πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων, εισάγοντας όλες τις αλληλεπιδράσεις τους στο συναρτησιοειδές $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$.

Με αυτόν τον τρόπο για τον προσδιορισμό της ολικής ενέργειας και άλλων φυσικών ποσοτήτων δεν χρειάζεται να γνωρίζουμε την ολική, εξαιρετικά, πολύπλοκη κυματοσυνάρτηση του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, αλλά μόνο την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$.

Για να λύσουμε την εξίσωση Kohn – Sham για την θεμελιώδη κατάσταση πρέπει να ελαχιστοποιήσουμε το συναρτησιοειδές της ενέργειας εξ. 44. Υποβάλλοντας τον περιορισμό της συνθήκης κανονικοποίησης της πυκνότητας:

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad 47$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων και υπό την συνθήκη ελαχιστοποίησης έχουμε:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(E[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad 48$$

όπου μ πολλαπλασιαστής Lagrange που έχει εισαχθεί για την διατήρηση του πλήθους των σωματιδίων, δηλαδή για ικανοποίηση της εξ. 47 και αποτελεί το χημικό δυναμικό (chemical potential).

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \mu \quad 49$$

όπου:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad 50$$

με

$$V_C(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_C[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad 51$$

Η εξ. 49 είναι μία εξίσωση μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων υπό την επίδραση ενός δυναμικού $V_{eff}(\mathbf{r})$ και αποτελεί την βασική εξίσωση της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας. Η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης E_0 και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 βρίσκονται από την λύση της εξίσωσης:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad 52$$

Η παραπάνω εξίσωση λύνεται με αυτοσυνεπή τρόπο (self – consistently) και σύμφωνα με την σχέση:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^2(\mathbf{r})| \quad 53$$

Οι εξ. 49 και 52 αποτελούν τις εξισώσεις Kohn – Sham και παρέχουν μια ακριβή λύση του προβλήματος για ένα δεδομένο δυναμικό $V_{XC}(\mathbf{r})$.

Η πιο απλή προσέγγιση για το συναρτησιοειδές συσχέτισης – ανταλλαγής είναι η Local Density Approximation (LDA). Το συναρτησιοειδές σε αυτήν την περίπτωση προσεγγίζεται με την ενέργεια συσχέτισης – ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Σε αυτήν την περίπτωση το συναρτησιοειδές έχει την μορφή:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 54$$

Με την παραπάνω έκφραση του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής – συσχετισμού μπορούμε να λύσουμε τις εξισώσεις Kohn – Sham με αυτοσυνεπή τρόπο. Καταρχήν διαλέγουμε μια αρχική ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ και με βάση αυτήν υπολογίζουμε το ενεργό δυναμικό $V_{eff}(\mathbf{r})$. Κατόπιν λύνουμε την εξ. 53 και βρίσκουμε την καινούρια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου η αρχική πυκνότητα γίνει ίδια με την τελική. Συχνά χρησιμοποιείται η μέθοδος LDA σε

συνδυασμό με την μέθοδο GGA. Στην τελευταία, για την έκφραση του συναρτησοειδούς λαμβάνεται υπ' όψιν και η κλίση της πυκνότητας. Επομένως, το συναρτησοειδές έχει την μορφή:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) \mathbf{dr} + \int F_{XC}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \mathbf{dr} \quad 55$$

Σύνολα Βάσης

1. Εισαγωγή στα σύνολα βάσης

Το 1951 εισήχθη από τους Hall και Roothaan μία νέα θεωρία, η LCAO-SCF-MO. Σύμφωνα με αυτήν την θεωρία, το κάθε τροχιακό αυτοσυνεπούς πεδίου SCF (Self-Consistent Field) μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός κάποιων τροχιακών συναρτήσεων βάσης [92, 93]. Συνεπώς μια κυματοσυνάρτηση ενός πολύπλοκου συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων. Το σύνολο αυτό είναι προκαθορισμένο και ονομάζεται σύνολο βάσης. Τα σύνολα βάσης μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε σύνολο συναρτήσεων. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι κανονικοποιημένες οι συναρτήσεις βάσης. Με την θεώρηση των συνόλων βάσης οι διαφορικές εξισώσεις Hartree-Fock μετατρέπονται σε ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων που μπορούν εύκολα να λυθούν με τεχνικές της άλγεβρας των μητρών. Επομένως, οι εξισώσεις Hartree-Fock παίρνουν τη μορφή εξίσωσης μητρών που είναι η εξής:

$$h^{HF} \cdot C = S \cdot C \cdot \epsilon \quad 1$$

- h^{HF} : μήτρα Hartree-Fock και συμβολίζεται και σαν μήτρα F.
- C : μήτρα ιδιοδιανυσμάτων. Τα στοιχεία της είναι οι συντελεστές διερεύνησης c_{qi} .
- S : μήτρα αλληλεπικάλυψης και περιέχει τα ολοκληρώματα αλληλεπικάλυψης S_{pq} .

- ε: η μήτρα των ιδιοτιμών και περιέχει ως στοιχεία τις ενέργειες ϵ_i των ψ_i μοριακών τροχιακών.

Γενικότερα οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους SCF υπολογισμούς διαχωρίζονται σε δύο κυρίως κατηγορίες:

i. Τροχιακά τύπου SLATER (STO)

ii. Τροχιακά τύπου GAUSS (GTO)

2. Τροχιακά τύπου Slater (STO)

Τα τροχιακά τύπου Slater [94-96] αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις που για ένα άτομο α θα είναι της μορφής:

$$S(\zeta, r) = N_n r_\alpha^{n-1} \exp(-\zeta r) \cdot Y_l^m(\theta_\alpha \varphi_\alpha) \quad 2$$

Όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta_\alpha \varphi_\alpha)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης που η τιμή του καθορίζει την έκταση του τροχιακού στο χώρο. Τα τροχιακά τύπου Slater προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής:

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l-1)}{2r^2} \quad 3$$

Ο όρος ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για $l = n-1$ το δυναμικό αυτό είναι ανάλογο του r^{-1} οπότε τα τροχιακά είναι ίδια με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών. Η συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά όσο και μακριά από το χώρο του πυρήνα περιγράφεται πολύ σωστά από τα τροχιακά τύπου Slater. Τα τροχιακά, αυτού του είδους, αποτελούν τις καλύτερες συναρτήσεις βάσης για κβαντοχημικούς υπολογισμούς σε ατομικό επίπεδο. Όμως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μοριακούς υπολογισμούς γιατί οι υπολογισμοί αυτοί είναι αρκετά χρονοβόροι και τα αποτελέσματα όχι και τόσο αντιπροσωπευτικά.

3. Τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα τροχιακά τύπου Gauss [97-99] αποτελούν και αυτά εκθετικές συναρτήσεις που η μονή τους διαφορά από τα τροχιακά τύπου Slater έγκειται ως προς τον τροχιακό εκθέτη.

$$G(\zeta, r) = N_n r_\alpha^{n-1} \exp(-\zeta r^2) \cdot Y_l^m(\theta_\alpha, \varphi_\alpha) \quad 4$$

Όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta_\alpha, \varphi_\alpha)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης. Συνήθως, τα τροχιακά αυτά στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται με την καρτεσιανή τους μορφή:

$$G(\zeta, r) = N_n x^i y^j z^k \exp(-\zeta r^2) \quad 5$$

Όπου i, j και k είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί. Όταν το άθροισμα των τριών αυτών αριθμών είναι 0 το τροχιακό είναι τύπου s, όταν είναι 1 είναι τύπου p και 2 το GTO είναι τύπου d. Τα τροχιακά τύπου Gauss προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής :

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l-1)}{2r^2} \quad 6$$

Επειδή η ολοκλήρωση τέτοιων συναρτήσεων είναι συνήθως σχετικά απλή υπόθεση, αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Ωστόσο, τα τροχιακά τύπου Gauss δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά στον πυρήνα ούτε μακριά από αυτόν. Λόγω όμως των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Για την περιγραφή μιας συνάρτησης STO χρησιμοποιούνται συνήθως περισσότερα από ένα τροχιακά τύπου Gauss. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater, τόσο πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα θα λάβουμε.

4. Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ή απλού ζήτα όπως αλλιώς ονομάζονται αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης [100]. Κάθε κατειλημμένο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο εκφράζεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Για παράδειγμα στο μόριο του μεθανίου χρησιμοποιούνται πέντε STO του τύπου $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ για τον άνθρακα και ένα STO τύπου $1s$ για κάθε υδρογόνο. Επομένως, χρησιμοποιείται ένα σύνολο βάσης που αποτελείται από έξι τροχιακά τύπου Slater και συμβολίζεται με $2s1p/1s$. Ο συμβολισμός $2s1p$ προκύπτει από το γεγονός ότι το σύνολο περιέχει δύο τύπου s τροχιακά και ένα σύνολο p τύπου τροχιακών. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης μπορεί να περιέχουν STO ή GTO συναρτήσεις. Όταν περιέχουν STO, κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται από ένα STO. Όταν περιέχουν GTO τότε απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης. Τότε η συνάρτηση βάσης θα εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού GTO. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ονομάζονται και σύνολα απλού ζήτα γιατί για κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθεί μόνο μια παράμετρος ζ . Τα σύνολα ελάχιστης βάσης δε δίνουν ακριβή αποτελέσματα, αλλά χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποιοτικούς υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα.

5. Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)

Στα σύνολα βάσης διπλού ζήτα κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO [101, 102]. Η ονομασία DZ που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τέτοια σύνολα βάσης οφείλεται στο γεγονός ότι για κάθε συνάρτηση βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθούν δύο παράμετροι ζ_1 και ζ_2 . Τα σύνολα βάσης διπλού ζήτα παρέχουν ικανοποιητική ακρίβεια στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Η ακρίβεια αυτή μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο αν στα σύνολα βάσης προστεθούν συναρτήσεις πόλωσης.

Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι τροχιακά με κβαντικό αριθμό l μεγαλύτερο από αυτών των τροχιακών που περιγράφουν τη βασική κατάσταση του ατόμου. Τα τροχιακά αυτά στο ουδέτερο άτομο δεν περιέχουν ηλεκτρόνια.

Οι συναρτήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται για την ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μορίων λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας τους με τα άτομα και για περιγραφή της ανταπόκρισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου.

Έπειτα από την χρήση των συναρτήσεων πόλωσης, δημιουργήθηκε ένας νέος συμβολισμός των συνόλων βάσης. Για παράδειγμα, για το μόριο του νερού ένα σύνολο βάσης διπλού ζήτα με συνάρτηση πόλωσης θα συμβολίζεται ως (4s, 2p, 1d / 2s, 1p) ή (4, 2, 1 / 2, 1). Οι συναρτήσεις για το υδρογόνο που είναι το ελαφρύ άτομο γράφονται δεξιά από την κάθετη γραμμή και αριστερά γράφονται οι συναρτήσεις βάσης για το βαρύ άτομο δηλαδή το οξυγόνο. Για το οξυγόνο οι συναρτήσεις d είναι οι συναρτήσεις πόλωσης, ενώ για το υδρογόνο είναι οι συναρτήσεις p.

6. Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης [101, 103] θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης στα οποία το κάθε κατελημμένο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με περισσότερες από δύο συναρτήσεις βάσης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης η ολική ενέργεια SCF ελαττώνεται και η περιγραφή των ατομικών και των μοριακών τροχιακών είναι όλο και καλύτερη.

Εάν το εκτεταμένο σύνολο βάσης είναι απείρων διαστάσεων, που είναι οριακή περίπτωση, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά περιγράφονται επακριβώς και η ενέργεια SCF έχει την ελάχιστη τιμή που είναι γνωστή ως όριο Hartree – Fock.

7. Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω, η χρησιμοποίηση συναρτήσεων βάσης STO καθιστά τους κβαντικούς υπολογισμούς δύσκολους αν όχι αδύνατους. Για αυτό το λόγο οι συναρτήσεις STO έχουν αντικατασταθεί με GTO. Συνεπώς, η κάθε συνάρτηση βάσης STO αντικαθίσταται με γραμμικό συνδυασμό GTO και έτσι δημιουργούνται τα σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO που συμβολίζονται ως STO-NG [104, 105].

Στα σύνολα βάσης STO-NG ξεκινάμε με τη βελτιστοποίηση των εκθετών με ατομικούς υπολογισμούς SCF χρησιμοποιώντας σύνολα ελάχιστης βάσης. Στη συνέχεια προσομοιάζουμε το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση της θεωρίας των ελάχιστων τετραγώνων. Το κάθε STO εκπροσωπείται από συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό GTO. Τα s STO εκφράζονται με γραμμικό συνδυασμό s GTO, τα p STO με p GTO κοκ.

Τέλος, μπορούμε να δώσουμε μεγαλύτερη ευκαμψία σε ένα σύνολο βάσης STO-NG αν διακρίνουμε τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους σε εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά και τους επιτρέψουμε να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. Αυτά τα σύνολα βάσης ονομάζονται σύνολα βάσης «διαχωρισμένης» στοιβάδας σθένους ή σύνολα βάσης SV.

Ο γενικός τύπος για αυτά τα σύνολα βάσης είναι ο STO l - mn G, όπου l , m και n μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά. Για παράδειγμα το σύνολο βάσης STO 4-31G στο άτομο του άνθρακα περιέχει 4 GTO που περιγράφουν το $1s$ τροχιακό (εσωτερική στοιβάδα), 3 GTO που περιγράφουν ένα σύνολο $2s$ και $2p$ «εσωτερικών» ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους) και 1 GTO που περιγράφει ένα σύνολο «εξωτερικών» $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους).

Μπορούμε επίσης να προσθέσουμε και συναρτήσεις πόλωσης που συμβολίζονται με έναν αστερίσκο * αν πρόκειται για προσθήκη d συναρτήσεων σε βαρύ άτομο ή με δύο αστερίσκους ** αν πρόκειται για προσθήκη p συναρτήσεων πόλωσης σε ελαφρύ άτομο. Επιπροσθέτως για να περιγράψουμε ηλεκτρονιακές πυκνότητες που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συναρτήσεις διάχυσης. Τα σύνολα βάσης λοιπόν STO 3-21G και STO 6-31G* με την προσθήκη τεσσάρων συναρτήσεων διάχυσης (s , p_x , p_y , p_z) για κάθε άτομο εκτός του υδρογόνου δίνουν τα σύνολα βάσης STO 3-21+G και STO 6-31+G* αντίστοιχα.

8. Σύνολα βάσης συμπυκνωμένων GTO (Contracted Gaussian Basis Set)

Τα σύνολα βάσης αυτού του τύπου είναι γραμμικοί συνδυασμοί GTO με συγκεκριμένους συντελεστές που είναι σταθεροί και παραμένουν σταθεροί και κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Η χρησιμοποίηση αυτών των συμπυκνωμένων GTO

που συμβολίζονται με CGTO απλοποιεί σημαντικά τον υπολογισμό και έτσι μειώνεται και ο χρόνος που χρειάζεται ο υπολογισμός [106, 107].

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω καταλήγουμε στα εξής:

- Τα σύνολα ελάχιστης βάσης όπως το STO-3G, χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποιοτικούς υπολογισμούς και δε δίνουν ακριβή αποτελέσματα.
- Τα σύνολα διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (π.χ. 3-21G) έχουν 2 σύνολα συναρτήσεων για την περιοχή της στοιβάδας σθένους και παρέχουν ακριβέστερη εκπροσώπηση των τροχιακών
- Για καλύτερη ακόμα προσέγγιση μπορούμε να προσθέσουμε συναρτήσεις πόλωσης. Παράδειγμα το σύνολο βάσης 6-31G* χρησιμοποιεί και τις 6 συναρτήσεις των τροχιακών τύπου d. Αν θέλουμε να προσθέσουμε συναρτήσεις πόλωσης και στα υδρογόνα ώστε να προκύψουν ακριβέστερες τιμές στις ενέργειες δεσμών μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το σύνολο βάσης 6-31G**.
- Τέλος, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και συναρτήσεις διάχυσης για να μπορέσουμε να περιγράψουμε ηλεκτρονιακές πυκνότητες που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις. Ένα παράδειγμα είναι το σύνολο βάσης 6-31+G*.

Αξίζει να αναφερθούμε και σε άλλα σύνολα βάσης, όπως το σύνολο βάσης εξωκεντρικών GTO. Στο σύνολο αυτό βάσης τα κέντρα των GTO δεν βρίσκονται στους πυρήνες, αλλά μπορεί να μεταβάλλονται. Με αυτόν τον τρόπο απλοποιούνται πολύ οι κβαντικοί υπολογισμοί.

Ιδιότητες	Σύνολο τροχιακών βάσης
Ιδιότητες ενός ηλεκτρονίου	DZ + P*
Μοριακή γεωμετρία	Ελάχιστο
Σταθερές δύναμης δεσμών	DZ
Φράγματα περιστροφής	Ελάχιστο
Φράγματα αναστροφής	DZ +P, DZ
Ενέργειες αντιδράσεων	DZ+ P
Επιδεκτικότητα πόλωσης	Μεγάλο
Ηλεκτρονικά φάσματα	Ελάχιστο, DZ
Αλληλεπίδραση ιόντων και δίπολων, συστήματα με δεσμούς υδρογόνου	Ελάχιστο
Ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις	Μεγάλο

Πίνακας 1: Ορισμένα σύνολα βάσης και τις ιδιότητες για τις οποίες το καθένα δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα

9. Επιλογή κατάλληλου συνόλου βάσης

Ο συνδυασμός των συνόλων βάσης συντελεί στο να προσεγγιστεί καλύτερα η κυματοσυνάρτησή του. Η επιλογή λοιπόν του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι το κυριότερο στοιχείο ενός κβαντοχημικού υπολογισμού.

Τα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι τα εξής:

- Όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο βάσης, τόσο πιο ακριβές είναι το αποτέλεσμα δηλαδή τα τροχιακά προσεγγίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια.
- Το σύνολο βάσης, όμως, δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλο ώστε να μειωθεί ο αριθμός των ολοκληρωμάτων που πρέπει να υπολογισθούν και, κατά συνέπεια, να μειωθεί και ο χρόνος και το κόστος του υπολογισμού.
- Οι συναρτήσεις βάσης πρέπει να οδηγούν και σε ολοκληρώματα που λύνονται εύκολα για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε πιο πάνω.
- Οι συναρτήσεις που αποτελούν το σύνολο βάσης θα πρέπει να έχουν σωστή συμπεριφορά και κοντά και μακριά από τους πυρήνες.
- Τέλος, όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της συνολικής ενέργειας, τόσο καλύτερα. Η τιμή της συνολικής ενέργειας ελαττώνεται όταν έχουμε καλύτερη εκπροσώπηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των εσωτερικών στοιβάδων.

Το πρόβλημα επιλογής του κατάλληλου συνόλου βάσης μπορούσε εύκολα να λυθεί με τη χρησιμοποίηση ενός πλήρους συνόλου συναρτήσεων βάσης, όμως η εισαγωγή τέτοιων συνόλων οδηγεί σε τεράστια υπολογιστικά προβλήματα, οπότε χρησιμοποιούνται πεπερασμένα σύνολα βάσης

Βιβλιογραφία

1. Lu, Z.P., et al., *Structural Amorphous Steels*. Physical Review Letters, 2004. **92**(24): p. 245503.
2. Inoue, A., *Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **226-228**(0): p. 357-363.
3. Inoue, A., T. Zhang, and A. Takeuchi, *Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM=IV-VIII group transition metal) system*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(4): p. 464-466.
4. Inoue, A. and K. Hashimoto, *Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation, Properties, and Applications* 2001: Springer.
5. Ma, Y., et al., *Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfolene*. Applied Catalysis A: General, 2003. **243**(2): p. 215-223.
6. N., M., *Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review*. Journal of Scientific and Industrial Research (JSIR) 2006 **65**(10): p. 777-786.
7. Elliott, S., *Physics of Amorphous Materials*. Longman, 1990. **Physics of Amorphous Materials**(London).
8. S. R. Elliott, R.W.C., P. Haasen, E. J. Kramer, J. Zarsiky, *Chalcogenide Glasses*. Materials Science and Technology, New York 1991. **9**.
9. N. A.Goryunova, B.T.K., *New vitreous semiconductors*. Zhurn Techn Fiz, 1955. **25**: p. 984-1015.
10. A. F. Ioffe, A.R.R., *Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors*. Progr Semiconductors, 1960. **4**: p. 237-291.
11. Anderson, P.W., *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. Physical Review, 1958. **109**(5): p. 1492-1505.
12. Brodsky, M.H., *Amorphous semiconductors* 1985: Springer.
13. Ogusu, K., et al., *Linear and nonlinear optical properties of Ag-As-Se chalcogenide glasses for all-optical switching*. Optics Letters, 2004. **29**(3): p. 265-267.
14. Galili, M., et al., *Breakthrough switching speed with an all-optical chalcogenide glass chip: 640 Gbit/s demultiplexing*. Optics Express, 2009. **17**(4): p. 2182-2187.
15. Pfister, G., *Electronic properties of chalcogenide glasses and their use in xerography*. Journal of Electronic Materials, 1979. **8**(6): p. 789-837.
16. Liu, M.-L., et al., *A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of Cu₂ZnSnQ₄(Q=S, Se)*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(20): p. 202103-202103-3.

17. Palyok, V., et al., *Photoinduced transformations and holographic recording in nanolayered a-Se/As₂S₃ and AsSe/As₂S₃ films*. Applied Physics A, 1999. **68**(4): p. 489-492.
18. Indutnyi, I.Z., et al., *Holographic optical element fabrication using chalcogenide layers*. Optical Engineering, 1995. **34**(4): p. 1030-1039.
19. Teteris, J., *Holographic recording in amorphous chalcogenide thin films*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003. **7**(2): p. 127-134.
20. Greer, A.L. and N. Mathur, *Materials science: Changing face of the chameleon*. Nature, 2005. **437**(7063): p. 1246-1247.
21. Ganjoo, A., et al., *Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(6-7): p. 584-588.
22. Ta'eed, V.G., et al., *Self-phase modulation-based integrated optical regeneration in chalcogenide waveguides*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, 2006. **12**(3): p. 360-370.
23. Asobe, M., T. Kanamori, and K. Kubodera, *Applications of highly nonlinear chalcogenide glass fibers in ultrafast all-optical switches*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 1993. **29**(8): p. 2325-2333.
24. Bureau, B., et al., *Recent advances in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**(0): p. 276-283.
25. Cha, D.H., et al., *Effect of temperature on the molding of chalcogenide glass lenses for infrared imaging applications*. Applied Optics, 2010. **49**(9): p. 1607-1613.
26. Dejus, R.J., et al., *Structure of vitreous AgGeSe*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **143**: p. 162-180.
27. Uemura, O., et al., *Short-range order in amorphous (Ge_{1-x}M_x)Se₂ (M = As, Sb and Bi)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **192-193**: p. 74-78.
28. Conde Garrido, J.M., M.A. Ureña, and B. Arcondo, *Ion selective electrodes based on chalcogenide glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **495**(2): p. 356-359.
29. Usuki, T., et al., *Local arrangement in Ge · Se · I glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **192-193**(0): p. 69-73.
30. Goyal, D.R. and A.S. Maan, *Far-infrared absorption in amorphous Sb₁₅GexSe_{85-x} glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **183**(1-2): p. 182-185.
31. Tohge, N., et al., *Electrical and optical properties of n-type semiconducting chalcogenide glasses in the system Ge-Bi-Se*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(2): p. 1048-1053.
32. Giridhar, A. and S. Mahadevan, *The T_g versus Z dependence of glasses of the Ge · In · Se system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **151**(3): p. 245-252.

33. Rabinal, M.K., K.S. Sangunni, and E.S.R. Gopal, *Chemical ordering in Ge₂₀Se_{80-χ}In_χ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **188**(1-2): p. 98-106.
34. Tanaka, K., *Structural phase transitions in chalcogenide glasses*. PHYSICAL REVIEW B, 1989. **39**(2).
35. Zhenhua, L., *Chemical bond approach to the chalcogenide glass forming tendency*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **127**(3): p. 298-305.
36. Kaban, I., et al., *Structure of GeSe 4 -In and GeSe 5 -In glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. **22**(40): p. 404205.
37. Gereben, O. and L. Pusztai, *RMC-POT: A computer code for reverse monte carlo modeling the structure of disordered systems containing molecules of arbitrary complexity*. Journal of Computational Chemistry, 2012. **33**(29): p. 2285-2291.
38. SCM, Amsterdam Density Functional program.
39. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
40. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
41. van Lenthe, E., E.J. Baerends, and J.G. Snijders, *Relativistic total energy using regular approximations*. J Chem Phys, 1994. **101**(11): p. 9783-9792.
42. Belanzoni, P., E. van Lenthe, and E.J. Baerends, *An evaluation of the density functional approach in the zero order regular approximation for relativistic effects: Magnetic interactions in small metal compounds*. J Chem Phys, 2001. **114**(10): p. 4421-4433.
43. van Lenthe, E., A. van der Avoird, and P.E.S. Wormer, *Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects*. J Chem Phys, 1998. **108**(12): p. 4783-4796.
44. Antipas, G.S.E., *Molecular orbital interactions in glass-forming Zr₇₀Cu₃₀ liquid quasicrystals*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **578**: p. 565-570.
45. Salmon, P.S., *Structure of liquids and glasses in the Ge-Se binary system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(32-40): p. 2959-2974.
46. Ledru, J., et al., *An EXAFS investigation of the local order around indium in Ge-Se-In glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **232-234**(0): p. 634-637.
47. Rabinal, M.K., K.S. Sangunni, and E.S.R. Gopal, *Chemical ordering in Ge₂₀Se_{80-x}In_x glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **188**(1-2): p. 98-106.

48. Kumar, A., et al., *X-ray spectroscopic studies in glassy semiconducting Ge₂₀Se₈₀ and Ge₂₀Se_{80-x}In_x alloys*. Physica B: Condensed Matter, 1990. **162**(3): p. 177-180.
49. Abdel-Rahim, M.A., et al., *Influence of composition on optical and electrical properties of Ge-Se-In thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2007. **387**(1-2): p. 383-391.
50. Sharma, I., et al., *Electrical properties of a-Ge-Se-In thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(27): p. 3215-3219.
51. Niklasson, G.A. *Budapest Neutron Centre*.
52. <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html>.
53. Zallen, R., *The Physics of Amorphous Solids*1998: Wiley.
54. Thorpe, F. and L. Tichý, *Properties and Applications of Amorphous Materials*2001: Springer.
55. Klement, W., R.H. Willens, and P.O.L. Duwez, *Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*. Nature, 1960. **187**(4740): p. 869-870.
56. DeCristofaro, N., *Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications*. Materials Research Society MRS Bulletin, 1998. **23**(5): p. 50-56.
57. Kieback, B., Hagen Symposium, Germany, 2010.
58. Wang, W.H., C. Dong, and C.H. Shek, *Bulk metallic glasses*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **44**(2-3): p. 45-89.
59. Gratias, D. and L. Michel, *International Workshop on Aperiodic Crystals: March 11-20, 1986, Les Houches (France)*1986: Éditions de physique.
60. Steinhardt, P.J. and S. Ostlund, *The Physics of Quasicrystals*1987: World Scientific.
61. Janot, C., *QUASICRYSTALS. A Primer, 2nd edition, édition en anglais*1997: Clarendon Press.
62. Neumann, W., F. Axel, D. Gratias (Editors), *Beyond Quasicrystals. Springer Verlag, Berlin and Les Edition de Physique Les Ulis, 1995, 619 pp., DM 158. ISBN 3-540-592151-2, ISBN 2-86883-248-2*. Crystal Research and Technology, 1997. **32**(2): p. 234-234.
63. Shechtman, D., et al., *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*. Physical Review Letters, 1984. **53**(20): p. 1951-1953.
64. Bindi, L., et al., *Natural Quasicrystals*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1306-1309.
65. Stadnik, Z.M., *Physical Properties of Quasicrystals*1999: Springer-Verlag.
66. Belin-Ferré, E., *Quasicrystals: Current Topics : Aussois, France, 16-21 May 1999*2000: World Scientific.
67. Dubois, J.M., *Useful Quasicrystals*2005: World Scientific.
68. Tsai, A.P., et al., *Alloys: A stable binary quasicrystal*. Nature, 2000. **408**(6812): p. 537-538.

69. Beeli, C., T. Godecke, and R. Luck, *Highly faceted growth shape of microvoids in icosahedral Al-Mn-Pd*. Philosophical Magazine Letters, 1998. **78**(5): p. 339-348.
70. http://en.wikipedia.org/wiki/Roger_Penrose.
71. Pusztai, R.L.M.a.L., Mol. Simulation, 1988. **1**: p. 359–367.
72. McGreevy, R.L. and P. Zetterström, *To RMC or not to RMC? The use of reverse Monte Carlo modelling*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003. **7**(1): p. 41-47.
73. McGreevy, R.L., *Reverse Monte Carlo modelling*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(46): p. R877.
74. N. Metropolis, A.W.R., M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. and Teller, J. Chem. Phys. **21**: p. 1087-1092.
75. Allen, P. and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*1989: Clarendon Press.
76. Baranyai, G.T.a.A., J. Mol. Liq., 2000. **85**: p. 3-9.
77. *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publ, 1992. **C**.
78. Waasmaier, D. and A. Kirfel, *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*. Acta Crystallographica Section A, 1995. **51**(3): p. 416-431.
79. Hura, G., et al., *Water structure as a function of temperature from X-ray scattering experiments and ab initio molecular dynamics*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(10): p. 1981-1991.
80. Kaplow, R., T.A. Rowe, and B.L. Averbach, *Atomic Arrangement in Vitreous Selenium*. Physical Review, 1968. **168**(3): p. 1068-1079.
81. Renninger, A.L., M.D. Reichtin, and B.L. Averbach, *Monte Carlo models of atomic arrangements in arsenic-selenium glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1974. **16**(1): p. 1-14.
82. Gerold, V. and J. Kern, *The determination of atomic interaction energies in solid solutions from short range order coefficients—an inverse monte-carlo method*. Acta Metallurgica, 1987. **35**(2): p. 393-399.
83. Schweika, W. and H.G. Haubold, *Neutron-scattering and Monte Carlo study of short-range order and atomic interaction in Ni_{0.89}Cr_{0.11}*. Physical Review B, 1988. **37**(16): p. 9240-9248.
84. Kaxiras, E., *Atomic and Electronic Structure of Solids*2003: Cambridge University Press.
85. Martin, R.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*2004: Cambridge University Press.
86. J.Kohanoff, N.I.G., *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, 2003. p. 532-568.
87. Cancès, E., et al., *Computational quantum chemistry: A primer*, in *Handbook of Numerical Analysis*, C.L. Bris, Editor 2003, Elsevier. p. 3-270.

88. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
89. Slater, J.C., *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Physical Review, 1951. **81**(3): p. 385-390.
90. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
91. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
92. Roothaan, C., Rev. Mod. Phys., 1951. **23**.
93. Hall, G.G., *The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1951. **205**(1083): p. 541-552.
94. Stewart, R.F., *Small Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals*. J Chem Phys, 1970. **52**(1): p. 431-438.
95. Bouferguene, A., M. Fares, and P.E. Hoggan, *STOP: A slater-type orbital package for molecular electronic structure determination*. International Journal of Quantum Chemistry, 1996. **57**(4): p. 801-810.
96. Chong, D.P., et al., *Even-tempered slater-type orbitals revisited: From hydrogen to krypton*. Journal of Computational Chemistry, 2004. **25**(8): p. 1030-1036.
97. Huzinaga, S., *Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I*. J Chem Phys, 1965. **42**(4): p. 1293-1302.
98. Stewart, R.F., *Small Gaussian Expansions of Atomic Orbitals*. J Chem Phys, 1969. **50**(6): p. 2485-2495.
99. Raffinetti, R.C., *General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation*. J Chem Phys, 1973. **58**(10): p. 4452-4458.
100. Lambrecht, W.R.L. and O.K. Andersen, *Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si, and Ge*. Physical Review B, 1986. **34**(4): p. 2439-2449.
101. Snijders, J.G., P. Vernooijs, and E.J. Baerends, *Roothaan-Hartree-Fock-Slater atomic wave functions: Single-zeta, double-zeta, and extended Slater-type basis sets for 87Fr-103Lr*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1981. **26**(6): p. 483-509.
102. Dylla, K., *Relativistic Quadruple-Zeta and Revised Triple-Zeta and Double-Zeta Basis Sets for the 4p, 5p, and 6p Elements*. Theoretical Chemistry Accounts, 2006. **115**(5): p. 441-447.
103. Bene, J.E.D., R. Ditchfield, and J.A. Pople, *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. X. Molecular Orbital Studies of Excited States with Minimal and Extended Basis Sets*. J Chem Phys, 1971. **55**(5): p. 2236-2241.

104. Pietro, W.J., et al., *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 1. STO-NG basis sets for third-row main-group elements*. Inorganic Chemistry, 1980. **19**(8): p. 2225-2229.
105. Pietro, W.J., et al., *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 2. STO-NG basis sets for fourth-row main-group elements*. Inorganic Chemistry, 1981. **20**(11): p. 3650-3654.
106. Schäfer, A., H. Horn, and R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. J Chem Phys, 1992. **97**(4): p. 2571-2577.
107. Schäfer, A., C. Huber, and R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*. J Chem Phys, 1994. **100**(8): p. 5829-5835.