

Marian Gryciuk

A-21-7
A-21-2
A-21-14
K-8-170
K-8-146
K-8-150

**SYMULACJE KOMPUTEROWE UKŁADÓW CHEMICZNYCH -
OD MODELI DO UKŁADÓW RZECZYWISTYCH**

Praca doktorska
wykonana w
Zakładzie Dynamiki Chemicznej
Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk
pod kierunkiem
doc. dr hab. Jerzego Góreckiego

Warszawa 2003

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.357/03



80000000002130



B 357/03

Promotorowi
doc. dr hab. Jerzemu Góreckiemu
serdecznie dziękuję
za wybór tematu i cenne wskazówki
w trakcie wykonywania pracy

Dziękuję pracownikom
Interdyscyplinarnego Centrum Modelowania Matematycznego
Uniwersytetu Warszawskiego
za możliwość wykonania obliczeń i
udostępnienie programów

Niemniej jednak twierdzimy, że w jakiś sposób może coś powstać z tego, co nie istnieje: mianowicie przypadkiem (...).

Arystoteles, *Fizyka*

Bliskim

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL PRACY.....	1
2. WYBRANE PROBLEMY KINETYKI CHEMICZNEJ I METODY SYMULACJI KOMPUTEROWEJ	5
2.1 Efekty nierównowagowe w reakcjach chemicznych aktywowanymi termicznie.....	5
2.1.1 Fenomenologiczny model opisu efektów nierównowagowych w układzie z reakcjami chemicznymi aktywowanymi termicznie.....	6
2.1.2 Symulacje metodą dynamiki molekularnej dla reagujących twardych kul.....	15
2.1.3 Bezpośrednie symulacja metodą Monte Carlo (DSMC).....	18
2.2 Metody obliczeniowe chemii kwantowej.....	20
2.2.1 Metody obliczeniowe wykorzystujące jako argument funkcję falową.....	21
2.2.2 Metody obliczeniowe wykorzystujące jako argument gęstość elektronową.....	23
2.2.3 Przybliżenia: lokalne (LDA) i gradientowe (GGA) funkcjonału gęstości.....	29
2.2.4 Zastosowanie teorii funkcjonału gęstości do obliczeń własności stanu podstawowego układów periodycznych.....	32
2.2.5 Przegląd metod numerycznych opisujących oddziaływanie cząstek z powierzchnią.....	33
2.2.6 Obliczenia struktury elektronowej za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn.....	35
3. EFEKTY NIERÓWNOWAGOWE W UKŁADZIE Z REAKCJĄ CHEMICZNĄ AKTYWOWANĄ TERMICZNIE, W KTÓRYCH WYSTĘPUJĄ WEWNĘTRZNE STOPNIE SWOBODY.....	39
3.1 Dynamiki molekularna dla układu z wewnętrznymi stopniami swobody.....	40
3.2 Fenomenologiczny opis efektów nierównowagowych.....	42
3.3 Dyskusja wyników.....	48
4 OBLICZENIA KWANTOWO-MECHANICZNE ODDZIAŁYWANIA ATOMÓW I CZĄSTECZEK Z POWIERZCHNIĄ.....	55

4.1 Badanie oddziaływania cząsteczek amoniaku zaadsorbowanych na powierzchni (111) Pt.....	55
4.1.1 Struktura geometryczna klastra.....	56
4.1.2 Rezultaty obliczeń.....	57
4.1.3 Podsumowanie wyników.....	64
4.2 Adsorpcja cząsteczki wodoru na powierzchni (100) Pt.....	65
4.2.1 Metoda obliczeniowa dysocjacji cząsteczki wodoru.....	65
4.2.2 Rezultaty obliczeń.....	68
4.2.3 Podsumowanie wyników.....	70
4.3 Adsorpcja wodoru na powierzchni (100) TiH₂.....	70
4.3.1 Obliczenia adsorpcji wodoru.....	71
4.3.2 Rezultaty obliczeń.....	75
4.3.3 Dyskusja wyników.....	78
4.4 Warstwy wodoru na powierzchni (100) wodorku tytanu.....	82
4.4.1 Metoda obliczania warstw wodorowych.....	83
4.4.2 Rezultaty obliczeń.....	85
4.4.3 Podsumowanie wyników.....	90
4.5 Dysocjacja wodoru na powierzchni (100) wodorku tytanu.....	91
4.5.1 Metoda obliczeniowa i symulacja komputerowa.....	91
4.5.2 Rezultaty obliczeń.....	93
4.5.3 Podsumowanie wyników.....	103
4.6 Obliczanie momentu dipolowego w oparciu o dyskretny rozkład gęstości elektronowej.....	104
4.6.1 Metoda obliczeniowa momentu dipolowego.....	105
4.6.2 Wyniki obliczeń momentu dipolowego.....	110
4.6.2.1 Moment dipolowy dla małych cząsteczek.....	110
4.6.2.2 Moment dipolowy wodoru adsorbowanego na powierzchni wodorku metalu.....	115
4.6.2.3 Podsumowanie wyników.....	122
5. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ.....	123
6. LITERATURA.....	128

1. WSTĘP I CEL PRACY.

Rozwój przemysłu chemicznego związany jest z dogłębną znajomością struktury, własności i wzajemnych oddziaływań używanych materiałów poczynając od substancji gazowych, poprzez ciekłe związki organiczne i nieorganiczne, miękką materię a kończąc na substancjach stałych. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się symulacje komputerowe do znajdowania substancji i materiałów o optymalnych właściwościach dla danych zastosowań.

Wykorzystanie metod symulacyjnych do modelowania materii oraz procesów w niej zachodzących można podzielić na wiele obszarów, z których dwa zostaną dokładniej omówione w rozprawie. Do pierwszego obszaru modelowania zalicza się symulacje własności, na które zasadniczy wpływ mają statystyczne właściwości dużego układu molekuł, jak ma to miejsce w przypadku badań nad zjawiskami dalekimi od równowagi występującymi w układach z reakcjami chemicznymi [1-5]. Obszarem zainteresowania jest przebieg ewolucji czasowej układu, w trakcie którego można zaobserwować zjawiska oscylacyjne [6-8,11,18], tworzenie się struktur przestrzennych [9,10,18], propagację fal chemicznych [10-13,40], czy występowanie efektów nierównowagowych, które mają wpływ na stałe szybkości zachodzących w układzie reakcji. W tego typu symulacjach zasadnicze znaczenie ma możliwość obserwacji „dużych” układów, natomiast konkretny typ potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych może nie mieć istotnego wpływu na jakościowy charakter zjawisk. Symulacje można prowadzić na różnym poziomie opisu rozpatrywanego układu. Na poziomie makroskopowym rozważa się wielkości uśrednione (np. średnie stężenia reagentów) i pomija się efekty związane ze skończoną ilością cząsteczek oraz efekty kwantowe. W przypadku opisu w mezoskali ważne jest uwzględnienie faktu, że liczba cząsteczek w układzie podlega fluktuacjom mogącym mieć istotny wpływ na przebieg ewolucji czasowej.

Na poziomie mikroskopowym uwzględniamy oddziaływania każdej z cząstek w układzie i na tej podstawie potrafimy obliczyć jej ruch oraz przewidzieć reakcję, w której dany atom może brać udział. Najdokładniejszy opis własności i ewolucji układu chemicznego można przeprowadzić na poziomie kwantowym wykorzystując algorytmy oparte o kwantowe metody „ab initio” [18-23]. Metody te dają możliwość obliczenia geometrii, własności energetycznych, optycznych i magnetycznych dla ciał stałych, powierzchni lub układu związków chemicznych [24-29]. Niestety opis kwantowy jest najtrudniejszy z praktycznego punktu widzenia i najbardziej

pracochłonny w implementacji numerycznej. Z tego też powodu trudno go zastosować dla układów złożonych z bardzo dużej liczby atomów, niemniej jednak uzyskana informacja (np. dotycząca energii aktywacji, ciepła reakcji, różniczkowego przekroju czynnego) dostarcza parametrów używanych na różnych poziomach opisu. W symulacjach komputerowych dąży się do możliwie dokładnego rozpoznania struktury elektronowej układu, na podstawie której określa się typy oddziaływań międzyatomowych a także wyznacza się parametry fizyko-chemiczne układu.

Celem rozprawy jest krytyczna analiza wybranych metod stosowanych do symulacji układów z reakcjami chemicznymi i zaproponowanie nowych modeli takich układów. W rozprawie omówiony jest nowy model cząsteczki (kula w kuli) użyteczny w symulacjach efektów nierównowagowych dla układów z wewnętrznymi stopniami swobody oraz opisane są metody stosowane w badaniach oddziaływania atomów i cząsteczek z powierzchniami. Analiza przeprowadzona jest pod kątem użyteczności metod w badaniach procesów dalekich od równowagi i reakcji zachodzących na powierzchni metali, co ma także odniesienie do aktualnie prowadzonych prac w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Ważnym aspektem pracy jest sprawdzenie jakie rodzaje zagadnień związanych z modelowaniem układów chemicznych można rozwiązać przy wykorzystaniu środków komputerowych o średniej mocy (SGI: 8 procesorów 10000 SGI, 2 GB RAM, PC: PentiumIII450, 512 Mb RAM), oraz gdzie pojawiają się ograniczenia wynikające ze skali i dokładności symulacji. W rozprawie przeprowadzona jest krytyczna analiza użyteczności komercyjnego oprogramowania opartego na teorii funkcjonału gęstości do opisu adsorpcji cząsteczek na powierzchni metali.

Pierwszą część rozprawy stanowi wprowadzenie do opisu efektów nierównowagowych związanych z reakcjami chemicznymi aktywowanymi termicznie. W części tej zostanie przedstawiony model fenomenologiczny, który charakteryzuje efekty przy pomocy uogólnionych równań kinetycznych opisujących zmiany w czasie stężeń reagentów i zmiany w czasie rozkładu ich stanów energetycznych (temperatury). Następnie zostanie omówione zastosowanie symulacji komputerowych wykorzystujących dynamikę molekularną do opisu układu z reakcjami chemicznymi. Symulacje te oparte są na modelu twardych kul, które wchodzą w „reakcje” zmieniając parametr identyfikujący ich własności chemiczne i wymieniają energię w czasie zderzeń elastycznych. Omówiona zostanie też inna metoda przydatna do symulacji efektów

nierównowagowych w układach z reakcjami aktywowanymi termicznie, która jest oparta o algorytm Monte Carlo w wersji podanej przez Birda [30].

W dalszej części pracy zostaną przedstawione rezultaty symulacji układu z wewnętrznymi stopniami swobody, w których zastosowano dynamikę molekularną dla modelu „kula w kuli”. Tego typu obiekty pozwalają reprezentować reagenty reakcji chemicznej aktywowanej termicznie, które posiadają wewnętrzne stany energetyczne nie mające bezpośredniego wpływu na prawdopodobieństwo zajścia reakcji. Otrzymane wyniki umożliwiają analizę wpływu efektów nierównowagowych na stałą szybkości reakcji w przypadku, gdy możliwa jest wymiana energii pomiędzy stopniami swobody mającymi wpływ na przekrój czynny reakcji chemicznej i tymi, które takiego wpływu nie mają. Na podstawie wyników symulacji zostanie uzasadnione, że fenomenologia oparta o koncepcję wielu temperatur charakteryzujących różne stany energetyczne daje się uogólnić na opis zachowania cząstek z wewnętrznymi stopniami swobody.

W drugiej części rozprawy przedstawione zostaną zagadnienia związane z modelowaniem układów chemicznych na poziomie kwantowym. Na wstępie omówiona jest teoria funkcjonału gęstości wraz z metodami stosowanymi w obliczeniach numerycznych, które ją implementują. Pokazane jest jak można przeprowadzić symulacje układu: powierzchnia metalu z zaadsorbowanymi atomami lub cząsteczkami gazu. W dalszej części omówiony jest problem oddziaływania cząsteczek amoniaku na powierzchni platyny. Następnie przedstawione są wyniki związane z opisem dysocjacji cząsteczki wodoru na powierzchni platyny. Najważniejsze z uzyskanych rezultatów dotyczą wodoru zaadsorbowanego na powierzchni wodoru tytanu. Ta część pracy daje odpowiedź na pytanie czy możliwa jest adsorpcja atomowego wodoru na powierzchni (100) TiH_2 i czy atomy wodoru mogą tworzyć na niej warstwy wodorowe. Pokazane jest, że submonowarstwa wodoru pokrywająca połowę diagonalnych położeń typu mostkowego na powierzchni (100) TiH_2 jest preferowana energetycznie względem cząsteczkowego wodoru nad powierzchnią. Wykorzystując ten wynik jest przeprowadzona analiza mechanizmu dysocjacji swobodnych cząsteczek wodoru prowadzących do utworzenia powyższej warstwy.

W części końcowej rozprawy zostanie rozpatrzone zagadnienie obliczania momentu dipolowego dla małych cząsteczek i dla atomu wodoru zaadsorbowanego na powierzchni wodoru metalu. Przedyskutowane są różne metody numerycznego obliczania momentu dipolowego wykorzystujące jako dane wejściowe wartości gęstości elektronowej zadane w węzłach sieci przestrzennej pokrywającej badany układ. W zakończeniu podsumowane są

rezultaty dotyczące zastosowania metod symulacji komputerowej do opisu układów z reakcjami chemicznymi.

2. WYBRANE PROBLEMY KINETYKI CHEMICZNEJ I METODY SYMULACJI KOMPUTEROWEJ

2.1 Efekty nierównowagowe związane z reakcjami chemicznymi aktywowanymi termicznie.

Efekty nierównowagowe związane z reakcjami chemicznymi aktywowanymi termicznie badane są od końca lat 40-tych ub. wieku [31,32]. Uproszczony model takich reakcji zakłada, że warunkiem koniecznym na to, aby zaszła reakcja chemiczna pomiędzy dwiema cząsteczkami jest posiadanie przez nie odpowiedniej energii kinetycznej, większej od energii aktywacji, która wyznacza barierę potencjału dla zajścia reakcji. Zatem prawdopodobieństwo zajścia reakcji jest wysokie dla cząsteczek o dużej energii, podczas gdy reakcja nie zachodzi dla cząsteczek o energii niskiej. Dla zilustrowania zachowania się układu z reakcją chemiczną aktywowaną termicznie rozpatrzmy układ reagentów, który na początku charakteryzuje się równowagowym rozkładem stanów energetycznych. Najbardziej energetyczne cząsteczki substratu są przekształcane w produkty. Zatem początkowy rozkład równowagowy stanów energetycznych staje się inny, ma na przykład mniejszą średnią energię przypadającą na jedną cząsteczkę niż było to w chwili początkowej. Różnice pomiędzy własnościami układu z rozkładem równowagowym i rozkładem nierównowagowym określamy jako rezultat wystąpienia „efektów nierównowagowych związanych z reakcją chemiczną”. Wielkości uśrednione po rozkładzie nierównowagowym, jak dla przykładu stała szybkości reakcji albo stała dyfuzji substratu są różne od tych, jakie charakteryzują układ będący w równowadze [33-35]. Większość prac opisujących powyższe zjawisko bazuje na uogólnionym równaniu Boltzmann [32,34,35], które może być zastosowane, gdy założymy, że cząsteczki biorące udział w reakcji są modelowane jako kule bez wewnętrznej struktury. Takie założenie jest oczywiście bardzo dużym uproszczeniem rzeczywistości, ale wydaje się być uzasadnione dla układów o małej gęstości. W następnym paragrafie omówię jak założenie to zastosowano do opisu efektów nierównowagowych. Symulacje

mikroskopowe efektów nierównowagowych dla układów z reakcją aktywowaną termicznie oparte na dynamice molekularnej [36] lub technice symulacji Birda [30] pokazują, że możliwy jest przybliżony opis teoretyczny efektów nierównowagowych, jeśli założy się rozkład energii dla oddziałujących cząstek wyrażający się poprzez rozkład Maxwella i odpowiednią temperaturę inną aniżeli temperatura całego układu. Koncepcja wielu współistniejących „temperatur”, które mogą charakteryzować jednocześnie ten sam układ jest szeroko stosowana w spektroskopii, gdzie różne „temperatury” służą do opisu rozkładu energii translacyjnej, rotacyjnej i wibracyjnej cząsteczki [37,38-41].

2.1.1 Fenomenologiczny model opisu efektów nierównowagowych w układzie z reakcjami chemicznymi aktywowanymi termicznie.

Efekty nierównowagowe mogą zostać zaobserwowane zarówno dla pojedynczej reakcji jak też dla układu wielu reakcji zachodzących jednocześnie. Najprostszym układem, w którym mogą one wystąpić jest binarna reakcja aktywowana termicznie:



Dla uproszczenia opisu stosuje się powszechnie założenie [32], że substraty i produkty reakcji można reprezentować jako twarde kule bez wewnętrznej struktury. Przekrój czynny na zajście reakcji jest funkcją prędkości kul przed ich zderzeniem. Dla reakcji aktywowanych termicznie zakładamy, że wzrasta on ze wzrostem energii kinetycznej substratów.

W bardziej ogólnej sytuacji można rozważyć różne kanały reakcji dla tych samych substratów A i B:



którym odpowiadają energie aktywacji $E_{AB,i}$ oraz reakcje:



której odpowiadają energie aktywacji $E_{AA,l}$

Przekrój czynny dla różnych kanałów reakcji może być oczywiście różny.

Rozpatrzmy reakcję (2). Jednym z najprostszych mikroskopowych modeli reakcji aktywowanej termicznie jest tzw. model „linii środków” [17], który dalej będę stosował.

W ramach tego modelu zderzenia kul uważamy za reaktywne jeśli w układzie środka masy suma energii kinetycznych \mathcal{E}_{AB} względnego ruchu cząstek wzdłuż linii środków zderzających się kul A i B spełnia warunek:

$$\mathcal{E}_{AB} \geq E_{AB} \quad (4)$$

Przekrój czynny na zajście reakcji $\sigma_{A,B}$ dla substratów A, B dla modelu linii środków można wyrazić poprzez energię ich względnego ruchu Ξ_{AB} [42]:

$$\begin{cases} \sigma_{A,B} = \frac{1}{4} s_F^{AB} d_{AB}^2 (1 - E_{AB}/\Xi_{AB}) & \text{dla } \Xi_{AB} \geq E_{AB} \\ \sigma_{A,B} = 0 & \text{dla } \Xi_{AB} < E_{AB} \end{cases} \quad (5)$$

gdzie:

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B) \quad (6)$$

$$\Xi_{AB} = m_A m_B (\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2 / 2(m_A + m_B) \quad (7)$$

\vec{v}_A, \vec{v}_B są prędkościami kul przed zderzeniem a E_{AB} oznacza założoną dla danej reakcji energię aktywacji. We wzorach (5) uwzględniono dodatkowo czynnik steryczny s_F , którego wartość ($s_F \leq 1$) wyraża prawdopodobieństwo zajścia reakcji pod warunkiem, że był spełniony warunek energetyczny (4). Współczynnik ten pozwala w sposób

statystyczny uwzględnić w analizie fenomenologicznej efekty wzajemnego oddziaływania cząsteczek przed zajściem reakcji. Czynniki powodującymi, że z reguły prawdopodobieństwo zajścia reakcji jest dużo mniejsze od 1 są np.: złożony charakter potencjału między bliskimi cząsteczkami i własności kierunkowe reakcji wynikające z budowy cząsteczek. W typowych symulacjach zakłada się, że masy i średnice kul reprezentujące substraty i produkty reakcji pozostają niezmiennic podczas ewolucji układu:

$$\begin{aligned} d_A &= d_P = d_{O_1}, & d_B &= d_{O_2} \\ m_A &= m_{O_1} = m_P, & m_B &= m_{O_2} \end{aligned} \quad (8)$$

Prosty model fenomenologiczny bazuje na założeniu, że zależna od czasu funkcja rozkładu prędkości $f_N(t, v)$ dla substratów $N(N=A, B)$ może być przybliżona przez rozkład Maxwella dla pewnej, zależnej od czasu temperatury charakteryzującej pojedynczy substrat $T_N(t)$, a nie układ jako całość ($f_N^0(T_N(t), v)$). Dla uproszczenia analizy przyjmujemy, że rozpatrywana reakcja jest termoneutralna, tj. ciepło reakcji jest równe zero. Przykładem takiej reakcji może być wymiana izotopów w cząsteczkach tego samego pierwiastka. Oczywiście podobny model fenomenologiczny można opracować dla reakcji z niezerowym ciepłem [43,44].

W ramach prostego modelu zakładamy więc, że temperatura substratów zależy od czasu. Jeżeli przyjmujemy, że na początku nie ma produktów reakcji, wtedy stan układu jest opisany przez cztery parametry: stężenia $[A], [B]$ i temperatury T_A, T_B . Naturalnie jest założyć, że na początku układ jest termicznie zrównoważony, a więc temperatury dla obu substratów są takie same jak temperatura całego układu $T_A(t=0) = T_B(t=0) = T_0$. W czasie przebiegu reakcji funkcja rozkładu dla wszystkich cząsteczek zachowuje postać Maxwella dla temperatury T_0 , gdyż zgodnie z przyjętym założeniem, energia mechaniczna nie zwiększa się i nie maleje podczas zderzeń reaktywnych. W przypadku reakcji (2),(3) dla czasu t następujące wyrażenia opisują zależność pomiędzy stężeniami, a funkcjami rozkładu:

$$[A](t=0)f_A^0(T_0, \nu) = A[t]f_A^0[T_A(t), \nu] + \sum_{i=1}^L [P_i]f_{P_i}(t, \nu) + \sum_{i=1}^L [O_i]f_{O_i}(t, \nu) \quad (9)$$

$$[B](t=0)f_B^0(T_0, \nu) = B[t]f_B^0[T_B(t), \nu] + \sum_{i=1}^L [Q_i]f_{Q_i}(t, \nu)$$

W bilansie energii kinetycznej należy uwzględnić następujące procesy: zmianę stężenia substratów na skutek zderzeń reaktywnych, zmianę gęstości energii substratów na skutek reakcji chemicznej i w końcu wymianę energii na skutek zderzeń pomiędzy różnymi substratami w zderzeniach niereaktywnych. Opis tych wszystkich procesów jest stosunkowo prosty jeśli uwzględni się, że funkcje rozkładu prędkości dla różnych substratów wyrażają się poprzez rozkład Maxwella z temperaturą zależną od czasu.

Stała szybkości reakcji jest uśrednioną wielkością iloczynu przekroju czynnego reakcji, rozkładów stanów energetycznych (tutaj rozkładów prędkości substratów) i częstości zderzeń pomiędzy substratami o danych prędkościach. Uśrednienie przeprowadzamy dla wszystkich możliwych punktów zderzeń i otrzymujemy [45]:

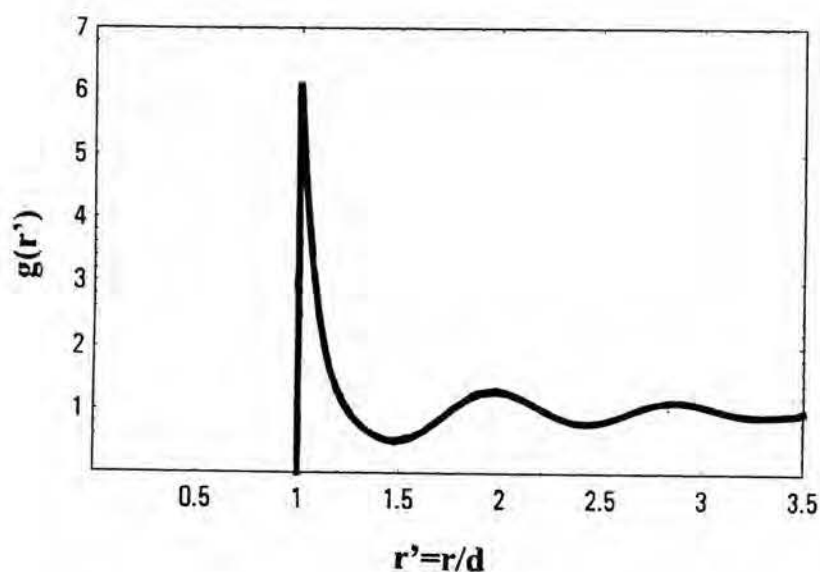
$$k_{NM}(t) = k_{NM}(T_N(t), T_M(t)) = s_F^{NM} d_{NM}^2 \int d\nu_M d\nu_N d\hat{r} g_{NM} f_M(t, \nu_M) f_N(t, \nu_N) \times [(\nu_N - \nu_M) \cdot \hat{r}] \Theta[-(\nu_N - \nu_M) \cdot \hat{r}] \sigma_{MN} \\ = s_F^{NM} 4d_{NM}^2 g_{NM} \left[\frac{\pi k_B (T_N(t)m_M + T_M(t)m_N)}{2m_M m_N} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{E_{NM}(m_N + m_M)}{k_B (T_N(t)m_M + T_M(t)m_N)} \right] \quad (10)$$

gdzie: N, M – substraty reakcji, Θ jest funkcją obciążenia Heaviside, a g_{NM} jest wartością radialnej funkcji dystrybucyjnej kul N i M dla odległości równej sumie promieni kul, \hat{r} wektor jednostkowy łączący środki kul N i M. Radialna funkcja dystrybucyjna jest to gęstość prawdopodobieństwa znalezienia atomu w danej odległości od innego wybranego. Rysunek 1 przedstawia radialną funkcję dystrybucyjną dla twardych kul [48]. Założono, że g_{NM} nie zależy od czasu, jednakże w układach gęstych mogą mieć

znaczenie w analizie efektów nierównowagowych zależne od czasu korelacje przestrzenne reagentów [49-52].

Malenie średniej gęstości energii substratu N reagującego z substratem M jest obliczane ze średniej energii zderzeń reaktywnych, gdyż w wyniku tych zderzeń substraty zamieniają się w produkty:

$$\begin{aligned}
 I_{N,NM}(t) &= s_F^{NM} d_{NM}^2 \int d\mathbf{v}_M d\mathbf{v}_N d\mathbf{r} g_{MN} f_M(t, \mathbf{v}_M) f_N(t, \mathbf{v}_N) \\
 &\times [(\mathbf{v}_N - \mathbf{v}_M) \cdot \mathbf{r}] \Theta[-(\mathbf{v}_N - \mathbf{v}_M) \cdot \mathbf{r}] \frac{1}{2} m_N v_N^2 \sigma_{MN} \\
 &= k_{NM} k_B T_N(t) \left[\frac{3}{2} + \frac{T_N(t) m_N}{2(T_M(t) m_N + T_N(t) m_M)} + \frac{E_{NM} (m_M + m_N) T_N(t) m_M}{k_B (T_M(t) m_N + T_N(t) m_M)^2} \right]
 \end{aligned}
 \tag{11}$$



Rys. 1 Radialna funkcja dystrybucyjna dla twardych kul (współczynnik upakowania $\eta = 0.51$)

Energia kinetyczna wymieniana pomiędzy zderzającymi się kulami M i N o masach odpowiednio m_M , m_N , prędkościach \bar{v}_M i \bar{v}_N wynosi:

$$\Delta e = -2 \frac{m_M m_N}{(m_N + m_M)} \frac{(v_M m_M + v_N m_N)^2}{(m_M + m_N)} [(v_N - v_M)^2] \quad (12)$$

Jeśli pomiędzy kulami N i M zachodzą wyłącznie zderzenia niereaktywne to średnia szybkość Δe wymiany energii od kul M do N wyraża się:

$$\langle \Delta e \rangle_{N, NM}(T_N(t), T_M(t)) = 4d_{NM}^2 g_{NM} \left[\frac{\pi k_B (T_N(t)m_M + T_M(t)m_N)}{2m_M m_N} \right]^{1/2} \times \frac{4m_M m_N}{(m_M + m_N)^2} k_B (T_M(t) - T_N(t)) \quad (13)$$

Uwzględniając zderzenia reaktywne energia wymiany dla modelu linii środków wyraża się jako:

$$\langle \Delta e \rangle_{N, NM}^r(T_N(t), T_M(t)) = \langle \Delta e \rangle_{N, NM}(T_N(t), T_M(t)) \left[1 - s_F^{MN} \left(1 + \frac{E_{NM}(m_M + m_N)}{k_B (T_M(t)m_N + T_N(t)m_M)} \right) \right] \times \exp\left(-\frac{E_{NM}(m_M + m_N)}{k_B (T_M(t)m_N + T_N(t)m_M)} \right) \quad (14)$$

Z równań (9,13,14) otrzymuje się wielkość wymiany energii pomiędzy substratem N (N=A, B) i wszystkimi substratami o masie m_M :

$$h_{N, NM} = \langle \Delta e \rangle_{N, NM}(T_N(t), T_0) [N](t) [M](t=0) - \langle \Delta e \rangle_{N, NM}(T_N(t), T_0) [N](t) [M](t) \times \sum_n s_F^{NM, n} \left(1 + \frac{E_{NM, n}(m_M + m_N)}{k_B (T_M(t)m_N + T_N(t)m_M)} \right) \exp\left(-\frac{E_{NM, n}(m_M + m_N)}{k_B (T_M(t)m_N + T_N(t)m_M)} \right) \quad (15)$$

gdzie sumowanie dotyczy wszystkich reakcji, w których biorą udział substraty M i N. Znając stałe szybkości reakcji równania kinetyczne dla stężeń przedstawiają się:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -[A] \left[\sum_{i=1}^I k_{AB}^i [B] + \sum_{i=1}^L k_{AA}^i [A] \right] \\ \frac{d[B]}{dt} &= -[A][B] \sum_{i=1}^I k_{AB}^i\end{aligned}\tag{16}$$

a zmiany temperatur w czasie wyrażają się zgodnie z równaniem (17). Układ równań (16,17) jest stosunkowo prosty do rozwiązania numerycznego i łatwo go zastosować do dowolnej reakcji, dla której dobierzemy parametry modelu linii środków. Można mieć jednak wątpliwości na ile przyjęte założenia są realistyczne i jak dokładnie układ (16,17) opisuje typowe reakcje. Uzasadnienie opisanego powyżej opisu fenomenologicznego uzyskamy porównując otrzymane wyniki z mikroskopowymi symulacjami układu przeprowadzonymi np. metodą Monte Carlo lub metodą dynamiki molekularnej.

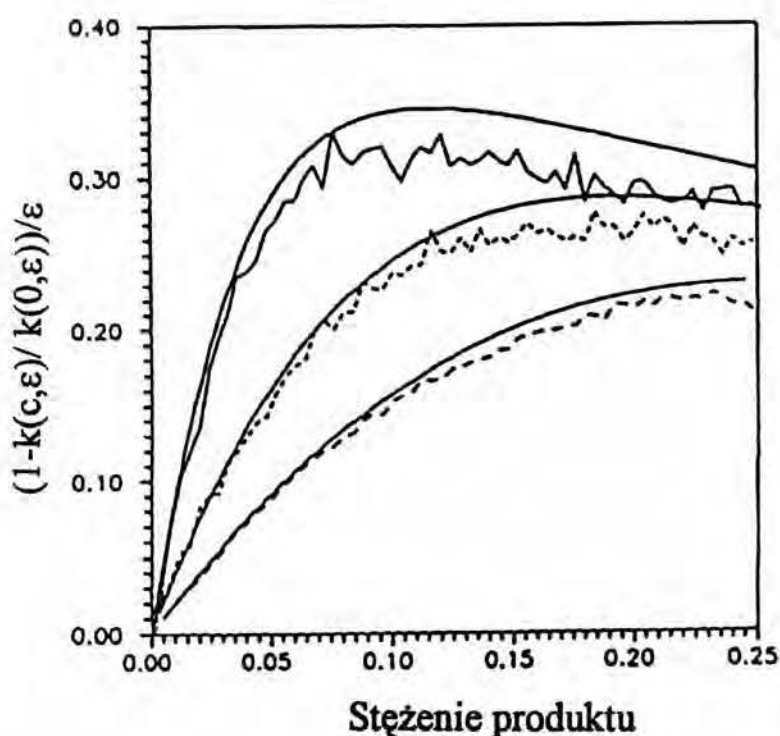
$$\begin{aligned}\frac{dT_A}{dt} &= -\sum_{i=1}^I \left(\frac{2}{3k_B} (I_{A,AB}^i + \langle \Delta e \rangle_{A,AB}(T_A, T_B) s_F^{AB,i} \left(1 + \frac{E_{AB,i}(m_A + m_B)}{k_B(T_A m_B + T_B m_A)} \right) \times \exp\left(-\frac{E_{AB,i}(m_A + m_B)}{k_B(T_A m_B + T_B m_A)} \right) \right) \\ &\quad - T_A k_{AB}^i [B] \\ &\quad - \sum_{i=1}^L \left(\frac{2}{3k_B} I_{A,AA}^i - T_A k_{AA}^i \right) [A] + \frac{2}{3k_B} \left\{ \langle \Delta e \rangle_{A,AA}(T_A, T_0) [A](t=0) + \langle \Delta e \rangle_{A,AB}(T_A, T_0) [B](t=0) \right\} \\ \frac{dT_B}{dt} &= -\sum_{i=1}^I \left(\frac{2}{3k_B} (I_{B,AB}^i + \langle \Delta e \rangle_{B,AB}(T_B, T_A) s_F^{AB,i} \left(1 + \frac{E_{AB,i}(m_A + m_B)}{k_B(T_A m_B + T_B m_A)} \right) \exp\left(-\frac{E_{AB,i}(m_A + m_B)}{k_B(T_A m_B + T_B m_A)} \right) \right) \\ &\quad - T_A k_{AB}^i [A] \\ &\quad + \frac{2}{3k_B} \left\{ \langle \Delta e \rangle_{B,AB}(T_B, T_0) [A](t=0) + \langle \Delta e \rangle_{B,BB}(T_B, T_0) [B](t=0) \right\}\end{aligned}\tag{17}$$

Rezultaty otrzymane w szeregu prac dotyczących efektów nierównowagowych w układach chemicznych [33-35,46] wskazują na zgodność opisu fenomenologicznego z wynikami otrzymanymi z symulacji prowadzonych na poziomie mikroskopowym. Świadczy to o słuszności uproszczonego ze swojej natury modelu twardych kul jak i przyjętych założeń do opisu skomplikowanych układów chemicznych.

Przykładem może tu być reakcja binarna:



W pracy [46] porównano wyniki analizy fenomenologicznej z rezultatami z symulacji metodą dynamiki molekularnej. Symulacje przeprowadzono dla układu 1200 twardych kul umieszczonych w komórce sześcienniej z periodycznymi warunkami brzegowymi. Linia przerywana wyznaczona z symulacji dynamiką molekularną (rysunek 2) przedstawia różnicę pomiędzy równowagową i nierównowagową stałą szybkości reakcji $k(c, \varepsilon)$ skalowaną do równowagowej wielkości stałej szybkości $k(0, \varepsilon)$, (tj. stałej szybkości w momencie gdy reakcja się rozpoczęła). W notacji tej ε oznacza energię aktywacji w jednostkach $k_B T_0$ ($\varepsilon = E_A / k_B T_0$), a c jest liczbowym ułamkiem cząstek produktu, który pełni rolę czasu ($t=0$ odpowiada $c=0$, $t=\infty$ odpowiada $c=1$). Rysunek 2 przedstawia skalowaną różnicę pomiędzy stałymi szybkości jako funkcję ilości produktu w układzie (a dokładniej jako funkcję ułamka liczbowego cząsteczek produktu). Krzywe od najniższej do najwyższej odpowiadają wartościom czynnika sterycznego $s_F = 1.0, 0.5, 0.2$. Linie ciągłe odpowiadają wynikom analizy fenomenologicznej. Energia aktywacji rozpatrywanej reakcji wynosiła $E_A = 2k_B T_0$.



Rys. 2 Wpływ efektów nierównowagowych na stałą szybkości reakcji dla modelu linii środków dla reakcji chemicznej (18); porównanie wyników symulacji dynamiką molekularną (linia przerywana) i analizy fenomenologicznej (linia ciągła). Energia aktywacji wynosi $E_A = 2k_B T$, pary krzywych odpowiadające $s_F = 1.0, 0.5, 0.2$ umieszczono odpowiednio od dołu do góry.

Wykres powyższy obrazuje typową sytuację jaka występuje w układzie z reakcją aktywowaną termicznie. Na początku w reakcji biorą udział cząsteczki „gorące” o energiach znacznie przekraczających energię aktywacji. Pojawia się w coraz większym stopniu produkt B, ale jednocześnie spada wartość stałej szybkości reakcji, gdyż pozostałe cząstki są „chłodniejsze” niż na początku reakcji. W dalszym etapie energia w zderzeniach jest wymieniana pomiędzy cząsteczkami substratu oraz produktu i stała szybkości reakcji powraca do wartości równowagowej.

2.1.2 Symulacje metodą dynamiki molekularnej dla reagujących twardych kul.

Podstawową techniką symulacji ewolucji czasowej układów złożonych z wielu cząsteczek jest metoda dynamiki molekularnej. Symulacje oparte na tej metodzie wyznaczają trajektorię ruchu każdej cząstki w rozpatrywanym układzie. Ze względu na złożoność algorytmu metoda wymaga użycia sprzętu komputerowego o odpowiedniej mocy obliczeniowej. Daje za to możliwość badania ewolucji czasowej układów o dużej złożoności, na przykład takich w których zachodzą reakcje chemiczne i następuje samoorganizacja. Oczywiście, w przypadku dużych układów niezbędne są daleko idące uproszczenia, aby metoda była efektywna numerycznie. Opisana poniżej metoda wywodzi się z dynamiki molekularnej [32] i opisuje zachowanie reagujących twardych kul [47]. Zakłada się, że cząsteczki biorące udział w reakcjach reprezentowane są przez twarde kule bez wewnętrznej struktury. Dodatkowym uproszczeniem jest założenie, że chemiczne właściwości cząsteczki nie mają wpływu na mechaniczny ruch reprezentującej jej kuli. Oddziaływanie między kulami zachodzi tylko w momencie styku dwóch zderzających się kul. Dla twardych kul czas styku podczas zderzenia wynosi zero.

W symulacjach w naturalny sposób pojawia się problem skończonej ilości kul, których prędkości i położenia mają być jednocześnie śledzone. Powiększenie skali układu następuje przez zastosowanie periodycznych warunków brzegowych. Oznacza to, że symulowany układ jest rozpatrywany jako pojedyncza komórka wyodrębniona w układzie periodycznie rozszerzonym. Sąsiednie komórki są obrazami komórki podstawowej, przesuniętymi o wektor odpowiadający wielokrotności długości boków komórki. Stąd znając zachowanie kul w danej komórce (położenia i prędkości) znane są położenia i prędkości w komórkach sąsiednich. Pozwala to na traktowanie wyników symulacji jako obserwacji małego podukładu w układzie nieskończonym.

Najbardziej efektywne są symulacje dla układu, który w wyniku reakcji nie ulega podgrzaniu, lub oziębianiu (ciepło reakcji równa się zero – reakcja termoneutralna), a więc wszystkie zachodzące zderzenia są elastyczne. Kule pomiędzy zderzeniami poruszają się ruchem swobodnym, więc gdy zaniedbamy parametr (kolor) opisujący

chemiczne własności poszczególnych cząstek to układ jako całość ewoluuje tak samo jak równowagowy zbiór kul. Można zatem raz obliczoną trajektorię potraktować jako „bazę danych” o zderzeniach w układzie o danej gęstości. Informację tą możemy wykorzystywać przy symulacjach reakcji termoneutralnych. Policzone trajektorie cząstek mogą być następnie powtórnie prześledzone pod kątem znalezienia zdarzeń reaktywnych. Polega to na przypadkowym „pokolorowaniu” kul tak, aby reprezentowały reagenty w proporcjach odpowiadającym warunkowi początkowemu, a następnie prześledzenie kolejnych zderzeń w układzie. Wybrane zostają takie zderzenia, które zgodnie z założonym przekrojem czynnym reakcji, do reakcji doprowadzą. W ten sposób substraty obecne w początkowej fazie zmieniają się w produkty. Wykorzystanie periodycznych warunków brzegowych daje możliwość zwiększenia rozmiarów symulowanego układu z reakcjami chemicznymi w stosunku do układu kul, dla którego ewolucja została zapisana. Periodyczne powiększenie wnosi nietrywialną informację, gdyż w każdej z replik można zainicjować rozłożenie reagentów w inny sposób. Poza tym jeśli współczynnik steryczny jest mniejszy od jedności to następuje zróżnicowanie ewolucji „chemicznych” w różnych obrazach komórki podstawowej, ponieważ zderzenia pomiędzy tymi samymi obiektami w jednej komórce mogą być w reaktywne, a w innej reaktywne nie są. Periodyczne warunki brzegowe zapewniają swobodny ruch cząsteczek pomiędzy sąsiadującymi komórkami. Pozwala to na dowolne rozszerzenie wielkości rozpatrywanego układu.

W czasie symulacji śledzi się długie trajektorie ($\approx 10^6$ zderzeń każda), dla których odnotowuje się czasy zderzeń, numery kul które uległy zderzeniu i ich energię kinetyczną. W typowej komórce elementarnej umieszcza się od kilkuset do kilku tysięcy kul. Układ charakteryzuje współczynnik upakowania η , który jest ilorazem objętości kul i objętości komórki elementarnej. W celu uniknięcia wpływu początkowego ułożenia kul układ jest termalizowany przez czas przynajmniej 20 zderzeń (na molekułę) zanim dane o zderzeniach zostaną zarejestrowane.

Dla ilustracji metody rozpatrzmy reakcję:



gdzie k jest stałą szybkości reakcji.

Na początku w układzie znajdują się tylko substraty oznaczone jako A. Ustalamy stałą energię aktywacji E_A . W czasie symulacji śledzi się przebieg ścieżki reakcji, która rozpoczyna się w arbitralnie wybranym punkcie trajektorii. Odnotowuje się kolejne zderzenia kul i sprawdza czy zaszła reakcja dla kul substratu zgodnie z równaniem (19) (jeśli tak to następuje zmiana „koloru” substratu na „kolor” produktu). Powyższa procedura może być zastosowana dla różnych punktów startowych i w konsekwencji otrzymuje się różne ścieżki reakcji. Największą liczbę różnych ścieżek reakcji otrzymuje się w przypadku, gdy ich początek następuje bezpośrednio po kolejnym zderzeniu reaktywnym. Liczba ścieżek reakcji zależy od energii aktywacji i skaluje się jak $\exp(-E_A / k_B T)$.

Każda pojedyncza ścieżka reakcji wyznacza sekwencję czasów $\{t_n\}_{n=1, N/2}$ odpowiadających czasom n-tego zderzenia reaktywnego. Z symulacji otrzymujemy średnią wartość czasu w jakim w układzie przebywa $2n$ cząstek produktu $\langle t_{n+1} - t_n \rangle$ (uśrednienie oznaczone jako $\langle \rangle$). Stała szybkości reakcji która zależy od ułamka liczbowego cząstek produktu c ($c = 2n / N_0$) i jest obliczana z wyrażenia:

$$k(c) = \frac{2}{N_A(N_A - 1)\langle t_{n+1} - t_n \rangle} \quad (20)$$

gdzie N_0 jest całkowitą liczbą cząstek a N_A liczbą cząsteczek substratu typu A ($N_A = N_0 - 2n$)

Błąd czasu n- tego zderzenia reaktywnego $\langle t_n \rangle$ obliczany jest:

$$\delta_n = \left[\frac{\langle (t_n - \langle t_n \rangle)^2 \rangle}{N_p} \right]^{1/2} \quad (21)$$

gdzie N_p oznacza liczbę ścieżek reakcji znalezionych podczas symulacji. Względny błąd $k(c)$ ma wielkość:



$$\delta k(c) / k(c) \cong \frac{[(\delta t_n)^2 + (\delta t_{n+1})^2]^{1/2}}{(\langle t_{n+1} - t_n \rangle)} \quad (22)$$

Najwygodniej badać efekty nierównowagowe przedstawiając stałą szybkości reakcji dla danego czasu (lub stężenia produktów) jako skalowaną szybkość reakcji wyrażającą stosunek szybkości reakcji do jej wartości równowagowej. Gęstość energii substratów lub produktów reakcji oblicza się jako uśrednioną wielkość dla kul reprezentujących dane substraty lub produkty reakcji przypadającą na jedną cząsteczkę. Obliczana jest zależność gęstości energii substratu lub produktu od numerycznego ułamka cząstek produktu (tzn. ilorazu liczby cząsteczek produktu do liczby wszystkich cząstek w układzie).

2.1.3 Bezpośrednie symulacja metodą Monte Carlo (DSMC).

Dla układów o małej gęstości efektywną metodą symulacji jest algorytm zaproponowany przez Birda [30] znany jako bezpośrednia symulacja Monte Carlo (DSMC). Poniżej podano główną ideę metody DSMC.

Podstawowym założeniem metody DSMC jest rozdzielenie ruchu cząsteczek od ich wzajemnego oddziaływania. Cząsteczki są umieszczane w sąsiadujących ze sobą komórkach o długości boku L i objętości $V_c = L^d$, gdzie d jest wymiarem układu. Ewolucja czasowa układ jest rozpatrywana ze stałym krokiem czasowym τ . W każdym kroku czasowym wszystkie cząsteczki są przemieszczane zgodnie z równaniami ruchu (ruch swobodny) i możliwy jest przelot cząsteczek między komórkami. Następnie oblicza się oddziaływanie cząsteczek podczas zderzeń. Odmienne niż w symulacjach dynamiki molekularnej nie jest obliczany dokładny czas i miejsce kolizji cząsteczek, ale stosuje się stochastyczny algorytm dla określenia prędkości cząsteczek po zderzeniu. Zderzenia zachodzą tylko w obrębie pojedynczej komórki, co zapewnia, że zderzeniu ulegną cząsteczki, które leżą blisko siebie. W każdej komórce, w której jest więcej niż jedna cząsteczka wybiera się przypadkowo M_c par cząsteczek:

$$M_c = \frac{N_c(N_c - 1)\sigma v_{\max} \tau}{2V_c} \quad (23)$$

gdzie N_c oznacza ilość cząsteczek w komórce, σ przekrój rozpraszający (dla cząsteczek sferycznych $\sigma_{2D} = 4R, \sigma_{3D} = 4\pi R^2$) i v_{\max} jest największą względną prędkością pomiędzy cząsteczkami. W celu znalezienia właściwej liczby zderzeń stosuje się metodę wyboru: zderzenie pomiędzy cząsteczką i i j zachodzi gdy:

$$\frac{|\vec{v}_i - \vec{v}_j|}{v_{\max}} < Z \quad (24)$$

gdzie Z jest liczbą losowaną z rozkładu jednostajnego w przedziale $[0;1]$. Metoda ta wyznacza zderzenia z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do względnej prędkości cząsteczek. Dla każdej wyselekcjonowanej pary generowany jest w sposób przypadkowy parametr zderzenia i na jego podstawie obliczane są prędkości cząstek po zderzeniu. Następnie cząstki przemieszczane są pomiędzy komórkami z nowymi ich prędkościami. Procedura powyższa jest powtarzana dla następnego kroku czasowego.

Algorytm Birda zakłada doskonałą jednorodność rozkładu cząsteczki wewnątrz pojedynczej komórki, tzn. z założenia wszystkie cząsteczki w komórce mogą być potencjalnymi partnerami w zderzeniu niezależnie od ich położenia. Założenie to znacznie upraszcza obliczanie oddziaływań i przyspiesza symulacje w porównaniu z dokładnymi obliczeniami metodą dynamiki molekularnej. Algorytm Birda został zastosowany do badania ewolucji układów z reakcjami chemicznymi [55,56,61], a szczególnie do opisu układów w których reakcje chemiczne sprzężone są z przepływem reagentów. Oczywiście na poziomie tak uproszczonego opisu „reakcje chemiczne” sprowadzają się do zmiany parametru opisującego typ cząstek, a mikroskopowe przekroje czynne podane przy omawianiu metody reagujących twardych kul mogą być również zastosowane w symulacjach opartych o algorytm Birda. Otrzymane wyniki wykazują dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi [30,53,54] i wraz z analizą fenomenologiczną

oraz symulacjami opartymi o dynamikę molekularną mogą być wykorzystane do opisu efektów nierównowagowych w układach z zachodzącymi reakcjami chemicznymi [56-60].

2.2 Metody obliczeniowe chemii kwantowej.

Mechanika kwantowa jest w coraz szerszym stopniu stosowana do opisu realnych układów chemicznych. Metody używane przez chemików teoretyków można podzielić na dwie zasadniczo odmienne grupy. Do jednej z nich zalicza się metody nieempiryczne, zwane metodami „ab initio” takie jak metoda Hartree-Focka (HF) [65,147-149], mieszania konfiguracji (CI, z ang. Configuration Interaction) [150-152] i metoda funkcyjności gęstości (DFT, z ang. Density Functional Theory) [66,67,153]. Drugą grupę metod półempirycznych typu ZDO (z ang. Zero Differential Overlap Approximation) [148] charakteryzuje wykorzystywanie w obliczeniach dodatkowych informacji eksperymentalnych. Metody obliczeniowe chemii kwantowej dzieli się także ze względu na rodzaj optymalizowanego argumentu, od którego zależy energia układu. W jednej grupie metod argumentem tym jest funkcja falowa (HF, CI, ZDO), w drugiej gęstość elektronowa (DFT).

Początkowo wszystkie obliczenia „ab initio” wykonywane były za pomocą funkcji Slatera [151]. Wprowadzenie tych funkcji wykazujących analogię do orbitali atomowych prowadzi do dużych trudności matematycznych. Obecnie zostały one prawie całkowicie wyparte przez funkcje Gaussa, chociaż minimalna baza STO jest stosowana w metodach półempirycznych. Jakkolwiek metody półempiryczne są mniej kosztowne obliczeniowo to do dokładnych obliczeń własności chemicznych układów periodycznych jak metale i ich powierzchnie stosowane są metody „ab-initio”, w tym szczególnie metody funkcyjności gęstości.

2.2.1 Metody obliczeniowe wykorzystujące jako argument funkcję falową.

Strukturę elektronową układu atomów można uzyskać rozwiązując równanie Schrödingera. Najczęściej mamy do czynienia z sytuacją, w której nie ma oddziaływań zależnych od czasu. Dla układu składającego się z N elektronów należy rozwiązać równanie:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (25)$$

gdzie E jest energią dla układu elektronów, $\Phi = \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ jest funkcją falową reprezentującą układ elektronowy (\mathbf{x}_i - współrzędne przestrzenne \mathbf{r}_i i spinowe s_i i -tego elektronu).

\hat{H} - jest operatorem Hamiltona, (wyrażony w jednostkach atomowych):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (26)$$

gdzie:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)$$

jest operatorem energii kinetycznej

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

jest operatorem oddziaływania odpychającego elektron-elektron

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$$

jest operatorem oddziaływania przyciągającego elektron – jądro:

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

jest zewnętrznym potencjałem oddziaływania i - elektronu i α - jądra atomowego o ładunku Z_{α} .

Ponieważ elektrony są fermionami, funkcja Φ jest antysymetryczna ze względu na zmianę współrzędnych (przestrzennych i spinowych) dla każdych par. Interesuje nas stan podstawowy układu N-elektronowego (równanie 25):

$$E_0 = \min_{\Phi} E[\Phi] = E[\Phi_0] \quad (27)$$

Znalezienie stanu podstawowego układu wieloelektronowego jest przedmiotem zainteresowania wielu metod teoretycznych [65-67,141-153]. Jedną z metod jest metoda Hartree-Focka, gdzie rozwiązaniem nierelatywistycznego, niezależnego od czasu równania Schrödingera (równanie 25) jest funkcja falowa Φ przedstawiana jako wyznacznik Slatera składający się ze spinorbitali $\varphi_i(\mathbf{x})$ wyrażonego w postaci:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(N)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (28)$$

gdzie $\varphi_i(\mathbf{x}_j) = \psi_i(\mathbf{r}_j) \xi(s)$, $\xi(s)$ -funkcja spinowa elektronu $\xi(s) = \alpha(s)$ lub $\beta(s)$.

Funkcje $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ są funkcjami własnymi hamiltonianu jednoelektronowego:

$$h(\mathbf{r}_j) = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + v(\mathbf{r}_j) \quad (29)$$

W metodzie mieszania konfiguracji (CI) w celu uzyskania jak najdokładniejszej wartości energii układu funkcję falową Φ przyjmuje się jako kombinację liniową wielu wyznaczników Slatera reprezentujące konfiguracje n-krotnie wzbudzone:

$$\Phi = \sum_{k,l,m,\dots} \sum_{\kappa,\lambda,\mu,\dots} c_{klm\dots}^{\kappa\lambda\mu\dots} \Phi_{klm\dots}^{\kappa\lambda\mu\dots} \quad (30)$$

gdzie $\Phi_{klm\dots}^{\kappa\lambda\mu\dots}$ oznacza wyznacznik Slatera dla stanu podstawowego lub stan podstawowy elektronów (k,l,m,\dots) , który został zastąpiony przez wirtualny stan $(\kappa,\lambda,\mu,\dots)$. Współczynniki $c_{klm\dots}^{\kappa\lambda\mu\dots}$ określają udziały konfiguracji stanu podstawowego i konfiguracji wzbudzonych w korelowanej funkcji falowej.

W metodach typu MS-SCF (z ang. Multiple-Configuration Self Consistent Field) współczynniki rozwinięcia dla poszczególnych orbitali obliczane są na drodze samouzgodnienia.

Uwzględnienie wirtualnych stanów wzbudzonych pozwala na minimalizację błędu korelacji:

$$E_{corr}^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (31)$$

2.2.2 Metody obliczeniowe wykorzystujące jako argument gęstość elektronową.

Alternatywą do metod, w których funkcja falowa jest argumentem energii układu, są metody wykorzystujące gęstość elektronową przy obliczaniu struktury elektronowej układu atomowego. W latach 60-tych sformułowano podstawy teorii funkcjonału gęstości dzięki pracom Kohna, Hohenberga, Shama, Mermina i innych.

Podstawą teorii DFT są dwa twierdzenia Hohenberga-Kohna [66].

Twierdzenie pierwsze:

Jeśli $\rho(\mathbf{r})$ jest gęstością stanu podstawowego układu N -elektronowego to gęstość ta jednoznacznie określa $v(\mathbf{r})$ z dokładnością do stałej addytywnej.

Z drugiej strony potencjał zewnętrzny $v(\mathbf{r})$ wyznacza jednoznacznie gęstość stanu podstawowego $\rho_0(\mathbf{r})$. Pierwsze twierdzenie Hohenberga-Kohna wskazuje, że gęstość elektronowa stanu podstawowego jednoznacznie identyfikuje stan kwantowo-mechaniczny układu określony przez jego funkcję falową: $\phi_0 \Leftrightarrow \rho_0$.

Twierdzenie drugie:

Dla gęstości próbnej $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ takiej, że $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ i $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ energia stanu podstawowego układu wieloelektronowego E_0 spełnia warunek $E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$.

$E_v[\tilde{\rho}]$ oznacza funkcjonal energii dla gęstości próbnej $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ i potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$ zgodnie z równaniem 32.

Znalezienie stanu podstawowego układu wieloelektronowego sprowadza się do otrzymania minimum funkcjonału energii:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (32)$$

gdzie uniwersalny funkcjonal Hohenberga-Kohna $F_{HK}[\rho]$ zawiera wyrażenia energii kinetycznej oraz potencjalnej i nie zależy od potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (33)$$

Zakładając różniczkowalność $E_v[\rho]$ z drugiego twierdzenia HK gęstość elektronowa dla stanu podstawowego spełnia warunek stacjonarny:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (34)$$

dający równanie Eulera-Lagrange'a :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) - \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (35)$$

gdzie μ jest mnożnikiem Lagrange'a.

Rozwiązanie równania 35 pozwala na wyznaczenie gęstości elektronowej stanu podstawowego. Niestety nie jest znana dokładna postać analityczna uniwersalnego funkcjonału HK. W 1965 roku Kohn i Sham [67] zaproponowali przybliżenie dla funkcjonału energii kinetycznej. W teorii tej rozważany jest układ N-elektronowy, w którym elektrony traktowane jako nieoddziałujące znajdują się w polu zewnętrznym tak zdefiniowanym, że spełniona jest równość dla stanu podstawowego:

$$\rho_0^{KS}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (36)$$

Dla układu wieloelektronowego hamiltonian dla układu elektronów nieoddziałujących wyraża się:

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v_S(\mathbf{r}_i) \quad (37)$$

gdzie:

$v_S(\mathbf{r})$ - potencjał układu dla elektronów traktowanych jako nieoddziałujące.

Dla takiego układu funkcja falowa dla stanu podstawowego ma postać:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N] \quad (38)$$

gdzie funkcje falowe φ_i reprezentują N najniższych stanów własnych jednoelektronowego hamiltonianu \hat{h}_S :

$$\hat{h}_s \varphi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (39)$$

Energia kinetyczna dla elektronów nieoddziałujących T_s i gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ wyrażają się :

$$T_s = \left\langle \Phi_s \left| \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Phi_s \right\rangle \quad (40)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (41)$$

Uniwersalny funkcjonal HK przedstawia się jako suma funkcjonałów (równanie 33):

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (42)$$

gdzie:

$J[\rho]$ - energia Coulombowska elektronów :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (43)$$

Wyrażenie E_{xc} nazywane jest funkcjonałem korelacyjno-wymiennym, który zawiera różnicę pomiędzy energią kinetyczną elektronów oddziałujących i nieoddziałujących, oraz różnicę energii oddziaływania pomiędzy elektronami i nieklasyczną częścią oddziaływania elektron-elektron.

Uwzględniając równania 34 i 35 równanie Eulera ma postać:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) - \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (44)$$

gdzie efektywny potencjał KS jest zdefiniowany jako:

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (45)$$

Stan podstawowy układu N-elektronowego znajdujący się przez rozwiązanie jedno-elektronowych równań (orbitale Kohna-Shama):

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (46)$$

Gęstość elektronowa obliczana jest z równania 41.

Energię całkowitą układu wyznacza się z równania:

$$E = \sum_i^N \sum_s \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (47)$$

lub z równania:

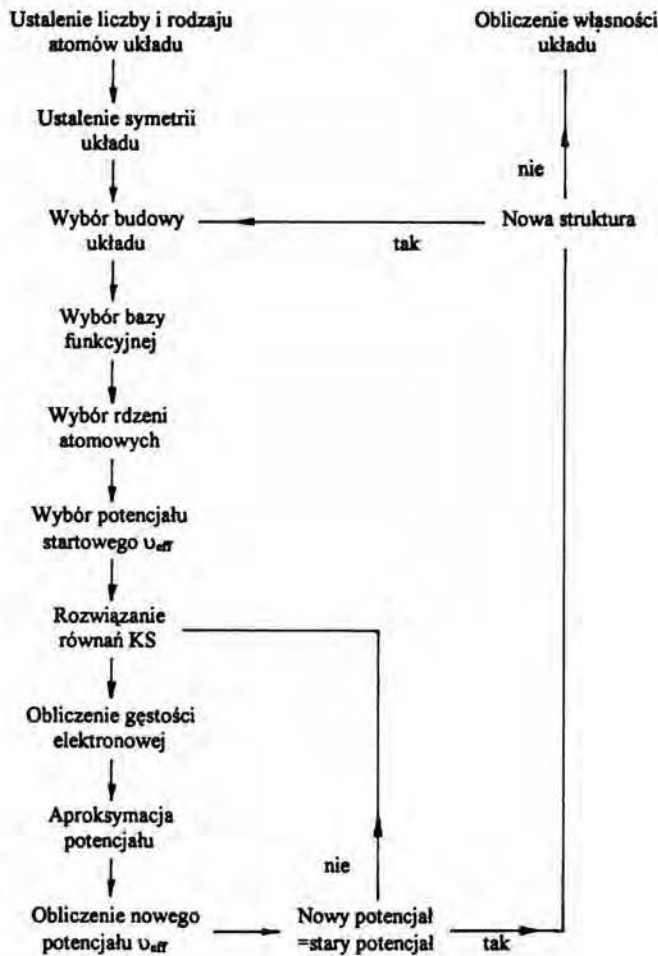
$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (48)$$

gdzie:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \varphi_i \right\rangle$$

Równania 45 i 46 rozwiązuje się na drodze samouzgodnienia. Algorytm procedury samouzgodnienia prowadzący do obliczenia elektronowej struktury układu przedstawiony jest na diagramie. Procedurę samouzgodnienia uważa się za zakończoną gdy następuje równość starego i nowego potencjału w kolejnych krokach iteracji. Możliwe są także inne kryteria uzyskania samouzgodnienia. Następuje to gdy różnica energii układu lub gęstości elektronowej jest mniejsza od zadanej tolerancji tych wielkości.

Diagram dla obliczeń struktury elektronowej



2.2.3 Przybliżenia: lokalne (LDA) i gradientowe (GGA) funkcjonału gęstości.

Nie jest znana dokładna postać funkcjonału korelacyjno-wymiennego i stosowane są różne przybliżenia. Najprostszym przybliżeniem E_{xc} jest przybliżenie lokalne (LDA) wynikające z analizy problemu jednorodnego gazu elektronowego (stała gęstość elektronowa dla całej przestrzeni). W ramach tego przybliżenia:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (49)$$

ϵ_{xc} – energię korelacyjno-wymienną przypadającą na cząsteczkę jednorodnego gazu elektronowego o gęstości ρ , można podzielić na część wymienną i korelacyjną:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (50)$$

Energia wymienna jest opisana przez funkcjonał Diraca [68]:

$$\epsilon_x(\rho) = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 0.7386 \quad (51)$$

Jedną z wielu parametryzacji energii korelacyjnej $\epsilon_c(\rho)$ opartą jest o wyniki obliczeń kwantowego Monte Carlo przeprowadzonych przez Ceperley'a i Alder'a [69]. Parametryzacje te są interpolacją łączącą dokładną postać $\epsilon_c(\rho)$ dla gazu elektronowego o dużej gęstości oraz obliczenia dla średniej i małej gęstości. Wszystkie parametryzacje LDA dają podobne rezultaty energii całkowitej. Jak można się spodziewać przybliżenie LDA daje dobre rezultaty obliczeń dla układów o małej zmienności gęstości elektronowej. Daje także dość dobre rezultaty w obliczeniach struktury elektronowej metali.

Bardziej precyzyjne wyniki funkcyjonału gęstości E_{xc} uwzględnia poprawki gradientowe $|\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \dots$ (parametryzacja GGA). Tego typu parametryzacje zaproponowało szereg autorów [70]. Jedną z nich jest parametryzacja BLYP stosowana dla układów zamknięto i otwartopowłokowych. Energia korelacyjno-wymienna jest przedstawiana w postaci sumy wyrażen energii wymiennej i energii korelacji:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (52)$$

Energia korelacyjna E_x zaproponowana przez Becke [118] ma postać:

$$E_x = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3\mathbf{r} \quad (53)$$

gdzie:

$$E_x^{LDA} = -C_x \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d^3\mathbf{r},$$

$$C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3},$$

σ - wartość zmiennej spinowej

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$$

$\beta = 0.0042$ - parametr otrzymany z dopasowania średniokwadratowego wartości energii wymiennych dla gazów szlachetnych obliczonych metodą HF.

Energia korelacyjna E_c w parametryzacji BLYP podana przez Lee, Yang'a i Parr'a (bazująca na metodzie Colle i Salvetti [154]) ma postać (wyrażenie drugiego-rzędu ze względu na gradient gęstości) [118]:

- dla układów zamkniętopowłokowych

$$E_c = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w(\mathbf{r}) + \left(\frac{1}{9} t_w(\mathbf{r}) + \frac{1}{18} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r} \quad (54)$$

- dla układów otwartopowłokowych

$$E_c = -a \int \frac{\gamma(\mathbf{r})}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[2^{2/3} C_F \rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\beta^{8/3} - \rho t_w(\mathbf{r}) + \frac{1}{9} (\rho_\alpha t_w^\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta t_w^\beta(\mathbf{r})) + \frac{1}{18} (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r} \quad (55)$$

gdzie:

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$$

stałe a,b,c,d ustalono z procedury dopasującej wartości energii korelacyjnej dla helu obliczoną metodą HF [118]:

$$a = 0.049, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad d = 0.349,$$

$$t_w(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$$

$$\gamma(\mathbf{r}) = 2 \left(1 - \frac{\rho_\alpha^2(\mathbf{r}) + \rho_\beta^2(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \right)$$

ρ_α, ρ_β - spinowa gęstość elektronowa

Funkcjonał BLYP jak i inne przybliżenia LDA i GGA są aproksymacjami sparametryzowanymi. Jednakże parametry takie nie są wynikiem dopasowania do określonych obserwabli fizycznych. Stąd teoria funkcyjności gęstości jest metodą „ab

initio". Korzyścią z jej stosowania jest uwzględnienie efektów korelacyjnych szczególnie dla dużych układów. Typowe błędy wyznaczenia energii dysocjacji ($E(AB) - E(A) - E(B)$) wynoszą 10 kJ/mol, długości wiązań 0.01 Å, widma oscylacyjnego 2%. Szersze dane na temat błędów wyznaczenia energii dla związków chemicznych podane są na stronie grupy C.Handy [155].

2.2.4 Zastosowanie teorii funkcjonału gęstości do obliczeń własności stanu podstawowego układów periodycznych.

Metoda bazująca na obliczeniach „ab initio” jaką jest teoria funkcjonału gęstości (DFT) ma szerokie zastosowanie do obliczeń kwantowo-mechanicznych układów atomów złożonych z kilkuset elementów. Klasyczne metody oparte o optymalizację funkcji falowych (np. metoda Hartree-Fock) pozwalają na rozwiązywanie równania Schrödingera dla układów o rząd mniejszych. Ostatnio w coraz większym stopniu stosuje się zrównoleglenie kodu maszynowego, co pozwala na wydajne skrócenie czasu obliczeń i wzięcie pod uwagę większej liczby atomów. Technika DFT jest użyteczna w obliczeniach własności materiałowych dla ciał stałych, stopów a także dla układów typu powierzchnie z zaadsorbowanymi cząsteczkami. Możliwe są obliczenia odległości międzyatomowych, energii całkowitej [71], energii oddziaływania [72], gęstości elektronowej [52]. Metoda DFT pozwala przewidzieć miejsca, gdzie zostaje zaadsorbowany atom lub cząsteczka na powierzchni ciała stałego i wyznaczyć energię wiązania [74-77]. Wyniki symulacji komputerowych znajdują zastosowanie w zagadnieniach katalizy i poznaniu mechanizmów adsorpcji i desorpcji cząsteczek z powierzchni [156].

Metoda DFT daje dobre oszacowanie geometrii cząsteczek i długości wiązań w nich występujących [110]. Wielkości jak np. moment dipolowy różnią się od 5% do 100% w zależności od budowy cząsteczki [83]. Nie istnieje uniwersalna parametryzacja GGA dająca najbardziej optymalne rezultaty.

Z drugiej strony metody funkcjonału gęstości są uznawane jako jedyne, które potrafią uwzględnić w zadawalającą dokładnością oddziaływania dalekiego zasięgu w układach

wieloatomowych, jak ma to miejsce w metalach, lub na ich powierzchniach. Najczęściej stosowane symulacje komputerowe oparte są na przybliżeniu jednorodnego gazu elektronowego (LDA) [68-69]. Bardziej precyzyjne obliczenie gęstości elektronowej jest możliwe dzięki uwzględnieniu poprawek gradientowych (GGA) [78-81]. Metoda LDA daje zadawalające rezultaty jeśli chodzi o gęstość elektronową wewnątrz metalu. W sytuacjach, gdy problem jest jednorodny okazuje się że, metody gradientowe nie poprawiają znacząco rezultatów [82]. Inna jest sytuacja w przypadku powierzchni metali. Z porównania z eksperymentem wynika, że LDA daje zbyt duże energie chemisorpcji cząsteczek dla miejsc na powierzchni o dużej koordynacji sąsiadów. Wyniki otrzymane dla atomów kobaltu na powierzchni Pd (100) pokazują, że z obliczeń GGA otrzymuje się energie, które są bliższe eksperymentowi [81]. Metody gradientowe GGA są preferowane w obliczeniach zjawisk powierzchniowych.

2.2.5 Przegląd metod numerycznych opisujących oddziaływanie cząstek z powierzchnią.

Istnieje szereg metod symulacji numerycznej wykorzystywanych do badania zachowania się cząsteczki znajdującej się w pobliżu powierzchni metalu. Można je podzielić na następujące grupy:

1.) Metoda pól siłowych.

Pola siłowe zdefiniowane są dla różnych typów wiązań pomiędzy poszczególnymi atomami układu. Parametry wiązań wyznaczone są dla wybranych cząsteczek. Metody wykorzystujące pola siłowe wymagają dużych mocy komputerowych szczególnie dla układów liczących setki atomów. Dla większych układów istnieje duża liczba stanów konformacyjnych, dla których układ realizuje lokalną wartość minimum potencjału. Z drugiej strony pola siłowe dają prawie zawsze przybliżoną geometrię układu ze względu na fakt, że obliczana struktura atomowa jest z reguły inna od tej dla której wyznaczone były parametry pola siłowego. Metody wykorzystujące pola siłowe mogą opisywać pojedyncze cząsteczki, klastry lub układy periodyczne jak kryształy czy powierzchnie. Numerycznymi aplikacjami

opartymi o metody pól siłowych są np. programy Discover i Compass firmy Axelrys Inc. [93,157].

2.) Metody bazujące na rozwiązywaniu równania Hartree-Focka [94,95], gdzie jako funkcje bazową w obliczeniach stosuje się wyznaczniki Slatera skonstruowane z jednoelektronowych funkcji falowych dla układu N-elektronowego. Metoda ta służy do obliczeń geometrii [96] lub energii cząsteczek. Ze względu na użycie w obliczeniach dużych baz funkcyjnych metody bazujące na przybliżeniu Hartree-Focka służą do obliczeń cząsteczek o małej ilości atomów. Obecnie w obliczeniach ab initio stosowane są bazy STO-nG oraz skontraktowane bazy gaussowskie. Bazy tego typu wykorzystywane są w programach Gaussian 98 [158], TURBOMOLE/Axelrys Inc. [160].

3.) Metody półempiryczne.

Metody te wykorzystują w obliczeniach struktury elektronowej przybliżenia zerowego przenikania różniczkowego - ZDO [148,97] polegające na zastępowaniu elementów macierzowych jedno lub dwuelektronowych występujących w obliczeniach stanów własnych przez parametry, lub dopasowanie ich wartości tak aby w konsekwencji otrzymać wielkości fizyczne charakteryzujące cząsteczki. Za pomocą tych metod można obliczać długości wiązań [99], kąty pomiędzy atomami, momenty dipolowe [100], energie atomizacji cząsteczek o niewielkiej ilości atomów. Przykładem programów wykorzystujących przybliżenie ZDO jest ZINDO [161] i MOPAC [159] firmy Axelrys Inc.

4.) Metody funkcjonału gęstości dają możliwość obliczeń dla pojedynczych cząsteczek, klastrów i układów o wymiarach nieskończonych (kryształy i ich powierzchnie) dzięki uwzględnieniu periodycznych warunków brzegowych. Możliwe jest znalezienie stanu podstawowego w układzie zawierającym kilkaset atomów. W praktyce obliczeń numerycznych ze względu na ograniczenia mocy komputerowych wielkość układu zależy od wielkości bazy funkcyjnej wybranej do obliczeń. Stosowana jest często baza funkcyjna złożona z fal płaskich cechująca się prostymi obliczeniami elementów macierzowych, możliwością stosowania technik FFT i zmiany wymiaru bazy w prosty sposób. Przykładem kodów numerycznych opartych

o teorię DFT są programy: CASTEP/Axelrys Inc. [139], FastStruct/SimAnn 3.00 [111], Dmol³/Axelrys Inc. [126], FHI98md/Fritz-Haber-Institut [101].

Wynikiem działania programów grup 1-4 jest obliczenie energii całkowitej układu, jego geometrii, struktury elektronowej, orbitali molekularnych, struktury pasmowej, gęstości stanów, potencjału elektrostatycznego, własności optycznych i magnetycznych. Obliczenia można prowadzić w kierunku:

- 1) wyznaczenie energii układu dla zadanej geometrii,
- 2) minimalizacji energii układu przy jego zmiennej geometrii,
- 3) obliczenia widm optycznych,
- 4) obliczenia własności magnetycznych,
- 5) obliczenia widma rentgenowskiego,
- 6) skanowanie powierzchni energii potencjalnej (PES),
- 7) przeprowadzenie dynamiki molekularnej,
- 8) przeprowadzenie dynamiki molekularnej z cyklami wygrzewania i schładzania układu w celu znalezienia minimum globalnego energii układu.

2.2.6 Obliczenia struktury elektronowej za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn.

Program Fast_Struct/SimAnn [110,111] opracowany przez firmę Accelrys Inc. wykorzystuje metodę funkcjonału gęstości w wersji przybliżenia lokalnego (LDA) do obliczenia stanu podstawowego układów nieperiodycznych (cząsteczki, klastry metali) i periodycznych (kryształy i powierzchnie). W czasie obliczeń rozwiązywane są równania Kohna-Shama dla jednocząstkowych funkcji falowych ϕ_n elektronów walencyjnych dla wszystkich atomów. Gęstość elektronowa jest liczona iteracyjnie w procesie samouzgodnienia aż do osiągnięcia zadanego parametru tolerancji gradientu gęstości elektronowej. Dzięki modyfikacjom parametrów opisujących ładunek, siatkę całkowania, typ obsadzenia stanów energetycznych, typ optymalizacji współrzędnych atomów, typ optymalizacji gęstości elektronowej i innych zapewnia się zbieżność algorytmu iteracyjnego i uniknięcie oscylacji w czasie kolejnych iteracji. W celu przyspieszenia

obliczeń energii i sił działających na poszczególne atomy układu program Fast_Struct/SimAnn wykorzystuje funkcjonal Harrisa $E^H[\rho]$ [113], który może być obliczony dla założonej próbnej gęstości elektronowej $\rho_f(\mathbf{x})$:

$$\rho_f(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^n \rho_k(\mathbf{x}) \quad (56)$$

gdzie:

$\rho_k(x)$ - gęstość elektronowa indywidualnych fragmentów układu (atomów lub grup atomów).

W programie Fast_Struct/SimAnn założono próbną gęstość elektronową w postaci:

$$\rho_k(\mathbf{x}) = \sum_i \sum_v Z_i^v \rho_i^v(|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|) \quad (57)$$

gdzie:

Z_i^v - parametry mogące ulegać zmianie w czasie obliczeń dla zadanego elektronu v atomu i . Parametry te służą do redystrybucji ładunku atomów układu w przypadku jonowego lub częściowo-jonowego wiązania atomów.

ρ_i^v - gęstość elektronowa dla elektronu v atomu i .

Siły działające na poszczególne atomy obliczane są z równania:

$$F_{Z_i^v} = dE^H / dZ_i^v \quad (58)$$

Uwzględnienie sił (równanie 58) pozwala na minimalizację energii całkowitej układu. Czas obliczeń zależy od tego jak początkowe wartości Z_i^v różnią się od wartości optymalnych.

W obliczeniach użyta jest baza orbitali atomowych (AO, z ang. *Atomic Orbital*) w postaci [18]:

$$\chi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (59)$$

gdzie $R_{nl}(r)$ - funkcja radialna obliczana numerycznie metodą LDA,

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ - funkcja kąтова

Możliwe są dwa warianty wyboru bazy MO (z ang. *Molecular Orbital*):

1.) Baza minimalna MO.

Orbitale elektronowe φ_n konstruowane są z pojedynczej orbitali atomowych (AO):

$$\varphi_n = \sum_i C_n^i \chi_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (60)$$

gdzie współczynniki c_n^i są rozwiązaniami równania:

$$\{H_{ij} - \varepsilon_n O_{ij}\} C_n^j = 0$$

2.) Baza standartowa MO.

Orbitale elektronowe dla elektronów walencyjnych konstruowane są z dodatkowymi bazami AO obliczanymi dla jonów dodatnio naładowanych. Dodatkowo orbitale elektronowe uzupełniane są przez zbiór funkcji polaryzacyjnych w przypadku atomów mających nieobsadzone niskie poziomy energetyczne.

Każdemu orbitalowi elektronowemu opisującym elektrony rdzenia przypisana jest jedna funkcja bazy AO. Natomiast orbitale opisujące elektrony walencyjne są opisane przez jedną lub więcej funkcji bazowych AO. Standartowo dla atomów metali przejściowych, albo ziem rzadkich konstruowane są dodatkowe bazy funkcyjne AO dla powłok s, d, f. W czasie obliczeń poprzez zmianę wag funkcyjnych Z_i uzyskuje się możliwość przesunięcia ładunku pomiędzy atomami, lub wewnątrz atomu (np. s→d). Dla

pozostałych atomów orbitale elektronów walencyjnych konstruowane są w bazie jak dla atomów neutralnych.

Program Fast_Struct/SimAnn zapewnia możliwość unieruchamiania określonych atomów układu. Optymalizacja geometrii układu polega na znalezieniu minimum energii stanu podstawowego przy założeniu możliwości ruchu dla wybranych atomów i zamrożeniu położenia pozostałych ładunku obliczanego układu dzięki metodzie Newtona minimalizacji energii BFGS [115].

3. EFEKTY NIERÓWNOWAGOWE W UKŁADZIE Z REAKCJĄ CHEMICZNĄ AKTYWOWANĄ TERMICZNIE, W KTÓRYM WYSTĘPUJĄ WEWNĘTRZNE STOPNIE SWOBODY

Pierwszy układ, który zostanie rozpatrzony w pracy ma charakter modelowy i może być przydatny w badaniu kinetyki reakcji chemicznych. Omówione zostaną efekty nierównowagowe w układzie z reakcją binarną:



Założono, że w stanie początkowym w układzie istnieją tylko cząstki substratu oznaczone jako A. Nowością wprowadzonego modelu jest to, że cząsteczki substratów jak i produktów reakcji posiadają wewnętrzne stopnie swobody. Oznacza to, że możliwa jest wewnątrzcząsteczkowa konwersja energii pomiędzy stopniami swobody, których obsadzenie ma wpływ na przekrój czynny na reakcję chemiczną (chemiczne stopnie swobody) i wewnętrzne stopnie swobody, od których przekrój czynny bezpośrednio nie zależy. Oczywiście model cząsteczki ze strukturą jest bardziej realistyczny niż opis za pomocą twardej kuli [32]. W rozpatrywanej sytuacji stan cząsteczki opisują rozkłady energii wewnętrznych i chemicznych stopni swobody. Uproszczony, fenomenologiczny opis efektów nierównowagowych można zaproponować przyjmując założenia podobnie jak to zrobiono w pracy [36] tj. przybliżając rozkład energii substratów za pomocą rozkładu Maxwella z temperaturą zależną od czasu. Porównanie wyników takiej teorii z symulacjami dokonanymi za pomocą dynamiki molekularnej pokazuje, że powyższe przybliżenie opisuje ewolucję układu z dość dużą dokładnością.

3.1 Dynamika molekularna dla układu z wewnętrznymi stopniami swobody.

W symulacjach wykonywanych metodą dynamiki molekularnej użyto modelu kula w kuli do opisu cząsteczki z wewnętrznymi stopniami swobody. W ramach tego modelu cząsteczki układu reprezentowane są przez kule ze sferycznym wydrążeniem wewnątrz. W wydrążeniu umieszczona jest mała kula. Ruch dużej kuli wyznaczają zderzenia z innymi dużymi kulami i zderzenia z małą kulą znajdującą się w jej środku. Ruch kuli mniejszej jest ograniczony do wielkości wydrążenia i może ona ulegać zderzeniom tylko ze ściankami wydrążenia. W rozpatrywanym przypadku zakłada się, że zderzenia pomiędzy dużymi i małymi kulami są elastyczne. W symulacjach zakłada się, że energia kinetyczna małej kuli wyraża energię wewnętrznych stopni swobody, która nie ma bezpośredniego wpływu na przekrój czynny na zajście reakcji chemicznej. Energia kinetyczna związana z zewnętrznymi (chemicznymi) stopniami swobody ma wpływ na przebieg reakcji chemicznej poprzez wybrany model reakcji. Oczywiście w stanie równowagi energia jest w równej części dzielona pomiędzy „chemiczne” i „wewnętrzne” stopnie swobody i jej uśredniona wartość wynosi $3/2 \cdot k_B \cdot T$. Wartość ta nie zależy od masy kuli i jej średnicy.

Częstotliwość zderzeń pomiędzy dużymi kulami a małymi umieszczonymi wewnątrz wpływa na tempo wymiany energii pomiędzy „chemicznymi” i „wewnętrznymi” stopniami swobody. Zależy to od parametrów opisujących kule. W symulacjach założono, że masy kul dużych i małych są równe. Wydrążenie kuli dużej jest współśrodkowe z jej środkiem i promień wydrążenia jest równy promieniowi dużej kuli. Oczywiście promień wydrążenia jest dodatkowym parametrem modelu, a powyższe założenie przyjęto, aby nie mnożyć liczby parametrów. Częstość zderzeń pomiędzy dużymi kulami jest określona poprzez gęstość układu kul (parametr upakowania). Wielkość promienia dużej i małej zadaje częstość zderzeń pomiędzy małą kulą a wewnętrzną powierzchnią dużej.

Powyższy model można zmodyfikować zwiększając liczbę wewnętrznych stopni swobody poprzez umieszczenie większej ilości małych kul wewnątrz kuli dużej. Z numerycznego punktu widzenia układ kula w kuli jest łatwy do symulacji. Wystarczy skorzystać ze standartowego algorytmu do badania ewolucji układu twardych kul

opartego na znajdowaniu czasu najbliższego zderzenia modyfikując go tak, aby były brane pod uwagę zderzenia między kulą zewnętrzną i wewnętrzną. Oczywiście można też rozpatrywać „miękki” potencjał wnętrza dużej kuli, w którym porusza się kula mała. Pozwoliłoby to na wprowadzenie ciągłego przekazu energii pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi stopniami swobody cząsteczki. Niestety w przypadku miękkiego potencjału algorytm symulacyjny staje się mniej efektywny, gdyż ruch kuli wewnętrznej musi być całkowany krok po kroku.

Do opisu zderzeń reaktywnych użyto modelu „linii środków” dla reakcji aktywowanej termicznie rozpatrywanego w rozdziale 2.1.1 [62]. Niech energia aktywacji dla rozważanego procesu wynosi E_A . Zderzenie pomiędzy dużymi kulami jest uważane za reaktywne jeśli w układzie środka mas dużych kul energia kinetyczna związana z ruchem kul dużych liczona wzdłuż linii łączącej ich środki przekracza wielkość E_A . Należy zauważyć, że obecność małych kul nie ma wpływu na reakcje z tego względu, że prawdopodobieństwo równoczesnego zderzenia trzech ciał jest równe zero. W symulacjach przyjęto że ciepło reakcji dla analizowanych procesów równa się zero.

W celu usprawnienia symulacji komputerowych użyto techniki opisanej w [34,63]. Po pierwsze obliczono równowagową ewolucję układu bez reakcji i zapisano trajektorię. Mając tak zapisaną informację o zachowaniu układu w prosty sposób można otrzymać ewolucję uwzględniającą zachodzące reakcje. W tym celu należy wybrać czas początkowy, przypisać parametr identyfikacji chemicznej wszystkim reagującym kulom, odczytywać informacje o następujących po sobie zderzeniach i sprawdzać czy nastąpiła reakcja. Symulacje dają informację o ułamku liczbowym cząstek substratu i rozkładzie energii dla substratów i produktów jako funkcji czasu (procedura ta jest opisana w [63] i w rozdziale 2.1.2).

Symulacje przeprowadzono dla $n_0 = 512$ kul dużych, wszystkie o takiej samej średnicy $d_C = 5$, które reprezentują „chemiczne” własności molekuł. Małe kule o średnicy $d_1 = 2.5$ poruszają się w każdej z kul większych. Masy kul dużych i małych są równe i wynoszą 32 a.u.. Stosunek częstotliwości zderzeń pomiędzy dużymi kulami, a także między dużymi i małymi kulami jest uzależniona od współczynnika upakowania układu. Rozważano trzy różne współczynniki upakowania $\eta = 0.155, 0.238, 0.398$. Rezultaty dla

średniej energii dla różnych stopni swobody i szybkości reakcji przy wybranych energiach aktywacji $E_A = 2k_B T$ i $3k_B T$ pokazane są na rysunkach 3-7.

3.2 Fenomenologiczny opis efektów nierównowagowych .

Prosta analiza teoretyczna, która opisuje efekty nierównowagowe układu z reakcją aktywowaną termicznie bazuje na założeniu, że jeżeli na początku rozkład energii dla cząsteczek substratu jest zadany rozkładem Maxwella to rozkład taki będzie również opisywał rozkład prędkości reagentów dla wszystkich późniejszych czasów. Natomiast, podczas ewolucji układu może się zmieniać „temperatura” substratów. Powyższą metodę zastosowano tutaj do opisu układu z wewnętrznymi stopniami swobody. Założono, że rozkład energii dla wewnętrznych i chemicznych stopni swobody dla cząsteczek substratu A wyraża się przez rozkład Maxwella z zależnymi od czasu temperaturami $T_{1,A}(t)$, $T_{C,A}(t)$. Ponadto założono, że wewnętrzne i chemiczne stopnie swobody są nieskorelowane w każdym momencie czasu, a stąd gęstość prawdopodobieństwa $f_A(\bar{v}_C, \bar{v}_I, t)$ znalezienia cząsteczek A o prędkościach \bar{v}_C, \bar{v}_I dla zewnętrznej i wewnętrznej kuli wyraża się jako :

$$f_A(\bar{v}_C, \bar{v}_I, t) = f_{T_{C,A}(t)}(\bar{v}_C) \cdot f_{T_{1,A}(t)}(\bar{v}_I) \quad (62)$$

gdzie: $f_{T_{C,A}(t)}(\bar{v}_C), f_{T_{1,A}(t)}(\bar{v}_I)$ są Maxwellianami odpowiadającymi odpowiednio temperaturom $T_{C,A}(t)$, $T_{1,A}(t)$. Opierając się na tym założeniu można wyprowadzić równania, które opisują czasową ewolucję stężenia składnika A, gęstość energii dla cząsteczek A i gęstość energii dla produktów.

Jeżeli przekrój czynny na zajście reakcji chemicznej jest opisywany przez model linii środków dla dużych kul (równanie 5) to w modelu linii środków równanie opisujące zmianę stężenia A ma postać [64]:

$$\frac{da}{dt} = -k(T_{C,A}(t))a^2 \quad (63)$$

gdzie:

$$k(T_{C,A}(t)) = s_F 4d_C^2 g_{AA} \left(\frac{\pi k_B T_{C,A}(t)}{m} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T_{C,A}(t)} \right) \quad (64)$$

a g_{AA} jest wartością radialnej funkcji dystrybucyjnej dla dużych kul dla odległości równej ich średnicy.

Równania opisujące zależność gęstości energii dla wewnętrznych i chemicznych stopni swobody od czasu mogą być otrzymane przy założeniu, że z mechanicznego punktu widzenia zderzenia kul w układzie są elastyczne oraz biorąc pod uwagę zachodzące reakcje [64]. Energia kul wewnętrznych reagentu A zmniejsza się ponieważ po zajściu zderzenia reaktywnego energia kul wewnętrznych staje się energią kul wewnętrznych produktu. Zderzenia pomiędzy zewnętrznymi i wewnętrznymi kulami odpowiadają za wymianę energii między wewnętrznymi i chemicznymi stopniami swobody. Biorąc te dwa procesy pod uwagę otrzymuje się następujące równanie bilansu energii dla wewnętrznych stopni swobody reagentu:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} k_B a T_{I,A}(t) \right) &= 4d^{*2} g^* \left(\frac{\pi k_B (T_{I,A} + T_{C,A})}{2m} \right)^{1/2} k_B (T_{C,A} - T_{I,A}) a \\ &- s_F 4d^2 g_{AA} \left(\frac{\pi k_B T_{C,A}}{m} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T_{C,A}} \right) \frac{3}{2} k_B T_{I,A} a^2 \end{aligned} \quad (65)$$

gdzie $d^* = (d_C - d_I)/2$ a g^* oznacza czynnik geometryczny, który wpływa na częstotliwość zderzeń pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi kulami w podobny sposób jak wartość radialnej funkcji dystrybucyjnej dla zderzeń pomiędzy dużymi kulami. Innymi słowy jest to wartość parcjtalnej funkcji dystrybucyjnej dla układu kula duża – kula mała odpowiadająca odległości równej różnicy promieni kul. Równanie opisujące zależność gęstości energii „chemicznych” stopni swobody substratu od czasu można otrzymać w podobny sposób, gdy założymy typ reakcji chemicznej i dwa możliwe sposoby wymiany

energii: w zderzeniach pomiędzy zewnętrznymi i wewnętrznymi kulami reprezentującymi cząstki A jak opisano powyżej i w zderzeniach pomiędzy cząstkami A i cząstkami produktów. Otrzymuje się wyrażenie (równanie 66):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} k_B a T_{C,A}(t) \right) &= 4d^{*2} g \cdot \left(\frac{\pi k_B (T_{I,A} + T_{C,A})}{2m} \right)^{1/2} k_B (T_{I,A} - T_{C,A}) a \\ &- s_F 4d_C^2 g_{AA} \left(\frac{\pi k_B T_{C,A}}{m} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T_{C,A}}\right) \frac{3}{2} k_B T_{C,A} a^2 \left(\frac{7}{4} + \frac{E_A}{2k_B T_{C,A}} \right) \\ &+ 4d_C^2 g_{AA} \left(\frac{\pi k_B (T_0 + T_{C,A})}{2m} \right)^{1/2} k_B (T_0 - T_{C,A}) a n_0 \end{aligned} \quad (66)$$

Wprowadzając zmienne skalowane następująco:

- czas w jednostkach uwzględniających częstotliwość zderzeń pomiędzy dużymi kulami:

$$\tau = 4d^2 g_{AA} \left(\frac{\pi k_B T_0}{m} \right)^{1/2} n_0^2 t \quad (67)$$

- stężenia reagentu w jednostkach odpowiadających całkowitej gęstości wszystkich cząstek:

$$\alpha = \frac{a}{n_0} \quad (68)$$

- temperatury wewnętrznych i zewnętrznych stopni swobody reagentu w jednostkach odpowiadających temperaturze układu traktowanego jako całość:

$$\xi_I = \frac{T_{I,A}}{T_0} \quad \xi_C = \frac{T_{C,A}}{T_0} \quad (69)$$

- energię aktywacji w jednostkach związanych energią termiczną układu traktowanego jako całość:

$$\varepsilon_A = \frac{E_A}{k_b T_0} \quad (70)$$

otrzymujemy następujące równania dla zmiennych skalowanych:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \alpha &= -\xi_C^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{\xi_C}\right) \alpha^2 \\ \frac{d}{d\tau} \xi_I &= \frac{2}{3} c_f \left(\frac{\xi_C + \xi_I}{2}\right)^{1/2} (\xi_C - \xi_I) \\ \frac{d}{d\tau} \xi_C &= -\xi_C^{1/2} s_F \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{\xi_C}\right) \frac{1}{3} \left(\frac{\xi_C}{2} + \varepsilon_A\right) \alpha \\ &\quad + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi_C}{2}\right)^{1/2} (1 - \xi_C) + \frac{2}{3} c_f \left(\frac{1}{2}(\xi_I + \xi_C)\right)^{1/2} (\xi_I - \xi_C) \end{aligned} \quad (71)$$

gdzie c_f oznacza stosunek częstotliwości zderzeń pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi kulami i częstotliwością zderzeń pomiędzy zewnętrznymi kulami. Dla wybranych warunków początkowych równania (66-71) mogą być łatwo rozwiązane numerycznie. Jeśli α , ξ_I i ξ_C są znane wtedy wartość gęstości produktów, gęstość energii wewnętrznej produktów $E_{I,B}$ i gęstość energii chemicznej produktów $E_{C,B}$ można wyrazić jako:

$$\begin{aligned} b &= n_0(1 - \alpha) \\ E_{I,B} &= \frac{3}{2} k_B T_0 \frac{1 - \alpha \xi_I}{1 - \alpha} \\ E_{C,B} &= \frac{3}{2} k_B T_0 \frac{1 - \alpha \xi_C}{1 - \alpha} \end{aligned} \quad (72)$$

Zależną od czasu stałą szybkości reakcji oblicza się z równania (64).

Rezultaty otrzymane poprzez numeryczne rozwiązanie równań (71,72) przedstawione są jako linia ciągła na rysunkach 3-7.

Ciekawym wydaje się przeanalizowanie równań (71) w granicach bardzo szybkiej i bardzo wolnej wymiany energii pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi stopniami swobody. W przypadku granicznym, gdy zachodzi bardzo mały przyływ energii pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi stopniami swobody spodziewać się należy, że energia zgromadzona w wewnętrznych stopniach swobody nie będzie miała wpływu na ewolucję układu. Uwzględniając $c_f = 0$ otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \alpha &= -\xi_C^{1/2} s_F \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{\xi_C}\right) \alpha^2 \\ \frac{d}{d\tau} \xi_C &= -\xi_C^{1/2} s_F \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{\xi_C}\right) \frac{1}{3} \left(\frac{\xi_C}{2} + \varepsilon_A\right) \alpha \\ &\quad + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi_C}{2}\right)^{1/2} (1 - \xi_C) \end{aligned} \quad (73)$$

Jak można się było spodziewać równania powyższe opisują efekty nierównowagowe w układzie z kulami bez wewnętrznej struktury [46]. Wykresy rozwiązań numerycznych równań (73) pokazane są na rysunkach 3,5,7 (linia przerywana).

Symulując dwa dolne równania z układu (71) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \xi_C + \frac{d}{d\tau} \xi_I &= -\xi_C^{1/2} s_F \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{\xi_C}\right) \frac{1}{3} \left(\frac{\xi_C}{2} + \varepsilon_A\right) \alpha \\ &\quad + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi_C}{2}\right)^{1/2} (1 - \xi_C) \end{aligned} \quad (74)$$

Dla przypadku gdy transfer energii pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi stopniami swobody następuje w sposób bardzo efektywny ($c_f \rightarrow \infty$) z równania (71) wynika $\xi_I = \xi_C$. W takim przypadku rozkłady stanów energetycznych wewnętrznych i zewnętrznych

stopni swobody są jednakowe, a efekty nierównowagowe opisuje tylko jedna temperatura, np. ξ_C . Jej ewolucja zadana jest równaniem:

$$\frac{d}{dt} \xi_C = -\frac{1}{2} \left\{ \xi_C^{1/2} s_F \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{\xi_C}\right) \frac{1}{3} \left(\frac{\xi_C}{2} + \varepsilon_A\right) \alpha - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi_C}{2}\right)^{1/2} (1 - \xi_C) \right\} \quad (75)$$

Jak można się spodziewać w takim przypadku zmiany energii substratów są równo podzielone pomiędzy chemiczne i wewnętrzne stopnie swobody (porównując z równaniem 73). W tabeli 1 podane są wartości minimalnych szybkości reakcji (w jednostkach skalowanych do stałej szybkości reakcji odpowiadającej temperaturze układu jako całości) i ułamka liczbowego cząstek produktu, dla których występują największe efekty nierównowagowe. Wyniki otrzymano dla przypadków: małej wymiany energii pomiędzy chemicznymi i wewnętrznymi stopniami swobody (równanie 73, kolumna I), dużej wymiany energii (równania 73,75, kolumna II) i sytuacji dla hipotetycznego układu o czterech stopniach swobody i nieskończenie szybkiej wymianie energii. Współczynnik steryczny jest przyjęty jako równy 1. Wyniki te pokazują, że maksymalny wpływ efektów nierównowagowych na stałą szybkości reakcji nie zmienia się znacząco jeśli uwzględnimy wewnętrzne stopnie swobody.

Tabela 1

Maksymalny wpływ efektów nierównowagowych na stałą szybkości reakcji przedstawiony jest jako funkcja energii aktywacji i stopnia wymiany energii. Minimum stałej szybkości reakcji (w jednostkach odpowiadających stałej szybkości reakcji dla temperatury układu jako całości) jest podane razem z odpowiadającym temu minimum ułamkiem liczbowym cząstek produktu w układzie. W obliczeniach przyjęto $s_F = 1$. Przypadki I, II, III odpowiadają sytuacjom: bardzo małej wymiany energii (I), bardzo dużej wymianie energii między kulami zewnętrznymi i wewnętrznymi (II), bardzo dużej wymianie energii dla układu z 4 wewnętrznymi stopniami swobody (równanie 71,72, III).

ϵ_A	I	II	III
0.5	0.875 (0.53)	0.904 (0.65)	0.938 (0.78)
1	0.810 (0.43)	0.846 (0.56)	0.893 (0.71)
1.5	0.776 (0.34)	0.809 (0.46)	0.859 (0.63)
2	0.768 (0.26)	0.796 (0.38)	0.841 (0.54)
2.5	0.779 (0.20)	0.800 (0.30)	0.837 (0.46)
3	0.802 (0.15)	0.816 (0.23)	0.844 (0.37)

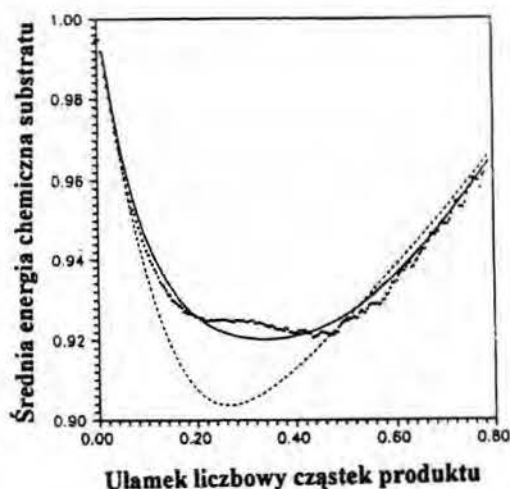
3.3 Dyskusja wyników.

Rysunki od 3 do 7 przedstawiają porównanie wyników uzyskanych za pomocą symulacji metodą dynamiką molekularną dla układu kula w kuli z rezultatami obliczeń w oparciu o równania (71) dla kilku wybranych przypadków. Dla wszystkich reakcji założono, że współczynnik steryczny równa się $s_F = 1$ [146].

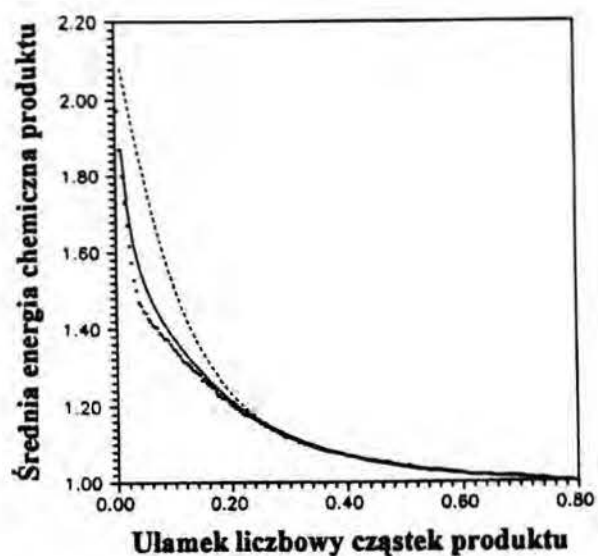
Ewolucję czasową wybranych wielkości przedstawiono w funkcji ułamka liczbowego cząstek produktu w układzie. Dla wybranej reakcji (61) liczba cząstek produktu wzrasta monotonicznie w czasie, a liczba wszystkich cząstek w układzie nie ulega zmianie, a więc rozpatrywany ułamek liczbowy jest monotoniczną funkcją czasu.

Średnia energia odpowiadająca chemicznym stopniom swobody substratu skalowana do średniej energii cieplnej cząsteczki całego układu przedstawiona jest na rysunku 3.

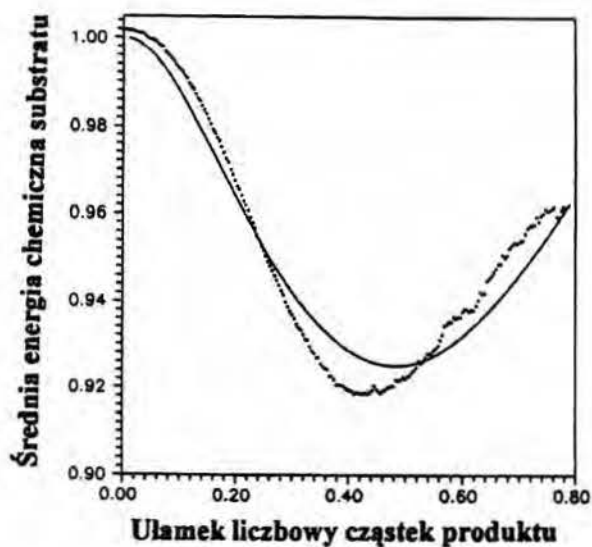
Wybrany układ charakteryzują wielkości : współczynnik upakowania $\eta = 0.393$ i $c_f = 0.7$. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki dla energii aktywacji równej $2k_B T_0$ (k_B – stała Boltzmanna, T_0 – temperatura początkowa układu). Przebieg ewolucji ξ_C jest bardzo podobny do ewolucji „temperatury” substratu w układzie bez wewnętrznych stopni swobody (linia przerywana). W początkowej fazie reakcji wartość ξ_C zmniejsza się ponieważ najbardziej energetyczne cząsteczki A przekształcane są w produkt. Przy pewnym ułamku liczbowym cząstek substratu energia odzyskiwana w wymianie z cząstkami produktu zaczyna dominować nad jej spadkiem w wyniku przebiegu reakcji i wartość ξ_C rozpoczyna wzrastać do wartości równowagowej. Maksymalny efekt nierównowagowy występuje dla minimalnej wartości ξ_C . Dla układu (tabela 1) z wewnętrznymi stopniami swobody wartość ξ_C zmniejsza się w mniejszym stopniu niż dla układu bez wewnętrznej struktury i minimum jest przesunięte w kierunku większego ułamka liczbowego cząstek produktu.



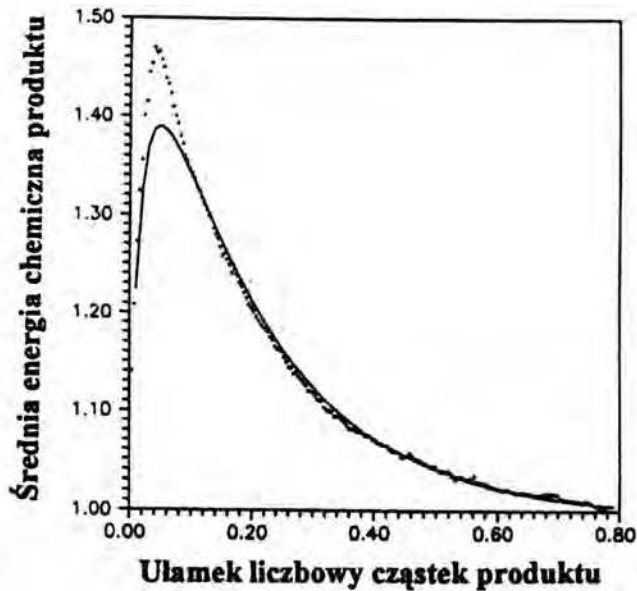
Rys.3 Średnia energia dla chemicznych stopni swobody substratu, skalowana do wartości $3/2 k_B T_0$, jako funkcja ułamka liczbowego cząstek produktu. Linia ciągłą oznaczono rozwiązanie układu równań 71, punktami oznaczono dane z symulacji dynamiką molekularną. Dla porównania przedstawiona jest ewolucja czasowa średniej energii substratu dla przypadku cząstek bez struktury wewnętrznej (równania 72) (linia przerywana).



Rys.4 Średnia energia dla chemicznych stopni swobody dla produktu skalowana do $3/2 k_B T_0$ jako funkcja ułamka liczbowego cząstek produktu w układzie. Notacja jak na rysunku 3.



Rys.5 Średnia energia dla wewnętrznych stopni swobody dla substratu A skalowana do $3/2 k_B T_0$ jako funkcja ułamka liczbowego cząstek produktu. Linia ciągłą oznaczono wyniki fenomenologiczne (równania 71), punkty przedstawiają dane z symulacji opartych o dynamikę molekularną.



Rys.6 Średnia energia dla wewnętrznych stopni swobody cząstek produktu jako funkcja ułamka liczbowego cząstek produktu. Notacja jak na rysunku 5.

Ewolucja czasowa średniej energii odpowiadającej chemicznym stopniom swobody dla produktu (rysunek 4) jest także bardzo podobna do wyniku otrzymanego dla średniej energii produktu w układzie bez wewnętrznych stopni swobody. Tak jak w poprzednim przypadku energia ta jako funkcja ułamka liczbowego cząstek produktu monotonicznie maleje. Wyniki pokazane na rysunku 4 otrzymano dla $\eta = 0.155$ ($c_f = 4.08$) i $\varepsilon_A = 3$. Dla porównania, linia przerywana opisuje średnią energię produktu w układzie bez wewnętrznych stopni swobody.

Ewolucję średniej energii odpowiadającej wewnętrznym stopniom swobody dla substratu pokazano na rysunku 5. Jeśli stopień wymiany energii pomiędzy chemicznymi i wewnętrznymi stopniami swobody substratu A jest bardzo duży to $\xi_i(t)$ jest prawie takiej samej wielkości co $\xi_c(t)$. Wyniki przedstawione na rysunku 5 były obliczone dla $\eta = 0.393$ i dlatego szybkość wymiany energii pomiędzy stopniami swobody opisanymi powyżej jest niska ($c_f = 0.7$). Na początku energia odpowiadająca wewnętrznym stopniom swobody substratu A pozostaje bliska wartości równowagowej. Maksymalny

spadek energii wewnętrznej substratu A odpowiada dużo większy ułamek liczbowy cząstek produktu B (dłuższemu czasowi) niż jest to obserwowane dla energii chemicznej substratu A (porównując z rysunkiem 3). Przekaz energii do wewnętrznych stopni swobody następuje w dłuższym okresie czasu niż obserwowane dla chemicznych stopni swobody.

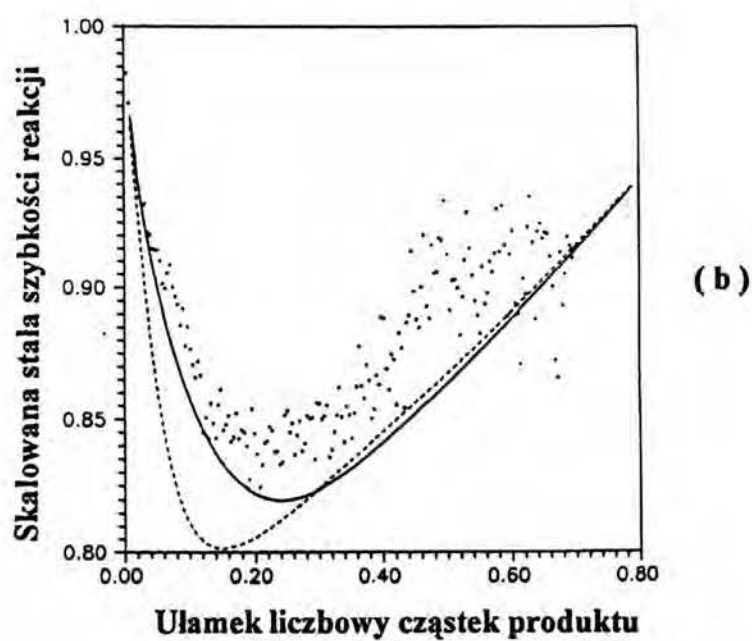
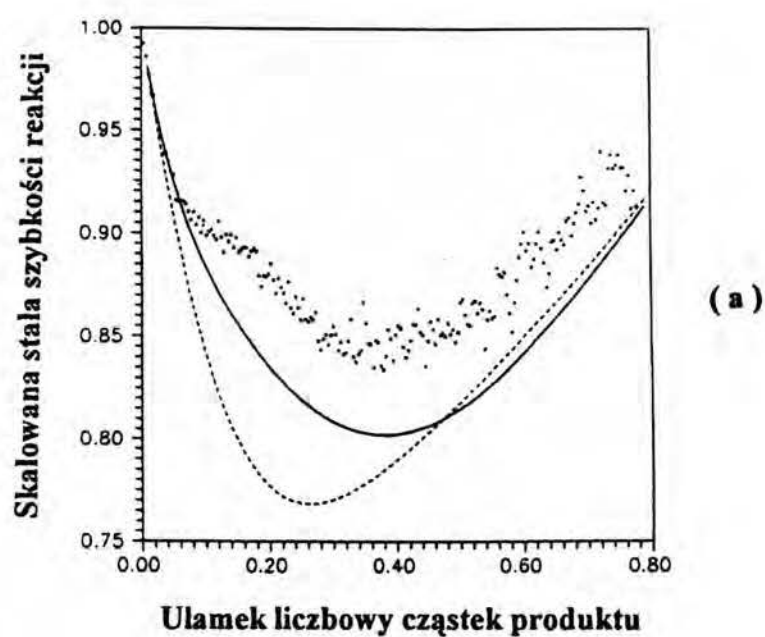
Rysunek 6 pokazuje ewolucję czasową średniej energii dla wewnętrznych stopni swobody produktu. Na początku jest ona równa energii równowagowej całego układu. Po rozpoczęciu reakcji energia jest wymieniana pomiędzy chemicznymi i wewnętrznymi stopniami swobody produktu i po pewnym czasie osiąga ona maksimum. W końcowej fazie energia wewnętrznych stopni swobody produktu ulega zmniejszeniu na skutek wymiany energii pomiędzy produktami a substratami reakcji. Wyniki przedstawione na rysunku 6 zostały otrzymane dla $\eta = 0.155$.

Z przeprowadzonych obliczeń widzimy, że w przypadku średnich wartości energii poszczególnych stopni swobody jako funkcji ułamka liczbowego cząstek produktu zachodzi bardzo dobra zgodność między wynikami otrzymanymi z opisu fenomenologicznego, a symulacjami dynamiką molekularną. Co więcej opracowana teoria, która opisuje układ z wewnętrznymi stopniami swobody, pozwala na bardziej realistyczny opis efektów nierównowagowych niż fenomenologia dla układu z cząstkami bez wewnętrznej struktury.

Rysunki 7a i 7b pokazują ewolucję czasową szybkości reakcji dla energii aktywacji odpowiednio równych $\varepsilon_A = 2$ i $\varepsilon_A = 3$. Symulacje zostały przeprowadzone dla $\eta = 0.238$, co odpowiada $c_f = 1.983$. Duży rozrzut wyników otrzymanych za pomocą dynamiki molekularnej (punkty) wynika z ograniczonej liczby rejestrowanych kolizji (symulacje obejmowały 750000 zderzeń). Stała szybkości reakcji obliczana na podstawie fenomenologii (równanie 64) wykazuje nieznacznie większy efekt nierównowagowy aniżeli obserwowany w symulacjach. Zgodność pomiędzy teorią a symulacjami poprawia się dla większych energii aktywacji. Różnice pomiędzy fenomenologicznym i symulacjami obserwowane szczególnie dla niskich energii aktywacji związane są z korelacjami pomiędzy energiami zewnętrznych i wewnętrznych kul. Przetawiona teoria fenomenologiczna zaniedbuje te efekty (równanie 62), podczas gdy w symulacjach

stwierdzono, że prawdopodobieństwo zaobserwowania małej kuli poruszającej się wewnątrz wysokoenergetycznej dużej kuli jest ok. 30% większe niż wynika to z równania (62). Mimo tego uproszczenia fenomenologia opierająca się na koncepcji różnych temperatur, które charakteryzują różne stopnie swobody cząsteczek może być użyteczna dla przybliżonego opisu efektów nierównowagowych w układach chemicznych.

Przedstawiony w powyższym rozdziale układ z wewnętrznymi stopniami swobody jest bardziej realistyczny niż prosty model, w którym występują kule bez wewnętrznej struktury. Powyższy model otwiera nowe możliwości badania układów nierównowagowych w bardziej skomplikowanych układach, np. propagacja frontu falowego w obecności wewnętrznych stopni swobody.



Rys. 7 Stała szybkości reakcji skalowana do wartości równowagowej jako funkcja ułamka liczbowego cząstek produktu. Notacja zgodna z rys. 1. Fenomenologiczna stała szybkości reakcji została obliczona za pomocą równania (64): (a) - $\varepsilon_A = 2$; (b) - $\varepsilon_A = 3$.

4. OBLICZENIA KWANTOWO-MECHANICZNE ODDZIAŁYWANIA ATOMÓW I CZĄSTECZEK Z POWIERZCHNIĄ

W rozdziale omówione zostaną wyniki obliczeń dotyczących układu powierzchnia metalu plus atom lub cząsteczka. Efektywne obliczenia tego typu stały się możliwe do przeprowadzenia od lat dziewięćdziesiątych. Nastąpiło to na skutek szerszego zastosowania metody funkcjonału gęstości dla obliczania struktury elektronowej układów atomowych z periodycznymi warunkami brzegowymi.

W trakcie realizacji pracy wykonano obliczenia za pomocą komputera SGI (8 procesorów 10000 SGI, 2 GB RAM), oprócz obliczeń dotyczących mechanizmu adsorpcji dysocjatywnej wodoru na powierzchni TiH_2 przeprowadzonych na komputerze PC: PentiumIII450, 512 Mb RAM.

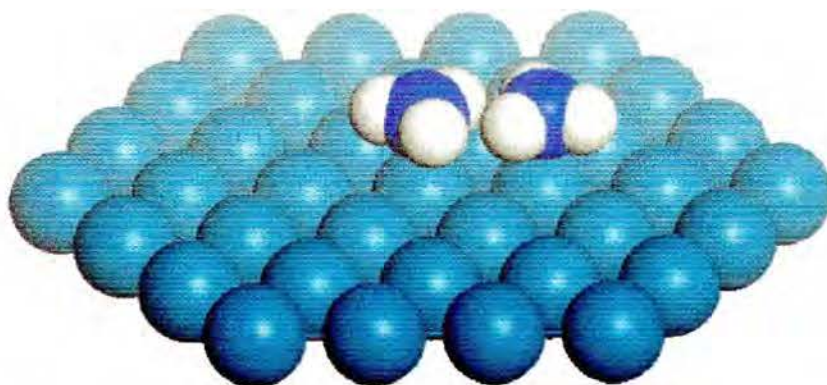
4.1 Badanie oddziaływania cząsteczek amoniaku zaadsorbowanych na powierzchni (111) Pt.

Oddziaływanie atomów i cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni jest przedmiotem zainteresowania badań teoretycznych [106] i doświadczalnych [107]. Oddziaływania pomiędzy cząstkami adsorbatu i między adsorbatem a powierzchnią determinują powstanie struktur powierzchniowych, kinetykę adsorpcji i desorpcji, dyfuzję powierzchniową i określają dynamikę reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni. Dla przykładu, z punktu widzenia katalizy ważne jest znalezienie powierzchni, na której odpychanie zaadsorbowanych substratów interesującego nas procesu jest słabsze niż w fazie gazowej, co odpowiada obniżeniu energii aktywacji. Oddziaływanie cząsteczek z powierzchnią określają nie tylko własności katalityczne, ale również korozyjne, adhezję i współczynnik tarcia [106-108]. W rozdziale tym będą omówione obliczenia wykonane za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn dla układu złożonego z klastra reprezentującego powierzchnię (111) Pt z zaadsorbowanymi dwiema

pozwalają na określenie geometrii zaadsorbowanych cząsteczek, wyznaczenie energii układu i zbadanie zależności oddziaływania pomiędzy cząstkami NH_3 od odległości. Celem obliczeń było porównanie wyników jakie można uzyskać korzystając z oprogramowania Fast_Struct/SimAnn i komputera Silicon Graphics (8 procesorów 10000 SGI, 2 GB RAM) z wynikami obliczeń Jennisona, Schultza i Searsa [109] uzyskane przy użyciu dużo większych mocy obliczeniowych [116] (Sandia National Laboratories, Paragon superkomputer, architektura równoległa, 1800 procesorów) i z danymi doświadczalnymi [107]. Znajomość mechanizmu adsorpcji amoniaku na powierzchni platyny jest ważna z tego względu, że katalizator platynowy jest używany w metodzie Oswalda przy produkcji kwasu azotowego w procesie spalania amoniaku z powietrzem w wysokiej temperaturze.

4.1.1 Struktura geometryczna klastra.

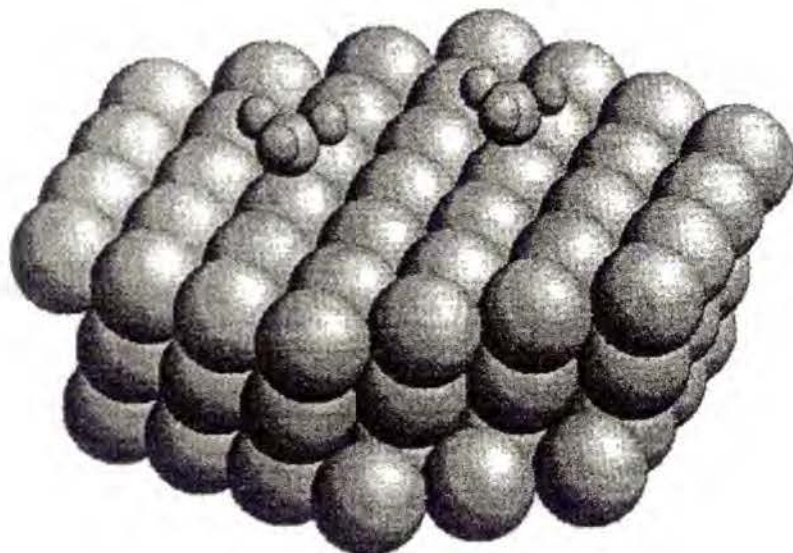
W obliczeniach rozważymy klaster 37 atomów platyny jak to przedstawiono na rysunku 8. Odległości międzyatomowe były równe odległościom pomiędzy atomami w komórce elementarnej Pt (geometria uzyskana z programu Fast_Struct/SimAnn 3.00).



Rys. 8 Klaster 37 atomów platyny z 2 adsorbowanymi cząsteczkami amoniaku.

Dwie cząsteczki amoniaku umieszczone zostały w części centralnej klastra, tak że atomy azotu znajdują się bezpośrednio nad atomami platyny (pozycja wierzchołkowa). W pracy

[109] rozpatrywano klaster 91-atomowy Pt złożony z trzech warstw atomów platyny z adsorbowanymi cząsteczkami amoniaku (rysunek 9).



Rys. 9 Klaster 91-atomowy z 2 zaadsorbowanymi cząsteczkami amoniaku [109].

Oczywistym jest fakt, że większa liczba warstw atomowych w rozważanym klastrze czyni obliczenia bardziej realistycznymi. Jednak ze względu na niewielkie zasoby komputerowe i konieczność ograniczenia czasu obliczeń rozpatrywano klaster jak na rysunku 8. Naturalnie wyłaniającym się pytaniem było: czy tak uproszczony układ może nadal realistycznie opisywać oddziaływania cząsteczek amoniaku na powierzchni platyny? Odpowiedź na to pytanie można uzyskać po porównaniu wyników z rezultatami otrzymanymi przez autorów pracy dysponujących możliwością obliczeń równoległych (MP, z ang. Masive Paralel) [109] i z wynikami eksperymentalnymi [107].

4.1.2 Rezultaty obliczeń.

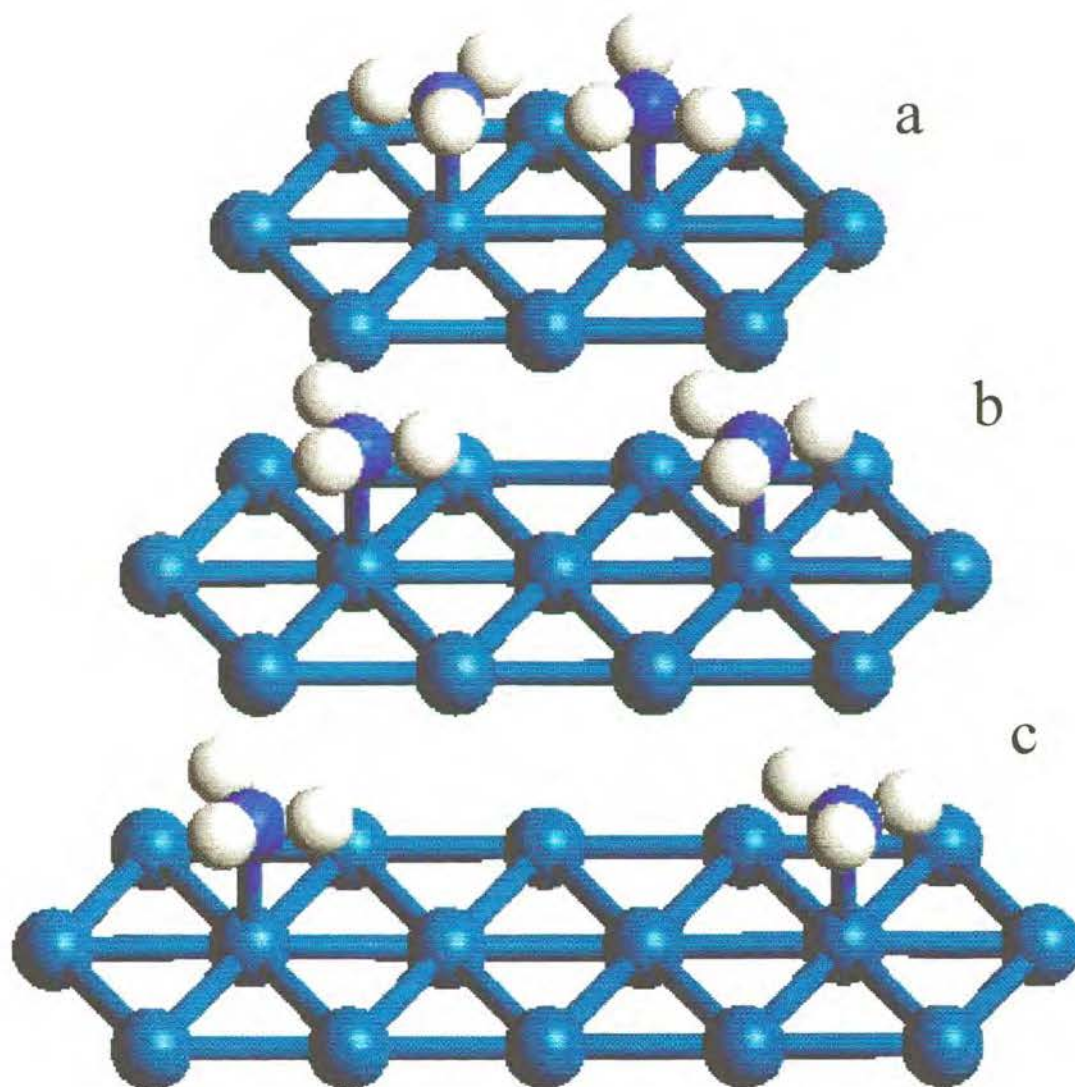
W ramach przeprowadzonych obliczeń analizowano układ dwóch cząsteczek amoniaku adsorbowanych na powierzchni (100) Pt. Ze względu na warunek umieszczenia atomów azotu nad atomami platyny, w przypadku rozpatrywanego klastra było możliwe

obliczenie trzech konfiguracji adsorbowanych cząsteczek amoniaku, w których atomy azotu odległe są od siebie o 2.74 Å, 5.48 Å i 8.23 Å. Stwierdzono, że wynik optymalizacji geometrii silnie zależy od warunków początkowych. Zbyt małe wymiary klastra platyny w stosunku do odległości między cząstkami amoniaku powodowały niefizyczne efekty obliczeniowe. W obliczeniach, w których możliwość ruchu miały cząsteczki amoniaku oraz atomy Pt leżące bezpośrednio pod nimi i przy niesymetrycznym ustawieniu pary cząsteczek NH₃ względem środka klastra następowało niejednakowe podnoszenie się atomów platyny ponad powierzchnię. Efekt ten był bardziej znaczący dla atomów platyny bliższych krawędzi klastra. Wynika to z silnych efektów brzegowych powodowanych przez atomy Pt położone na bokach klastra. W obliczeniach, w których możliwość ruchu miały tylko atomy amoniaku następowało znaczne obniżanie się cząsteczek amoniaku w kierunku powierzchni. W tym wypadku przyczyną była zbyt mała baza orbitali atomowych wybrana do optymalizacji geometrii układu. Stabilne rezultaty otrzymano dzięki metodzie 2-krokowej:

- 1.) Wstępnie przeprowadzano optymalizację geometrii cząsteczek amoniaku dla zadanej ich wzajemnej odległości w warunkach próżni (przy ustalonej odległości atomów azotu cząsteczek NH₃ równym odpowiednim odległościom między atomowym Pt dla klastra)
- 2.) Następnie tak zoptymalizowane cząsteczki amoniaku umieszczano nad klastrem 37 atomów Pt. Odległość |N – Pt| = 2.05 Å pozostawała niezmienną. Wyboru tej konkretnej wartości dokonano na podstawie pracy [109], gdzie obliczono ją jako odpowiadającą minimum energetycznemu pojedynczej cząsteczki amoniaku nad klastrem platyny i gdzie ustalono, że pozycja wierzchołkowa atomu azotu jest preferowana energetycznie w porównaniu z pozycją mostkową, lub pozycją oktaedrycznej luki powierzchniowej. W obliczeniach wykonanych za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn3.00 optymalizacja polegała na znalezieniu położenia wszystkich 6 atomów wodoru.

W rezultacie optymalizacji geometrii układu następowało charakterystyczne podnoszenie się atomów wodoru nad powierzchnię klastra z jednoczesnym ich obrotem względem

atomów azotu w czasie kolejnych kroków iteracji. Optymalną geometrię cząsteczek amoniaku adsorbowanych na powierzchni klastra Pt przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10 Geometria dwóch cząsteczek amoniaku zaadsorbowanych na klastrze 37 atomów Pt dla odległości $|N - N|$ odpowiednio: (a) 2.74 Å, (b) 5.48 Å, (c) 8.23 Å.

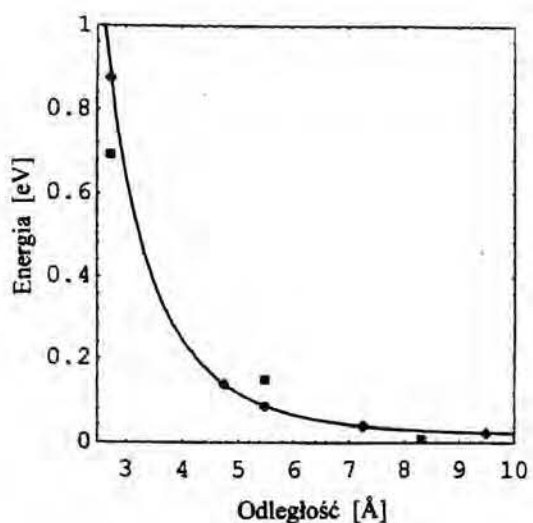
Obliczono energię całkowitą dla układu klastra z zaadsorbowanymi dwiema cząsteczkami amoniaku dla odległości $|N - N| = 2.74 \text{ \AA}, 5.48 \text{ \AA}, 8.23 \text{ \AA}$ (rysunek 10). Wyniki obliczeń energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami amoniaku dla odpowiednich odległości atomów azotu $|N - N|$ przedstawione zostały w tabeli 2 (zero energii zostało ustalone zgodnie z pracą [109]).

Tabela 2

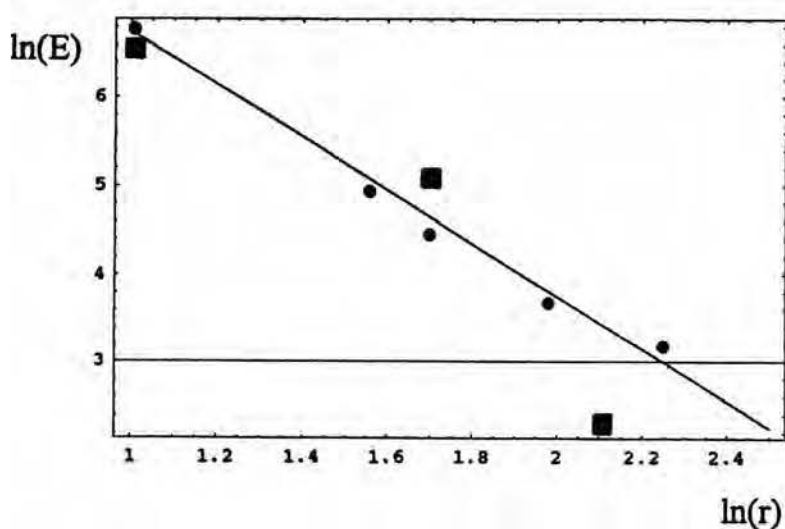
Energia oddziaływania [meV] w zależności od odległości [\AA] pomiędzy cząsteczkami amoniaku adsorbowanymi na powierzchni (100) Pt w położeniu wierzchołkowym.

$ N - N $	2.74	4.75	5.48	7.25	8.23	9.49
Obliczenia MP [109]	875	139	85.5	39.3	-	24.0
FastStruct_SimmAnn	705	-	162.2	-	10.0	-

Linia ciągła na rysunku 11 przedstawia aproksymację wyników otrzymanych w pracy [109] dla energii oddziaływania cząsteczek amoniaku w funkcji odległości pomiędzy atomami azotu (kwadraty ilustrują wyniki obliczeń dokonanych za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn3.00, kółkami oznaczono wyniki obliczeń podanych w [109]). Jakkolwiek występuje różnica w obliczeniach między programami Fast_Struct/SimAnn 3.00, a obliczeniami opublikowanymi w pracy [109] (zwłaszcza dla odległości 5.48 \AA) to jest zachowana zależność oddziaływania odpychającego $\sim 1/r^3$ świadcząca o dipolowym charakterze tego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami amoniaku jak przedstawia to rysunek 12. Wyniki te są zgodne z danymi eksperymentalnymi [107].

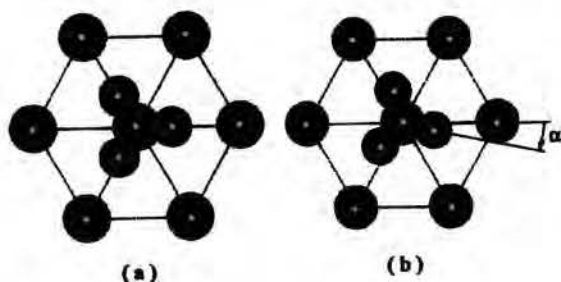


Rys. 11 Energia oddziaływania cząsteczek amoniaku zaadsorbowanych na klastrze Pt w funkcji odległości atomów azotu: kółka oznaczają wyniki obliczeń uzyskanych w pracy [109], kwadraty to wyniki obliczeń uzyskanych za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn 3.00, linią ciągłą oznaczono aproksymację $\sim 1/r^3$ danych [109].



Rys. 12 Logarytm energii oddziaływania cząsteczek amoniaku zaadsorbowanych na klastrze Pt w funkcji odległości atomów azotu: kółka małe oznaczają wyniki obliczeń uzyskanych w pracy [109], kwadraty to wyniki obliczeń uzyskanych za pomocą programu Fast_Struct/SimAnn 3.00, linią ciągłą oznaczono $\ln(E) = -3\ln(r)$.

Ustawienie katowe atomów wodoru cząsteczek amoniaku NN1 i NN2 w płaszczyźnie klastra na początku obliczeń dla trzech konfiguracji (rysunek 10) było takie same, zgodne z położeniem atomów platyny na powierzchni klastra (111) Pt. Cząsteczki amoniaku ulegały obrotom w kolejnych krokach iteracji optymalizacji geometrii. Definicja kąta obrotu cząsteczki została przedstawiona na rysunku 13.



Rys. 13 Definicja kąta obrotu α cząsteczki amoniaku: (a) konfiguracja startowa, (b) konfiguracja odpowiadająca zoptymalizowanej energii.

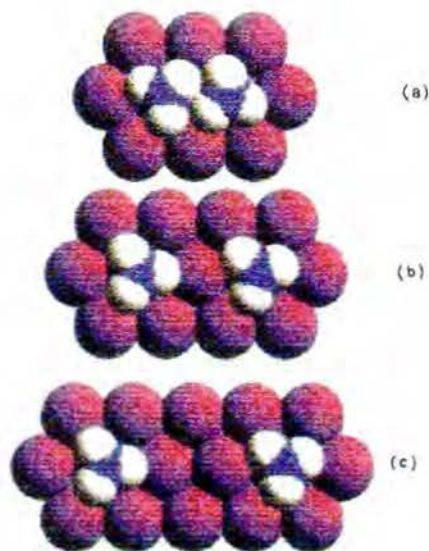
Tabela 3 przedstawia końcową wielkość kąta obrotu dla poszczególnych konfiguracji cząsteczek amoniaku jaką uzyskano w obliczeniach w zależności od ich odległości.

Tabela 3

Kąt obrotu cząsteczek amoniaku adsorbowanych na powierzchni klastra 37 atomów Pt w zależności od odległości $|N - N|$.

Odległość $ N - N $ [Å]	Obrót cząsteczki NN1 [rad]	Obrót cząsteczki NN2 [rad]
2.74	0.680	-0.384
5.48	-0.101	-0.230
8.23	0.0	-0.012

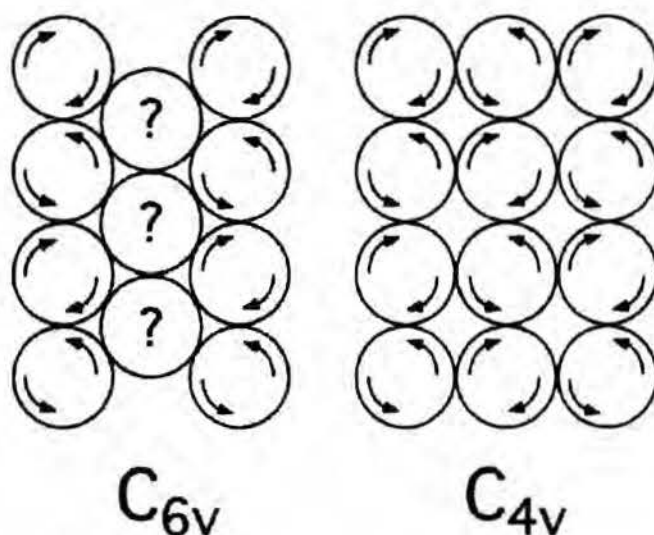
Największe obroty cząsteczek amoniaku są dla odległości $|N - N| = 2.74 \text{ \AA}$. Dla odległości $|N - N| = 8.23 \text{ \AA}$ wzajemny obrót jest minimalny (rysunek 14c) co jest potwierdzeniem faktu, że zaadsorbowane cząsteczki słabo oddziałują ze sobą. Geometrię cząsteczek przedstawia rysunek 14. Dla odległości $|N - N| = 2.74 \text{ \AA}$ cząsteczki amoniaku ulegają takiemu obrotowi, aby uzyskać najbardziej korzystne wzajemne geometryczne ustawienie (rysunek 14a).



Rys. 14 Optymalna geometria dwóch cząsteczek amoniaku adsorbowanych na powierzchni klastra Pt dla odległości $|N - N|$ odpowiednio: (a) 2.74 \AA , (b) 5.48 \AA , (c) 8.23 \AA (widok z góry).

Przedstawioną powyżej korelację orientacji położenia zaadsorbowanych cząsteczek w przypadku dużego pokrycia obserwuje się również w innych układach. W pracy [114] przedstawiono dynamikę rotacyjną adsorbatu PF_3 na powierzchni (0001) Ru w zależności od stopnia pokrycia i temperatury. Rysunek 15 przedstawia kierunek rotacji cząsteczek PF_3 na powierzchni (0001) Ru w zależności od symetrii ustawienia C_{6v} i C_{4v} dla pełnego pokrycia powierzchni. Przedstawione zjawisko oddziaływania bocznego pomiędzy cząsteczkami adsorbatu mogłoby służyć jako wyjaśnienie jednego z mechanizmów kolektywnego obrotu cząsteczek szczególnie dla większych stopni pokrycia. W celu

potwierdzenia powyższego zjawiska potrzebna byłaby większa moc komputerowa dla obliczeń uwzględniających klaster metalu z kilkoma zaadsorbowanymi cząsteczkami.



Rys. 15 Kierunki rotacji cząsteczek PF₃ na powierzchni (0001) Ru w zależności od symetrii ustawienia C_{6v} i C_{4v}. Znak ? oznacza cząsteczkę unieruchomioną [114].

4.1.3 Podsumowanie wyników.

Podsumowując należy stwierdzić, że wykorzystanie programu Fast_Struct/SimAnn 3.00 i małego 37 atomowego klastra Pt z zaadsorbowanymi cząsteczkami amoniaku daje zbliżone rezultaty energii oddziaływania co obliczenia przeprowadzone na dużym układzie procesorów równoległych i 91 atomowym klastrze Pt [109]. Obliczenia potwierdzają charakter oddziaływania dipolowego między cząsteczkami adsorbatu. Wyniki pokazują, że klastry o małej ilości atomów mogą być użyteczne do zgrubnego oszacowania własności katalitycznych powierzchni i opisu zjawiska adsorpcji zachodzącego na powierzchni metalu. Można się spodziewać, że dla oszacowania energii oddziaływania zaadsorbowanych cząsteczek z dokładnością większą niż 0.1 eV niezbędne są dużo większe moce komputerowe niż te, którymi dysponowano w ramach realizacji pracy.

4.2 Adsorpcja cząsteczki wodoru na powierzchni (100) Pt

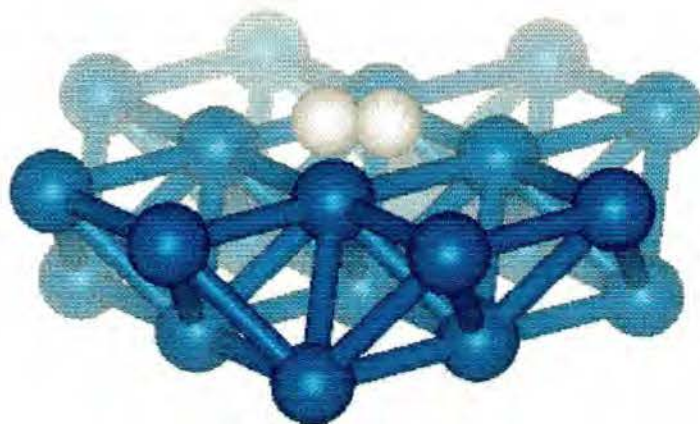
Jednym ze zjawisk zachodzących na granicy między powierzchnią metalu a gazem jest adsorpcja cząsteczek lub atomów gazu na powierzchni. W czasie wiązania molekuly na powierzchni może zachodzić jednoczesna jej dysocjacja. Adsorpcja dysocjatywna cząsteczek gazu na powierzchni metalu jest przedmiotem szeregu prac tak doświadczanych [84-88] jak i teoretycznych [87-92]. Adsorpcję dysocjatywną cząsteczkowego wodoru na powierzchni Pt opisano w pracach [103-105]. W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki obliczeń dotyczących optymalizacji położenia i geometrii cząsteczki H_2 umieszczonej nad klastrem reprezentującym powierzchnię (100) Pt. Jest to bardzo wycinkowe przedstawienie zjawiska adsorpcji. Rozpatrywano problem czy możliwa jest rejestracja zjawiska dysocjacji cząsteczki przy zadanym początkowym położeniu cząsteczki H_2 . Pełny obraz sytuacji otrzymuje się w obliczeniach wieloparametrowej powierzchni energii potencjalnej dla układu: adsorbowana cząsteczka plus powierzchnia [102]. Rozdział 4.5, w którym dyskutowane są rezultaty zachowania się cząsteczki H_2 na powierzchni (100) wodoru tytanu traktuje w dokładniejszy sposób problem oddziaływania cząsteczki z powierzchnią.

4.2.1 Metoda obliczeniowa dysocjacji cząsteczki wodoru.

Do obliczeń adsorpcji cząsteczki H_2 na powierzchni (100) Pt wykorzystano program FastStruct/SimAnn3.00/Acelrys Inc. wchodzący w skład pakietu InsightII. Obliczenia wykonano za pomocą funkcjonału gęstości w wersji przybliżenia lokalnego (LDA) jak opisano to w rozdz. 2.2.6. Do symulacji powierzchni (100) Pt skonstruowano klastery składający się z dwóch warstw: górnej zbudowanej z 12 atomów Pt i dolnej złożonej z 9 atomów Pt.

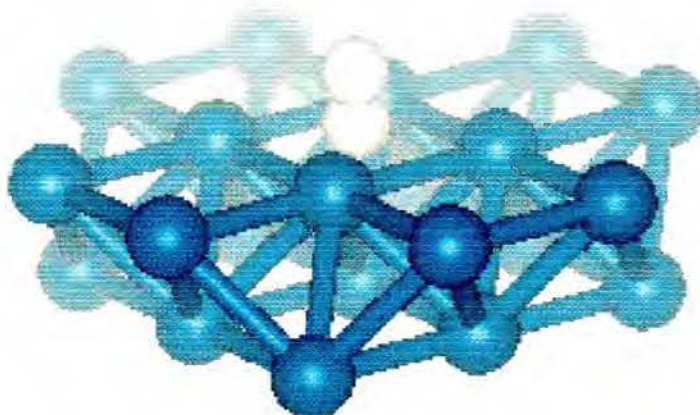
Klastery zostały zbudowane zgodnie z symetrią komórki elementarnej Pt (struktura ccp, grupa punktowa Fm-3m) z zachowaniem odległości międzyatomowych pomiędzy atomami Pt (geometria klastra w czasie obliczeń nie była zmieniana).

W obliczeniach rozważono dwie geometrie układu klastrow plus cząsteczka. Rysunek 16 przedstawia klastrow 21 atomów platyny z cząsteczką wodoru ustawioną poziomo nad przecięciem diagonalnych komórki powierzchniowej (100) Pt. Oba atomy wodoru znajdowały się na wysokości 0.44 Å nad powierzchnią klastrow, odległość atomów wodoru była równa 0.85 Å – obie wartości zostały wybrane arbitralnie).



Rys. 16 Klastrow 21 atomów Pt z cząsteczką wodoru ustawioną poziomo (0.44 Å nad powierzchnią klastrow, odległość atomów wodoru równa 0.85 Å).

Rysunek 17 przedstawia klastrow 21 atomów platyny z innym położeniem początkowym molekuly wodoru, tj z cząsteczką wodoru ustawioną pionowo nad przecięciem diagonalnych komórki powierzchniowej (100) Pt (atom wodoru bliższy powierzchni klastrow znajdował się na wysokości 0.24 Å nad powierzchnią klastrow, odległość atomów wodoru była równa odległości równowagowej dla cząsteczki wodoru (0.74 Å, [145]) – wartości zostały przyjęte arbitralnie).

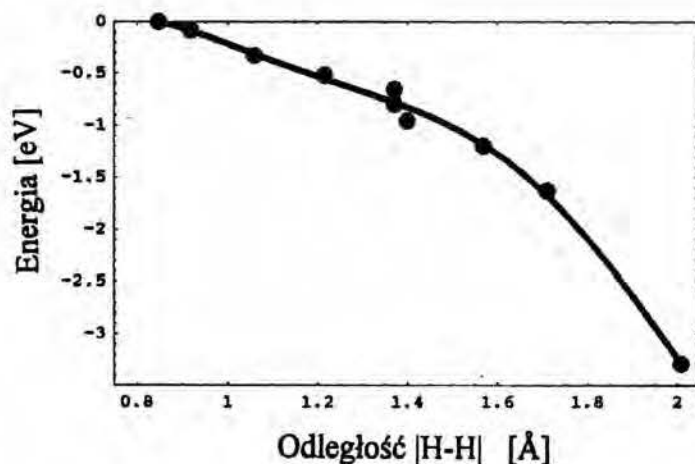


Rys. 17 Klaster 21 atomów Pt z adsorbowaną cząsteczką wodoru ustawioną pionowo (atom wodoru bliższy powierzchni klastra znajdował się na wysokości 0.24 Å nad powierzchnią klastra, odległość atomów wodoru była równa 0.74 Å).

Program FastStruct/SimAnn zapewnia optymalizację geometrii układu, tzn. taką zmianę położenia atomów, aby uzyskać najbliższe minimum lokalne energii całkowitej stanu podstawowego dla tego układu. W każdym kroku iteracyjnym obliczana jest energia zmodyfikowanej geometrii układu. Obliczenia tego typu z natury swojej mają przybliżony charakter z tego względu, że geometria początkowa układu może nie leżeć w basenie przyciągania minimum globalnego. Jest to szczególnie istotne dla układów o większej liczbie atomów. Przybliżonym rozwiązaniem tego problemu jest unieruchomienie określonych atomów układu i jednocześnie zapewnienie swobody ruchu dla interesującej grupy atomów. Zapewnia to dużo szybszą realizację obliczeń. W tym przypadku zostały unieruchomione atomy platyny wchodzące w skład klastra. Pozwoliło to na uniknięcie sztucznych efektów związanych z relaksacją atomów platyny na granicy klastra. Atomy cząsteczki wodoru (rysunki 16,17) miały swobodę ruchu. Takie postępowanie jest uzasadnione tym, że atomy cząsteczki wodoru w minimalnym stopniu wpływają na zachowanie się górnej powierzchni klastra. Tym samym w obliczeniach nie była uwzględniana relaksacja górnej powierzchni klastra Pt.

4.2.2 Rezultaty obliczeń.

Rysunek 18 przedstawia zależność energii całkowitej klastra z zaadsorbowaną cząsteczką wodoru położoną poziomo (położenie początkowe) od odległości pomiędzy atomami wodoru. Zero energii oznacza energię całkowitą (15421.1 eV) dla klastra złożonego z 21 atomów Pt i poziomej cząsteczki wodoru, w której odległość $|H - H|$ wynosiła 0.85 Å (rys 16).

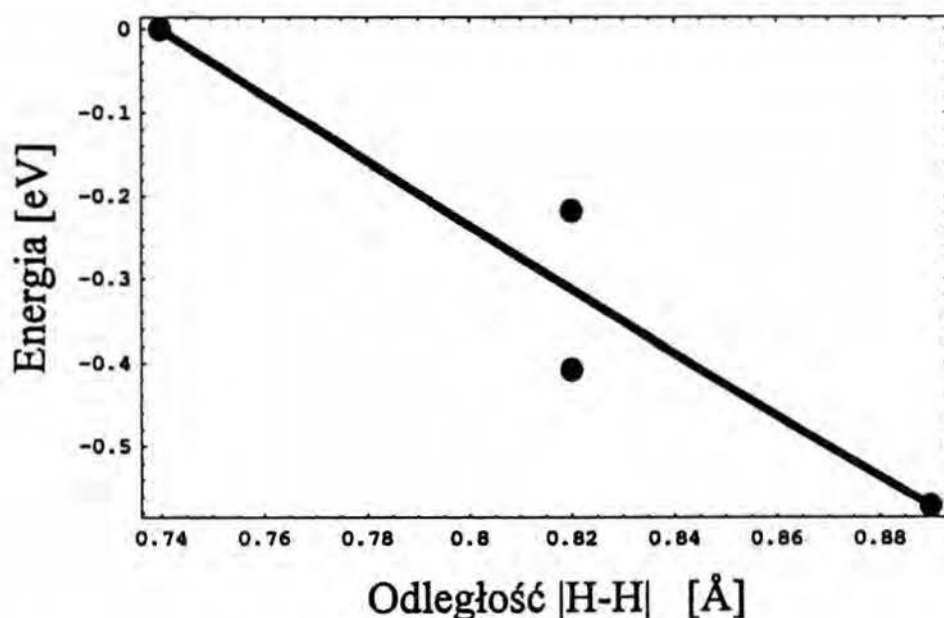


Rys. 18 Wartości energii całkowitej klastra 21 atomów Pt z położoną poziomo cząsteczką wodoru otrzymane w kolejnych krokach optymalizacji przedstawione jako funkcja odległości między atomami wodoru. Punkty oznaczają energię otrzymaną w kolejnych krokach minimalizacji, energia początkowej konfiguracji układu jest przyjęta jako zero.

Z wykresu 18 widać, że optymalizacja nie została zakończona. Niemniej jednak kolejne kroki optymalizacji geometrii wskazują, że preferowana energetycznie jest struktura, w której cząsteczka wodoru ulega dysocjacji. Atomy wodoru rozsuwają się w kierunku atomów Pt położonych na diagonalnej komórki powierzchniowej przy czym pozostają na tej samej wysokości równej 0.46 Å nad powierzchnią klastra. Cząsteczka ulega rozdzieleniu na dwa indywidualne atomy wodoru (odległość $|H - H| = 2.0$ Å).

Rysunek 19 przedstawia zależność energii całkowitej klastra z adsorbowaną cząsteczką wodoru położoną pionowo (położenie początkowe – rys. 17) od odległości atomów

wodoru. Także w tym przypadku minimum energetyczne nie zostało osiągnięte. Zero energii oznacza energię całkowitą dla klastra złożonego z 21 atomów Pt i pionowej cząsteczki wodoru, w której odległość $|H - H|$ wynosiła 0.74 \AA (rys. 17). Zgodnie z rysunkiem 19 cząsteczka wodoru ulega dysocjacji w procesie optymalizacji geometrii. Atomy wodoru rozsuwają się w kierunku pionowym pozostając nad przecięciem diagonalnych komórki powierzchniowej. Cząsteczka zachowuje z dużą dokładnością kierunek prostopadły do powierzchni. Górny atom cząsteczki H_2 ulega odsunięciu od powierzchni klastra (o 0.09 \AA w stosunku do położenia początkowego), a dolny zbliża się do powierzchni klastra (o 0.06 \AA w stosunku do położenia początkowego).



Rys. 19 Funkcja energii całkowitej klastra 21 atomów Pt z pionowo umieszczoną cząsteczką wodoru w zależności od odległości pomiędzy atomami wodoru.

Optymalizacja geometrii nie została zakończona, gdyż obliczenia stały się niestabilne:

- dla układu przedstawionego na rysunku 14 energia w następnych krokach iteracji ulegała zbyt dużemu obniżeniu,
- dla układu przedstawionego na rysunku 15 energia w następnych krokach iteracji wzrastała.

4.2.3 Podsumowanie wyników.

Dynamika zmian energii przedstawiona na rysunkach 18 i 19 odzwierciedla tendencję zmian geometrii cząsteczki wodoru. Zgodnie z obliczeniami wodór cząsteczkowy ulega dysocjacji na powierzchni platyny i zdysocjowane atomy przesuują się w kierunku atomów platyny. Jednak w tego typu obliczeniach konieczne jest uwzględnienie zmian odległości pomiędzy atomami platyny. Należało by zatem powiększyć rozmiary rozpatrywanego klastra i uwzględnić możliwość ruchu atomów platyny sąsiadujących z wodorem. Niestety nie dysponowano odpowiednimi mocami komputerowymi dla przeprowadzenia takich obliczeń i dlatego jako temat następnych badań został wybrany układ, w którym zaadsorbowane atomy pozostają na powierzchni adsorbentu. Szersze potraktowanie problemu dynamiki adsorpcji jest przedstawione w rozdziale 4.5 traktującym o adsorpcji dysocjatywnej cząsteczki wodoru nad powierzchnią (100) wodoru tytanu.

Podsumowując metoda optymalizacji geometrii polegającej na znalezieniu stanu podstawowego układu zastosowana do symulacji zachowania się cząsteczki arbitralnie umieszczonej nad powierzchnią klastra metalu może dać jakościowe wyniki dotyczące dysocjacji cząsteczki. Możliwa jest odpowiedź na pytanie czy dysocjacja dla określonej geometrii układu zachodzi i w jakim kierunku przebiega proces. Na przykład można przewidzieć czy zaadsorbowane atomy pozostają na powierzchni. Tego typu obliczenia można traktować jako wstępne do obliczeń powierzchni energii potencjalnej układu, dzięki której uzyskuje się szczegółową znajomość dynamiki dysocjacji cząsteczki adsorbowanej na powierzchni metalu lub jego związku [102-105].

4.3 Adsorpcja wodoru na powierzchni (100) TiH₂.

Poniżej zostaną przedstawione wyniki obliczeń własności wodoru adsorbowanego na powierzchni wodorku tytanu TiH₂. Dlaczego taki układ został wybrany do badań:

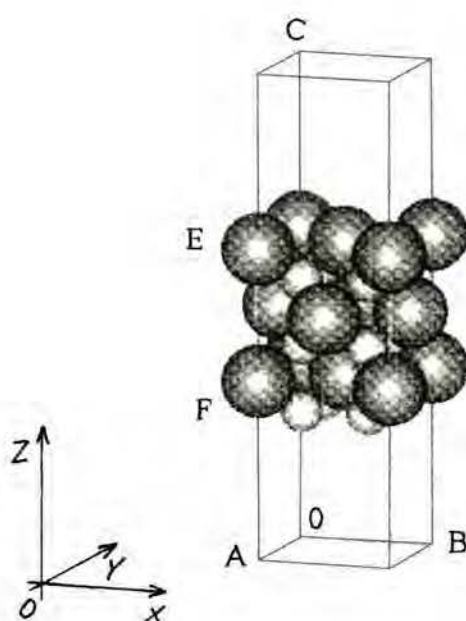
- cząsteczka wodoru jest najprostszą z cząsteczek zawierającą 2 elektrony. Obliczenia dla takiej cząsteczki są najszybsze.
- oddziaływanie atomów wodoru w cząsteczce ma stosunkowo krótki zasięg. Jeżeli zatem rozpatrujemy proces dysocjacji cząsteczki w obecności powierzchni, to w przypadku cząsteczki wodoru wielkość obszaru powierzchni istotnego dla oddziaływań będzie mniejsza niż w innych przypadkach. Można zatem prowadzić obliczenia dla mniejszych fragmentów powierzchni.
- wstępne obliczenia wykazały, że atom wodoru nie wnika w głąb wodorku tytanu i pozostaje nad powierzchnią. Można zatem w pierwszym przybliżeniu pominąć zmiany odległości między atomami powierzchni. W przypadku gdyby atom wodoru wchodził pod powierzchnię należałoby uwzględnić zmiany odległości międzyatomowych spowodowane rozpychaniem sieci przez dyfundujący atom.
- układ wodór/woderek tytanu był badany techniką potencjometru statycznego przez zespół prof. R. Dusia z Instytutu Chemii Fizycznej [119]. Istniała więc możliwość porównania otrzymanych wyników teoretycznych z wynikami doświadczalnymi.

W obliczeniach rozważano wodór na najprostszej powierzchni wodorku tytanu, tj. powierzchni (100) z górną warstwą atomów tytanu. Powierzchnia (100) posiada trzy symetryczne miejsca, w których istnieje możliwość wiązania atomów: nad atomem Ti (pozycja wierzchołkowa), pomiędzy sąsiednimi atomami Ti (pozycja mostkowa), pomiędzy trzema atomami Ti (pozycja odpowiadająca powierzchniowej luce oktaedrycznej). Dla atomów wiązanych w tych położeniach obliczona została energia wiązania przy pomocy metod LDA i GGA.

4.3.1 Obliczenia adsorpcji wodoru.

Obliczenia adsorpcji wodoru na TiH_2 zostały przeprowadzone z wykorzystaniem programu DMol³/Cerius2v3.8 firmy Accelrys Inc. [126-128] rozwiązującego równania Kohna-Shama w ramach formalizmu funkcjonału gęstości. Gęstość elektronowa została wyrażona w bazie DND dla każdego orbitalu elektronowego, bez rozróżniania polaryzacji spinowej [147]. Wykorzystano metodę mieszania gęstości elektronowej w obliczeniach stanu podstawowego klastra TiH_2 z atomem wodoru na jego powierzchni. W metodzie LDA wykorzystano parametryzację funkcjonału korelacyjno-wymennego zaproponowanego przez Perdew i Wang (pwc) [117]. Jako rozwinięcie gradientowe GGA zostało użyte przybliżenie Becke, Lee, Yang i Parr (BLYP) [118]. W programie użyto standardowych parametrów pozwalających na uzyskanie i przyspieszenie samouzgodnienia gęstości elektronowej w zadanym ciągu iteracji. W celu osiągnięcia samouzgodnienia gęstości elektronowej stosowano opcję „Thermal = 0.02”, która uwzględnia rozkład Fermiego i zakłada częściowe obsadzenie poziomów wokół poziomu Fermiego na początku obliczeń. Elektrony mają możliwość szybszej relaksacji do układu o minimalnej energii. Dla zwiększenia szybkości obliczeń, przy jednoczesnym zachowaniu dokładności energii całkowitej zastosowano wielkość samouzgodnienia normy gęstości elektronowej równą 0.0025.

W obliczeniach reprezentowano powierzchnię TiH_2 przy użyciu superkomórki przedstawionej na rysunku 20.



Rys. 20 Widok superkomórki reprezentującej powierzchnię TiH_2 . Atomy tytanu i wodoru przedstawione są odpowiednio przez duże i małe kule. Długości boków superkomórki wynoszą: $OA = 4.528 \text{ \AA}$, $OB = 4.528 \text{ \AA}$, $OC = 27.5 \text{ \AA}$ [120]. Stosunek ilości atomów wodoru do atomów tytanu wynosi 2:1, co odpowiada stechiometrii wodorku tytanu.

Symulowana powierzchnia jest konstruowana w ten sposób, że kilka warstw atomów wodoru i tytanu, umieszczonych względem siebie tak jak w kryształach TiH_2 rozmieszczono wewnątrz wydłużonej superkomórki o długościach boków równoległych do powierzchni równych długościom boków komórki elementarnej wodorku metalu. Program DMol³/Accelry Inc. wykonuje obliczenia wykorzystując periodyczne warunki brzegowe. Zatem układ atomów pokazanych na rysunku 20 reprezentuje nieskończoną warstwę TiH_2 rozciągającą się w kierunku X i Y. Periodyczne warunki brzegowe są użyte również w kierunku Z co odpowiada periodycznej strukturze warstw. Naturalnie ważną rzeczą jest przyjęcie takiej długości superkomórki, aby sąsiednie warstwy nie oddziaływały na siebie wzajemnie. W obliczeniach skoncentrowano się na powierzchni (100) TiH_2 . Jest to jedna z powierzchni niskowskaźnikowych, których udział w układach polikrystalicznych jest rzędu 80%. Pozwala to na porównanie uzyskanych wyników z

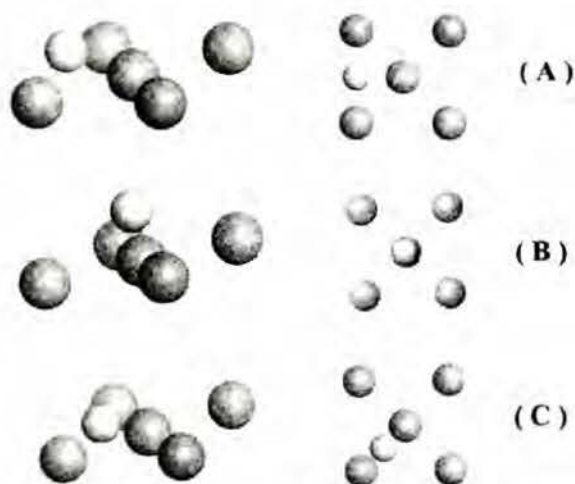
rezultatami [119]. W doświadczeniach tych warstwę TiH_2 tworzono przez naparowanie tytanu i następnie nasycanie go wodorem, a zatem nie było kontroli struktury powierzchni i jej orientacji.

Rozpatrywana powierzchnia TiH_2 zbudowana jest z 5 atomów: jeden w centrum i cztery w rogach komórki powierzchniowej. Odległości międzyatomowe odpowiadają odległościom w kryształ TiH_2 [120]. W literaturze dotyczącej symulacji powierzchni metalu, lub klastra go reprezentującego zwykle brane są pod uwagę trzy warstwy atomowe [109]. W pracy konstruowano powierzchnię zbudowaną z 6 warstw. Dyskusja ilości wartości rozpatrywanych w symulacjach zawarta jest w rozdz. 4.6.2.3. Trzy warstwy zbudowane są z 4 atomów wodoru i trzy składają się z dwóch atomów Ti (jak pokazano na rys. 20). Pozycje atomów ustalone są zgodnie z położeniami jakie zajmują one w kryształ TiH_2 . Ułożenie atomów wodoru tytanu jest zgodne z symetrią $F4/mmm$ charakteryzującą tetragonalną komórkę elementarną zdeformowanej komórki typu CaF_2 . Odległość pomiędzy górną warstwą Ti a dolną H równa się 5.3482 \AA co odpowiada odległości w kryształ TiH_2 dla temperatury $T = 79 \text{ K}$. Mając na uwadze periodyczne warunki brzegowe, atomy tytanu znajdujące się na ścianach i krawędziach należą również do sąsiednich superkomórek. Zatem rozpatrywana superkomórka zawiera efektywnie 6 atomów tytanu i 12 atomów wodoru, a więc ma taką samą stechiometrię jak kryształ TiH_2 . W obliczeniach nie przeprowadzono relaksacji górnej warstwy tytanu, gdyż ze względu na małą ilość atomów efekt takiego zabiegu byłby sztuczny (rozdz. 4.6.2.3).

Adsorpcję wodoru modelowano umieszczając atom, lub kilka atomów wodoru nad górną powierzchnią Ti. W związku z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych atomy wodoru nad powierzchnią reprezentują warstwę wodoru nad TiH_2 . Oczywiście bardziej właściwą metodą byłoby powiększenie rozmiarów komórki TiH_2 , tak aby pojedynczy atom czy cząsteczka nad nią umieszczona mogłaby być traktowana jako izolowana. Niestety takie podejście zwiększa znacząco czas obliczeń. Przyjęto długość boku superkomórki $OC = 27.5 \text{ \AA}$. Wielkość ta zapewnia, że można zaniedbać oddziaływanie wodoru i warstwy tytanu w superkomórce znajdującej się poniżej.

Rozpatrywano trzy pozycje adsorpcji wodoru nad powierzchnią (100) TiH_2 : wierzchołkową, mostkową i powierzchniowej luki oktaedrycznej (rysunek 21). Oznacza

to, że dzięki periodycznym warunkom brzegowym następuje pokrycie 25% miejsc typu mostkowego i 50% miejsc typu wierzchołkowego i powierzchniowej luki oktaedrycznej.



Rys. 21 Miejsca adsorpcji atomu wodoru na powierzchni TiH_2 , widok z boku i z góry; (a) – pozycja powierzchniowej luki oktaedrycznej, (b) – pozycja wierzchołkowa, (c) – pozycja mostkowa.

4.3.2 Rezultaty obliczeń

W symulacjach obliczano energię całkowitą E_C jako energię stanu podstawowego układu elektronowego dla superkomórki z warstwą TiH_2 i pojedynczym atomem wodoru umieszczonym na różnych wysokościach nad powierzchnią. Na tej podstawie obliczono energię oddziaływania atomu wodoru z powierzchnią, którą zdefiniowano następująco:

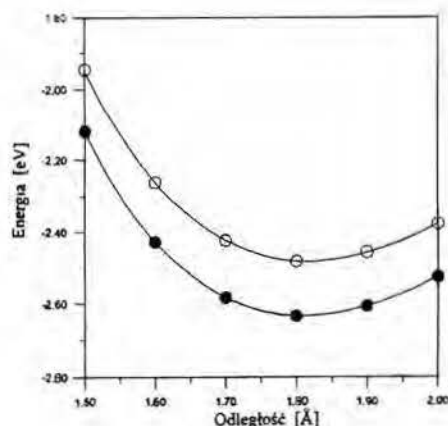
$$E_{ad} = E_C - E_0 \quad (76)$$

gdzie:

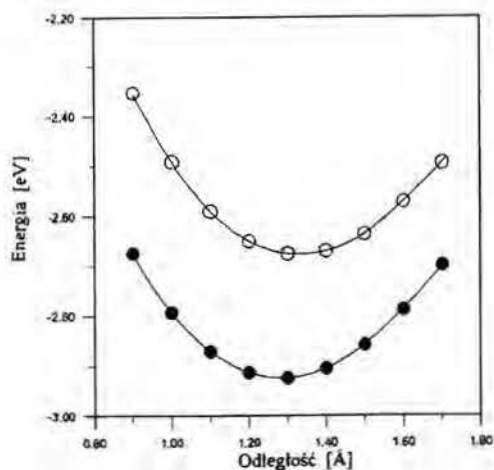
E_C energia całkowita układu: superkomórka plus wodór,

E_0 energia dla układu: powierzchnia TiH_2 z atomem wodoru umieszczonym na wysokości 14.33 Å (górna ścianka superkomórki).

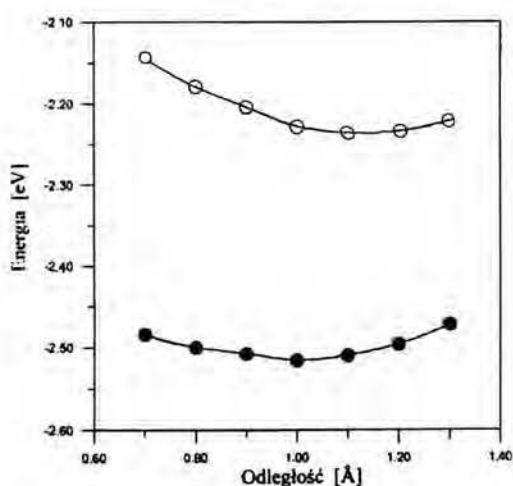
Rezultaty obliczeń opartych o przybliżenia LDA i GGA przedstawiono na rysunkach 22-24 [122].



Rys. 22 Energia oddziaływania atomu wodoru w pozycji wierzchołkowej nad powierzchnią (100) TiH_2 jako funkcja odległości od powierzchni. Wyniki LDA przedstawione są jako czarne kółka, wyniki GGA – białe kółka.

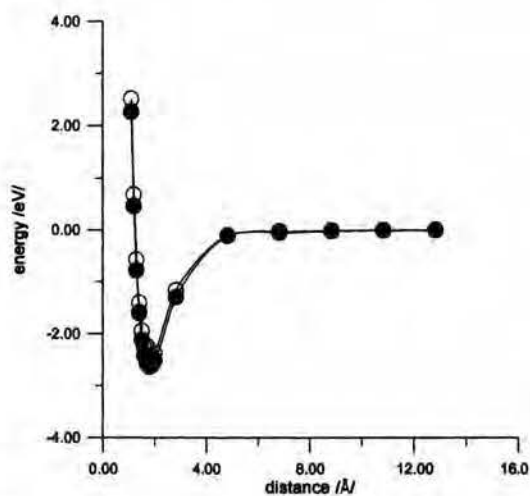


Rys. 23 Energia oddziaływania atomu wodoru w pozycji mostkowej nad powierzchnią (100) TiH_2 jako funkcja odległości od powierzchni. Oznaczenia jak na rysunku 22.



Rys. 24 Energia oddziaływania atomu wodoru w pozycji powierzchniowej luki oktaedrycznej nad powierzchnią (100) TiH_2 jako funkcja odległości od powierzchni. Oznaczenia jak na rysunku 22.

Dla pozycji wierzchołkowej wykonano dodatkowo obliczenia dla dużych odległości wodoru od powierzchni (rysunek 25).



Rys. 25 Energia wiązania atomu wodoru na powierzchni (100) TiH_2 w pozycji wierzchołkowej jako funkcja odległości od powierzchni (białe kółka – obliczenia GGA, czarne kółka – obliczenia LDA).

Energia całkowita układu wodór plus powierzchnia zmienia się dla odległości mniejszej niż 6 Å. Powyżej tej wartości nie obserwowano wpływu odległości od powierzchni na energię. Można przyjąć, że oddziaływanie wodoru z powierzchnią stało się zaniedbywalne. Próby dopasowania kształtu potencjału oddziaływania do potencjału Lennarda-Jonesa opisującego oddziaływanie cząsteczki z powierzchnią $A/r^{10} + B/r^4$ nie dały rezultatu. Świadczy to o złożonym charakterze oddziaływania pomiędzy wodorem a powierzchnią TiH₂ i pomiędzy wodorami w sąsiednich komórkach powierzchniowych. Rozważany atom wodoru adsorbowany nad powierzchnią wodoru reprezentuje monowarstwę wodorową adsorbowaną na tej powierzchni. Energia oddziaływania jest nieznacznie mniejsza od energii wiązania na skutek oddziaływań bocznych między wodorami w warstwie wodorowej. Jednakże znaczna odległość pomiędzy atomami wodoru (4.528 Å) w porównaniu z rozmiarem atomu wodoru pozwala sądzić, że obliczona wartość jest praktycznie energią wiązania. W celu poprawienia wyniku należałoby uwzględnić w obliczeniach pojedynczy atom wodoru nad większym fragmentem powierzchni, co było niemożliwe ze względów obliczeniowych.

4.3.2 Dyskusja wyników

Rysunek 22 pokazuje zależność energii oddziaływania zaadsorbowanego atomu wodoru w pozycji wierzchołkowej od wysokości nad powierzchnią TiH₂. Wyniki otrzymane z użyciem metody LDA (ciemne kółka) są przedstawione razem z wynikami GGA (jasne kółka). Zależności energii od odległości w obu przypadkach są podobne, przy czym minimum odpowiadające najniższej energii jest dla wysokości równej 1.81 Å. Podobnie jak i dla innych położeń energie wiązań obliczone metoda LDA są około 10% większe w porównaniu do metody GGA.

Energie oddziaływania atomu wodoru umieszczonego w pozycji mostkowej i powierzchniowej luki oktaedrycznej są pokazane odpowiednio na rysunkach 23 i 24. Energie adsorpcji równe maksimum energii oddziaływania dla poszczególnych pozycji wiązania na powierzchni (100) TiH₂ podane są w tabeli 4.

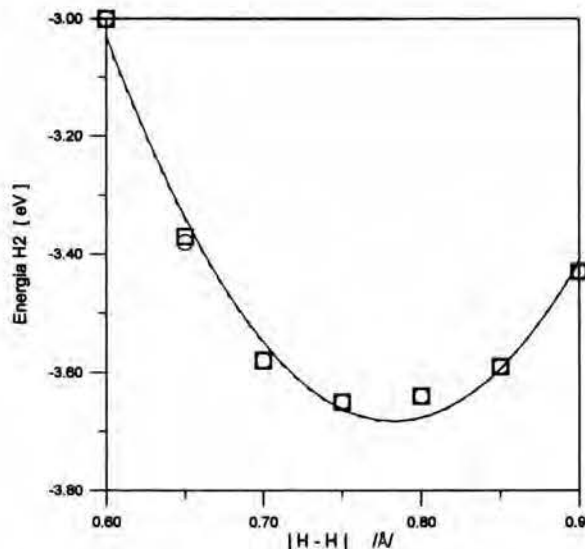
Energia adsorpcji została obliczana ze wzoru:

$$E_{ad} = E_C - E_0 + \frac{1}{2} E_{H_2} \quad (77)$$

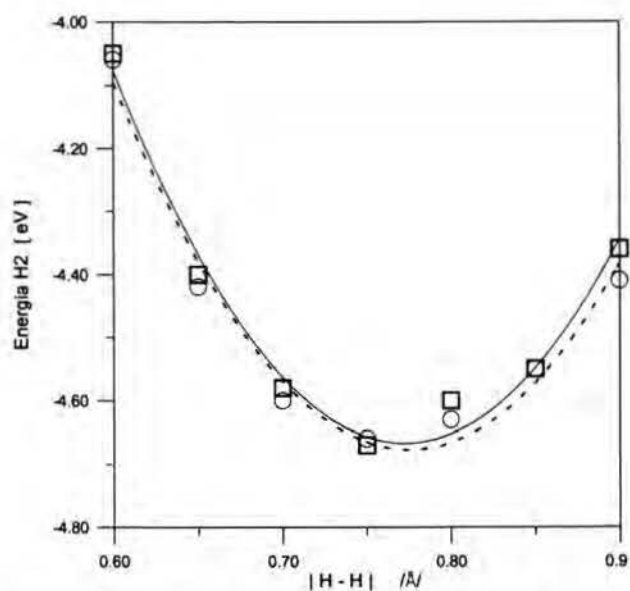
gdzie:

E_C energia całkowita układu, E_0 energia dla układu: powierzchnia TiH_2 z atomem wodoru umieszczonym na wysokości 14.33 Å (górną ścianką superkomórki), E_{H_2} wartość energii wiązania cząsteczki wodoru. Uwzględnienie wiązania cząsteczki wodoru wynika z faktu, że poza powierzchnią metalu wodór nie występuje w postaci atomowej, ale wiązany jest w cząsteczce.

W celu obliczenia energii wiązania atomów wodoru w cząsteczce H_2 przeprowadzono obliczenia dla cząsteczki wodoru umieszczonej w superkomórce o wymiarach równych wymiarom superkomórki ($OA = 4.528$ Å, $OB = 4.528$ Å, $OC = 27.5$ Å), dla której wykonywano obliczenia adsorpcji wodoru na powierzchni TiH_2 . Rysunki 26 i 27 przedstawiają wyniki obliczeń minimalizacji energii dwóch atomów wodoru w zależności od ich odległości w przypadku pionowego i poziomego ustawienia cząsteczki w superkomórce (metody LDA i GGA).



Rys. 26 Energia dwóch atomów wodoru w zależności od odległości między nimi (obliczenia LDA): kwadraty – położenie pionowe w superkomórce, kółka – położenie poziome.



Rys. 27 Energia dwóch atomów wodoru w zależności od odległości między nimi (obliczenia GGA): kwadraty – położenie pionowe w superkomórce, kółka – położenie poziome.

Nakrywanie się krzywych minimalizacji energii świadczy o niewielkich różnicach wynikających z przyjętej geometrii superkomórki. Energia wiązania dla cząsteczki wodoru równa się 3.68 eV (obliczenia LDA) i 4.69 eV (obliczenia GGA). Precyzyjną wartość energii wiązania dla cząsteczki wodoru można znaleźć w pracach [121,123] i wynosi ona 4.728 eV. Jednakże w pracy konsekwentnie posługiwano się wynikami otrzymanymi metodami LDA i GGA w ramach programu Dmol³/Accelrys Inc..

Tabela 4 Energie adsorpcji i odległości atomu wodoru od powierzchni TiH_2 odpowiadające minimum energii oddziaływania. Porównano wyniki otrzymane metodami LDA i GGA.

	pozycja wierzchołkowa		pozycja mostkowa		pozycja powierzchniowej luki oktaedrycznej	
	d [Å]	E_0 [eV]	d [Å]	E_0 [eV]	d [Å]	E_0 [eV]
LDA	1.809	0.79	1.283	1.080	1.005	0.67
GGA	1.816	0.135	1.329	0.335	1.139	-0.105

Z porównania wyników wynika, że obie metody : LDA i GGA dają jakościowo zgodne wyniki, tj. przewidują zbliżone odległości odpowiadające najbardziej stabilnym położeniom wodoru nad wszystkimi rozważanymi pozycjami. Energia adsorpcji dla pozycji mostkowej jest największa co oznacza, że obsadzenie tego stanu jest najbardziej prawdopodobne. Zatem wodór adsorbuje pomiędzy sąsiednimi atomami Ti podobnie jak to ma miejsce w kryształach, przy czym odległości międzyatomowe są inne. W kryształach TiH_2 odległość pomiędzy warstwami wodoru i tytanu równa się 1.070 Å, podczas gdy obliczona wartość odległości atomu wodoru od powierzchni wynosi: 1.329 Å (GGA), 1.283 Å (LDA).

Obliczenia przeprowadzone w ramach przybliżeń LDA i GGA zgodnie przewidują podobną odległość wodoru od powierzchni, jednakże wartości energii wiązania są różne. Zgodnie z przybliżeniem LDA wynosi ona 2.92 eV, a w ramach przybliżenia GGA jest ona równa 2.68 eV. Energia adsorpcji atomu wodoru równa się w ramach przybliżenia LDA 1.08 eV lub 0.335 eV w ramach GGA, jeśli uwzględnić energię wiązania cząsteczki wodoru (równanie 77). Wartość 0.335 eV w przybliżeniu zgadza się z ciepłem adsorpcji 0.19 eV (na cząsteczkę wodoru) obliczonym ze zmiany potencjału powierzchniowego podczas adsorpcji wodoru na powierzchni TiH_2 [119]. Energia adsorpcji obliczona metodą LDA (1.080 eV/atom) daje zbyt dużą wartość w porównaniu z przybliżeniem

GGA. Wielkość ciepła adsorpcji obliczona jest z zadawalającą dokładnością jeśli weźmie się pod uwagę przybliżony charakter obliczeń w stosunku do eksperymentu:

- napyłona powierzchnia warstwy tytanu w potencjometrze statycznym ma bardzo złożony kształt, w obliczeniach przyjęto powierzchnię (100) monokryształu TiH_2 ,
- w obliczeniach rozpatrywano ograniczoną ilość warstw Ti i H w superkomórce; podczas gdy zmiana gęstości elektronowej spowodowana przez zaadsorbowany atom wodoru przenosi się w głąb powierzchni TiH_2 (rozdziału 4.6.2.3),
- nie uwzględniono relaksacji górnej warstwy Ti.
- obliczenia LDA i GGA wykonane zostały dla temperatury 0 K, natomiast w doświadczeniu adsorpcję wodoru prowadzono w temperaturze 78 K.

Mimo przybliżonego charakteru obliczeń w stosunku do doświadczenia i małej skali rozpatrywanego układu symulacje wykorzystujące metody funkcjonału gęstości mogą służyć do obliczeń parametrów adsorpcji monowarstw wodoru na powierzchni metalu przejściowego, w tym do obliczenia ciepła reakcji.

4.4 Warstwy wodoru na powierzchni (100) wodoru tytanu.

Metoda teorii funkcjonału gęstości jest wykorzystywana do obliczeń zjawisk powierzchniowych i przewidywanego mechanizmu adsorpcji. Pozwala ona znaleźć najbardziej prawdopodobne miejsca na powierzchni metalu, w których zachodzi adsorpcja atomów czy cząsteczek. Jak pokazano w rozdz. 4.3.2 przybliżenie lokalne funkcjonału gęstości (LDA) jakkolwiek obliczeniowo prostsze w szacowaniu energii wiązania adsorbowanych atomów daje zbyt duże wartości energii adsorpcji. Stąd w dalszej analizie zjawiska adsorpcji oparto się w obliczeniach na aproksymacji gradientowej (GGA) funkcjonału gęstości. Obliczenia wykonano za pomocą programu Dmol³/Cerius2v4.2 firmy Accelrys Inc. jak opisano to w rozdz. 4.3.1.

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki dotyczące możliwości tworzenia się warstw wodorowych na powierzchni (100) wodoru tytanu. W rozdz. 4.3 skoncentrowano się na adsorpcji pojedynczych atomów wodoru na powierzchni wodoru tytanu [122]. W obliczeniach stabilności warstw wodorowych na powierzchni TiH_2

również zastosowano metodę superkomórki do symulacji powierzchni wodoru tytanu. Stechiometryczny układ warstw Ti i H w komórce reprezentującej powierzchnię był taki sam jak opisany w poprzednim rozdziale (rys. 20). Podobnie jak poprzednio zostały uwzględnione periodyczne warunki brzegowe.

Obliczenia dotyczyły warstw wodoru jakie mogą się tworzyć na trzech wysokosymetrycznych miejscach na powierzchni (100) wodoru tytanu: nad atomem Ti (pozycja wierzchołkowa), w połowie odległości pomiędzy atomem centralnym a narożnym Ti (pozycja mostkowa) i pomiędzy trzema narożnymi atomami Ti (pozycja powierzchniowej luki oktaedrycznej). W poprzednim rozdziale pokazano, że prawdopodobnym miejscem, gdzie jest adsorbowany pojedynczy atom to pozycja mostkowa. W rozdziale 4.4 omówione zostaną obliczenia dotyczące warstw wodorowych wysokopokryciowych na wodoru tytanu i ich stabilności.

4.4.1 Metoda obliczania warstw wodorowych.

Energia oddziaływania pomiędzy powierzchnią i adsorbowaną warstwą uwzględniającą N atomów wodoru w warstwie jest zdefiniowana następująco:

$$E_I(r) = \frac{1}{N} (E_{SL}(r) - E_S - N \cdot E_H) \quad (78)$$

gdzie:

E_{SL} -energia superkomórki z powierzchnią TiH_2 i atomami wodoru na wysokości r nad powierzchnią, E_S - energia atomów warstwy TiH_2 tworzących superkomórkę, E_H - energia swobodnego atomu wodoru (-13.6 eV). Energia oddziaływania E_I liczona jest na jeden atom wodoru i pokazuje o ile różni się energia w atomu wodoru w warstwie od energii atomu swobodnego.

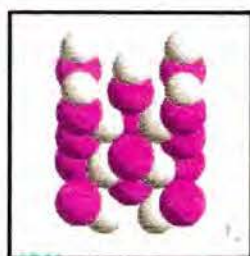
Przeprowadzono obliczenia dla trzech typów monowarstw wodorowych na powierzchni (100) TiH_2 pokazanych na rysunku 28:

- monowarstwa w której atomy wodoru zajmują wszystkie pozycje typu mostkowego (rysunek 28A),

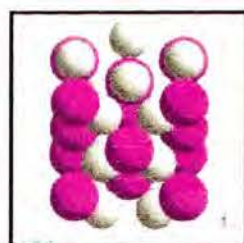
- monowarstwa, w której zajęte są wszystkie pozycje typu wierzchołkowego (rysunek 28B),
- monowarstwa, w której zajęte są wszystkie pozycje typu powierzchniowej luki oktaedrycznej (rysunek 28C).



(A)



(B)



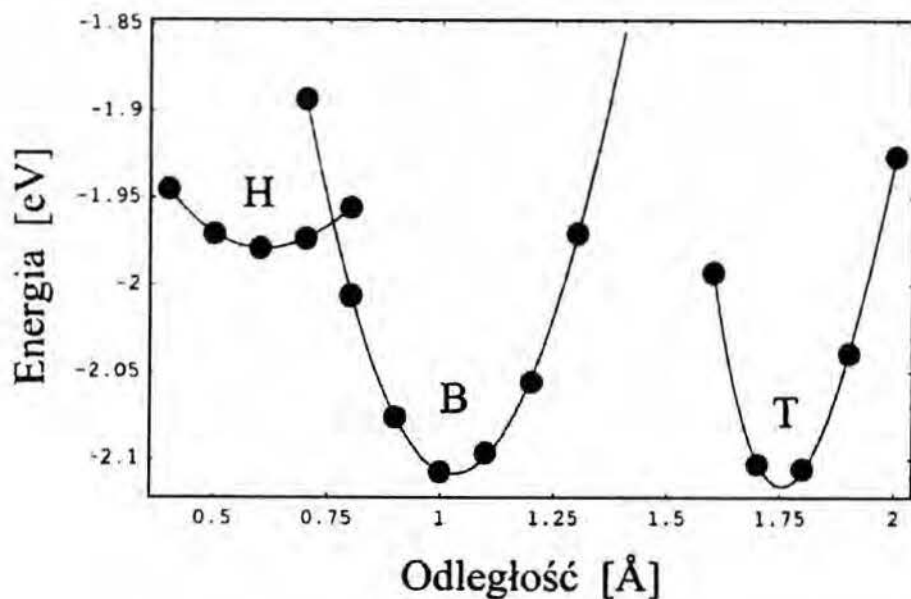
(C)

Rys. 28 Rozpatrywane monowarstwy wodoru na powierzchni TiH_2 ze względu na periodyczne warunki brzegowe odpowiadają: (A) czterem atomom wodoru w pozycji mostkowej, (B) – dwóm atomom w pozycji wierzchołkowej, (C) – dwóm atomom w pozycji powierzchniowej luki oktaedrycznej na superkomórce.

4.4.2 Rezultaty obliczeń.

Energie oddziaływania pomiędzy warstwą a powierzchnią liczoną dla superkomórki, na jeden atom wodoru przedstawione są na rysunku 29 jako funkcje odległości pomiędzy warstwą a górną warstwą tytanu. Skala energii jest wybrana tak, aby dla warstwy oddalonej od powierzchni wodorku tytanu energia oddziaływania była równa zero.

Wszystkie typy warstw traktowane jako całość są stabilne. Tabela 5 przedstawia energie wiązania (tzn. energię warstwy w najbardziej stabilnym położeniu) dla trzech typów obsadzeń, liczoną na jeden atom z uwzględnieniem energii atomu wodoru. Podano odległości dla najbardziej stabilnego położenia rozpatrywanych warstw.



Rys. 29 Energia oddziaływania pomiędzy warstwą a powierzchnią jako funkcja odległości od powierzchni; T,B,H oznaczają odpowiednio warstwy atomów wodoru w pozycji wierzchołkowej, mostkowej i powierzchniowej luki oktaedrycznej.

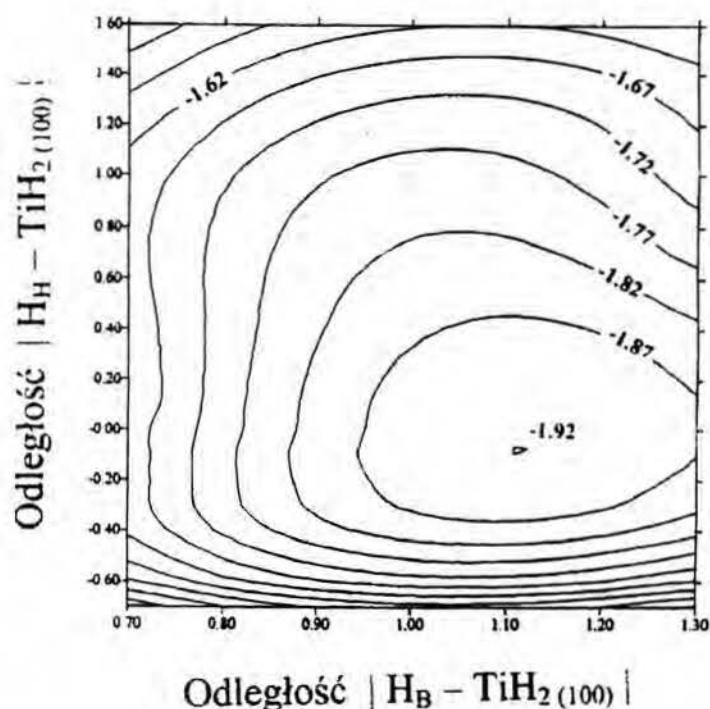
Tabela 5 Energia wiązania liczona na jeden atom wodoru dla warstw zawierające atomy wodoru w pozycjach wierzchołkowej, mostkowej i powierzchniowej luki oktaedrycznej. Podano odległość od powierzchni TiH_2 , dla której energia wiązania jest największa.

	pozycjach wierzchołkowa		pozycja mostkowa		pozycja powierzchniowej luki oktaedrycznej	
	d [Å]	E_0 [eV]	d [Å]	E_0 [eV]	d [Å]	E_0 [eV]
GGA	1.754	2.116	1.029	2.108	0.606	1.98

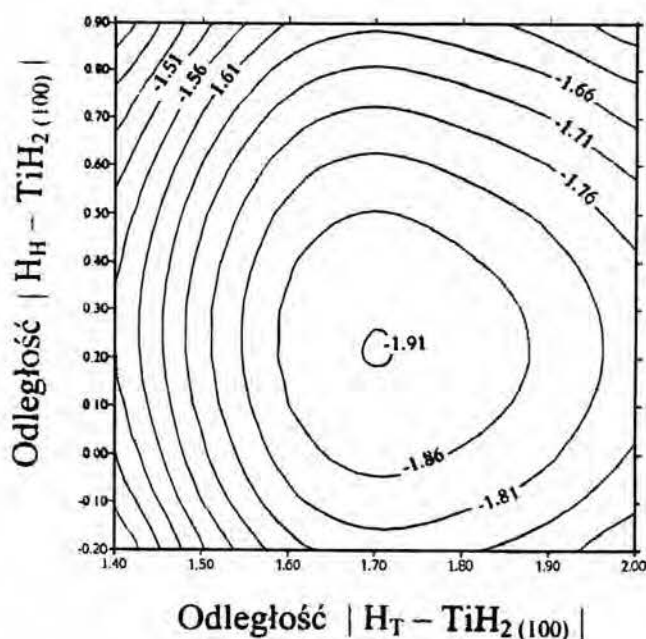
Największe energie wiązania przekraczające 2.1 eV/atom otrzymano dla warstw, w której atomy wodoru umieszczone są w pozycji wierzchołkowej i mostkowej, stąd warstwy te są bardziej stabilne niż monowarstwa złożona z atomów wodoru zajmujących powierzchniowe luki oktaedryczne. Wszystkie rozważane warstwy okazały się bardziej stabilne niż rozproszony układ atomów wodoru oddalonych od powierzchni wodoru tytanu. Jeśli jednak porównać energię wiązania liczoną na atom wodoru w rozważanych warstwach z energią wodoru w cząsteczce wodoru (2.345 eV) to nie istnieje globalnie stabilna monowarstwa wodoru adsorbowana na powierzchni (100) wodoru tytanu. Atomy wodoru tworzące każdą z rozpatrywanych warstw ulegną desorpcji na indywidualne cząsteczki wodoru. Wartość energii wiązania cząsteczki wodoru 2.345 eV obliczono za pomocą programu DMol³/Accelrys Inc.. Tak jak stwierdzono w rozdziale 4.3.2 odniesiono się do powyższej wartości, aby konsekwentnie używać danych obliczonych za pomocą programu DMol³/Accelrys Inc..

Przeprowadzono również obliczenia dla dwóch typów warstw podwójnych wodoru, które mogłyby powstać na powierzchni TiH_2 . Rozważano stabilność warstwy podwójnej złożonej z atomów wodoru w położeniach: mostkowych i w powierzchniowych lukach oktaedrycznych. Dwuwarstwa ta zbudowana jest z monowarstw, które traktowane oddzielnie umieszczają się najbliżej powierzchni (tabela 5). Można się zatem spodziewać jej silnego wiązania z powierzchnią. Jako drugi typ możliwej dwuwarstwy rozważano

układ składający się z monowarstw wodoru umieszczonych w powierzchniowych lukach oktaedrycznych i w pozycjach wierzchołkowych ponieważ monowarstwy wodorowe, których atomy są w podanych pozycjach charakteryzują się największą energią wiązania. Energie warstwy podwójnej jako funkcje odległości pomiędzy tymi warstwami a powierzchnią TiH_2 są przedstawione na rysunku 30 (warstwa podwójna: mostkowa plus powierzchniowa luka oktaedryczna) i rysunku 31 (warstwa podwójna: powierzchniowa luka oktaedryczna plus wierzchołkowa). Energia oddziaływania jest obliczana ze wzoru (78).



Rys. 30 Energia oddziaływania pomiędzy dwuwarstwą złożoną z atomów wodoru w pozycjach: mostkowej i powierzchniowej luki oktaedrycznej, a powierzchnią (100) TiH_2 jako funkcja odległości każdej z monowarstw od powierzchni. Energia ta liczona jest na jeden atom wodoru w warstwie (wzór 78).



Rys. 31 Energia oddziaływania pomiędzy warstwą podwójną złożoną z atomów wodoru w pozycjach: wierzchołkowej i powierzchniowej luki oktaedrycznej, a powierzchnią (100) TiH_2 jako funkcja odległości każdej z monowarstw od powierzchni. Energia ta liczona jest na jeden atom wodoru w warstwie (wzór 78).

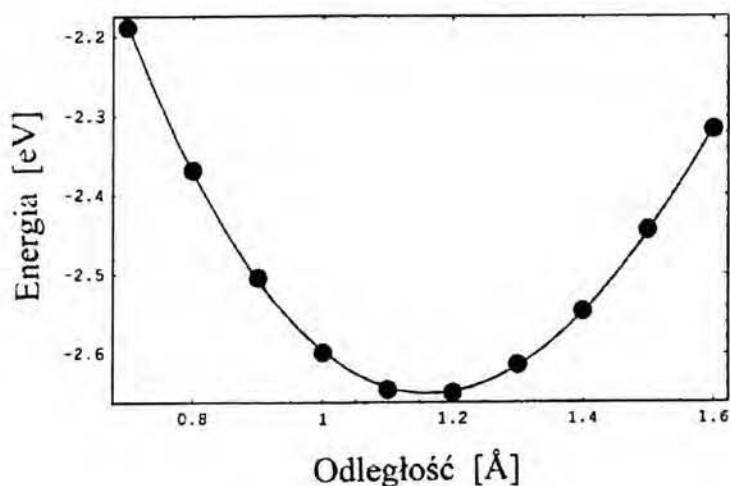
Wyznaczono najbardziej stabilną odległość dwuwarstw od powierzchni. Energie wiązań równają się: 1.92 eV (dwuwarstwa: mostkowa plus powierzchniowa luka oktaedryczna) i 1.91 eV (dwuwarstwa: powierzchniowa luka oktaedryczna plus wierzchołkowa). Zatem wodór w warstwie podwójnej charakteryzuje się mniejszą energią wiązania niż dla monowarstwy zbudowanej z atomów umiejscowionych na jednakowych pozycjach nad powierzchnią wodoru tytanu (wierzchołkowa, mostkowa, powierzchniowa luka oktaedrycznej). Warstwy podwójne nie są globalnie stabilne i atomy wodoru, z których się składają ulegają desorpcji na molekule wodoru.

Obliczono także energię wiązania liczoną na atom wodoru (wzór 78) dla submonowarstwy zbudowanej z dwóch atomów wodoru w pozycji mostkowej leżących na diagonalu komórki powierzchniowej (100) TiH_2 . Założono, że oba atomy są na takiej samej wysokości nad powierzchnią TiH_2 (rysunek 32).



Rys. 32 Rozważana submonowarstwa zbudowana z dwóch atomów wodoru w pozycji mostkowej leżących na diagonalu komórki powierzchniowej (100) TiH_2 .

Wykres zależności energii oddziaływania przypadającej na jeden atom w warstwie jako funkcję odległości submonowarstwy od powierzchni pokazano na rysunku 33.



Rys. 33 Energia oddziaływania pomiędzy submonowarstwą zbudowaną z atomów wodoru leżących na diagonalu komórki a powierzchnią TiH_2 w funkcji odległości warstwy od powierzchni obliczana na jeden atom wodoru submonowarstwy (wzór 78).

Podane wartości (rysunek 33) wyznaczono w stosunku do energii atomu wodoru. Warstwa zbudowana z dwóch atomów znajdujących się w pozycji mostkowej jest

stabilna i energia wiązania równa się 2.658 eV [125]. Odległość pomiędzy warstwą w najbardziej stabilnym położeniu a powierzchnią wynosi 1.16 Å i jest nieznacznie mniejsza niż odległość pomiędzy powierzchnią a submonowarstwą składającą się z atomów wodoru adsorbowanego na powierzchni w pozycji mostkowej zajmujących $\frac{1}{4}$ tych pozycji (1.329 Å [122]) i nieco większa od odległości między warstwą złożoną z 4 atomów w pozycji mostkowej a powierzchnią (1.029 Å, tabela 5). Submonowarstwa odpowiadająca połowicznemu obsadzeniu położeń typu mostkowego okazała się najgęstszym znalezionym pokryciem powierzchni (100) TiH₂ przez wodór.

4.4.3 Podsumowanie wyników.

Zastosowano przybliżenie gradientowe funkcjonału gęstości do obliczania stabilności warstw pojedynczych i podwójnych wodoru na powierzchni (100) TiH₂. Stosując uproszczoną metodę (nie obliczano relaksacji górnej warstwy TiH₂ i korekcji dla potencjału dipolowego [124]) oszacowano, że maksymalna gęstość wodoru na powierzchni wynosi $9.75 \cdot 10^{14}$ at/cm² i że liczona na jeden atom wodoru różnica energii pomiędzy energią zaadsorbowanego wodoru w warstwie z 2 atomami leżącymi na diagonalu w pozycji mostkowej nad powierzchnią TiH₂ i wodoru w cząsteczce wodoru wynosi -0.313 eV. Aby dokładniej oszacować maksymalną gęstość powierzchniową wodoru, który jest stabilnie zaadsorbowany na powierzchni (100) należałoby rozważyć większy fragment powierzchni, gdyż w przypadku rozpatrywanej komórki jeden dodatkowy atom zwiększa gęstość powierzchniową o $4.875 \cdot 10^{14}$ at/cm². Ograniczona moc komputerowa nie pozwoliła na uwzględnienie większej komórki powierzchniowej. Jednak mimo uproszczonych założeń otrzymane wartości gęstości powierzchniowej atomów wodoru, jak też energii wiązania są w dobrej zgodności z doświadczeniem - maksymalna wartość gęstości pokrycia wynosi $5 \cdot 10^{14}$ at/cm² i zmierzone ciepło adsorpcji dla wodoru wynosi 0.095 eV na atom [119]. Należy podkreślić, że obliczenia dotyczyły powierzchni (100) TiH₂, podczas gdy w doświadczeniu adsorpcja wodoru następowała na szorstkiej powierzchni polikrystalicznej. Szerzej o różnicach pomiędzy obliczeniami a eksperymentem powiedziano w rozdz. 4.6.2.3.

4.5 Dysocjacja wodoru na powierzchni (100) wodoru tytanu.

W rozdz. 4.4 przedstawiono rezultaty dotyczące stabilności warstw wodorowych na powierzchni (100) wodoru tytanu. Stwierdzono, że stabilną warstwą jest warstwa składająca się z dwóch atomów wodoru umieszczonych w pozycji mostkowej komórki powierzchniowej leżące na jednej z jej diagonal. W rozdziale 4.5 przedstawiona zostanie dyskusja adsorpcji/desorpcji molekuł wodoru na powierzchni o podanym typie obsadzenia i możliwa ścieżka reakcji, na której zachodzi dysocjacja cząsteczek wodoru.

4.5.1 Metoda obliczeniowa i symulacja komputerowa.

Metoda obliczeń i struktura symulowanej powierzchni wodoru tytanu jest taka sama jak opisana w rozdziale 4.4.1. Obliczenia dokonywano za pomocą aproksymacji gradientowej (GGA) funkcjonu gęstości w parametryzacji BLYP [118]. Jak stwierdzono w rozdziale 4.4 monowarstwy atomów wodoru adsorbowanych w pozycjach: wierzchołkowej, powierzchniowej luki oktaedrycznej lub mostkowej nie są globalnie stabilne i ulegają spontanicznej dekompozycji do swobodnych cząsteczek H_2 . Warstwa z atomami wodoru umieszczonymi na jednej z diagonal komórki powierzchniowej w pozycji mostkowej posiada energię wiązania 2.658 eV, która jest większa niż energia wiązania w cząsteczce H_2 dzięki czemu warstwa taka jest globalnie stabilna.

W celu uzyskania informacji o procesie adsorpcji dysocjatywnej molekuly wodoru prowadzącej do opisanej powyżej submonowarstwy i uzyskania informacji o ścieżce reakcji obliczono energie wybranych konfiguracji pary atomów wodoru nad powierzchnią. Dla uproszczenia czasochłonnych obliczeń rozważono jedynie „symetryczne” konfiguracje, w których środek wektora łączącego atomy wodoru \vec{d} leży na prostopadłej do powierzchni poprowadzonej z centralnego atomu tytanu na powierzchni. W większości obliczeń wektor \vec{d} był równoległy do diagonal \overline{EH} . Strukturę powierzchni wodoru tytanu wewnątrz superkomórki z parą atomów wodoru przedstawiono na rysunku 34. Wielkość r oznacza odległość środka wektora \vec{d} od jądra

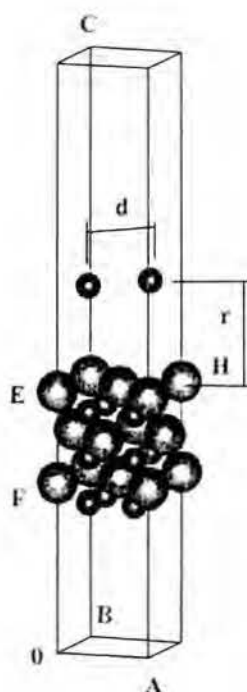
centralnego atomu tytanu w komórce powierzchniowej. Obliczenia wykonano za pomocą programu Dmol³/Accelrys Inc. jak opisano to w rozdz. 4.3.1.

Energia oddziaływania pomiędzy powierzchnią a rozważaną parą atomów wodoru jest zdefiniowana za pomocą równania:

$$E_I(r, \vec{d}) = \frac{1}{2} (E_{SL}(r, \vec{d}) - E_S - 2 \cdot E_H) \quad (79)$$

gdzie:

$E_{SL}(r, \vec{d})$ całkowita energia superkomórki z dwoma atomami wodoru położonymi w pozycjach określonych przez wielkości r i \vec{d} nad powierzchnią, E_S energia superkomórki wodoru tytanu i E_H energia atomu wodoru (-13.6 eV). Energia oddziaływania $E_I(r, \vec{d})$ liczona jest na jeden atom wodoru.

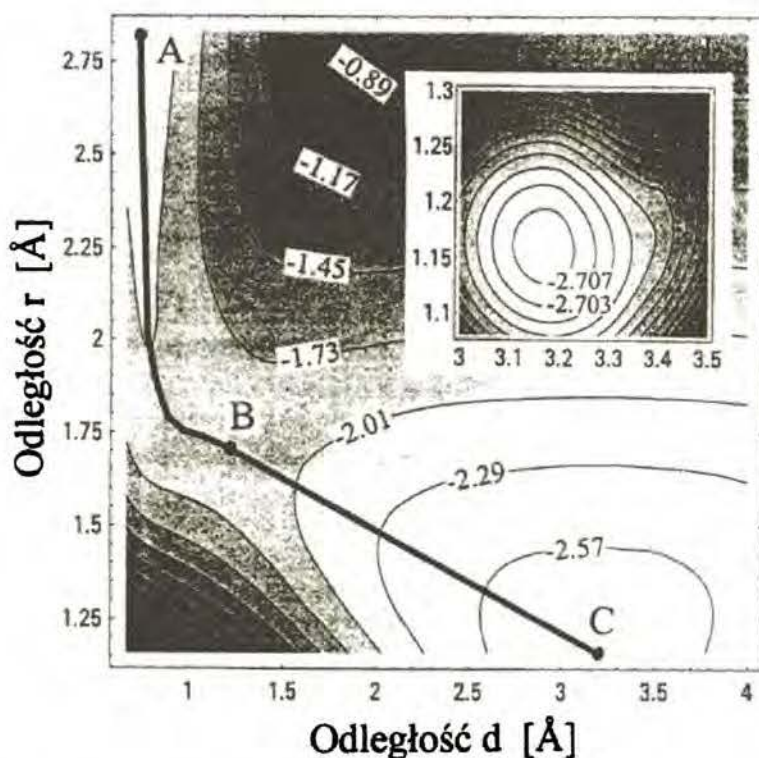


Rys. 34 Superkomórka z powierzchnią (100) TiH₂. Większe kule reprezentują atomy tytanu, mniejsze kule oznaczają atomy wodoru. Odległości wynoszą: OA= 4.528 Å, OB=4.528 Å, OC=27.5 Å, EF=5.3482 Å.

Wykonano szereg obliczeń dla znalezienia zależności energii $E(r, \vec{d})$ od odległości r i \vec{d} w celu wyznaczenia ścieżki reakcji łączącej swobodną molekułę wodoru daleko od powierzchni wodorku tytanu z parą atomów adsorbowanych w pozycji mostkowej na diagonalu EH . Obliczenia zostały przeprowadzone dla okresowych warunków brzegowych, a więc przedmiotem badań była warstwa cząsteczek wodoru zbliżających się do powierzchni, ulegających spontanicznej dysocjacji i tworzących zaadsorbowaną warstwę wodorową. Gdy atomy wodoru z rozpatrywanej pary są blisko siebie wówczas ich oddziaływanie z obrazami w sąsiednich superkomórkach jest zanedbywalne ze względu na to, że odległość między parą atomów a jej obrazem jest duża (w przybliżeniu jest to długość boku symulowanej powierzchni wodorku tytanu $OA = 4.528 \text{ \AA}$). Dla właściwej oceny wielkości tego oddziaływania należałoby przeprowadzić obliczenia dla większych wymiarów powierzchniowych superkomórki, co było poza zasięgiem możliwości komputerowych.

4.5.2 Rezultaty obliczeń.

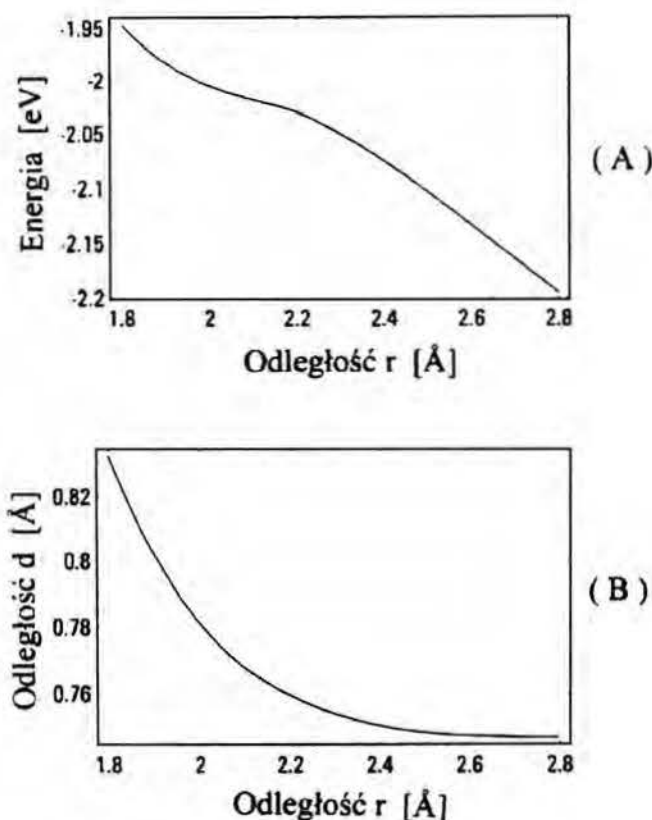
Obliczono energię oddziaływania (równanie 79) pary atomów wodoru nad powierzchnią wodorku tytanu w superkomórce. Początkowo rozpatrywano parę atomów położonych nad diagonalną superkomórki tak jak pokazano na rysunku 34. Energia oddziaływania jako funkcja r i d przedstawiona jest na rysunku 35.



Rys. 35 Energia oddziaływania $E_I(r,d)$ zdefiniowana przez równanie (79) dla pary atomów wodoru położonych równoległe do powierzchni, nad diagonalną jako funkcja r i d . Wartości energii podane są w eV. Mały rysunek przedstawia $E_I(r,d)$ dla pary atomów wodoru adsorbowanych w pozycji mostkowej. Grubą linią oznacza ścieżkę reakcji wyznaczającej ruch cząstki klasycznej.

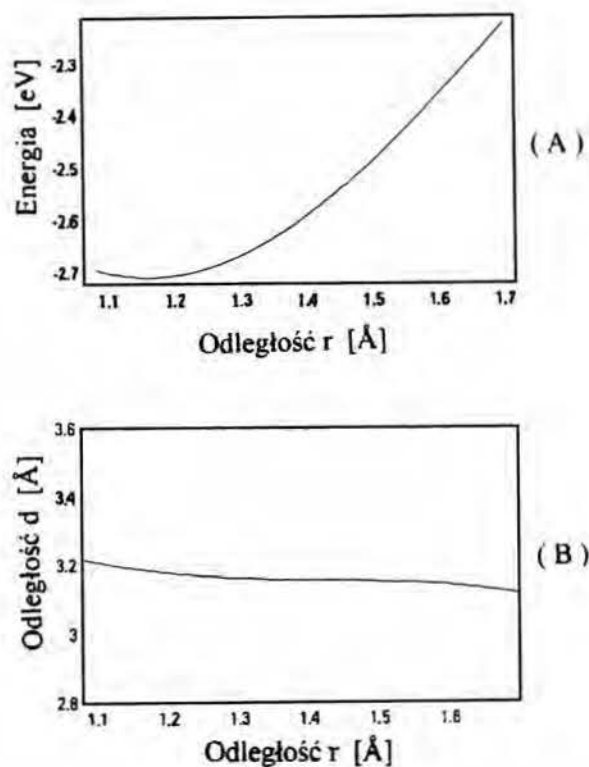
Dla $r > 2.45$ Å istnieje tylko jedno minimum funkcji $E_I(r,\vec{d})$, które odpowiada cząsteczce wodoru. Odległość między rozpatrywaną parą wodorów jest bliska wartości długości wiązania dla cząsteczki wodoru i zmienia się od $d = 0.753$ Å (dla $r \sim 2.8$ Å) do $d = 0.755$ Å (dla $r \sim 2.45$ Å). Można zatem stwierdzić, że molekuly wodoru odległe od powierzchni TiH_2 o więcej niż 2.45 Å nie oddziałują z powierzchnią. Dla mniejszych odległości ($r \in [1.71\text{Å}, 2.45\text{Å}]$) energia $E_I(r,\vec{d})$ posiada dwa minima: jedno wąskie odpowiadające cząsteczce wodoru i drugie szerokie minimum odpowiadające parze adsorbowanych atomów wodoru dla $d \sim 3.2$ Å (rysunek 37). Energia minimalna dla pary zaadsorbowanych atomów wodoru na powierzchni TiH_2 wynosi 2.710 eV. Jest to wartość

różna od uzyskanej w pracy [125] równej 2.658 eV. Różnica w wartościach energii wynika z zastosowania innej wersji oprogramowania Dmol³/Materials Studio. Zdefiniowano energię wiązania $E_B(r)$ równą minimum energii oddziaływania $E_I(r,d)$ dla odległości d . Jak pokazano na rysunku 36 wartość energii $E_B(r)$ zmniejsza się, gdy cząsteczka wodoru zbliża się do powierzchni i jednocześnie ulega zwiększeniu odległość pomiędzy rozpatrywaną parą atomów wodoru. Jednakże, atomy wodoru rozpatrywanej pary pozostają nadal na tyle blisko siebie, że parę można traktować jako „rozciągniętą” cząsteczkę wodoru.



Rys. 36 Energia wiązania $E_B(r)$ cząsteczki wodoru (liczona na jeden atom H) jako funkcja odległości cząsteczki od powierzchni TiH_2 (A); długość wiązania cząsteczki wodoru dla minimum energii oddziaływania jako funkcja r (B).

Na rysunku 37 pokazano energię wiązania pary atomów wodoru adsorbowanych na powierzchni ($d \sim 3.2$ Å).

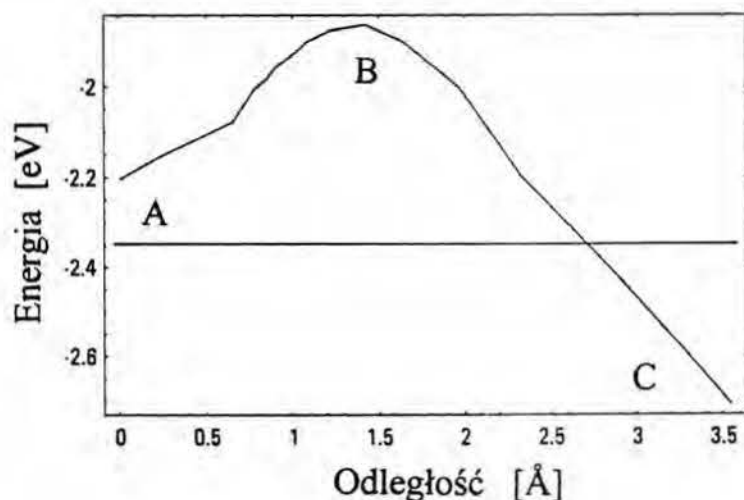


Rys. 37 Energia wiązania $E_B(r)$ pary atomów wodoru (liczona na jeden atom H) jako funkcja odległości od powierzchni TiH_2 (A); długość wiązania pary atomów wodoru dla minimum energii oddziaływania jako funkcja r (B).

Odległość pomiędzy atomami wodoru d (długość zdysocjowanej cząsteczki wodoru w pozycji mostkowej na diagonalu) w małym stopniu zależy od odległości r (rysunek 37B). Atomy wodoru są silnie przyciągane w kierunku pozycji mostkowej. Energia wiązania jako funkcja r ma minimum dla $r = 1.16$ Å, jak opisano to w rozdziale 4.4.2 i w pracy [125].

Obliczone wartości energii oddziaływania $E_i(r, d)$ pozwalają na przeprowadzenie analizy dynamiki przejścia od swobodnej cząsteczki wodoru do zaadsorbowanej pary atomów wodoru na powierzchni. Ścieżkę reakcji oznaczono grubą linią A-B-C na rysunku 35. Charakteryzuje ona ruch cząstki klasycznej w potencjale $E_i(r, d)$ (linia łącząca punkty ekstremum gradientu potencjału zrzutowana na płaszczyznę (r, d)).

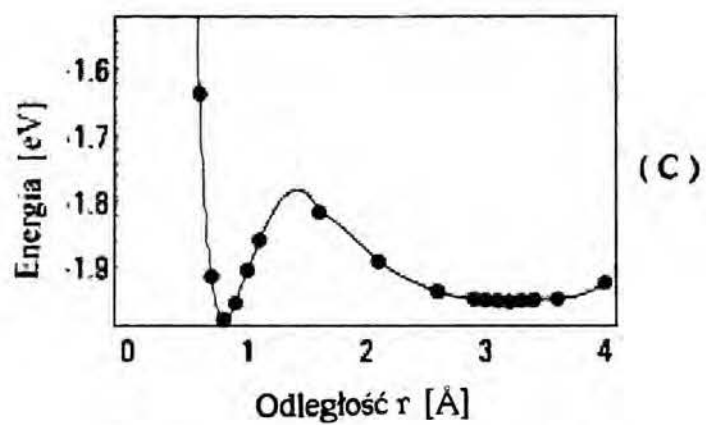
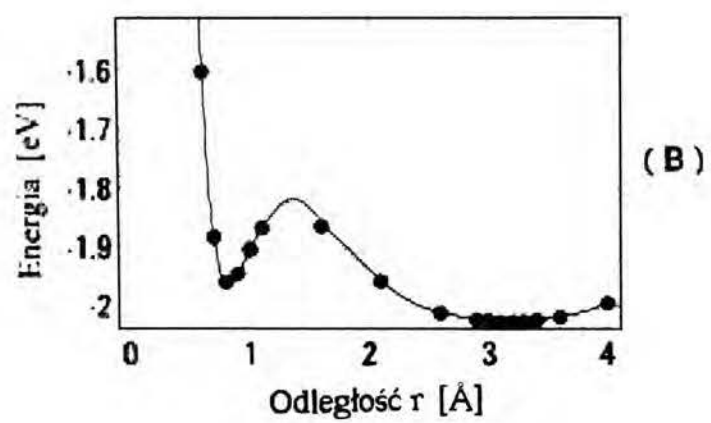
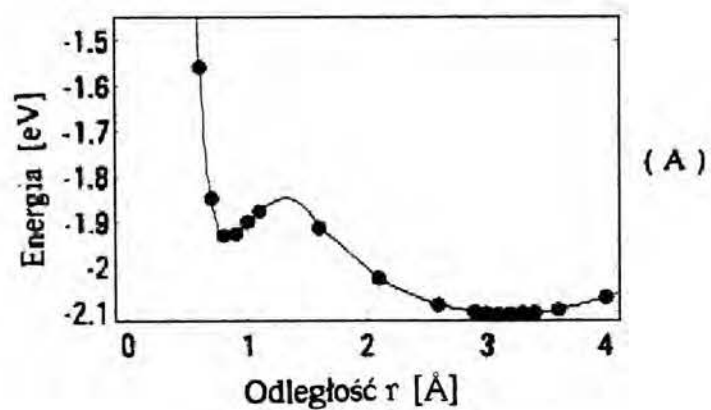
Energię oddziaływania $E_I(r,d)$ wzdłuż ścieżki reakcji A-B-C przedstawiono na rysunku 38.



Rys. 38 Energia $E_I(r,d)$ jako funkcja odległości w funkcji ścieżki reakcji. Linia pozioma oznacza energię wiązania w cząsteczce wodoru. Oznaczenia A,B i C podano zgodnie z rysunkiem 35.

Ciepło reakcji wynosi 0.351 eV (licząc na jeden atom). Wartość ta zgadza się z rezultatami otrzymanymi przez E.Nowicką i R.Dusia [119], którzy wykonali pomiary ciepła reakcji i otrzymali 0.095 eV (licząc na jeden atom) dla przypadkowo zorientowanej powierzchni wodorku tytanu (rozdział 4.3.2).

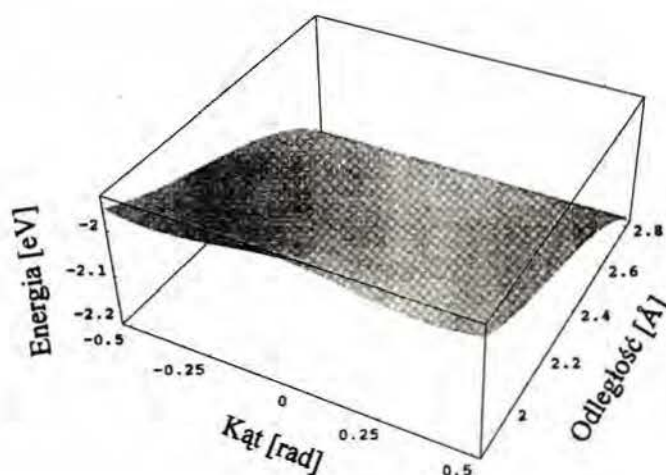
Jeśli traktować cząsteczkę wodoru w sposób klasyczny to proces adsorpcji wzdłuż ścieżki reakcji charakteryzowałby się poprzez energię aktywacji równą 0.97 eV (podwójna różnica energii pomiędzy energią oddziaływania w punkcie siodłowym B i energią oddziaływania w cząsteczce wodoru). Obraz klasyczny ulegnie modyfikacji jeśli potraktować kwantowo atomy wodoru. Rysunki 39A,B,C przedstawiają energię $E_I(r,d)$ dla $r = 1.78 \text{ \AA}$, $r = 1.83 \text{ \AA}$ i $r = 1.88 \text{ \AA}$. Dla wszystkich tych odległości potencjał oddziaływania jest bistabilny z różną względną stabilnością minimów.



Rys. 39 Energia $E_I(r,d)$ jako funkcja odległości d dla $r = 1.78 \text{ \AA}$ (A), $r = 1.83 \text{ \AA}$ (B), $r = 1.88 \text{ \AA}$ (C).

Można spodziewać się, że tunelowanie z jednego obszaru minimum do drugiego odgrywa ważną rolę w przekształcaniu się cząsteczki wodoru w parę zaadsorbowanych atomów wodoru. Podobny typ potencjału opisuje oddziaływania w procesie przeniesienia protonu opisany w pracach [129-132]. W rozpatrywanych tam problemach typowa wysokość bariery wynosi ok. 0.2 eV i jest zbliżona do tej, która charakteryzuje adsorpcję dysocjacyjną wodoru na powierzchni TiH_2 . Obliczenia wykazały [129-132], że uwzględnienie kwantowego charakteru protonu może zwiększyć szybkość transportu protonu o rzędy wielkości w stosunku do wyniku klasycznego.

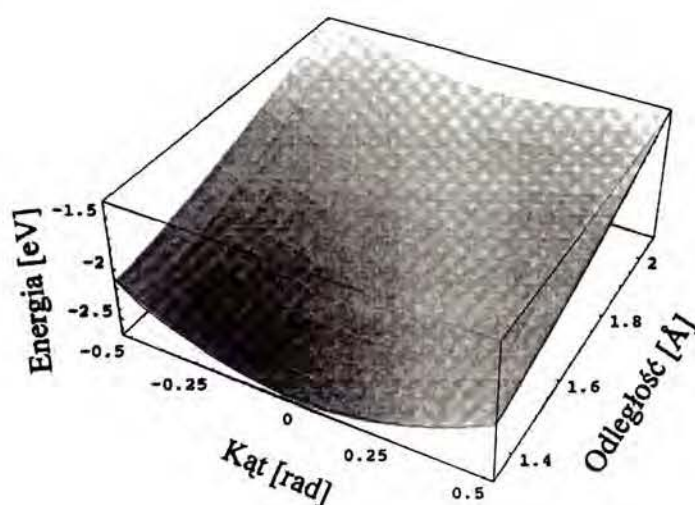
W powyższych obliczeniach para atomów wodoru była zorientowana równolegle do diagonalu \overline{EH} komórki powierzchniowej (rysunek 34). Rozważono też inne ustawienie pary atomów wodoru o mniejszej symetrii i pokazano, że energia całkowita układu jest dla takich konfiguracji większa. Rysunki 40 i 41 przedstawiają energię $E_1(r, d)$ dla konfiguracji atomów wodoru, dla której wektor \vec{d} jest równoległy do powierzchni i kąt pomiędzy \vec{d} a \vec{EH} wynosi α . Rozważano $\alpha \in [-\pi/6, \pi/6]$ dla ustalonej wartości d . Energia oddziaływania $E_1(r, d)$ jako funkcja α dla cząsteczki H_2 ($d = 0.74 \text{ \AA}$), dla odległości $r > 1.85 \text{ \AA}$ została przedstawiona na rysunku 40.



Rys. 40 Energia cząsteczki wodoru jako funkcja r i α (kąt pomiędzy \vec{d} i \vec{EH}) dla $d=0.74\text{\AA}$.

Dla cząsteczki położonej wyżej nad powierzchnią energia cząsteczki praktycznie nie zależy od orientacji α gdyż oddziaływanie cząsteczki z powierzchnią jest bardzo słabe i molekula nie rozróżnia struktury powierzchni. Dla cząsteczki wodoru położonej bliżej powierzchni ($r \in [1.75\text{\AA}, 2.0\text{\AA}]$) dla ustawienia cząsteczki $\alpha = \pm\pi/6$ energia oddziaływania jest 0.02 eV niższa niż dla cząstki ustawionej równoległe do diagonali ($\alpha = 0$). Wynika stąd wniosek, że ustawienie równoległe nie jest energetycznie preferowane jako moment startowy tunelowania do konfiguracji, która charakteryzuje parę zdysocjowanych atomów wodoru (rysunek 35).

Rysunek 41 przedstawia energię $E_I(r, d)$ w funkcji r dla pary zdysocjowanych atomów wodoru wokół pozycji mostkowej w zależności od kąta α .

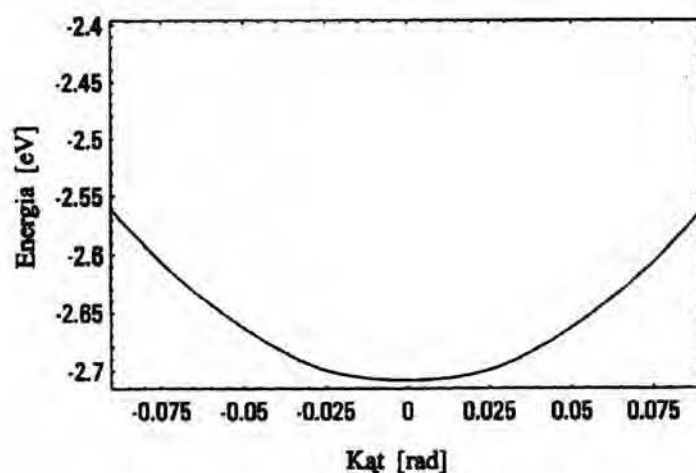


Rys. 41 Energia pary atomów wodoru jako funkcja r i α (kąt pomiędzy \vec{d} i \overline{EH}) dla $d=3.2\text{\AA}$.

Ustawienie wzdłuż diagonali jest preferowane energetycznie dla pary atomów wodoru znajdujących się blisko powierzchni ($r \in [1.16\text{\AA}, 2.3\text{\AA}]$).

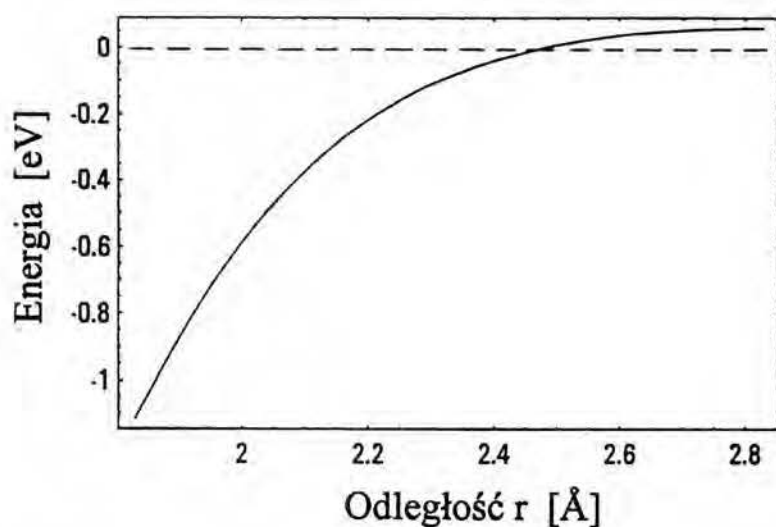
Obliczono również energię konfiguracji par atomów wodoru, gdy wektor \vec{d} jest w płaszczyźnie diagonalnej superkomórki, ale nie jest ustawiony równoległe do powierzchni. Rysunek 42 przedstawia energię oddziaływania $E_i(r, \vec{d})$ dla pary atomów wodoru obracanych w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni. Jak widać z rysunku 42 para atomów wodoru położonych w odległości $r=1.16 \text{ \AA}$ nad pozycją mostkowej dla $\alpha = 0$ jest preferowana energetycznie i ma najmniejszą energię.

Tego typu rotacja odpowiada „zdeformowanej” warstwie, w której każdy drugi rząd atomów leży bliżej powierzchni, podczas gdy pierwszy jest od powierzchni odpowiednio oddalony. Obserwuje się minimum energii dla par atomów wodoru równoległych do powierzchni.



Rys. 42 Energia $E_i(r, d)$ pary atomów wodoru położonych nad pozycją mostkową i obracanych w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni jako funkcja kąta pomiędzy \vec{d} i linią równoległą do powierzchni.

Rysunek 43 przedstawia różnicę energii oddziaływania $E_i(r, \vec{d})$ dla cząsteczki wodoru, która jest ustawiona równoległa do powierzchni i cząsteczki o ustawieniu prostopadłym do powierzchni.



Rys. 43 Różnica energii $E_I(r, \vec{d}_1) - E_I(r, \vec{d}_2)$ jako funkcja r ; $|\vec{d}_1| = |\vec{d}_2| = 0.74 \text{ \AA}$; \vec{d}_1 jest równoległy do powierzchni i \vec{d}_2 jest prostopadły do powierzchni.

Dla dużych odległości nad powierzchnią ($r > 2.45 \text{ \AA}$) energia oddziaływania prawie nie zależy od orientacji cząsteczki wodoru. Energia cząsteczki ustawionej prostopadle do powierzchni jest nieco większa niż ustawionej równoległe. Efekt ten jest związany z przyciągającym charakterem oddziaływania wodor - powierzchnia i faktem, że dolny atom wodoru jest „efektywnie” bliżej powierzchni niż oba atomy w cząsteczce ustawionej równoległe. Dla cząsteczki położonej bliżej powierzchni ustawienie równoległe do powierzchni jest preferowane energetycznie.

Wyniki obliczeń przedstawione na rysunkach 40-43 pokazują, że upraszczające założenie o równoległym ustawieniu pary zdysocjowanych atomów wodoru w trakcie adsorpcji dysocjatywnej jest uzasadnione w tym sensie, że minima $E_I(r, \vec{d})$ w prawie całym zakresie odległości r odpowiadają parom atomów wodoru położonym równoległe do powierzchni.

4.5.3 Podsumowanie wyników.

Przeprowadzone obliczenia za pomocą komputera PC (PentiumIII450, 512 Mb RAM) pokazały, że możliwe jest badanie procesu adsorpcji dysocjatywnej wodoru na powierzchni wodorku metalu przejściowego wykorzystując metody teorii funkcjonału gęstości. Można sformułować wniosek, że położenie mostkowe jest „naturalną” pozycją w jakiej adsorbują atomy wodoru (rozdział 4.3.3). Zatem atom wodoru adsorbuje w miejscu, w którym umieściłby się w kryształach wodorku tytanu. Wydaje się więc, że i dla innych płaszczyzn określających orientację powierzchni pozycja mostkowa winna być energetycznie preferowana w adsorpcji atomów wodoru na powierzchni.

4.6 Obliczanie momentu dipolowego w oparciu o dyskretny rozkład gęstości elektronowej.

W rozdziale tym będzie rozważany problem obliczania momentu dipolowego w oparciu o gęstość elektronową zadaną w węzłach siatki trójwymiarowej superkomórki. Metody, które opracowano w pracy zastosowano do obliczania momentu dipolowego wybranych cząsteczek, jak i układu: powierzchnia wodorku metalu przejściowego z zaadsorbowanym wodorem.

Motywacją do zajęcia się tym zagadnieniem jest fakt, że gęstość elektronową w postaci wartości określonych w punktach sieci otrzymuje się z komercyjnych pakietów obliczeniowych opartych o teorię funkcjonału gęstości (np. CASTEP [139], Dmol³ [126] firmy Accelrys Inc.). Celowym jest wykorzystanie tej informacji do obliczenia parametrów fizyko-chemicznych badanych układów, które nie są przedmiotem standartowych procedur pakietów, jak na przykład obliczenie momentu dipolowego.

Problem obliczania momentu dipolowego dla układów powierzchnia - adsorbat jest istotny ze względu na prace eksperymentalne dotyczące własności wodoru adsorbowanego na powierzchni metali przejściowych (Pd,W,Ti,Ru) [119,133-135]. W badaniach adsorpcji wodoru na powierzchni wykorzystuje się metodę potencjometru statycznego [136]. Zgodnie z równaniem podanym przez MacDonald i Barlow [137] mierzony potencjał powierzchniowy jest w następujący sposób zależny od parametrów materiałowych adsorbatu i stopnia pokrycia adsorbowanego gazu na powierzchni:

$$SP = 4\pi \mu_0 n_a (1 + 9\alpha n_a^{3/2}) \quad (80)$$

gdzie:

n_a - stopień pokrycia powierzchni,

μ_0 - składowa normalna momentu dipolowego dla $n_a \sim 0$,

α - współczynnik polaryzowalności warstwy.

Dla małej wartości stopnia pokrycia powierzchni potencjał powierzchniowy jest proporcjonalny do składowej normalnej momentu dipolowego, a więc daje się względnie

łatwo wyznaczyć z eksperymentów [119]. Przy wyższych wartościach stopnia pokrycia n_a występują efekty polaryzacyjne od sąsiednich cząsteczek adsorbentu.

Obliczona teoretycznie wartość momentu dipolowego może być w przybliżeniu porównywana z wartością eksperymentalną wyznaczaną z interpolacji danych doświadczalnych zgodnie z równaniem (80).

4.6.1 Metoda obliczeniowa momentu dipolowego.

Do obliczenia momentu dipolowego cząsteczek jak i adsorpcji wodoru na powierzchni metalu wykorzystano dane otrzymane z programu CASTEP/Accelrys Inc. [138,139]. Program oblicza gęstość elektronową dla układu trójwymiarowego i wykorzystując periodyczne warunki brzegowe może służyć do modelowania ciał stałych i powierzchni. Do obliczeń oddziaływania elektron-jon program CASTEP/Accelrys Inc. wykorzystuje pseudopotencjał w wersji zaproponowanej przez Lin [140]. W przypadku metali przejściowych (Ni,Cu,Pd, itd.) program używa zoptymalizowanej wersji pseudopotencjału. Pseudopotencjał charakteryzuje się „przenośnością” (możliwość obliczeń dla różnych środowisk chemicznych) i „miękkością” (relatywnie mała baza funkcyjna).

Do obliczeń wykorzystano metodę superkomórki. W przypadku pojedynczych cząsteczek umieszczano je w środku superkomórki sześcienniej. Wymiary superkomórki zostały tak dobrane, aby można było zaniedbać oddziaływania pomiędzy cząsteczką a jej sąsiednimi obrazami. W przypadku symulacji powierzchni TiH_2 warstwy Ti i H umieszczano w części środkowej wydłużonej superkomórki (podobnie jak przedstawiono w rozdz. 4.3.1).

Program CASTEP/Accelrys Inc. używa wewnętrznego algorytmu do obliczania układu punktów k w I strefie Brilluena, szybkiej transformaty Fouriera (FFT) dla obliczania elementów macierzowych i symetryzacji funkcji falowych dla kryształów o symetrii większych niż P_1 . Użyto małej bazy k -punktów z energią kinetyczną obcięcia równą 400-600 eV.

W obliczeniach przyjęto superkomórkę o postaci $[x_{min}, x_{max}] \times [y_{min}, y_{max}] \times [z_{min}, z_{max}]$ gdzie $x_{min}, x_{max}, y_{min}, y_{max}, z_{min}, z_{max}$ oznacza zakres punktów siatki.

Niech $\rho(x,y,z)$ oznacza gęstość elektronową układu. Z definicji całkowity ładunek superkomórki:

$$\rho_C = \iiint_C \rho(x, y, z) dv \quad (81)$$

a moment dipolowy dla układu elektronów i rdzeni atomowych zdefiniowany jest wyrażeniem:

$$\mu = \sum_m \vec{r}_m q_m + \iiint_C \vec{r} \rho(x, y, z) dv \quad (82)$$

gdzie: \vec{r}_m – współrzędne jąder atomów i q_m - ładunek rdzeni atomowych.

Program CASTEP/Accelrys Inc. nie oblicza gęstości elektronowej $\rho(x, y, z)$ w superkomórce, a tylko tablice wartości $f(i, j, k)$ zdefiniowanych następująco:

$$f(i, j, k) = \int_{x_i - \Delta x/2}^{x_i + \Delta x/2} dx \int_{y_j - \Delta y/2}^{y_j + \Delta y/2} dy \int_{z_k - \Delta z/2}^{z_k + \Delta z/2} dz \rho(x, y, z)$$

$$i=1, \dots, ii; j=1, \dots, jj; k=1, \dots, kk$$

$$\vec{r}(i, j, k) = \left[x_{min} + i \cdot \Delta x - \frac{\Delta x}{2}, y_{min} + j \cdot \Delta y - \frac{\Delta y}{2}, z_{min} + k \cdot \Delta z - \frac{\Delta z}{2} \right]$$

Wartości $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ odpowiadają podziałowi boków superkomórki na podprzedziały. W użytej notacji rozważono podział odcinka $[x_{min}, x_{max}]$ na ii podprzedziałów: $x_{max} - x_{min} = ii \cdot \Delta x$. Podziałom odcinków $[y_{min}, y_{max}]$ i $[z_{min}, z_{max}]$ odpowiada jj oraz kk podprzedziałów.

Całki występujące w wyrażeniach (81,82) zostały obliczone numerycznie za pomocą metod przybliżonych:

1.) Metoda bezpośrednia:

$$\rho^d = \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} f(i, j, k) \quad (83)$$

$$\bar{\mu}^d = \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} \bar{r}(i, j, k) \cdot f(i, j, k)$$

2.) Metoda całkowania przez części:

$$\rho^l = \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} f(i, j, k) \quad (84)$$

$$\bar{\mu}^l = [\mu_x, \mu_y, \mu_z]$$

gdzie:

$$\mu_x = x_{\max} \cdot \rho^l - \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \int_{x_{\min}}^x ds \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dy \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz \rho(s, y, z)$$

$$\mu_y = y_{\max} \cdot \rho^l - \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dy \int_{y_{\min}}^y ds \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz \rho(x, s, z)$$

$$\mu_z = z_{\max} \cdot \rho^l - \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz \int_{z_{\min}}^z ds \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dy \rho(x, y, s)$$

Całki czterokrotne obliczane były z wartości $f(i,j,k)$ przy użyciu całkowania numerycznego metodą Eulera:

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \int_{x_{\min}}^x ds \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dy \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz \rho(s, y, z) \cong \sum_{i=1}^{ii} \sum_{l=1}^i \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} f(i, j, k)$$

$$\int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dx \int_{y_{\min}}^y ds \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dy \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz \rho(s, y, z) \cong \sum_{j=1}^{jj} \sum_{l=1}^j \sum_{i=1}^{ii} \sum_{k=1}^{kk} f(i, j, k)$$

$$\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dx \int_{z_{\min}}^z ds \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dy \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dz \rho(s, y, z) \cong \sum_{k=1}^{kk} \sum_{l=1}^k \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} f(i, j, k)$$

3.) Metoda rozwinięcia w szereg Taylora:

$$\rho^{T,n} = \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} f_T^n(i, j, k)$$

$$\mu^{T,n} = \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} \bar{r}(i, j, k) \cdot f_T^n(i, j, k)$$

$$f_T^n(i, j, k) = \int_{x_i - \Delta x/2}^{x_i + \Delta x/2} dx \int_{y_j - \Delta y/2}^{y_j + \Delta y/2} dy \int_{z_k - \Delta z/2}^{z_k + \Delta z/2} dz f_T^n(i, j, k, x, y, z)$$

$$f_T^n(i, j, k, x, y, z) = f(i, j, k) +$$

$$\sum_{l=1}^n \frac{1}{l!} \left((x - x_i) \frac{\partial}{\partial x} + (y - y_j) \frac{\partial}{\partial y} + (z - z_k) \frac{\partial}{\partial z} \right)^l \rho(x, y, z)$$

(85)

Gęstość elektronowa $\rho(x, y, z)$ aproksymowana jest poprzez rozwinięcie Taylora rzędu (n).

Dla rzędu $n=2$ rozwinięcie Taylora dla siatki tetragonalnej przedstawia się za pomocą równania:

$$f_T^{(2)}(i, j, k, x, y, z) = f(i, j, k) +$$

$$0.5 * f^{(2,0,0)}(i, j, k) * \Delta x^2 + f^{(1,0,0)}(i, j, k) * \Delta x +$$

$$f^{(1,0,1)}(i, j, k) * \Delta x * \Delta z + f^{(1,1,0)}(i, j, k) * \Delta x * \Delta y +$$

$$f^{(0,0,1)}(i, j, k) * \Delta z + 0.5 * f^{(0,0,2)}(i, j, k) * \Delta z^2 +$$

$$f^{(0,1,0)}(i, j, k) * \Delta x + f^{(0,1,1)}(i, j, k) * \Delta x * \Delta z +$$

$$0.5 * f^{(0,2,0)}(i, j, k) * \Delta x^2$$

(86)

gdzie:

$$\Delta x = x - x_i, \Delta y = y - y_j, \Delta z = z - z_k$$

Pochodne cząstkowe mają sens różniczkowania numerycznego dla wartości $f(i,j,k)$ obliczane dla odpowiednich punktów siatki. Obliczenia przeprowadzono do czwartego rzędu rozwinięcia z wykorzystaniem programu Mathematica 3.0.

4.) Metoda interpolacji kubicznej 3D:

$$\begin{aligned} \rho^C &= \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} \sum_{l=1}^{nn} \sum_{m=1}^{nn} \sum_{n=1}^{nn} f_{lmn}^C(i, j, k) \\ \bar{\mu}^C &= \sum_{i=1}^{ii} \sum_{j=1}^{jj} \sum_{k=1}^{kk} \sum_{l=1}^{nn} \sum_{m=1}^{nn} \sum_{n=1}^{nn} \bar{r}_{lmn}(i, j, k) \cdot f_{lmn}^C(i, j, k) \\ f_{lmn}^C(i, j, k) &= \sum_{p=0}^3 \sum_{r=0}^3 \sum_{s=0}^3 W_{i,j,k}^{p,r,s} (x - x_i + l \cdot \Delta x / nn)^{(p)} \\ &\quad (y - y_j + m \cdot \Delta y / nn)^{(r)} (z - z_k + n \cdot \Delta z / nn)^{(s)} \end{aligned} \quad (87)$$

W metodzie tej każda komórka $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$ dzielona jest na $(nn)^3$ subkomórek (podział nn w każdym kierunku). Gęstość elektronowa jest aproksymowana przez wielomian 3D oddzielnie dla każdej komórki. Założono, że pochodne pierwszego i drugiego rzędu są ciągłe na brzegach subkomórek:

$$\begin{aligned} f_x^{(1)+}(x_0, y_0, z_0) &= f_x^{(1)-}(x_{ii}, y_{jj}, z_{kk}) & f_x^{(2)+}(x_0, y_0, z_0) &= f_x^{(2)-}(x_{ii}, y_{jj}, z_{kk}) \\ f_y^{(1)+}(x_0, y_0, z_0) &= f_y^{(1)-}(x_{ii}, y_{jj}, z_{kk}) & f_y^{(2)+}(x_0, y_0, z_0) &= f_y^{(2)-}(x_{ii}, y_{jj}, z_{kk}) \\ f_z^{(1)+}(x_0, y_0, z_0) &= f_z^{(1)-}(x_{ii}, y_{jj}, z_{kk}) & f_z^{(2)+}(x_0, y_0, z_0) &= f_z^{(2)-}(x_{ii}, y_{jj}, z_{kk}) \\ f_x^{(1)-}(x_i, y_j, z_k) &= f_x^{(1)+}(x_i, y_j, z_k) & f_x^{(2)-}(x_i, y_j, z_k) &= f_x^{(2)+}(x_i, y_j, z_k) \\ f_y^{(1)-}(x_i, y_j, z_k) &= f_y^{(1)+}(x_i, y_j, z_k) & f_y^{(2)-}(x_i, y_j, z_k) &= f_y^{(2)+}(x_i, y_j, z_k) \\ f_z^{(1)-}(x_i, y_j, z_k) &= f_z^{(1)+}(x_i, y_j, z_k) & f_z^{(2)-}(x_i, y_j, z_k) &= f_z^{(2)+}(x_i, y_j, z_k) \end{aligned} \quad (88)$$

$$i = 1, \dots, ii - 1; j = 1, \dots, jj - 1; k = 1, \dots, kk - 1$$

Zastosowano dwa wyrażenia dla obliczenia pochodnych pierwszego rzędu. W metodzie (I) stosowano wyrażenie:

$$\frac{\partial}{\partial x} f^{cl}(i, j, k) = \frac{1}{2\Delta x} (f(i+1, j, k) - f(i-1, j, k)) \quad (89)$$

W metodzie (II) obliczano pochodne zgodnie z wyrażeniem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} f^{cu}(i, j, k) = \frac{1}{8\Delta x} & (f(i+1, j+1, k+1) - f(i-1, j+1, k+1) + \\ & f(i+1, j+1, k-1) - f(i-1, j+1, k-1) + \\ & f(i+1, j-1, k-1) - f(i-1, j-1, k-1) + \\ & f(i+1, j-1, k+1) - f(i-1, j-1, k+1)) \end{aligned} \quad (90)$$

Odpowiednie wyrażenia były używane w obliczeniach pochodnych dla pozostałych zmiennych.

4.6.2 Wyniki obliczeń momentu dipolowego.

4.6.2.1 Moment dipolowy dla małych cząsteczek.

W obliczeniach wybrane cząsteczki umieszczane były w superkomórkach sześciennych o różnych wymiarach. Obliczenia przeprowadzono dla cząsteczek o różnej ilości elektronów walencyjnych: 2 w przypadku wodoru do 48 elektronów w przypadku naftalenu. Rezultaty dotyczące obliczeń momentu dipolowego małych cząsteczek (H_2 , CH_4 , C_6H_6 , $C_{10}H_8$, H_2O , NH_3 , CO) przedstawione są w tabelach 6-14.

Tabela 6 Ładunek i moment dipolowy dla H₂; bok superkomórki 5 Å, siatka 30×30×30.

ρ^d	ρ^I	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{CI,1}$	$\rho^{CI,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
2.0	2.0	2.0	2.0	1.77	1.96	1.77	1.96		2.0
μ^d	μ^I	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{CI,1}$	$\mu^{CI,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
0.01	0.0	0.02	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	-	0.0

(^d) - metoda bezpośrednia,

(^I) – metoda całkowania przez części,

(^{T,1}) – metoda rozwinięcia Taylora pierwszego rzędu,

(^{T,4}) – metoda rozwinięcia Taylora czwartego rzędu,

(^{CI,1}) – metoda I, interpolacja kubiczna 3D, bez subkomórek,

(^{CI,7}) – metoda I, interpolacja kubiczna 3D, podział na 7 subkomórek,

μ^{Gast} – metoda Gasteigera [141] (standartowa procedura dołączona do pakietu Cerius2),

ρ^{Exp} – ładunek elektronów walencyjnych,

μ^{Exp} – wartość eksperymentalna momentu dipolowego [142].

Tabela 7 Ładunek i moment dipolowy dla H₂; bok superkomórki 10 Å, siatka 60×60×60.

ρ^d	ρ^I	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{CI,1}$	$\rho^{CI,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
2.0	2.0	2.0	2.0	2.34	2.04	2.34	2.04		2.0
μ^d	μ^I	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{CI,1}$	$\mu^{CI,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
0.0	0.0	0.0	0.0	0.04	0.01	0.04	0.0	0.0	0.0

Tabela 8 Ładunek i moment dipolowy dla CH₄; bok superkomórki 6 Å, siatka 45×45×45.

ρ^d	ρ^I	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{CI,1}$	$\rho^{CI,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
8.0	8.0	8.0	8.0	8.17	8.02	8.17	8.02		8.0
μ^d	μ^I	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{CI,1}$	$\mu^{CI,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
0.02	0.02	0.05	0.05	1.42	0.2	1.42	0.2	0.0	0.0

Tabela 9 Ładunek i moment dipolowy dla C₆H₆; bok superkomórki 10 Å, siatka 60×60×60.

ρ^d	ρ^l	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
30.0	30.0	30.0	30.0	30.99	30.15	30.99	30.15		30.0
μ^d	μ^l	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
0.0	0.0	0.01	0.0	0.06	0.02	0.06	0.02	0.0	0.0

Tabela 10 Ładunek i moment dipolowy dla C₁₀H₈; bok superkomórki 10 Å, siatka 60×60×60.

ρ^d	ρ^l	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
48.0	48.0	48.0	48.0	50.16	48.34	50.16	48.34		48.0
μ^d	μ^l	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
0.12	0.12	0.15	0.14	0.11	0.02	0.11	0.02	0.0	0.0

Tabela 11 Ładunek i moment dipolowy dla H₂O; bok superkomórki 10 Å, siatka 60×60×60.

ρ^d	ρ^l	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
8.0	8.0	8.0	8.0	9.07	8.16	9.07	8.16		8.0
μ^d	μ^l	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
1.81	1.81	1.81	1.81	2.07	1.84	2.07	1.84	1.15	1.85

Tabela 12 Ładunek i moment dipolowy dla NH₃; bok superkomórki 10 Å, siatka 60×60×60.

ρ^d	ρ^I	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
8.0	8.0	8.0	8.0	8.59	8.09	8.59	8.09		8.0
μ^d	μ^I	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
1.58	1.85	1.58	1.58	2.18	1.66	2.18	1.66	0.63	1.47

Tabela 13 Ładunek i moment dipolowy dla CO; bok superkomórki 7 Å, siatka 40×40×40.

ρ^d	ρ^I	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
10.0	10.0	10.0	10.0	10.97	10.14	10.97	10.14		10.0
μ^d	μ^I	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
0.23	0.25	0.24	0.24	0.65	0.09	0.65	0.09	-	0.10

Tabela 14 Ładunek i moment dipolowy dla HF; bok superkomórki 7 Å, siatka 48×48×48.

ρ^d	ρ^I	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{CII,1}$	$\rho^{CII,7}$		ρ^{Exp}
8.0	8.0	8.0	8.0	8.28	8.05	8.28	8.05		8.0
μ^d	μ^I	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,5}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
1.85	1.85	1.85	1.85	0.77	1.67	0.77	1.67	1.18	1.82

Porównując otrzymane wyniki stwierdzono, że wszystkie metody oprócz interpolacji kubicznej 3D dają prawidłową wartość całkowitego ładunku elektronów walencyjnych cząsteczek. Metodę interpolacji kubicznej 3D stosowano bez dodatkowego więzu stałej całki gęstości ładunku po pojedynczej komórce, a więc całka z funkcji interpolującej mogła różnić się od $f(i,j,k)$. Okazało się, że ładunek całkowity może być z niezłą dokładnością oszacowany dla podziału komórki na $7 \times 7 \times 7$ subkomórek. Stosowanie metody I i II (równania 89,90) przy obliczaniu pochodnych w metodzie interpolacji kubicznej 3D daje zbliżone wyniki całkowitego ładunku jak i momentu dipolowego

małych cząsteczek. Wszystkie metody dają dobre oszacowanie momentu dipolowego dla cząsteczek o małym momencie dipolowym. Metoda Gasteigera [141], opierająca się na obliczaniu ładunków częściowych na jądrach atomowych cząsteczki i będąca standardową procedurą pakietu daje bardzo dokładne wyniki dla cząsteczek o małych momentach dipolowych. W przypadku układów o dużych momentach przewiduje wartości o nawet 100% różne od danych eksperymentalnych. Dla tych cząsteczek metody opracowane w trakcie realizacji pracy dają dużo dokładniejsze wyniki.

W pracy [143] dokonano obliczeń struktury elektronowej dla małych cząsteczek za pomocą teorii funkcjonału gęstości (różnego typu parametryzacje gradientowe: BLYP, BP86, B3LYP), metody Hartree-Focka (HF), metody perturbacyjnej rzędu (MP2). Dla tych cząsteczek zostały obliczone momenty dipolowe. Skrót wyników przedstawia tabela 15. Porównanie wyników dotyczących obliczania momentu dipolowego zawartych w pracy [143] wykazuje, że nie ma metody, która byłaby uniwersalna dla obliczeń struktury elektronowej małych cząsteczek. Należy podkreślić, że metody obliczania momentu dipolowego dla dyskretnego rozkładu gęstości elektronowej przedstawione w tabelach 11-14 dają zbliżone wartości momentu dipolowego w porównaniu do wyników zawartych w pracy [143] – tabela 15.

Tabela 15. Teoretyczne i eksperymentalne wartości momentu dipolowego [143].

	BLYP	BP86	B3LYP	HF	MP2	Eksper.
CO	0.188	0.220	0.093	0.257	0.300	0.112
H ₂ O	1.796	1.798	1.854	2.000	1.868	1.85
HF	1.734	1.734	1.788	1.930	1.800	1.82
NH ₃	1.533	1.477	1.482	1.625	1.534	1.47

Program CASTEP/Accelrys Inc. oblicza wartości gęstości elektronowej układu w węzłach siatki 3D jaka jest tworzona wewnątrz superkomórki. Niestety w komercyjnym kodzie programu nie jest możliwe znaczne zwiększenie dokładności obliczeń, gdyż program CASTEP/Accelrys Inc. [138,139] pozwala na generowanie siatki o podziale \geq

0.1 Å. Wartość ta nie pozwala na wyznaczenie bardziej subtelnej struktury rozkładu gęstości elektronowej. Wynika to z przybliżonego charakteru członów korelacyjno-wymiennych w funkcjonale gęstości (ilustruje to także tabela 15). Limituje to dokładność obliczenia momentu dipolowego układu.

4.6.2.2 Moment dipolowy wodoru adsorbowanego na powierzchni wodorku metalu.

Metody (1-4) opisane w poprzednim rozdziale zastosowano do obliczenia momentu dipolowego wodoru adsorbowanego na powierzchni wodorku metalu. Rozważano adsorpcję atomu wodoru umieszczonego w pozycji wierzchołkowej (nad centralnym atomem tytanu w powierzchniowej komórce elementarnej) nad powierzchnią (100) wodorku tytanu. Budowę klastra zawierającego symulowaną powierzchnię TiH_2 wraz z atomem wodoru przedstawia rysunek 44. Klaster składa się z 3 warstw atomów tytanu i 2 warstw atomów wodoru i o symetrii kryształu CaF_2 ($Fm3m$). W tych warunkach struktura atomowa klastra nie pokrywa się ze stechiometrią TiH_2 . W obliczeniach wykorzystano metodę superkomórki, w której w jej środkowej części umieszczony był klaster. Dzięki periodycznym warunkom brzegowym obliczenia przeprowadzane były dla nieskończonych dwuwymiarowych powierzchni wodorku tytanu z adsorbowaną warstwą atomów wodoru w pozycji wierzchołkowej i obsadzeniem 0.5 ML H na komórkę elementarną powierzchni. Długość superkomórki równa 20Å w kierunku pionowym zapewniła, że powierzchnie wodorku tytanu oddzielone od siebie obszarami próżni nie oddziałują na siebie wzajemnie.



Rys. 44 Rozpatrywana struktura wodoroku tytanu z zaadsorbowanym atomem wodoru w pozycji wierzchołkowej (jasne kule atomy tytanu, ciemniejsze atomy wodoru).

Z minimalizacji energii całkowitej układu powierzchni wodoroku tytanu wraz adsorbowanym wodorem dokonanej za pomocą programu CASTEP v.3.8 otrzymano stabilną wartość położenia wodoru nad powierzchnią równą 1.768 Å. Dla tej wartości odległości stosowano metody (1-4) w celu obliczenia momentu dipolowego.

W celu analizy obszaru powierzchni jaki winien być brany pod uwagę przy obliczaniu momentu dipolowego przeprowadzono analizę zmiany gęstości elektronowej spowodowanej przez zaburzenie gęstości elektronowej powierzchni TiH_2 zaadsorbowanym wodorem. Zmianę gęstości elektronowej ρ_w zdefiniowano zgodnie z wyrażeniem:

$$\rho_w = \rho_0 - \rho_K - \rho_H \quad (91)$$

gdzie:

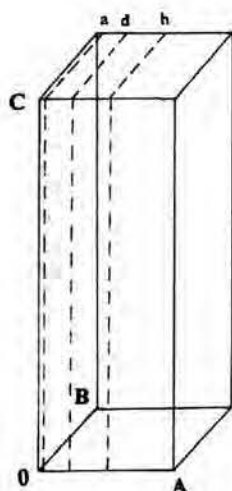
ρ_0 – gęstość elektronowa powierzchni metalu z adsorbowanym atomem wodoru

ρ_K – gęstość elektronowa powierzchni metalu

ρ_H – gęstość elektronowa atomu wodoru

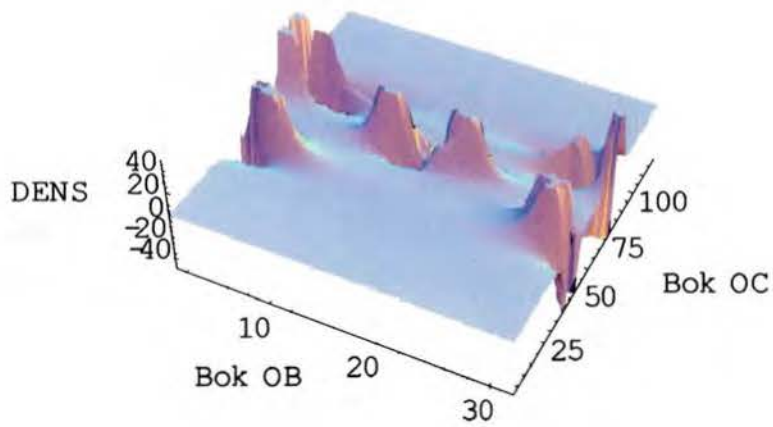
W celu obliczenia rozkładu ρ_w przeprowadzono obliczenia dla 3 układów dla superkomórki przedstawionej na rysunku 44. W pierwszym przypadku był to układ powierzchnia wodoru tytanu z zaadsorbowanym atomem wodoru, w drugim powierzchnia TiH_2 bez atomu wodoru, a w trzecim pojedynczy atom wodoru umieszczony w tym samym miejscu co atom zaadsorbowany.

Wyniki obliczeń zmiany gęstości elektronowej ρ_w przedstawia rysunek 45. Wielkość ρ_w obliczona była dla przekrojów pionowych superkomórki dla odpowiednich odległości licząc od brzegu superkomórki : (a) – 0.171 Å, (b) – 0.512 Å, (c) – 0.853 Å, (d) – 1.19 Å, (e) – 1.54 Å, (f) – 1.88 Å, (g) – 2.22 Å, (h) – 2.56 Å. Położenie przekrojów (a – h) przedstawiono na rysunku 46. Na rysunku 45 zaznaczono podział przekrojów zgodnie z siatką 3D punktów, w których była obliczana gęstość elektronowa: bok 0C – podział równy 120, bok 0A – podział równy 32.

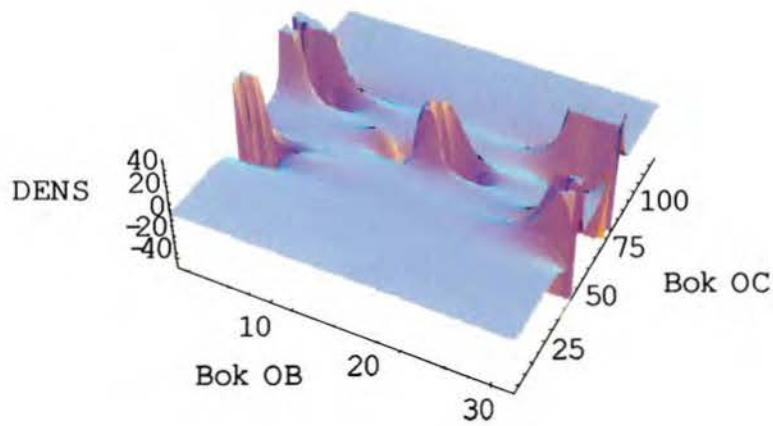


Rys. 46 Położenie przekrojów (a – h) w superkomórce.

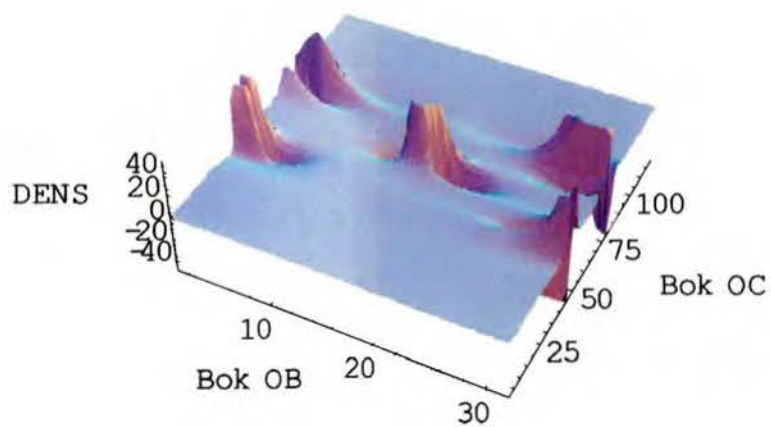
Rysunek 47 przedstawia superkomórkę z rozpatrywaną powierzchnią TiH_2 i adsorbowanym atomem wodoru z przekrojem pionowym gęstości elektronowej ρ_0 (przekrój h).



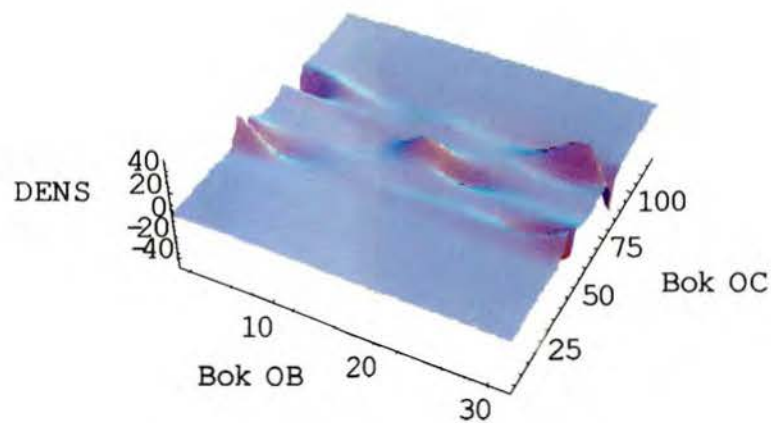
(a)



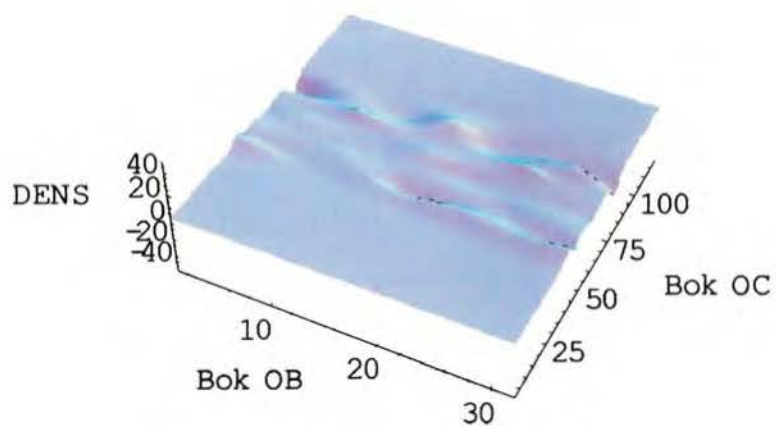
(b)



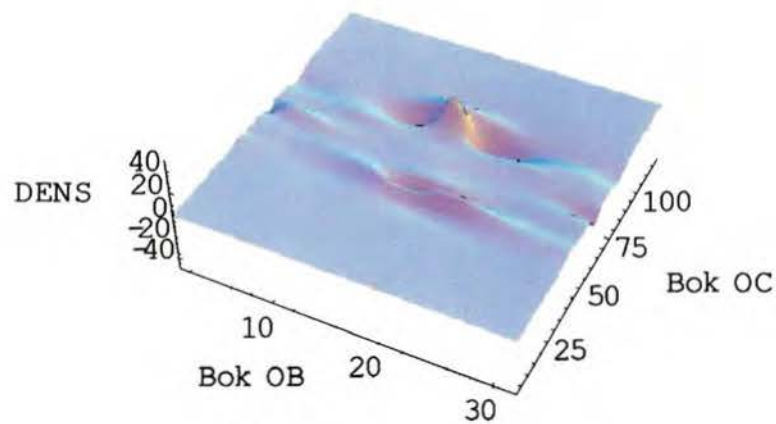
(c)



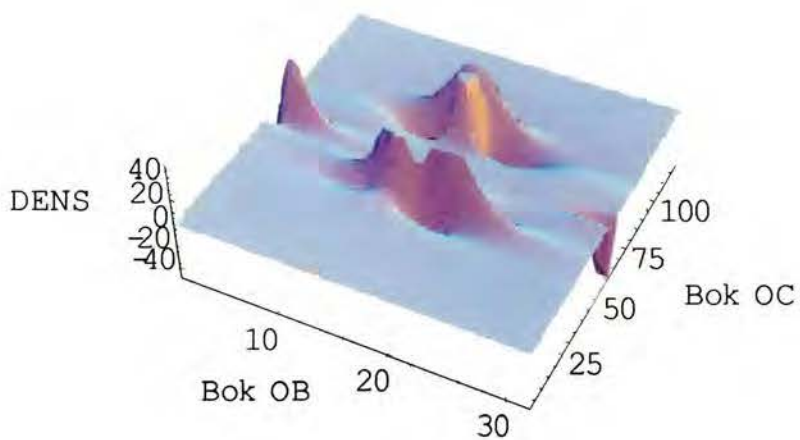
(d)



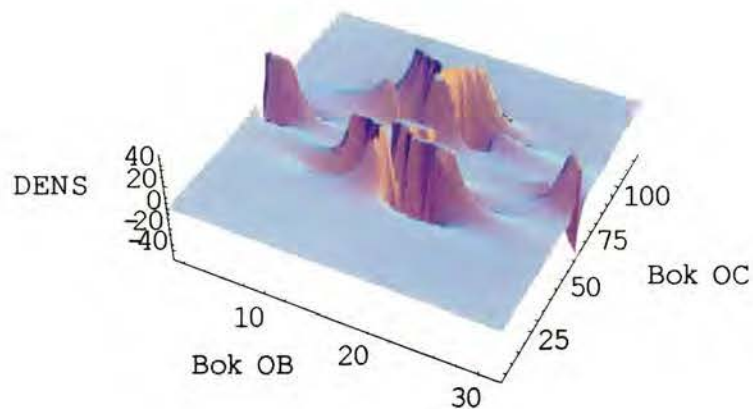
(e)



(f)

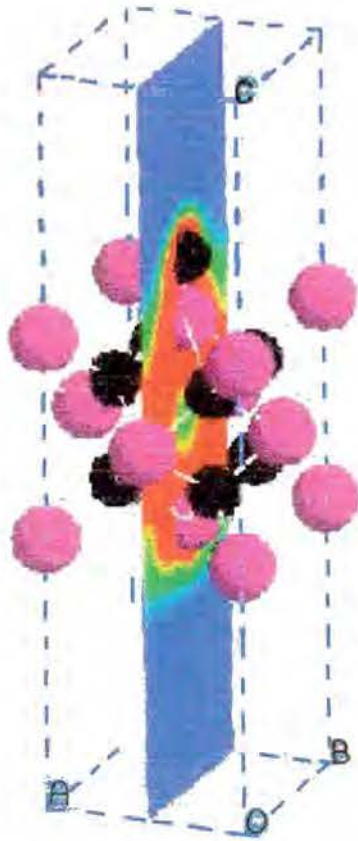


(g)



(h)

Rys. 45 Zaburzenie gęstości elektronowej powierzchni (100) TiH_2 spowodowanej przez adsorpcję wodoru na powierzchni w pozycji wierzchołkowej. DENS oznacza wartość ρ_w [$\text{e}/\text{\AA}^3$].



Rys. 47 Przekrój pionowy gęstości elektronowej ρ_0 superkomórki z powierzchnią wodorku tytanu i adsorbowanym atomem wodoru w pozycji wierzchołkowej.

Z analizy rozkładu ρ_{Ti} wynika, że zmiany gęstości elektronowej podczas adsorpcji wodoru na (100) powierzchni TiH_2 zachodzą w całej objętości powierzchni wodorku tytanu, tak na brzegu superkomórki (przekrój a, b) jak i w części środkowej (przekrój h). Zmiany gęstości elektronowej następują w górnej warstwie Ti nad którą adsorbują atomy wodoru (przekroje a, b, h), jak i w warstwie dolnej Ti (przekroje a, b, h). Zatem do obliczeń momentu dipolowego należy wziąć pod uwagę wszystkie warstwy symulowanej powierzchni.

Dla porównania przeprowadzono obliczenia zmian gęstości elektronowej dla (100) powierzchni wodorku potasu z adsorbowanym atomem wodoru w pozycji wierzchołkowej. Powierzchnię (100) KH reprezentowano przez trzy warstwy złożone z atomów wodoru i potasu. Symetrię (struktura NaCl, grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$) i

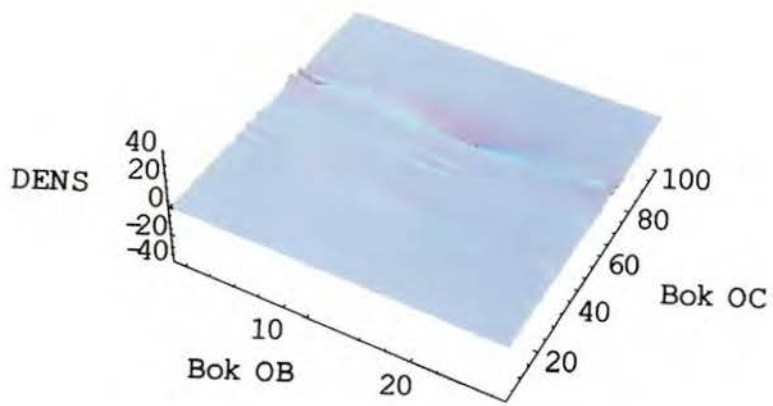
odległości międzyatomowe określono jak dla komórki elementarnej KH [144]. Budowę powyższego układu przedstawia rysunek 48.



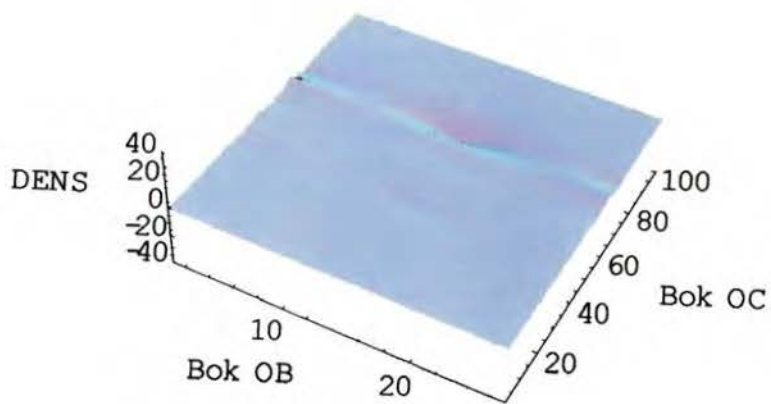
Rys. 48 Struktura wodorku potasu z adsorbowanym atomem wodoru w pozycji wierzchołkowej (większe kule oznaczają atomy potasu, mniejsze kule - atomy wodoru).

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 49.

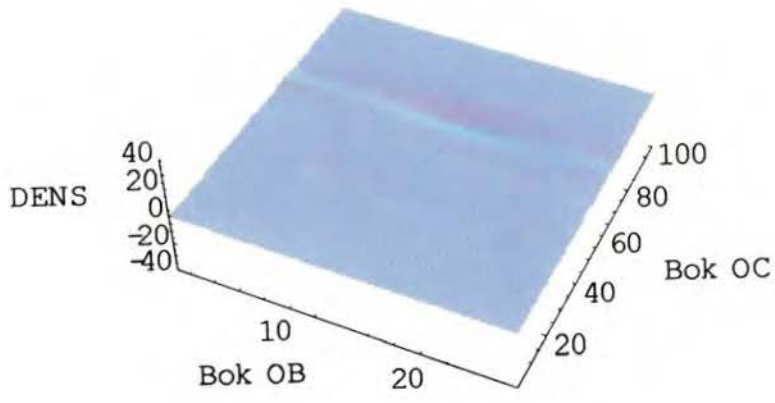
Przekroje pionowe superkomórki wyznaczono dla odpowiednich odległości licząc od brzegu superkomórki : (a) – 0.211 Å, (b) – 0.634 Å, (c) – 1.06 Å, (d) – 1.48 Å, (e) – 1.9 Å, (f) – 2.33 Å, (g) – 2.75 Å. Położenie przekrojów (a – g) wyznaczono podobnie jak przedstawia to rysunek 46. Przekrój (g) jest wyznaczony dla środka superkomórki. Na osiach przekrojów rysunku 49 zaznaczono podział:: bok OA – 27, OC – 100. Symetryczny rozkład zmian gęstości elektronowej wynika z sferycznosymetrycznego rozkładu gęstości elektronowej atomów wodoru i potasu. Rysunek 50 przedstawia superkomórkę z rozpatrywaną powierzchnią KH i adsorbowanym atomem wodoru z przekrojem pionowym gęstości elektronowej ρ_0 .



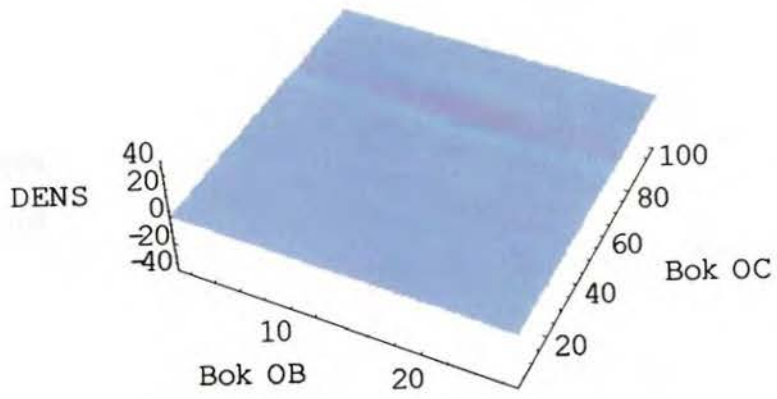
(a)



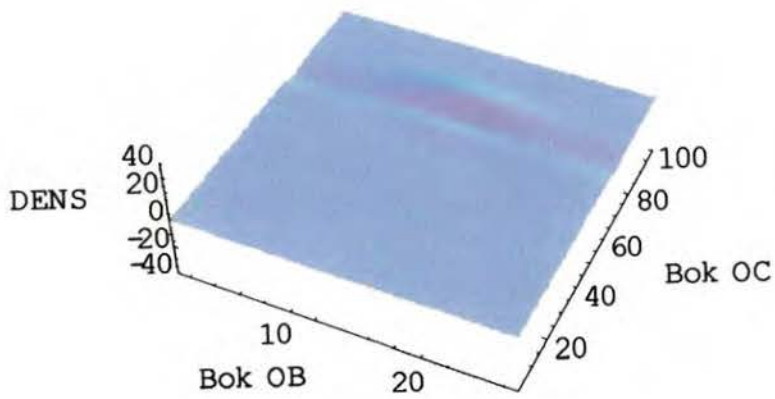
(b)



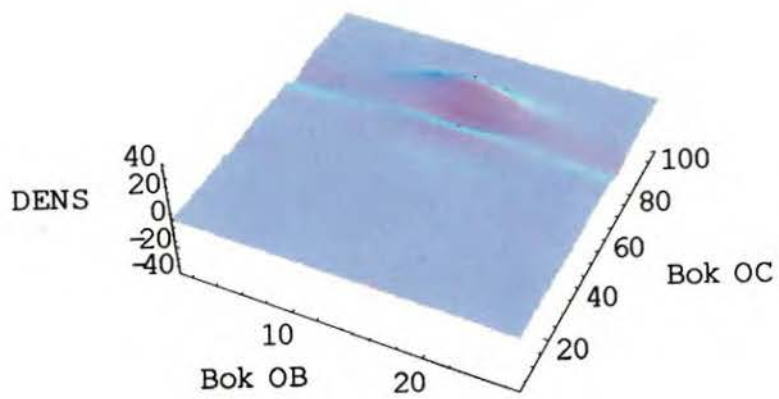
(c)



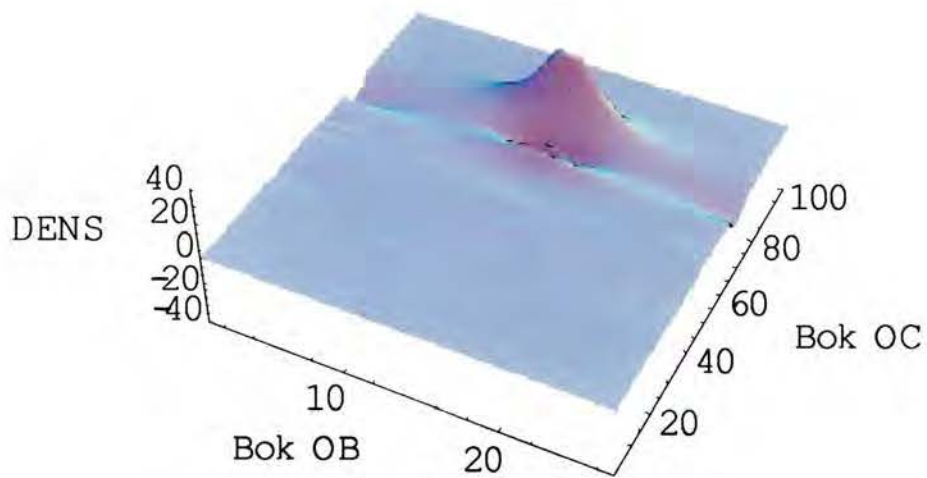
(d)



(e)



(f)



(g)

Rys. 49 Zaburzenie gęstości elektronowej powierzchni (100) KH spowodowanej przez adsorpcję wodoru w pozycji wierzchołkowej. DENS oznacza wartość ρ_w [$e/\text{\AA}^3$].



Rys. 50 Przekrój pionowy gęstości elektronowej ρ_0 dla superkomórki z powierzchnią wodoru potasu z zaadsorbowanym atomem wodoru w pozycji wierzchołkowej.

W przypadku wodoru potasu zmiany gęstości elektronowej następują głównie w obszarze adsorpcji atomu wodoru (przekrój g) i częściowo przenoszą się do górnej warstwy powierzchni KH (przekrój g). Zatem w obliczeniach momentu dipolowego wystarczy ograniczyć się do jednej, górnej warstwy atomów K. W przypadku adsorpcji wodoru na (100) powierzchni TiH_2 należałoby w obliczeniach uwzględnić więcej niż 3 warstwy atomów tytanu. Obliczenie struktury elektronowej układu powierzchni wodoru tytanu plus adsorbowany wodór jest bardziej wymagająca obliczeniowo, gdyż w układzie tym następuje istotny przepływ ładunku w całej strukturze symulowanej powierzchni. Ze względu na ograniczoną moc komputerową ograniczono się do badania 3 warstw Ti (rysunek 44). Tabele 16 i 17 przedstawiają ładunek i moment dipolowy dipolowy dla (100) powierzchni TiH_2 i dla powierzchni z adsorbowanym atomem wodoru umieszczonym w pozycji wierzchołkowej.

Table 16 Ładunek i moment dipolowy dla (100) powierzchni TiH_2 ; wymiary superkomórki tetragonalnej $5.46 \times 5.46 \times 20 \text{ \AA}$, siatka $32 \times 32 \times 120$.

ρ^d	ρ^i	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{ClI,1}$	$\rho^{ClI,7}$		ρ^{Exp}
32.0	32.0	32.0	32.0	-	-	32.9	32.1		32.0
μ^d	μ^i	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,4}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{ClI,1}$	$\mu^{ClI,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
19.3	19.3	18.8	18.8	-	-	0.99	0.31	-	0.0 ^a

(^a) ze względu na symetrię układu moment dipolowy superkomórki równy jest zero

Table 17 Ładunek i moment dipolowy dla powierzchni (100) TiH_2 i atomu wodoru adsorbowanego na wysokości 1.768 \AA , w pozycji wierzchołkowej; wymiary superkomórki tetragonalnej $5.46 \times 5.46 \times 20 \text{ \AA}$, siatka $32 \times 32 \times 120$.

ρ^d	ρ^i	$\rho^{T,1}$	$\rho^{T,4}$	$\rho^{Cl,1}$	$\rho^{Cl,7}$	$\rho^{ClI,1}$	$\rho^{ClI,7}$		ρ^{Exp}
33.0	33.0	33.0	33.0	-	-	34.2	33.2		33.0
μ^d	μ^i	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,4}$	$\mu^{Cl,1}$	$\mu^{Cl,7}$	$\mu^{ClI,1}$	$\mu^{ClI,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
20.9	20.8	19.5	19.9	-	-	7.46	1.75	-	-

Rezultaty obliczeń przedstawione w tabelach 16 i 17 charakteryzuje duży rozrzut wyników otrzymanych dzięki metodom (1-3) w porównaniu z interpolacją kubiczną 3D. Zawyżone wartości momentu dipolowego dla metod (1-3) wynikają z tego, że gęstość elektronowa dla układu powierzchnia plus adsorbowana cząsteczka jest szybkozmienną funkcją położenia. W przypadku układu gęstego, jakim jest powierzchnia metalu, interpolacja kubiczna daje znacznie lepsze oszacowanie momentu dipolowego obliczanego z dyskretnego rozkładu gęstości elektronowych (szczególnie dla dużych wartości podziału komórki) niż metod (1-3). Okazuje się jednak, że różnica momentu dipolowego obliczana metodami (1-4) dla powierzchni wodoru tytanu i dla układu powierzchnia plus adsorbowany atom wodoru wynosi ok. 1 D (tabela 18). Rozrzut tej

wartości jest stosunkowo niewielki (oprócz metody CII,1). Wartość ta w przybliżeniu zgadza z wartością eksperymentalną dla rozważanego układu równą 0.35 D wyznaczoną metodą potencjometru statycznego [119].

Tabela 18 Różnica wartości momentu dipolowego dla powierzchni (100) TiH_2 z adsorbowanym atomem H i dla samej powierzchni.

μ^d	μ^i	$\mu^{T,1}$	$\mu^{T,4}$	$\mu^{CI,1}$	$\mu^{CI,7}$	$\mu^{CII,1}$	$\mu^{CII,7}$	μ^{Gast}	μ^{Exp}
1.6	1.5	0.7	1.1	-	-	6.47	1.44	-	0.35

4.6.2.3 Podsumowanie wyników.

W powyższym rozdziale rozważano metody (1-4), które mogą służyć do obliczeń momentu dipolowego z dyskretnego rozkładu gęstości elektronowych dla małych cząsteczek. Okazały się one dokładniejsze niż metoda Gasteigera dostępna w ramach pakietu Cerius2/Accelrys Inc. Jednakże w bardziej interesującym przypadku obliczania momentu dipolowego dla wodoru adsorbowanego na powierzchni TiH_2 metody (1-3) zawodzą. Metoda interpolacji kubicznej 3D dla dużej wartości podziału komórki daje w tym wypadku najbardziej poprawny wynik momentu dipolowego. W celu wyznaczenia bardziej dokładnej wartości momentu dipolowego związanego z zaadsorbowanym atomem na powierzchni wodoru tytanu nieodzowne jest bardziej precyzyjne obliczenie funkcji falowych opisujących gęstość elektronową układu i uwzględnienie większej liczby warstw atomowych.

5. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki zastosowań metod obliczeniowych do opisu układów z reakcjami chemicznymi miały na celu zbadanie jakie problemy, istotne z punktu widzenia chemii fizycznej, mogą być rozwiązane przy użyciu środków komputerowych o średniej mocy komputerowej (SGI: 8 procesorów 10000 SGI, 2 GB RAM, PC: PentiumIII450, 512 Mb RAM). W pracy oceniono również dokładność numeryczną stosowanych metod, a w przypadku adsorpcji wodoru na wodorku tytanu porównano wyniki z doświadczeniem. Praca przebiegała w dwóch kierunkach. W pierwszym etapie przeprowadzono badania nad statystycznymi własnościami układu cząstek podlegających modelowej reakcji chemicznej. Przedmiotem zainteresowania były efekty nierównowagowe generowane przez reakcję, która jest aktywowana termicznie. Wszystkie dotąd uzyskane wyniki dotyczyły efektów nierównowagowych w układzie, w którym „cząsteczki” reprezentowane były przez twarde kule bez wewnętrznych stanów energetycznych. W rozprawie wprowadzono bardziej realistyczny model „cząsteczki”, który uwzględnia stany energetyczne wpływające na prawdopodobieństwo zajścia reakcji chemicznej i stany energetyczne, które na to prawdopodobieństwo nie mają bezpośredniego wpływu. Takie podejście jest bardziej wiarygodnym opisem rzeczywistych molekuł niż model traktujący cząsteczki jako bezstrukturalne kule. Dla rozpatrywanego modelu „kula w kuli” przeprowadzono symulacje wpływu efektów nierównowagowych na stałą szybkości reakcji chemicznej, jak też opracowano prostą fenomenologię opartą o równania bilansu energii i masy, która opisywała efekty nierównowagowe. Dla rozważanych gęstości reagentów i parametrów reakcji uzyskano dobrą zgodność teorii z wynikami symulacji [146] (rozdział 3). Można zatem spodziewać się, że wyprowadzone w rozprawie równania fenomenologiczne pozwolą na dokładniejszy opis efektów nierównowagowych w układach chemicznych, gdyż uwzględniają wiele stanów energetycznych pojedynczej cząsteczki i transfer energii między tymi stanami.

Dzięki współpracy z Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego Uniwersytetu Warszawskiego i dostępie do oprogramowania stało się możliwe przeprowadzenie symulacji, które uwzględniały kwantową naturę atomów. Przedmiotem badań były układy powierzchnia metalu, lub wodorku metalu i oddziałującą z nią molekułą. Problematyka ta jest ważna ze względu na prace doświadczalne prowadzone między innymi w Zakładzie Dynamiki

Chemicznej i potencjalne zastosowania praktyczne związane z katalizą. W obliczeniach wykorzystano kwantową teorię funkcjonału gęstości.

Wstępna faza badań (rozdziały 4.1, 4.2) miała na celu sprawdzenie jak duże układy mogą być efektywnie badane i jakiej dokładności wyników można oczekiwać. Rozważano problem atomów i cząsteczek adsorbowanych na powierzchniach metali. Metoda funkcjonału gęstości dała tutaj odpowiedź na szereg pytań. Scharakteryzowano zachowanie się cząsteczek amoniaku na powierzchni (111) Pt podając ich optymalne położenia oraz energię wiązania (rozdz. 4.1). Podano również wartość energii oddziaływania takich cząsteczek na powierzchni. Przeprowadzone obliczenia w zadawalający sposób zgodziły się z dokładnymi obliczeniami dokonanymi za pomocą dużego klastra równoległych procesorów jak i z doświadczeniem. Różnice energii oddziaływania cząsteczek na powierzchni pomiędzy wynikami [109] a obliczeniami jakie przeprowadzono w pracy nie przekraczały 0.2 eV. Oznacza to, że w przypadku silnie oddziałujących zaadsorbowanych cząsteczek obliczenia potencjału oddziaływania można przeprowadzić za pomocą komputerów średniej mocy przy zachowaniu zadawalającej dokładności.

W pracy wykazano, że optymalizacja konfiguracji cząsteczki wodoru nad powierzchnią (100) Pt (rozdział 4.2) pod kątem minimalizacji energii może być zastosowana w jakościowym opisie zachowania się cząsteczki nad powierzchnią. Dzięki obserwacji geometrii układu odpowiadającej kolejnym krokom optymalizacji energii można np. przewidzieć czy cząsteczka ulegnie dysocjacji i czy atomy wchodzi w głąb powierzchni.

Dostępne moce komputerowe pozwoliły na badanie kilkudziesięciu atomów reprezentujących powierzchnię metalu i małą molekułę nad nią umieszczoną (w sensie rozmiaru i liczby elektronów, np. wodór). Obliczenia pokazały, że gęstość elektronów powierzchni z zaadsorbowaną cząsteczką jest różna od gęstości elektronów powierzchni czystej, aż do głębokości kilku warstw atomowych. Dla otrzymania dokładnej informacji o cząsteczce na powierzchni konieczne jest modelowanie powierzchni adsorbatu poprzez więcej niż jedną warstwę atomów. Wykazano, że korzystając z oprogramowania komercyjnego i średniej wielkości mocy komputerowych można scharakteryzować proces adsorpcji dla układu powierzchnia wodoru metalu przejściowego z zaadsorbowanym wodorem (rozdział 4.3). Dla układu powierzchnia (100) TiH_2 plus atomowy wodór obliczono ciepło adsorpcji, podano najbardziej stabilne położenia wodoru, oszacowano maksymalną gęstość wodoru

powierzchniowego i wyznaczono ścieżkę reakcji adsorpcji dysocjatywnej. Otrzymane wartości z zadawalającą zgodnością zgadzają się z wynikami doświadczalnymi [119]. Okazało się, że atomy wodoru adsorbując się na powierzchni (100) wodoru tytanu preferują pozycję mostkową.

Pokazano też, że następujące warstwy wodorowe na powierzchni (100) są niestabilne, gdyż energia wiązania wodoru jest mniejsza niż energia wiązania w cząsteczce H_2 :

- monowarstwy atomowe złożone z 2 atomów wodoru przypadających na komórkę powierzchniową TiH_2 umieszczonych w pozycjach wierzchołkowych,
- monowarstwy atomowe złożone z 4 atomów wodoru przypadających na komórkę powierzchniową TiH_2 umieszczonych w pozycjach mostkowych,
- monowarstwy atomowe złożone z 2 atomów wodoru przypadających na komórkę powierzchniową TiH_2 umieszczonych w pozycjach oktaedrycznych luk powierzchniowych,
- warstwy podwójne składającej się z atomów H w pozycjach oktaedrycznych luk powierzchniowych oraz w pozycjach mostkowych,
- warstwy podwójne składającej się z atomów H w pozycjach mostkowych oraz w pozycjach oktaedrycznych luk powierzchniowych

Przeprowadzone obliczenia wskazują, że najgęściej upakowaną warstwą na powierzchni TiH_2 jest monowarstwa utworzona z dwóch atomów wodoru położonych na diagonalu komórki powierzchniowej w pozycjach mostkowych (rozdział 4.4.2). Odpowiada ona gęstości wodoru powierzchniowego 9.75×10^{14} at/cm². Wynik ten dobrze zgadza się z wartością otrzymaną z eksperymentów (5×10^{14} at/cm²).

W rozprawie rozważono też opis proces adsorpcji dysocjatywnej cząsteczki na powierzchni (100) wodoru tytanu (rozdział 4.5). W tym celu obliczono powierzchnię energii potencjalnej dla konfiguracji wiążących parę atomów wodoru zaadsorbowanych na diagonalu komórki powierzchniowej w pozycji mostkowej ze swobodną cząsteczką wodoru. Pokazano, że tunelowanie może mieć istotny wpływ na proces adsorpcji wodoru na powierzchni wodoru tytanu.

Kolejnym zagadnieniem rozpatrywanym w pracy był problem obliczania momentu dipolowego dla małych cząsteczek jak i układu powierzchni wodoru metalu z adsorbowanym atomem wodoru (rozdział 4.6). Zastosowano szereg metod obliczania momentu dipolowego wykorzystujących dyskretny zbiór gęstości elektronowej. Były to:

- metoda bezpośrednia,
- metoda całkowania przez części,
- metoda rozwinięcia w szereg Taylora,
- metoda interpolacji kubicznej 3D.

Znalezienie stabilnej metody obliczania momentu dipolowego jest ważne, gdyż wielkość tą można łatwo otrzymać eksperymentalnie. Porównanie obliczonego momentu dipolowego z wielkością doświadczalną daje dodatkowy test numerycznej wiarygodności obliczeń. Wykazano, że możliwe jest obliczanie momentu dipolowego metodą bezpośrednią z gęstości elektronowej zadanej w węzłach sieci wypełniających superkomórkę. Pokazano, że metoda interpolacji kubicznej 3D jest najbardziej użyteczna w obliczeniach momentu dipolowego, szczególnie dla układów z dużymi gradientami gęstości elektronowej jakimi są powierzchnie metali. Metody oparte na numerycznym całkowaniu danych dotyczących dyskretnego rozkładu gęstości elektronowej dają gorsze wyniki.

Przedstawione w pracy oba aspekty symulacji układów chemicznych (klasyczny i kwantowy) dotyczą pozornie całkowicie różnych zagadnień. Można znaleźć problemy, w których obie metody uzupełniają się wzajemnie. W pracy pokazano że proces adsorpcji cząsteczkowego wodoru na powierzchni TiH_2 charakteryzuje się barierą energetyczną. Zatem, gdy rozważy się znajdujący się w równowadze gazowy wodór nad powierzchnią, to najbardziej energetyczne cząsteczki ulegną adsorpcji i tempo procesu spadnie. Obniży się średnia energia cząsteczek gazu. Można przeprowadzić symulacje efektów nierównowagowych związanych z procesem aktywowanym termicznie wykorzystując metody z rozdziału 3, gdy znane jest prawdopodobieństwo adsorpcji dla różnych stanów cząsteczki nad powierzchnią. Wartości prawdopodobieństwa adsorpcji można otrzymać badając potencjał oddziaływania dla układu cząsteczka plus powierzchnia dyskutowanego w rozdziale 4.5. Niestety w obecnej sytuacji obliczenia numeryczne realizujące opisaną tu ideę są zbyt skomplikowane. Rezultaty uzyskane w pracy pokazują, że zastosowane komercyjne oprogramowanie oparte o metody teorii funkcjonału gęstości pozwala lepiej zrozumieć przeprowadzane eksperymenty.

Otrzymane wyniki zachęcają do kontynuacji prac związanych z numerycznymi symulacjami układów chemicznych. Interesującymi tematami prac byłoby rozpatrzenie problemów:

- scharakteryzowanie adsorpcji „większych” cząsteczek na powierzchni, takich jak np. tlen, azot, czy tlenek węgla, wyznaczenie położenia odpowiadających minimalnej energii i znalezienie geometrii odpowiadającej zaadsorbowanym cząsteczkom,
- zbadanie relaksacji atomów powierzchniowych a w szczególności przenikania atomu/cząsteczki z fazy powierzchniowej do objętości adsorbenta,
- zbadanie preferowanych energetycznie położenia atomów wewnątrz sieci krystalicznej określonego typu,
- wyznaczenie struktury gęstości elektronowej układów atomowych w obecności pola elektrycznego dla wyznaczenia współczynnika polaryzowalności.

Problematyka ta jest ważna z punktu widzenia badań eksperymentalnych nad wysokociśnieniowymi układami gaz - ciało stałe prowadzonymi między innymi w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Doświadczenie zdobyte w trakcie pracy nad rozprawą pozwala na realizację tego programu.

Postęp w technice komputerowej i dostęp do coraz nowocześniejszego oprogramowania umożliwia przejście od obliczeń o charakterze jakościowym przeprowadzanych dla układów modelowych do przewidywania własności fizyko-chemicznych układów realistycznych. Zwiększające się gwałtownie możliwości obliczeń komputerowych tak pod względem szybkości obliczeń, ich skali, jak i samej metodyki powodują, że symulacje komputerowe stają się w coraz większym stopniu skutecznym narzędziem badawczym w laboratorium chemicznym.

6. LITERATURA

- [1] I.Prigogine, M.Mahieu, *Physica*, **16**, 51 (1950).
- [2] R.D.Present, *J.Chem. Phys.* **48**, 4875 (1968).
- [3] K.Nanbu, *J.Phys.Soc.Japan*, **52**, 3382 (1980).
- [4] R.Kapral, *J.Math. Chem.*, **6**, 113 (1991).
- [5] G.Nicolis, A.Amellal, G.Dupont, M.Mareschal, *Journal of Molecular Liquids*, **41**, 5 (1989).
- [6] B.P. Belousov, *Sbornik referatov po radiacijonnoj medicinie za 1958 g*, Moskwa, Medgiz, s.145, (1959)
- [7] A.M. Zhabotinsky, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **157**, 392 (1969).
- [8] A.M. Zhabotinsky, *Biofizica*, **9**, 306 (1964).
- [9] A.M. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc., Londyn*, **B237**, 37 (1952).
- [10] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Academic Press, New York, (1977).
- [11] R.J. Field, M. Burger Eds., *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, Wiley, New York, (1985).
- [12] C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Springer, Berlin (1985).
- [13] N. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam (1987).
- [14] S.L.Mayo, B.D.Olafson, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897-8909 (1990).
- [15] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminatham, M. Karplus, *J. Comp. Chem.*, **4**, 187-217 (1983).
- [16] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024-10035 (1992).
- [17] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, p. 28, (1987).
- [18] B.Delley, *J.Chem.Phys.*, **92** (1990) 508; *ibid.* **94**, 7245 (1991); *ibid* **113** 7756 (2000).
- [19] B. Delley, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6107 (1996).
- [20] N. Matsuzawa, J. Seto and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem., A*, **101**, 9391 (1997).
- [21] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** 799 (1993); A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2224 (1995).

- [22] J. Andzelm, C. Kolmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9312 (1995).
- [23] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger and J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem*, **A 102**, 5074 (1998).
- [24] <http://www.accelrys.com/cerius2/qmw.html>.
- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [26] B. Delley, „DMol Methodology and Applications” in *Density Functional Methods in Chemistry*, K. Labanowski, J. Andzelm Eds., Springer-Verlag, New York, p.101 (1991).
- [27] J. Kübler, V. Eyert, *Materials Science and Technology Vol. 3A, Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part I*, K.H.J. Buschow Ed., VCH, Weinheim, New York, p.1 (1992).
- [28] J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **42**, 223, 1976; A.D. Bacon, M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **53**, 21 (1979); M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 589 (1980).
- [29] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Design*, **4**, 1 (1990).
- [30] G.A. Bird, *Molecular Gas Dynamics*, Clarendon, Oxford, (1976).
- [31] I. Prigogine, E. Xhrouet, *Physica*, **15**, 913 (1949).
- [32] Prace wydane w ramach *Far-from-Equilibrium Dynamics of Chemical Systems*, Eds. J. Górecki et al., World Scientific, Singapore (1994).
- [33] J. Górecki, J. Popielawski, A. S. Cukrowski, *Phys. Rev.*, **A44**, 3791 (1991).
- [34] A. S. Cukrowski, J. Popielawski, L. Qin, J. S. Dahler, *J. Chem. Phys.*, **97**, 9086 (1992).
- [35] B. Nowakowski, J. Popielawski, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7602 (1994);
B. Nowakowski, *Acta Phys. Pol. B*, **26**, 1031 (1995).
- [36] J. Górecki, B. C. Eu, *J. Chem. Phys.* **97**, 6695 (1992).
- [37] Y. C. Hsu, F. T. Chen, L. C. Chou, Y. J. Shiu, *J. Chem. Phys.*, **105**, 9153 (1996).
- [38] C. Doubleday, G. S. Li, W. L. Hase, *Phys. Chem. Chemical Physics*, **4**, 304-312 (2002).
- [39] K. Ravichandran, I. Ayala, Y. Ishikawa, B. R. Weiner, *J. of Phys. Chem. A*, **101**, 8587-8592 (1997).
- [40] K. Watanabe, H. Uetsuka, H. Ohnuma, K. Kunimori, *Applied Surface Science*, **99**, 411-416 (1996).
- [41] J. A. Drakes, D. W. Pruitt, R. P. Howard, J. O. Hornkohl, *J. Quant. Spectrosc. RA*, **57**, 23-32 (1997).

- [42] B.D.Present, *J.Chem.Phys.* **31**, 747 (1959); N.Xystris i J.S.Dahler, *ibid.* **68**, 387 (1978).
- [43] J.Górecki, J.N.Górecka, *Forma*, **15**, 329-337 (2000).
- [44] J.Górecki, J.N.Górecka, *Chem.Phys.Lett.*, **319**, 173-178 (2000).
- [45] B.Shizgal i J.M.Fitzpatrick, *J. Chem. Phys.*, **72**, 3143 (1980).
- [46] J.Górecki, *Pol. J. Chem.*, **66**, 1183 (1992).
- [47] M.P.Allen i D.J.Tildesley, *Computer simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York, (1987).
- [48] Waseda Y., *The structure of Non-crestalline materials*, Mc Graw-Hill, (1980).
- [49] J.Gorecki, K.Kitahara, K.Yoshikawa, I.Hanazaki, *Physica A*, **211**, 327-343 (1994).
- [50] Y.Kuramoto, *Prog.Theor.Phys.*, **52**, 711 (1974).
- [51] G.Nicolis, M.Malek Monsour, *Phys.Rev.*, **A29**, 2845 (1984).
- [52] K.Kitahara, K.Seki, S.Suzuki, *J.Phys.Soc.Japan*, **59**, 2309 (1990).
- [53] D.R.Chenoweth, S.Paolucci, *Phys. Fluids*, **28**, 2365 (1985);
G.A.Bird, *ibid.* **30**, 364 (1987).
- [54] E.P.Muntz, *Annu. Rev. Mech.* **21**, 387 (1989).
- [55] B.Nowakowski, A.L.Kawczyński, *Acta Phys. Pol. B*, **28**, nr. 9, 2057 (1997).
- [56] B. Nowakowski B., A. Lemarchand, *J. Chem. Phys.*, **106**, 3965 (1997).
- [57] B. Nowakowski B., J. Górecki, *Acta Phys. Pol. B*, **27**, 795 (1996).
- [58] B. Nowakowski, *Physica A*, **255**, 93 (1998).
- [59] B. Nowakowski, A. Lemarchand, E. Nowakowska, *Chem. Phys.*, **270**, 287 (2001).
- [60] A. Lemarchand, B. Nowakowski, *Physica A*, **271**, 87 (1999).
- [61] B. Nowakowski, A. Lemarchand, *Physica A*, **311**, 80 (2002).
- [62] B.D. Present, *J.Chem. Phys.* **31**, 747 (1959).
- [63] J.Górecki, *J.Chem. Phys.* **95**, 2041, (1991).
- [64] J.Górecki, *J.Chem. Phys.* **98**, 7269, (1993).
- [65] C.C.J.Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69-89 (1951).
- [66] P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864-B871 (1964).
- [67] W.Kohn, L.J.Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133-A1138 (1965).
- [68] P.A.M.Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 376-385 (1930).
- [69] D.M.Caperley, B.J.Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [70] <http://www.dl.ac.uk/DFTlib>.

- [71] Y.Inoue, S.Sugio, J.Andzelm, N.Nakamura, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 646 (1998).
- [72] S.Veliah, K.Xiang, R.Pandey, J.M.Recio, J.Newsam, *J. Phys. Chem.*, **102**, 1126 (1998).
- [73] K.H.Xiang, R.Pandey, U.C.Pernisz, C.Freeman, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8704 (1998).
- [74] M.A.van Daelen, Y.S.Li, J.M.Newsam, R.A.van Santen, *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 100 (1994).
- [75] Y.S. Li, J.M.Newsam, *Proc. CAMSE II*, 1077 (1993).
- [76] A.Gora, E.Broclawik, M.Najbar, *Comp. & Chem.*, **24**, 405 (2000).
- [77] A.K.Kandalam, R.Pandey, M.A.Blanco, A.Costales, J.M.Recio, J.MNewsam, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4361 (2000).
- [78] M.Weinert, J.W.Davenport, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1547 (1985).
- [79] J.A.White, D.M.Bird, M.C.Payne, I.Stich, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1404 (1994).
- [80] B.Hammer, M.Scheffler, K.W.Jacobsen, J.K.Norskov, *Phys. Rev. Lett.*, **73**,1400 (1994).
- [81] P.Hu, D.A.King, S.Crampin, M.-H.Lee, M.C.Payne, *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 501 (1994).
- [82] A.Garcia, C.Elsasser, J.Zhu, S.G.Louie, M.L.Cohen, *Phys. Rev. B*, **46**, 9829 (1992).
- [83] J.Wang, B.G.Johnson, J.R.Boyd, L.A.Eriksson, *J.Phys.Chem.*, **100**, 6317-6324, (1996).
- [84] A.T.Gee, B.E.Hayden BE, C.Mormiche et al.*Surf. Sci.*, **512**, 165-172 (2002).
- [85] M.F.Bertino, D.Farias,*J. Phys-Condsat. Mat.*, **14**, 6037-6064 (2002).
- [86] A.Laikhtman, Y.Le Coat, M.H.Hamou MH et al., *J. Chem. Phys.*, **117**, 346-352 (2002).
- [87] Y.Jin, M.Hara, J.L.Wan et al., *J. Alloy. Compd.*, **340**, 207-213 (2002).
- [88] R.Azria R, Y.Le Coat, M.H.Hamou et al., *Surf. Sci*, **482**, 324-329 (2001).
- [89] A.Hofmann, S.J.Clark, M.Oppel et al.,*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3500-3508 (2002).
- [90] H.Stromsnes, S.Jusuf, B.Schimmelpfennig et al.,*J. Mol. Struct.*, **567**, 137-143 (2001).
- [91] C.Crespos, H.F.Busnengo, W.Dong et al.,*J. Chem. Phys.*, **114**, 10954-10962 (2001).
- [92] M.Rutkowski M, H.Zacharias, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3645-3650 (2001).
- [93] http://www.accelrys.com/cerius2/c2_discover.html.
- [94] D.R.Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 426 (1928).
- [95] V.Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126, (1930).
- [96] R.Daudel, G.Leroy, D.Peeters, M.Sana, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, (1983).
- [97] J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal, *J.Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
- [98] J.A.Pople, G.A.Segal, *J.Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
- [99] G.A.Segal, *J.Chem. Phys.*, **47**, 1876 (1967).

- [100] G.Klopman, R.C.Evans, *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation*, Ed. By G.A.Segal, Plenum, New York, (1977).
- [101] <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98md>.
- [102] A.Gross, M.Scheffler, *Phys. Rev. B*, **57**, 2493-2506 (1998).
- [103] A.T. Gee, B.E. Hayden, C. Mormiche, T.S.Nunney, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7660 (2000).
- [104] R.A. Olsen, G.J. Kroes, E.J.Baerends, *J. Chem. Phys.*, **111**, 11155 (1999).
- [105] H. Busse, M.R. Voss, D. Jerdev, B.E. Koel, M.T. Paffet, *Surface Science*, **490**, 133 (2001).
- [106] T.L.Einstein, *Handbook of Surface Science*, Elsevier, New York, vol. 2, (1996).
- [107] I.Farbman, M.Asscher i A.Ben-Shaul, *J.Chem.Phys*, **104**, 5674 (1996).
- [108] G.B. Fisher, *Chem. Phys. Lett.*, **79**, 452 (1981).
- [109] D.R.Jennison, P.A.Schultz, M.P.Sears, *Phys.Rev.Letters*, **77**, 4828 (1996).
- [110] *FastStruct_SimAnn*, BIOSYM/MSI, San Diego, (1995).
- [111] <http://www.accelrys.com/cerius2/faststructure.html>
- [112] W.Kohn, L.J.Sham, *Phys. Rev.*, **140A**, 1133 (1965).
- [113] J.Harris, *Phys. Rev.*, **B31**, 1770 (1985).
- [114] N.J.Sack, T.E.Madey, *Surface Science*, **347**, 367-375 (1996).
- [115] J.D.Head, M.Zerner, *Chem. Phys. Let.*, **122**, 264-270 (1985).
- [116] M.P.Sears, P.A.Schultz, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185-1111
- [117] J.P.Perdew, K.Burke, Y.Wang, *Phys. Rev. B*, **54**, 16533 (1996);
J.P.Perdew., K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh D.J., C.Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
- [118] A.D.Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988);
C.Lee , W.Yang, R.G.Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [119] E.Nowicka, R.Duś, *J. Alloys Compounds*, **253-254**, 506 (1997).
- [120] H.L.Yakel, *Acta Cryst.*, **11**, 46 (1958).
- [121] S.A.Alexander, H.J.Monkhorst, R.Roeland, K.Szalewicz,
J.Chem.Phys, **93**, 4230 (1990).
- [122] M.Gryciuk, J.Górecki, *Pol. J. Chem.*, **76**, 123 (2002).
- [123] J.Komasa, W.Cencek, J.Rychlewski, *Phys. Rev. A*, **46**, 2351 (1992).
- [124] L.Bengtsson, *Phys. Rev. B*, **59**, 12301 (1999).
- [125] M.Gryciuk, J.Górecki, *Pol. J. Chem.*, **76**, 993-999 (2002).

- [126] <http://www.accelrys.com/cerius2/dmol3.html>.
- [127] B.Delley, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).
- [128] B.Delley, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000).
- [129] P.Bała, B.Lesyng, T.N.Troung i J.A.Cammon, *Molecular aspects of Biotechnology Computational Model and Theories*, J.Bertran ed., Kluwer, Dordrecht, p. 299 (1992).
- [130] P.Bała, B.Lesyng, J.A.McCammon, *Chem. Phys.*, **180**, 271 (1994).
- [131] L.Jaroszewski, B.Lesyng, I.J.Tanner i J.A.McCammon, *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 282 (1990).
- [132] P.Bała, P.Grochowski, K.Nowiński, B.Lesyng i J.A.McCammon, *Biophysical Journal*, **79**, 1253 (2000).
- [133] R.Duś, E.Nowicka, Z.Wolfram, *J.Alloys and Compounds*, **253-254**, 496 (1997).
- [134] E.Nowicka, Z.Wolfram, R.Duś, *Acta Physica Polonica A*, **81**, 117 (1992).
- [135] R.Duś, E.Nowicka, W.Lisowska, Z.Wolfram, *App. Surface Science*, **90**, 277 (1995).
- [136] T.Delchar, A.Ebergahen, F.C.Tomkins, *J.Sci. Instrum*, **40**, 105 (1963).
- [137] J.Ross, MacDonald, C.A.Barlow, *J.Chem. Phys.*, **39**, 412 (1963).
- [138] *Quantum Mechanics, Physics, CASTEP, ESOCS, FastStructure*, MSI, San Diego (1997).
- [139] <http://www.accelrys.com/mstudio/castep.html>.
- [140] J.S.Lin, A.Qteish, M.C. Payne, V. Heine, *Phys. Rev.*, **B47**, 4174 (1993).
- [141] J.Gasteiger, M.Marsili, *Tetrahedron*, **36**, 3219 (1980).
- [142] *Poradnik fizykochemiczny*, praca zbiorowa, WNT, (1974).
- [143] J.Wang, B.G.Johnson, J.R.Boyd, L.A.Eriksson, *J.Phys.Chem*, **100**, 6317 (1996).
- [144] Landolt, Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol.6, *Structure data of elements and interatomic phases*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1971).
- [145] T.Charles, Ph.D.Lynch, *CRC Handbook of Materials Science*, vol.I, CRC Press Inc., Florida, (2000).
- [146] M.Gryciuk, J.Górecki, *Acta Phys. Pol. B*, **28(8)**, 1797 (1997).
- [147] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London (1992).
- [148] J.Sadlej, *Obliczeniowe metody chemii kwantowej CNDO, INDO, NDDO, ab initio*, PWN, Warszawa (1988).
- [149] R.Daudel, G.Leroy, D.Peeters, M.Sana, *Quantum chemistry*, J. Willey & Sons (1983).

- [150] R.F.Nalewajski, *Podstawy i metody chemii kwantowej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków (1998).
- [151] M.Springborg, *Methods of Electronic-Structure Calculations*, J.Wiley & Sons, Chichester (2000).
- [152] A.Szabo, N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York, Macmillan, (1982).
- [153] R.G.Parr, W.Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Clarendon Press, Oxford (1989).
- [154] R.Colle, O.Salvetti, *Theor. Chim. Acta*, **37**, 329 (1975).
- [155] <http://www-theor.ch.cam.ac.uk/people/nch>
- [156] http://www.accelrys.com/references/castep/CASTEP_surfaces.html
- [157] <http://www.accelrys.com/mstudio/compass.html>
- [158] <http://www.gaussian.com/index.htm>
- [159] <http://www.accelrys.com/cerius2/qmw.html#mopac>
- [160] http://www.accelrys.com/insight/12_OC.html
- [161] <http://www.accelrys.com/cerius2/zindo.html>

Praca została wykonana w latach 1998-2003 w
Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Część wyników opisanych w niniejszej pracy była prezentowana w formie posterów na konferencjach:

IX Sympozjum Fizyki Statystycznej, Zakopane, 1996

X Sympozjum Fizyki Statystycznej, Zakopane, 1997

XIX Sympozjum Fizyki Powierzchni, Polanica Zdrój, 1998

MSI User group meeting, Warszawa, 1999

Spring College on Electronic Structure Approaches to the Physics of Materials,
The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 2000

VIII Warsztaty naukowe PTSK, Gdańsk, 2001

i opublikowana w artykułach:

J. Górecki, M. Gryciuk, „*On the influence of nonequilibrium effects on a thermally activated chemical reaction*”, *Acta Physica Polonica B*, vol. 28(8), 1797 (1997)

M. Gryciuk, J. Górecki, „*Density functional theory calculations of adsorption of hydrogen on the (100) titanium hydride surface*”, *Polish J. Chem.* **76**, 123-128 (2002)

M. Gryciuk, J. Górecki, „*On hydrogen layers on the (100) titanium hydride surface*”, *Polish J. Chem.*, **76**, 993 (2002)

M. Gryciuk, J. Górecki, „*On calculations of the dipole moment from the electron density data*”, *Zbiór referatów VIII Warsztatów naukowych PTSK*, 154 (2001)



B 357/03

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.357/03



8000000002130