Kvantnokemijski izračuni nekih kemijskih i fizikalnih svojstava kvarca

Fa, Dionizije

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:332139

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dionizije Fa

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dionizije Fa

KVANTNOKEMIJSKI IZRAČUNI NEKIH KEMIJSKIH I FIZIKALNIH SVOJSTAVA KVARCA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, lipanj 2019.

SAŽETAK

Kvantnokemijskim izračunima određena su neka fizikalna i kemijska svojstva α-kvarca koji je prirodno najobilniji piezoelektrični kristal. Za izračune je korištena teorija funkcionala gustoće čestica sa hibridnim funkcionalom izmjene i korelacije, PBEsol0. Izračunata termodinamička, dielektrična, optička, elektromehanička i elektronska svojstva uspoređena su sa eksperimentalnim vrijednostima kako bi se ocijenila teorija funkcionala gustoće čestica uz funkcional PBEsol0 na idealnom kristalu α-kvarca za predviđanje svojstava realnih kristala α-kvarca.

K**ljučne riječi**: Računalna kemija, teorija funkcionala gustoće čestica, PBEsol0, α-kvarc, kristali, piezoelektričnost

ABSTRACT

Quantum chemical calculations were used for the computation of certain physical and chemical properties of α-quartz which is the most abundant piezoelectrical crystal in nature. Density functional theory with the hybrid PBEsol0 exchange-correlation functional was used in the calculations. Calculated thermodynamical, dielectric, optical, electromechanical and electron properties were evauluated against experimental values to asess Density functional theory with PBEsol0 functional on an ideal α-quartz crystal as a model for properties prediction of real α-quartz crystals.

Key words: Computational chemistry, Density functional theory, PBEsol0, α-quartz, crystal, piezoelectricity

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1 Kvantna mehanika 2

2.1.2 Hamiltonov operator 2

2.1.3 Princip varijacije 3

2.1.4 Born-Oppenheimerova aproksimacija 5

2.1.5 Konstruiranje probnih valnih funkcija 6

2.1.6 Sekularna jednadžba 7

2.1.7 Valna funkcija Hartreejevog umnoška 9

2.1.8 Paulijev princip zabrane i Slaterove determinante 12

2.1.9 Hartree-Fock SCF metoda 15

2.2 Teorija funkcionala gustoće čestica 17

2.2.1 Hohenberg-Kohnovi teoremi 17

2.2.2 Pristup ograničenog pretraživanja 19

2.3.3 Kohn-Shamov pristup 20

2.3.4 Funkcionali izmjene i korelacije 23

2.3 Kristali 26

2.3.1 Prostorna rešetka 27

2.3.2 Kemijske veze u kristalima 32

2.3.3 Kvarc 33

2.3.4 Kvarc kristalna mikrovaga 34

3. REZULTATI I RASPRAVA 37

3.1 Mehanička svojstva 39

3.2 Termodinamička svojstva 42

3.3 Struktura energijskih vrpci 45

3.4 Dielektrična, optička i elektromehanička svojstva 47

4. ZAKLJUČAK 53

5. POPIS OZNAKA 54

6. LITERATURA 60

1. UVOD

Kvantna mehanika omogućava predviđanje opažljivih svojstava sustava iz osnovnih načela, tako što valna funkcija koja opisuje sustave u potpunosti karakterizira sva fizikalna i kemijska svojstva sustava. Računalna kemija dio je teorijske kemije čiji je glavni cilj rješavanje problema kemijske i fizikalne prirode raznim izračunima od kojih se neki temelje na kvantnoj mehanici. Najvažniji modeli izvedeni iz kvantne mehanike u računalnoj kemiji su Hartree-Fock metoda i teorija funkcionala gustoće čestica (DFT). Jedan od najvećih problema u kvantnoj mehanici, a time i računalnoj kemiji je problem mnoštva čestica koji se mora rješavati numerički što daje približna rješenja opažljivih svojstava. Hartree-Fock metoda problem mnoštva čestica korelacije elektrona pokušava riješiti tako da ga opisuje jedno-čestičnim sustavom i uzima u obzir prosječna međudjelovanja, dok je u DFT modeliran funkcijom elektronske gustoće. [1, 2]

DFT računa ukupne energije, sile i elektronsku strukturu što se može koristiti za npr. predviđanje strukture i stabilnosti faza, energijske razlike, fononske disperzije, strukture vrpci iz kojih se mogu izvoditi druga svojstva poput optičkih, termodinamičkih, elektromehaničkih, itd… Za DFT izračune bitno je izabrati prikladan funkcional izmjene i korelacije, koji najbolje odgovara danom sustavu kako bi se dobili što bolji rezultati. [3]

U ovom radu, neka od navedenih svojstava koje je moguće dobiti pomoću DFT-a izračunata su za α-kvarc. α-kvarc je prirodno najobilniji piezoelektrični materijal te izračunata svojstva izravno ili neizravno utječu na njegovu visoko-tehnološku primjenu i/ili karakterizaciju. Najvažnija visoko-tehnološka primjena na osnovi piezoelektričnih svojstava α-kvarca je u industriji satova i kemijskih senzora temeljenih na kvarc kristalnim rezonatorima. [4, 5]

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Kvantna mehanika

Osnovni postulat kvantne mehanike je postojanje valne funkcije, ψ te da odgovarajući operatori primijenjeni na valnu funkciju daju opažljiva svojstva sustava.

$$\vartheta\, \psi = e\, \psi \tag{2.1.1}$$

Jednadžba (2.1.1) je matematički prikaz osnovnog postulata kvantne mehanike. ϑ je operator, dok je e skalarna vrijednost nekog svojstva sustava. Valna funkcija jednog elektrona naziva se orbitalom, dok se molekulskim orbitalama nazivaju valne funkcije elektrona u molekulama. Valna funkcija dobiva fizikalno značenje kroz Bornovu statističku interpretaciju koja kaže da se množenjem valne funkcije sa njenom kompleksno konjugiranom funkcijom dobiva produkt koji ima jedinice gustoće vjerojatnosti, a sama vjerojatnost da će se sustav nalaziti u određenom području multi-dimenzionalnog prostora jednaka je integralu $|\psi^2|$ na tom području prostora. Ovi postulati stavljaju određena ograničenja na moguće vrijednosti valne funkcije. Integral $|\psi^2|$ na cijelom prostoru mora biti jednak 1, zbog čega valna funkcija mora biti kvadratno integrabilna i mora biti kontinuirana funkcija. [1, 6, 7]

2.1.2 Hamiltonov operator

Hamiltonov operator, H, je operator koji u jednadžbi (2.1.1) daje energiju sustava, E, kao svojstvenu vrijednost pa se može pisati

$$H\psi = E\psi \tag{2.1.2}$$

što predstavlja vremenski-nezavisnu Schrödingerovu jednadžbu. Hamiltonov operator je hermitski operator što znači da se rješenja mogu odabrati tako da su ortonormalna. Ukupna energija sustava je suma kinetičke energije svih sastavnica sustava i potencijalne energije. U jednostavnom slučaju, Hamiltonov operator uzima u obzir pet doprinosa ukupnoj energiji sustava, a to su kinetičke energije elektrona i jezgri, energija privlačenja elektrona i jezgri, međuelektronska i međunuklearna odbijanja

$$H = -\sum_i \frac{\hbar}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar}{2m_k}\nabla_k^2 - \sum_j\sum_k \frac{e^2}{r_{ik}} + \sum_{i<j}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l}\frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \tag{2.1.3}$$

gdje se indeksi i i j odnose na elektrone, a indeksi k i l na jezgru, ħ je reducirana Planckova konstanta, m_e je masa elektrona, m_k je masa jezgre k, e je naboj elektrona, a ∇^2 je Laplaceov operator koji u kartezijevom koordinatnom sustavu ima oblik

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial y_i^2} + \frac{\partial}{\partial z_i^2} \tag{2.1.4}$$

Jednadžba (2.1.2) ima mnogo prihvatljivi svojstvenih funkcija ψ za danu molekulu, od kojih je svaka karakterizirana različitom svojstvenom vrijednošću E. Pod pretpostavkom da su valne funkcije ortonormalne, npr. za sustav s jednom česticom pri čemu valna funkcija ovisi samo o trima koordinatama može se pisati

$$\int\int\int \psi_i {\psi_j}^* dxdydz = \delta_{ij} \tag{2.1.5}$$

gdje je δ_{ij} Kröneckerov delta. Višestruki integral može se zamijeniti sa jednostrukim integralom preko općenitog 3n-dimenzionalnog elementa volumena dr

$$\int \psi_i {\psi_j}^* dr = \delta_{ij} \tag{2.1.6}$$

Ako se uzme vremenski-nezavisna Schrödingerova jednadžbu za određenu valnu funkciju ψ_i i pomnoži lijeva strana jednadžbe s ${\psi_j}^*$ dobiva se oblik

$$\int {\psi_j}^* H \psi_i dr = \int {\psi_j}^* E_i \psi_i dr \tag{2.1.7}$$

Energija E_i je skalarna vrijednost iz čega proizlazi

$$\int {\psi_j}^* H \psi_i dr = E_i \delta_{ij} \tag{2.1.8}$$

te se dobiva jednadžba pomoću koje je moguće odrediti energiju molekule. Sa određenom valnom funkcijom riješi se integral na lijevoj strani, gdje su i i j jednaki i predstavljaju tu određenu valnu funkciju. [1, 2, 8]

2.1.3 Princip varijacije

Kvantna teorija omogućava izračun opažljivih fizikalnih svojstava sustava sa poznatom valnom funkcijom, međutim problem se nalazi u odabiru ortonormalnog skupa valnih funkcija. Pod

pretpostavkom da se može izabrati izmišljena valna funkcija, koja je svojstvena funkcija za specifičan slučaj vremenski nezavisne Schrödingerove jednadžbe, ona mora biti linearna kombinacija ψ_i,

$$\Phi = \sum_i c_i \psi_i \tag{2.1.9}$$

Valne funkcije ψ_i nisu poznate pa nije moguće znati ni koeficijente c_i, no uz činjenicu da je vrijednost kvadrata valne funkcije jednaka 1, dobiva se

$$\begin{aligned} \int |\Phi|^2 \, dr = 1 = \sum_i c_i \psi_i \sum_j c_j \psi_j{}^* dr \\ = \sum_{ij} c_i \, c_j{}^* \int \psi_i \, \psi_j{}^* dr \\ = \sum_{ij} c_i \, c_j{}^* \delta_{ij} \end{aligned} \tag{2.1.10}$$

S obzirom da Kröneckerov delta, δ_{ij}, za $i = j$ iznosi 1

$$\int |\Phi|^2 \, dr = 1 = \sum_i |c_i|^2 \tag{2.1.11}$$

Energija valne funkcije Φ uz množenje lijeve strane i integriranje iznosi

$$\begin{aligned} \int \Phi H \Phi dr = \int (\sum_i c_i \psi_i) H (\sum_j c_j{}^* \psi_j{}^*) dr \\ = \sum_{ij} c_i \, c_j{}^* \int \psi_i \, H \psi_j{}^* dr \\ = \sum_{ij} c_i \, c_j{}^* E_i \delta_{ij} \\ = \sum_i |c_i|^2 \, E_i \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

Energija povezana sa valnom funkcijom Φ može se odrediti iz svih koeficijenata c_i i njihovih energija E_i. Koeficijenti c_i određuju način na koji se ortonormalni skup atomskih valnih funkcija ψ_i kombiniraju u molekulsku orbitalu, Φ, tj. služe za transformiranje iz jednog skupa u drugi. U

skupini svih energija E_i mora postojati najniža, granična energija, koja se naziva osnovnim stanjem, E_0. Iz jednadžbi (2.1.11) i (2.1.12) dobiva se

$$\int \Phi H \Phi dr - E_0 \int |\Phi|^2 dr = \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0) \tag{2.1.13}$$

Uz pretpostavku da su koeficijenti iz skupa realnih brojeva svaki izraz $|c_i|^2$ mora biti veći ili jednak nuli. Izraz $(E_i - E_0)$ također mora biti veći ili jednak nuli, što primijenjeno na jednadžbu (2.1.13) daje

$$\frac{\int \Phi H \Phi dr}{\int |\Phi|^2 dr} \geq E_0 \tag{2.1.14}$$

jednadžbu pomoću koje se pri određivanju valnih funkcija koje definiraju osnovno stanje sustava izabire ona s najnižom energiju. Postupak korištenja metode varijacije u kojoj se uzima normalizirana probna valna funkcija, koja ovisi o određenim parametrima te se varijacijom tih parametara dobiva minimalna vrijednost naziva se principom varijacije. Prema principu varijacije za osnovno stanje sustava, kvaliteta pogađanja valne funkcije određena je samo vrijednošću energije, tj. što niža energija to je valna funkcija bolja. [1, 2, 7, 8]

2.1.4 Born-Oppenheimerova aproksimacija

Hamiltonov operator sadrži parove izraza privlačenja i odbijanja iz čega je vidljivo da se niti jedna čestica ne kreće nezavisno od drugih te je zbog toga teško dobiti precizne izraze valnih funkcija. Kako bi se situacija pojednostavila uvodi se Born-Oppenheimer-ova aproksimacija koja uzima u obzir da su pod uobičajenim uvjetima jezgre mnogo teže od elektrona pa se kreću puno sporije, što je vidljivo i u izrazu Hamiltonovog operatora gdje je kinetička energija određena masom čestice. Prijelaz elektrona u osnovno stanje u odnosu na gibanja jezgre je trenutan pa se ta gibanja mogu razdvojiti i mogu se računati elektronske energije za ustaljeni položaj jezgre. Izraz za kinetičku energiju jezgre postaje nezavisan od elektrona, međuovisnost u potencijalnoj energiji privlačenja elektrona i jezgre se poništava, a izraz potencijalne energije odbijanja jezgri postaje procijenjena konstanta za danu geometriju. Dobiva se izraz za elektronsku Schrödingerovu jednadžbu koja eksplicitno ovisi o koordinatama elektrona, a parametarski o koordinatama jezgara:

$$(H_{el} + V_N)\psi_{el}(q_i; q_k) = E_{el}\psi_{el}(q_i; q_k) \tag{2.1.15}$$

Indeks *el* označava da je korištena Born-Oppenheimer-ova aproksimacija. H_{el} uključuje prvi, treći i četvrti izraz Hamiltonovog operatora iz jednadžbe (2.1.3). V_N predstavlja energiju odbijanja jezgara, koja je konstanta za dani skup ustaljenih koordinata jezgara, q_i su koordinate elektrona koje predstavljaju nezavisne varijable, dok su q_k koordinate jezgara. Born-Oppenheimerova aproksimacija je u većini slučajeva opravdana i daje koncept potencijalne energijske površine koja je rješenje elektronske Schrödingerove jednadžbe te je ona preduvjet za postojanje koncepta ravnotežnih i prijelaznih geometrija. [1, 2, 7]

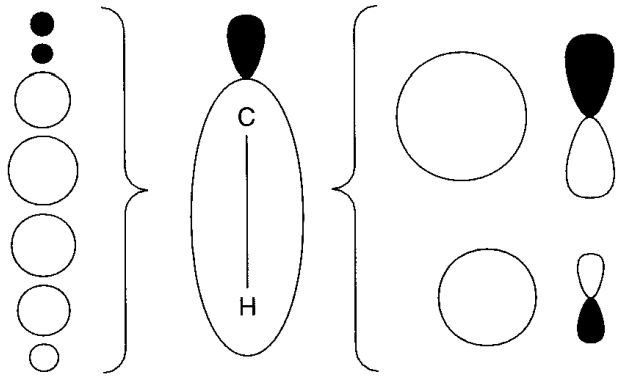
2.1.5 Konstruiranje probnih valnih funkcija

Kada se proučava sustav sa samo jednim elektronom, tj. bez elektronskih interakcija, jednadžba (2.1.15) je najjednostavniji mogući slučaj Schrödingerove jednadžbe zbog toga što valna funkcija ovisi samo o određenim koordinatama jezgre i trima kartezijevim koordinatama jednog elektrona. Svojstvene funkcije jednadžbe (2.1.15) za molekule su molekulske orbitale. [1]

Pogodne funkcije za konstruiranje probnih valnih funkcija nazivaju se osnovnim skupovima. Jedan od postupaka koji se često koristi je linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO), u kojem se probna molekulska valna funkcija, Φ, može konstruirati kao linearna kombinacija realnih atomskih valnih funkcija, φ,

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} a_i \varphi_i \tag{2.1.16}$$

gdje skup N funkcija φ_i predstavlja osnovni skup, pri čemu je svaka valna funkcija definirana koeficijentom a_i. LCAO atomskih orbitala ne stavlja ograničenja na položaj osnovnih skupova, stoga želimo ostaviti mogućnost postojanja elektrona gdje god će njihova prisutnost na višim gustoćama vjerojatnosti smanjiti energiju sustava, što znači da koeficijent a_i nema implicitno kemijsko značenje. [1]



Slika 1. Dva različita osnovna skupa koji prikazuju σ veznu C-H orbitalu

Promatrajući osnovni skup s desne strane na slici 1. koji prati uobičajenu teoriju korištenja linearne kombinacije atomskih orbitala kako bi se dobila molekulsku vezna orbitala vidljivo je da su upotrijebljene *s* i *p* atomske orbitale za atom ugljika, dok je na atom vodika dodana i prazna *p* orbitala koja polarizira s orbitalu te su orbitale centrirane na atomima. Osnovni skup sa lijeve strane sastoji se od *s* orbitala koje su poslagane duž veze te može precizno opisati gustoću vjerojatnosti elektrona u prostoru, i što je vrlo važno, ima brojne računske prednosti zbog jednostavnijeg opisa *s* atomskih orbitala u odnosu na *p* atomske orbitale. Precizno opisivanje molekulskih orbitala često zahtijeva neobične osnovne funkcije, npr. izrazito difuzne funkcije kako bi se opisali slabo vezani elektroni, tj. 'repovi' atomskih orbitala na velikoj udaljenosti od jezgre. Za opisivanje sustava poput kristala, tj. trodimenzionalnih periodičnih sustava nije potrebno koristiti difuzne funkcije zbog nepostojanja 'repova', čime se smanjuju izračunski zahtjevi. [1, 9]

2.1.6 Sekularna jednadžba

Potrebno je ocijeniti energiju probne valne funkcije pa se iz jednadžbi (2.1.14) i (2.1.16) dobiva

$$E = \frac{\int (\sum_i a_i \varphi_i) H (\sum_j a_j \varphi_j) dr}{\int (\sum_i a_i \varphi_i)\ (\sum_j a_j \varphi_j) dr}$$

$$= \frac{\sum_{ij} a_i a_j \int \varphi_i H \varphi_j dr}{\sum_{ij} a_i a_j \int \varphi_i \varphi_j dr}$$

$$= \frac{\sum_{ij} a_i a_j\ H_{ij}}{\sum_{ij} a_i a_j\ S_{ij}} \qquad (2.1.17)$$

gdje H_{ij} i S_{ij} označavaju integrale u brojniku i nazivniku te se nazivaju matričnim elementima, odnosno H_{ij} se naziva integralom rezonancije, dok je S_{ij} integral preklapanja, no sada usprkos računskoj učinkovitosti osnovnih atomskih skupova, problem se javlja zato što oni više nisu ortonormalne valne funkcije. Integral preklapanja je opseg preklapanja dvaju osnovnih funkcija u prostoru, a integral rezonancije H_{ij} nema jednostavno fizikalno značenje, dok integral rezonancije H_{ii} predstavlja energiju jednog elektrona koji zauzima atomsku orbitalu, a to je zapravo ionizacijski potencijal atomske orbitale u okolini molekule. Za integrale rezonancije i integrale preklapanja vrijedi pravilo da orbitale koje daju velike integrale preklapanja daju i velike integrale rezonancije. Približavanjem stvarnoj jedno-elektronskoj valnoj funkciji osnovnog stanja, probne valne funkcije daju sve niže energije, što znači da treba izabrati koeficijente a_i tako da se minimizira energija za sve linearne kombinacije osnovnih skupova:

$$\frac{\partial E}{\partial a_k} = 0 \;\; \forall k \tag{2.1.18}$$

Ovim parcijalnim diferenciranjem jednadžbe (2.1.17) za svaku N varijablu a_k daje N jednadžbi koje moraju biti zadovoljene kako bi jednadžba (2.1.18) bila istinita:

$$\sum_{i=1}^{N} a_i (H_{ki} - ES_{ki}) = 0 \;\; \forall k \tag{2.1.19}$$

Ovaj set N jednadžbi ima N nepoznanica za pojedini a_i te ima rješenja ako i samo ako determinanta koeficijenata nepoznanica, odnosno razne vrijednosti $H_{ki} - ES_{ki}$, imaju vrijednost nula:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{bmatrix} = 0 \tag{2.1.20}$$

Jednadžba (2.1.20) se naziva sekularnom jednadžbom. Općenito postoji N energija E_j, gdje svaka vrijednost E_j, daje različiti set koeficijenata a_{ij}, koji se mogu dobiti rješavanjem skupa linearnih jednadžbi (2.1.19) koristeći E_j i definiraju optimalnu valnu funkciju Φ_j za dani osnovni skup, npr.

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^{N} a_{ij} \varphi_i \tag{2.1.21}$$

U sustavu s jednim elektronom, molekulska orbitala s najnižom energijom je osnovno stanje sustava, a orbitale više energije su pobuđena stanja. Uvođenjem nultočki više energije u jednadžbu (2.1.20) mogu se konstruirati molekulske orbitale više energije, odnosno nevezne i protuvezne orbitale. Princip varijacije vrijedi i za pobuđena stanja, što znači da energija probne valne funkcije pobuđenog stanja ima minimum, koji je stvarno pobuđeno stanje. Zahvaljujući principu varijacije, povećanjem broja osnovnih funkcija moguće je dobiti rezultate niže energije pa se kvaliteta rezultata može procijeniti na temelju izračuna sa sve većim osnovnim skupovima [1, 2]

2.1.7 Valna funkcija Hartreejevog umnoška

Hamiltonov operator jednog elektrona koji sadrži samo izraze kinetičke energije i privlačenja jezgre i elektrona može se rastaviti i pisati kao

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i \tag{2.1.22}$$

gdje je N ukupni broj elektrona, a h_i je Hamiltonov operator jednog elektrona definiran kao

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M} \frac{Z_k}{r_{ik}} \tag{2.1.23}$$

pri čemu su u jednadžbu uvedene atomske jedinice. M predstavlja ukupni broj jezgara te svojstvene funkcije takvog Hamiltonovog operatora moraju zadovoljiti odgovarajuću jedno-elektronsku Schrödingerovu jednadžbu

$$h_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \tag{2.1.24}$$

Zbog odvojivosti Hamiltonovog operatora prema jednadžbi (2.1.22), njegove više-elektronske svojstvene funkcije mogu se konstruirati kao produkti jedno-elektronskih svojstvenih funkcija

$$\Psi_{HP} = \psi_1\psi_2 \dots \psi_N \tag{2.1.25}$$

Takva valna funkcija naziva se valnom funkcijom Hartreejevog umnoška, a svojstvena vrijednost Ψ može se dobiti

$$H\Psi_{HP} = H\psi_1\psi_2 \dots \psi_N$$

$$= \sum_{i=1}^{N} h_i \, \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$$

$$= (h_i \psi_1)\psi_2 \dots \psi_N + \psi_1 (h_2 \psi_2) \dots \psi_N + \cdots + \psi_1 \psi_2 \dots (h_N \psi_N)$$

$$= (\varepsilon_1 \psi_1)\psi_2 \dots \psi_N + \psi_1 (\varepsilon_2 \psi_2) \dots \psi_N + \cdots + \psi_1 \psi_2 \dots ((\varepsilon_N \psi_N)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$$

$$= \left(\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \right) \Psi_{HP} \tag{2.1.26}$$

što je dokaz da je svojstvena vrijednost energije više-elektronske valne funkcije suma jedno-elektronskih svojstvenih vrijednosti energije. [1, 10]

Hamiltonov operator definiran jednadžbama (2.1.22) i (2.1.23) ne uključuje međuelektronska odbijanja čiji je izračun vrlo zahtijevan jer ovisi o svim mogućim istovremenim interakcijama između parova elektrona. Potrebno je pronaći jedno-elektronske orbitale ψ koje minimiziraju $\langle \Psi_{HP} | H | \Psi_{HP} \rangle$ te se uz metodu varijacije može pokazati da je svaka takva orbitala ψ_i svojstvena funkcija svog operatora h_i definiranog kao

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\} \tag{2.1.27}$$

gdje je $V_i\{j\}$ potencijal međudjelovanja sa svim ostalim elektronima koji zauzimaju orbitale $\{j\}$ i može se računati kao

$$V_i\{j\} = \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} dr \tag{2.1.28}$$

pri čemu je ρ_j elektronska gustoća vjerojatnosti, $\rho_j = |\psi_j|^2$, elektrona j, pa je član odbijanja, $V_i\{j\}$ analogan članu privlačenja $-\sum_{k=1}^{M} \frac{Z_k}{r_{ik}}$, uz razliku da se jezgre smatraju točkastim nabojima, dok su elektroni opisani valnim funkcijama. U ovakvom postupku cilj je odrediti ψ, dok bi se one prethodno trebale koristiti u jedno-elektronskom Hamiltonov operatoru pa je iz tog razloga predložena „self-consistent field“ (SCF) metoda kojom se u prvom koraku pogađaju valne funkcije

molekulskih orbitala, zatim se konstruiraju jedno-elektronski operatori pa se na kraju rješava jedno-elektronska Schrödingerova jednadžba iz čega se dobiva nova valna funkcija.

Slika 2. SCF postupak

SCF postupak se provodi iterativno dok se ne zadovolji zadani kriterij konvergencije. Zadnji skup ψ naziva se konvergiranim SCF orbitalama. Hamiltonov operator u jednadžbi (2.1.27) je definiran za elektrone bez međudjelovanja, odnosno individualni elektron je u međudjelovanju sa konstantnim potencijalom, ali međudjelovanje elektrona nije trenutno uračunato te zbog toga takav Hamiltonov operator nije dobra aproksimacija stvarnog. Svaki h uključuje odbijanje svog elektrona sa svim ostalim elektronima tako da se na kraju dobivaju dvostruka elektronska odbijanja istih elektrona. Kako bi se ispravila dvostruka elektronska odbija $E = \langle \Psi_{HP} | H | \Psi_{HP} \rangle$ se računa

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \int \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{r_{ij}} dr_i dr_j \tag{2.1.29}$$

gdje se i i j odnose na elektrone, ε_i je energija molekulske orbitale i iz rješenja jedno-elektronske Schrödingerove jedandžbe koristeći jedno-elektronski Hamiltonov operator definiran jednadžbom (2.1.27), član ρ je zamijenjen kvadratom valne funkcije. Iako postoje značajne razlike između

Hamitonovog operatora bez međudjelovanja elektrona i stvarnoga, prethodni se primjenjuje u teoriji pertrubacije i teoriji funkcionala gustoće čestice (DFT). [1]

2.1.8 Paulijev princip zabrane i Slaterove determinante

Daljnji problem koji se mora riješiti je taj da valna funkcija koja opisuje fermione mora biti antisimetrična u odnosu na izmjenu bilo kojeg skupa koordinata prostora i spina, što Hartreejev umnožak ne zadovoljava. Koordinate prostora i spina uvjetuju da uz tri stupnja slobode u prostoru, fermioni imaju i koordinatu spina. Spin je ortonormalna svojstvena funkcija operatora S_z i ima dvije svojstvene vrijednosti $\pm\frac{\hbar}{2}$, koje se označavaju α i β. Uz spin, potrebno je uvesti i Paulijev princip zabrane koji ne dopušta postojanje dvaju elektrona istih kvantnih brojeva u istoj orbitali. Valna funkcija Hartreejevog umnoška za sustav dva elektrona istog spina je

$$^{3}\Psi_{HP} = \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \tag{2.1.30}$$

Ako se definira operator permutacije P_{ij}, koji izmjenjuje koordinate elektrona *i* i *j*, Paulijev princip zabrane za sustav N elektrona, može se pisati

$$\begin{aligned} &P_{ij}\Psi\left[q_1(1), \dots, q_i(i), \dots, q_j(j), \dots, q_N(N)\right] \\ &= \Psi\left[q_1(1), \dots, q_j(i), \dots, q_i(j), \dots, q_N(N)\right] \\ &= -\Psi\left[q_1(1), \dots, q_i(i), \dots, q_j(j), \dots, q_N(N)\right] \end{aligned} \tag{2.1.31}$$

gdje q uključuje prostorne i spinske koordinate. Ako se P_{12} primijeni na Hartreejev umnožak (2.1.30) dobiva se:

$$\begin{aligned} &P_{ij}[\psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2)] \\ &= \psi_b(1)\alpha(1)\psi_a(2)\alpha(2) \\ &\neq -\psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \end{aligned} \tag{2.1.32}$$

iz čega se vidi da Hartreejev umnožak ne zadovoljava Paulijev princip zabrane te kako bi se taj uvjet zadovoljio antisimetrija valnih funkcija može se postići konstruiranjem valne funkcije iz Slaterovih determinanti.

$$^{3}\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) - \psi_a(2)\alpha(2)\psi_b(1)\alpha(1)] \tag{2.1.33}$$

gdje indeks SD označava Slaterovu determinantu te je na taj način dobiven izraz koji zadovoljava Paulijev princip zabrane. Jednadžba (2.1.33) može se pisati

$$^{3}\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_a(1)\alpha(1) & \psi_b(1)\alpha(1)\\ \psi_a(2)\alpha(2) & \psi_b(2)\alpha(2)\end{vmatrix} \tag{2.1.34}$$

gdje je razlika produkata molekulskih orbitala napisana kao determinanta, koje imaju svojstvo promjene predznaka kada su bilo koja dva reda ili stupca zamijenjena, a ako su dva elektrona u istoj spinskoj orbitali, dva stupca determinante su jednaka zbog čega determinanta ima vrijednosti nula. Iz toga se vidi da Slaterove determinante prate Paulijev princip zabrane te su pogodne za konstruiranje antisimetričnih valnih funkcija. Općeniti zapis Slaterovih determinanti glasi

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1)\\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N)\end{vmatrix} \tag{2.1.35}$$

pri čemu je N ukupan broj elektrona, a χ je spinska orbitala, tj. umnožak prostorne orbitale i svojstvene funkcije spina. Stupci u Slaterovoj determinanti su jedno-elektronske valne funkcije, odnosno orbitale, a redovi su koordinate elektrona. Također postoji još jedan kraći zapis u kojem je faktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ implicitan

$$\Psi_{SD} = |\chi_1\chi_2\chi_3 \cdots \chi_N\rangle \tag{2.1.36}$$

Primjenom Slaterovih determinanti svaki elektron se pojavljuje u svakoj spinskoj orbitali što je rezultat istovjetnosti fermiona. Također se javlja i kvantno-mehanička izmjena ili sila izmjene, koja nije zapravo sila, nego rezultat antisimetrije u slučaju fermiona i djeluje kao sila odbijanja između identičnih fermiona, što se može prikazati razmatranjem energije međuelektronskog odbijanja valne funkcije elektrona istog spina jednadžbe (2.1.35)

$$\int {}^{3}\Psi_{SD}\frac{1}{r_{12}}\,{}^{3}\Psi_{SD}dr_1d\omega_1dr_2d\omega_2$$
$$= \frac{1}{2}\left[\int |\psi_a(1)|^2\,|\alpha(1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(2)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(1)|^2dr_1dr_2\right.$$
$$-2\int \psi_a(1)\psi_b(1)\,|\alpha(1)|^2\frac{1}{r_{12}}\psi_b(2)\psi_a(2)|\alpha(2)|^2dr_1d\omega_1dr_2d\omega_2$$

$$+\int |\psi_a(2)|^2|\alpha(2)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(1)|^2|\alpha(1)|dr_1{}^2d\omega_1dr_2d\omega_2\Big]$$

$$=\frac{1}{2}\Big[\int |\psi_a(1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(2)|^2dr_1dr_2$$

$$-2\int \psi_a(1)\psi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b(2)\psi_b(2)dr_1dr_2$$

$$+\int |\psi_a(2)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(1)|^2dr_1dr_2\Big]$$

$$=\frac{1}{2}\Big(J_{ab}-2\int \psi_a(1)\psi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_a(2)\psi_b(2)dr_1dr_2+J_{ab}\Big)$$

$$=J_{ab}-K_{ab} \tag{2.1.37}$$

Iz čega se vidi da je klasično Coulombovo odbijanje između elektrona istog spina u orbitalama a i b umanjeno za K_{ab}, što je posljedica Paulijevog principa zabrane, koji uvjetuje smanjenu vjerojatnost nalaženja dva elektrona istog spina u neposrednoj blizini, kao da su oni okruženi šupljinama. Takvo područje smanjene gustoće vjerojatnosti naziva se Fermijevom šupljinom. Kvantno mehanička izmjena, odnosno Fermijeva šupljina vrijedi samo za elektrone istog spina. Za valnu funkciju Slaterove determinante dobivenu iz elektrona različitog spina

$$\Psi_{SD}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2)-\psi_a(2)\alpha(2)\psi_b(1)\beta(1)] \tag{2.1.38}$$

i istim razmatranjima međuelektronskog odbijanja elektrona različitog spina dobiva se

$$\int \Psi_{SD}\frac{1}{r_{12}}\Psi_{SD}\,dr_1d\omega_1dr_2d\omega_2$$

$$=\frac{1}{2}\Big[\int |\psi_a(1)|^2\,|\alpha(1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(2)|^2|\beta(2)|^2 2dr_1d\omega_1dr_2d\omega_2$$

$$-2\int \psi_a(1)\psi_b(1)\,\alpha(1)\beta(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b(2)\psi_a(2)\alpha(2)\beta(2)dr_1d\omega_1dr_2d\omega_2$$

$$+\int |\psi_a(2)|^2|\alpha(2)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(1)|^2|\beta(1)|^2dr_1d\omega_1dr_2d\omega_2\Big]$$

$$=\frac{1}{2}\Big[\int |\psi_a(1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\psi_b(2)|^2dr_1dr_2$$

$$-2\times 0$$

$$+\int |\psi_a(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(1)|2dr_1dr_2 \Big]$$

$$= \frac{1}{2}(J_{ab} + J_{ab})$$

$$= J_{ab} \tag{2.1.39}$$

iz čega se vidi da između elektrona različitog spina nema kvantno mehaničke izmjene, što znači da u jednoj Slaterovoj determinant nema korelacije gibanja elektrona suprotnih spinova, nego samo eleketrona istih spinova. [1, 2, 6, 7, 11]

2.1.9 Hartree-Fock SCF metoda

Hartreejev SCF postupak unaprijeđen je sa valnim funkcijama Slaterovih determinanti, pri čemu se Hartree-Fock molekulske orbitale mogu i dalje pojedinačno odrediti kao svojstvene funkcije skupa jedno-elektronskih operatora, ali su sada uključeni i efekti izmjene. Jedno-elektronski Fockov operator definiran za svaki elektron *i* je

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k}^{jezgre} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{HF}\{j\} \tag{2.1.40}$$

gdje je V_i^{HF} Hartree-Fock potencijal te iznosi $2J_i - K_i$, a J_i i K_i su operatori definirani kako bi se izračunali integrali J_{ij} i K_{ij} definirani jednadžbom (2.1.37). Fockov operator opisuje kinetičku energiju elektrona i privlačenje tog elektrona prema svim jezgrama i odbijanje sa svim ostalim elektronima preko Hartree-Fockovog potencijala, što znači da je u osnovi određen integralima J_{ij} i K_{ij}. U početcima računalne kemije opisane su matrične algerbaske jednadžbe koje su omogućavale Hatree-Fock izračune koristeći osnovne skupove molekulskih orbitala. Tim postupkom, po Roothaanu, na početku se za *N* osnovnih funkcija rješava sekularna jednadžba kako bi se pronašle različite nultočke E_j,

$$\begin{bmatrix} F_{11} - ES_{11} & \cdots & F_{1N} - ES_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{bmatrix} = 0 \tag{2.1.41}$$

dok se elementi matrice *F* i *S* računaju eksplicitno. Zbog toga što je Fockov operator jedno-elektronski operator koji opisuje sustav od *N* elektrona između kojih nema međudjelovanja nego je svaki pod utjecajem efektivnog potencijala, V_i^{HF}, Slaterova determinanta predstavlja točnu valnu

funkciju N elektrona bez međudjelovanja u polju efektivnog potencijala V_i^{HF}. Element matrice S je integral preklapanja dok se element matrice $F_{\mu\nu}$, gdje $\mu\nu$ označava osnovne funkcije, računa jednadžbom

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \nu \rangle - \sum_{k}^{jezgre} Z_k \langle \mu \left| \frac{1}{r_k} \right| \nu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \tag{2.1.42}$$

Izraz $\langle \mu|g|\nu \rangle$ gdje je g određeni operator koji ima osnovnu funkciju, Φ_ν, za argument, je jedno-elektronski integral oblika

$$\langle \mu|g|\nu \rangle = \int \rho_\mu (g\rho_\nu) dr \tag{2.1.43}$$

dok zapis $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ također predstavlja poseban integral

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \rho_\mu(1)\, \rho_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_\lambda(2) \rho_\sigma(2) dr(1) dr(2) \tag{2.1.44}$$

pri čemu su ρ_μ i ρ_ν, elektronske gustoće vjerojatnosti jednog elektrona, a ρ_λ i ρ_σ drugoga. Integrali izmjene $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ imaju faktor ½ u odnosu na integrale $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, jer su ograničeni na elektrone istog spina dok su Coulombove interakcije prisutne za sve kombinacije spinova. Posljednji član u jednadžbi (2.1.42) ponderira integrale četiri indeksa sa elementima matrice gustoće P, koja opisuje koliko pojedinačne osnovne funkcije doprinose više-elektronskoj valnoj funkciji i koliko energetski važni Coulombovi i integrali izmjene trebaju biti. Elementi matrice gustoće se računaju pomoću jednadžbe

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i}^{\substack{zauzeta \\ orbitala}} a_{\lambda i}\, a_{\sigma i} \tag{2.1.45}$$

gdje koeficijenti $a_{\xi i}$ određuju normaliziran doprinos osnovnih funkcija ξ molekulskim orbitalama i. Dane jednadžbe Hartree-Fock SCF metode su za sustave zatvorene ljuske, što znači da su svi elektroni upareni po spinovima te se takav formalizam naziva ograničenim Hartree-Fockom (RHF). U Hartree-Fock metodi potrebno je poznavati orbitalne koeficijente za formiranje matrice gustoće koja se koristi za Fockove elemente matrice, no svrha sekularne jednadžbe je određivanje tih koeficijenata pa Hartree-Fock metoda također prati SCF postupak. Neka od najvećih

ograničenja HF teorije koristeći Roothaanov pristup su jedno-elektronski Fockovi operatori koji zanemaruju svu korelaciju između elektrona osim sile izmjene te korištenje LCAO, jer svaki indeks u integralima s četiri indeksa mora prijeći svaku osnovnu funkciju pa postoji N^4 integrala koji se trebaju izračunati što predstavlja usko grlo HF teorije primijenjene na molekule. Iz tih razloga razvijaju se dva pristupa HF teoriji u računalnoj kemiji od kojih je prvi smatra putem do točnog rješenja Schrödingerovog jednadžbe, dok se drugi temelji na uvođenju aproksimacija koje poboljšavaju točnost i brzinu izračuna pa se ovaj drugi danas naziva poluempirijskim teorijama molekulskih orbitala. [1, 2, 11]

2.2 Teorija funkcionala gustoće čestica

U vrijeme kada je objavljena valna funkcija Hartreejevog umnoška, Thomas i Fermi su predložili statistički model za računanje energije atoma aproksimacijom raspodjele elektrona u atomu pri čemu je kinetička energija atoma bila izražena preko funkcionala elektronske gustoće uz dodane izraze međudjelovanja jezgre i elektrona i elektrona međusobno koji se također mogu izraziti pomoću elektronske gustoće. Zbog raznih problema vezanih uz model, danas ne nalazi primjenu, no predstavlja prvi korak u razvoju teorije funkcionala gustoće čestica (DFT). [12]

DFT nije samo jedan od načina rješavanja Schrödingerove jednadžbe, nego predstavlja pristup bilo kojem problemu međudjelovanja, točnim pridruživanjem istoga, računski jednostavnijem problemu bez međudjelovanja. Svrha DFT je zamijeniti složenu valnu funkciju sa N elektrona koja ovisi od $3N$ prostornih i N spinskih koordinata sa jednostavnijom veličinom poput elektronske gustoće. [11, 13]

2.2.1 Hohenberg-Kohnovi teoremi

Današnja DFT temelji se na teorijskim osnovama Hohenberg-Kohna te njihovi teoremi dokazuju da elektronska gustoća određuje Hamiltonov operator i time sva svojstva sustava. Prvi teorem kaže da je vanjski potencijal jedinstveni funkcional elektronske gustoće, zbog toga što vanjski potencijal određuje Hamiltonov operator pa je zbog toga osnovno stanje sustava s više čestica jedinstveni funkcional elektronske gustoće čime prvi teorem ujedno daje opravdanje korištenja elektronske gustoće kao osnovne varijable, pri čemu je elektronska gustoća broj elektrona po jedinici volumena u danom stanju i može se pisati kao

$$\rho(r_1) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \, ds_1 dx_2 \dots dx_N \tag{2.2.1}$$

Integracijom elektronske gustoće dobiva se ukupan broj elektrona

$$\int \rho(r)dr = N \tag{2.2.2}$$

Elektronska gustoća određuje broj elektrona, valnu funkciju osnovnog stanja, a time i sva druga elektronska svojstva sustava. Do prvog teorema dolazi se razmatranjem dva vanjska potencijala V_{ext} i V'_{ext} koji se razlikuju za više od konstante te oni daju istu elektronsku gustoću $\rho(\vec{r})$ nedegeneriranih osnovnih stanja, pri čemu su vanjski potencijali dio Hamiltonovih operatora, različitih valnih funkcija Ψ i Ψ' koje se razlikuju samo u vanjskom potencijalu.

$$V_{ext} \longrightarrow H \longrightarrow \Psi \longrightarrow \rho(\vec{r}) \longleftarrow \Psi' \longleftarrow H' \longleftarrow V_{ext}{}'$$

iz čega se razmatranjem energija osnovnih stanja pridruženih potencijalima V_{ext} i V'_{ext}, uz princip varijacije dobiva da je

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \tag{2.2.3}$$

što je dokaz tomu da ne mogu postojati dva različita vanjska potencijala koja daju istu elektronsku gustoću osnovnog stanja. S obzirom da je energija osnovnog stanja funkcional elektronske gustoće osnovnog stanja tada to moraju biti i njene individualne komponente

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \tag{2.2.4}$$

gdje je E_0 energija osnovnog stanja, T kinetička energija, E_{ee} energija međudjelovanja elektrona, E_{Ne} energija međudjelovanja elektrona i jezgre. Moguće je razdvojiti članove koji ovise o sustavu, energiju međudjelovanja elektrona i jezgre, i one koji vrijede za sve sustave, a to su kinetička energija i energija međudjelovanja elektrona

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\,\vec{r} \tag{2.2.5}$$

Grupiranjem o sustavu neovisnih članova dobiva se Hohenberg-Kohnov funkcional $F_{HK}[\rho_0]$

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle\Psi|T + V_{ee}|\Psi\rangle \tag{2.2.6}$$

Uz proizvoljnu elektronsku gustoću, $\rho_0(\vec{r})$, Hohenberg-Kohn funkcional daje vrijednost $\langle\Psi|T + V_{ee}|\Psi\rangle$ koja je suma kintičke energije i operatora međuelektronskog odbijanja, pri čemu je valna funkcija osnovnog stanja povezana sa tom proizvoljnom elektronskom gustoćom.

Univerzalnost funkcionala čini ga primjenjivim na sustavima, neovisno o broju atoma, no eksplicitni oblici funkcionala kinetičke energije, $T[\rho_0]$, i međudjelovanja elektrona, $E_{ee}[\rho_0]$, nisu poznati. Međutim $E_{ee}[\rho_0]$ se može podijeliti na klasični doprinos, Coulombova međudjelovanja, i neklasični doprinos:

$$E_{ee}[\rho_0] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r_1}d\vec{r_2} + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{2.2.7}$$

Drugi Hohenberg-Kohn teorem kaže da Hohenberg-Kohnov funkcional $F_{HK}[\rho_0]$ daje najnižu energiju, tj. energiju osnovnog stanja samo ako je ulazna elektronska gustoća stvarna elektronska gustoća osnovnog stanja. Na temelju ovih teorema ne mogu se direktno dobiti pobuđena stanja sustava zato što su sva svojstva sustava određena vanjskim potencijalom, V_{ext}, definirana energijom osnovnog stanja. S obzirom da je dokazano da postoje elektronske gustoće, čak i za jedno-čestične sustave, koje ne dolaze od valne funkcije osnovnog stanja bilo kojeg vanjskog potencijala, tada vanjski potencijal daje ograničenja na elektronske gustoće koje se mogu koristiti u principu varijacije. Od svih gustoća koje se mogu koristiti, neke ne zadovoljavaju antisimetričnost valne funkcije i Hamiltonov operator sa vanjskim potencijalom. Nisu poznati uvjeti koji su potrebni kako bi probna elektronska gustoća bila, tzv. v-reprezentabilna. Iako to predstavlja problem u teoriji DFT, u praktičnim primjenama nije toliko važno zato što je dokazano da je dovoljno da elektronske gustoće potječu od antisimetričnih funkcija bez eksplicitne veze sa vanjskim potencijalom te se takve elektronske gustoće nazivaju N-reprezentabilnima. [11, 14]

2.2.2 Pristup ograničenog pretraživanja

Kako bi se dobilo osnovno stanje sustava, traženje minimalne valne funkcije provodi se tako da se prvo pretražuje podskup beskonačno mnogo antisimetričnih valnih funkcija Ψ^X koje kvadriranjem daju određenu elektronsku gustoću, ρ_X, uz uvjet da ona integracijom daje točan broj elektrona, te se tako dobiva valna funkcija ${\Psi^X}_{min}$ koja daje najnižu energiju za tu određenu elektronsku gustoću. Zatim se uklanja uvjet određene elektronske gustoće i pretražuju se sve moguće elektronske gustoće za ${\Psi^X}_{min}$ pa se dobiva elektronska gustoća osnovnog stanja za koju valna funkcija iz prvog koraka daje najnižu energiju. Ovaj postupak naziva se Levyjevo ograničeno pretraživanje te se može pisati kao

$$E_0 = \min_{\rho\to N}\left(\min_{\Psi\to N}\langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}|\rangle + \int \rho(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}\right) \tag{2.2.8}$$

uvođenjem univerzalnog funkcionala, $F[\rho]$, koji se razlikuje od $F_{HK}[\rho_0]$, po tome što je definiran za sve gustoće koje potječu od antisimetrične valne funkcije Ψ te ne postoji uvjet da elektronska gustoća mora biti povezana s vanjskim potencijalom, što znači da je uklonjen uvjet v-reprezentabilnosti valnih funkcija

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \tag{2.2.9}$$

što uz (2.2.8) daje

$$E_0 = \min_{\rho \to N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \tag{2.2.10}$$

Iz čega se vidi da se uz ulaznu gustoću i minimizaciju (2.2.10) dobiva elektronska gustoća i energija osnovnog stanja. U ovakvom pristupu uklanja se i ograničenje na nedegenerirana osnovna stanja. U DFT valna funkcija osnovnog stanja nije poznata zato što postoji mnogo antisimetričnih valnih funkcija koje daju istu elektronsku gustoću te je nemoguće prepoznati onu najmanje energije povezanu s određenom elektronskom gustoćom pa Levyjevo ograničeno pretraživanje predstavlja samo teorijsku podlogu jer je u izračunima nemoguće pretražiti beskonačan broj antisimetričnih valnih funkcija. [11, 14]

2.3.3 Kohn-Shamov pristup

Prvi problemi s preciznošću DFT-a javljaju se zbog funkcionala kinetičke energije, tj. zbog složene ovisnosti prostorne raspodjele elektrona predočene elektronskom gustoćom i njihove brzine koja je potrebna za izračun kinetičke energije. Kao što je već rečeno valna funkcija Slaterove determinante je točna valna funkcija sustava N elektrona između kojih nema međudjelovanja pa se za nju može pisati izraz kinetičke energije

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \tag{2.2.11}$$

gdje indeks HF označava kinetičku energiju za efektivni potencijal V_{HF} prema Hartree-Fockovom modelu. Spinske orbitale χ_i se biraju tako da vrijednost E_{HF} dosegne minimum, uz uvjet da su χ_i ortonoromalne

$$E_{HF} = \min_{\Psi_{SD} \to N} \langle \Psi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{SD} \rangle \tag{2.2.12}$$

Postavi li se referentni sustav bez međudjelovanja, bez međuelektronskih interakcija, sa Hamiltonovim operatorom u kojem je član efektivni, lokalni potencijal $V_s(\vec{r})$

$$\widehat{H}_s = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \tag{2.2.13}$$

tada su valne funkcije osnovnog stanja definirane Slaterovim determinantama, dobivene iz Hamiltonovog operatora sa efektivnim potencijalom, dok su spinske orbitale dane izrazom

$$\hat{f}^{KS}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \tag{2.2.14}$$

gdje je χ_i Kohn-Shamova spinska orbitala ($\chi_i{}^{HF} \neq \chi_i{}^{KS}$), a $\hat{f}^{KS}$ jedno-elektronski Kohn-Shamov operator, definiran kao

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) \tag{2.2.15}$$

Odabirom efektivnog potencijala V_s tako da je rezultantna elektronska gustoća sustava bez međudjelovanja, jednaka elektronskoj gustoći osnovnog stanja traženog sustava sa međudjelovanjem, stvara se poveznica između takvih sustava

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\chi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \tag{2.2.16}$$

Što se tiče problema određivanja kinetičke energije Kohn i Sham su predložili računanje što većeg dijela kinetičke energije točno, dok ostatak ostaje za procjenu pa predlažu korištenje izraza primijenjenog na sustavu bez međudjelovanja, iste elektronske gustoće kao analognog sustava sa međudjelovanjem, gdje se kinetička energija označava sa T_s

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle\chi_i|\nabla^2|\chi_i\rangle \tag{2.2.17}$$

Iako sustavi imaju istu elektronsku gustoću, kinetička energija sustava sa međudjelovanjem je veća ili jednaka kinetičkoj energiji sustava bez međudjelovanja, što je uračunato uvođenjem dva člana funkcionala kinetičke energije u funkcionalu $F[\rho]$

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{2.2.18}$$

gdje je E_{XC}, energija izmjene i korelacije definirana jednadžbom

$$E_{XC}[\rho] \equiv \big(T[\rho] - T_s[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])\big) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{2.2.19}$$

pri čemu je T_c ostatak stvarne kinetičke energije, dodan u neklasične elektrostatske doprinose te zajedno sa dijelom klasičnih doprinosa kinetičke energije tvori energiju izmjene i korelacije koja je skup za sve nepoznate vrijednosti energije. Očekuje se da je T_s funckional gustoće čestica, no u izrazu (2.2.17) ovisi samo o Kohn-Shamovim orbitalama. Daljnji problem je definiranje efektivnog vanjskog potencijala, V_s tako da daje Slaterovu determinantu koja ima istu elektronsku gustoću kao i stvarni sustav te kako bi se to riješilo postavlja se izraz energije za stvarni sustav sa međudjelovanjem analogno jednadžbi (2.2.18)

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r_1} d\vec{r_2} + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\,\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_j^N \int\int |\chi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \left|\chi_j(\vec{r}_2)\right|^2 d\vec{r_1} d\vec{r_2} \\ &\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\chi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r_1} \end{aligned} \tag{2.2.20}$$

pri čemu je E_{XC} jedini član za kojega se ne može dati eksplicitni izraz. Primjenom principa varijacije traži se uvjet koji orbitale χ_i moraju zadovoljiti kako bi se minimizirala energija jednadžbe (2.2.20) te se na kraju prema Parru i Yangu dobiva

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r_2} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\right)\chi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1)\right)\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \tag{2.2.21}$$

gdje je V_{XC} potencijal kao posljedica energije izmjene i korelacije i definiran je kao

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \tag{2.2.22}$$

Kada bi E_{XC} i V_{XC} bili poznati Kohn-Shamov pristup bi dao točno rješenje Schrödingerove jednadžbe pa njihovo nepoznavanje dovodi do uvođenja aproksimacije u DFT. Jednadžba (2.2.21) je analogna jednadžbi za referentni sustav bez međudjelovanja (2.2.15) , a V_{eff} je jednak V_s

$$V_s(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r_2} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{2.2.23}$$

Nakon što su poznati doprinosi jednadžbe (2.2.23), poznat je i potencijal V_s koji se koristi u jedno-elektronskoj jednadžbi iz čega se računaju orbitale, elektronska gustoća osnovnog stanja, a zatim i energija osnovnog stanja prema jednadžbi (2.2.20). V_{eff} također ovisi o elektronskoj gustoći, a samim time i orbitalama pa se Kohn-Shamove jedno-elektronske jednadžbe rješavaju iterativno poput Hartree-Fockovih. Kohn-Shamov pristup je omogućio primjenu DFT u rigoroznim izračunima. [11, 14]

2.3.4 Funkcionali izmjene i korelacije

Iako postoje određena fizikalna ograničenja koja bi se trebala poštivati kako bi se izveli novi izrazi za E_{XC}, funkcionali izvedeni na temelju tih ograničenja ne daju nužno bolje rezultate od onih funkcionala koji ih krše pa se stoga proces izvođenja novih funkcionala temelji na pokušajima, pogreškama i usporedbama s eksperimentalnim rezultatima.

Jedan od prvih funkcionala je aproksimacija lokalne gustoće (LDA), koji se zasniva na hipotetskom postojanju jednolikog elektronskog plina, što je dobar opis za sustave poput jednostavnih metala dok je daleko od stvarnosti za atome i molekule koji su karakterizirani brzim promjenama gustoća. LDA je točan funkcional za slučaj jednolikog elektronskog sustava u kojemu su elektroni smješteni u beskonačnom području prostora sa jednolikim pozitivnim vanjskim potencijalom koji je odabran tako da očuva neutralnost naboja. Jednoliki elektronski plin je jedini sustav za koji je poznat izraz funkcionala energije izmjene i korelacije visoke točnosti te se može pisati kao

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big) d\vec{r} \tag{2.2.24}$$

što predstavlja aproksimaciju lokalne gustoće, gdje je $\varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big)$ energija izmjene i korelacije po čestici jednolikog elektronskog plina gustoće $\rho(\vec{r})$ te je ta energija ponderirana sa vjerojatnošću $\rho(\vec{r})$ da na tim koordinatama prostora postoji elektron. $\varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big)$ se može razdvojiti na doprinose izmjene, ε_X i korelacije ε_C

$$\varepsilon_{XC}\big(\rho(\vec{r})\big) = \varepsilon_X\big(\rho(\vec{r})\big) + \varepsilon_C\big(\rho(\vec{r})\big) \tag{2.2.25}$$

Funkcional izmjene često se naziva Slaterovom izmjenom i njegov eksplicitan izraz koji su izveli Bloch i Dirac glasi

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \tag{2.2.26}$$

dok za funkcional korelacije nije poznat eksplicitan izraz pa se korelacijska energija izvodi iz Monte Carlo izračuna sa poznatim ograničavajućim vrijednostima. LDA ovog oblika je ograničeni slučaj jer ovisi samo o $\rho(\vec{r})$, dok se danas funkcionali najčešće izražavaju u neograničenoj verziji gdje ovise o gustoćama spina $\rho_\alpha(\vec{r})$ i $\rho_\beta(\vec{r})$ tako da je $\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$, čime je omogućena veća fleksibilnost uslijed postajanja dvije varijable i omogućava narušavanje simetrije, što je dozvoljeno ako rezultira nižom energijom koja je prioritet te iskustveno takvi izrazi vode do boljih rezultata. Primijenjeno na LDA to daje aproksimaciju lokalne gustoće spina (LSD)

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}\left(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})\right) d\vec{r} \tag{2.2.27}$$

pri čemu postoje različite kombinacije spinova npr. spin kompenzirana $\rho_\alpha(\vec{r}) = \rho_\beta(\vec{r}) = \frac{1}{2}\rho(\vec{r})$ preko spin polarizirane kombinacije $\rho_\alpha(\vec{r}) \neq \rho_\beta(\vec{r})$ do potpuno polarizirane gdje elektroni imaju samo jednu vrijednost spina $\rho_\alpha(\vec{r}) = 1$; $\rho_\beta(\vec{r}) = 0$. Daljnji napredak u LDA i DFT općenito predstavlja trenutak kada je predloženo korištenje gradijenta elektronske gustoće $\nabla\rho(\vec{r})$, čime je uzeta u obzir nehomogenost stvarne gustoće elektrona. Razvojem u Taylorov red, gdje je prvi član LDA dobiva se

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC} d\vec{r} + \sum_{\sigma,\sigma'} \int C_{XC}^{\sigma,\sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{\frac{2}{3}}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{\frac{2}{3}}} d\vec{r} + \cdots \tag{2.2.28}$$

pri čemu $\sigma\ i\ \sigma'$ označava α i β spin te se ovakav oblik funcionala naziva razvojem po gradijentu (GEA). Međutim ovakav model se nije pokazao boljim od LSD, jer narušava određene pretpostavke šupljina izmjene i korelacije čime modeli tih šupljina prestaju biti temeljeni na nekom fizikalnom sustavu, dok su u LDA i LSD šupljine izmjene modelirane na temelju jednolikog elektronskog plina pa su normalizirane i svugdje negativne. Primjenom ograničenja stvarnih

šupljina na GEA funkcionale, dobivaju se aproksimacije poopćenog razvoja po gradijentu (GGA) koji su jedni od najupotrebljivanijih funkcionala danas te se općenito mogu pisati

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \tag{2.2.29}$$

te se E_{XC}^{GGA} najčešće piše kao

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_c^{GGA} \tag{2.2.30}$$

gdje se članovi izmjene i korelacije E_X^{GGA} i E_C^{GGA} mogu izvoditi odvojeno, pri čemu se neki funkcionali izvode iz osnovnih načela dok su drugi poluempirijski čiji se određeni parametri umjeravanju u odnosu na referentne vrijednosti te nisu nužno izvedeni na bilo kakvim fizikalnim načelima. Član izmjene u jednadžbi (2.2.30) može se pisati kao

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.2.31}$$

gdje je F umanjeni gradijent gustoće za spin σ, a s_σ lokalni paremetar nehomogenosti, koji ima male vrijednosti za male gradijente i prostore velike gustoće. Za funkciju F postoje, za sada, dva različita pristupa. Prvi se temelji na GGA funkcionalnu izmjene prema Beckeu, 1988b i glasi

$$F^B = \frac{\beta {s_\sigma}^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sin h^{-1} s_\sigma} \tag{2.2.32}$$

pri čemu je β empirijski parametar dobiven metodom najmanjih kvadrata poznatih energija izmjene plemenitih plinova te iznosi 0,0042. Neki od funkcionala koji su povezani s ovim pristupom su FT97, PW91, CAM(A), CAM(B). Druga vrsta GGA funkcionala izmjene koriste racionalnu funkciju za umanjeni gradijent gustoće, F. Neki od takvih su funkcionala su B86, P86, LG. Što se tiče funkcionala bez poluemprijiskih parametara, Perdew je dao temelje izvodima jednima od teorijski najutemeljenijih funkcionala od kojih su najznačajniji PBE i P.

Posebna vrsta funkcionala su hibridni DFT/HF funkcionali koji se temelje na računanju točne energije izmjene iz HF modela, a za energiju korelacije koriste približne funkcionale

$$E_{XC} = E_X^{točna} + E_C^{KS} \tag{2.2.33}$$

Neki od najpoznatijih hibridnih funkcionala su B3LYP, B1B95 i PBE1PBE (PBE0). Ovi funkcionali daju izvrsne rezultate za velik broj sustava, a temelje se na uzimanju 20-25% vrijednosti točne izmjene, što je u B3LYP i B1B95 dobiveno empirijski, dok je u PBE0 25% dobiveno iz teoretskih razmatranja na temelju teorije pertrubacije. Hibridni funkcionali općenito se mogu pisati kao

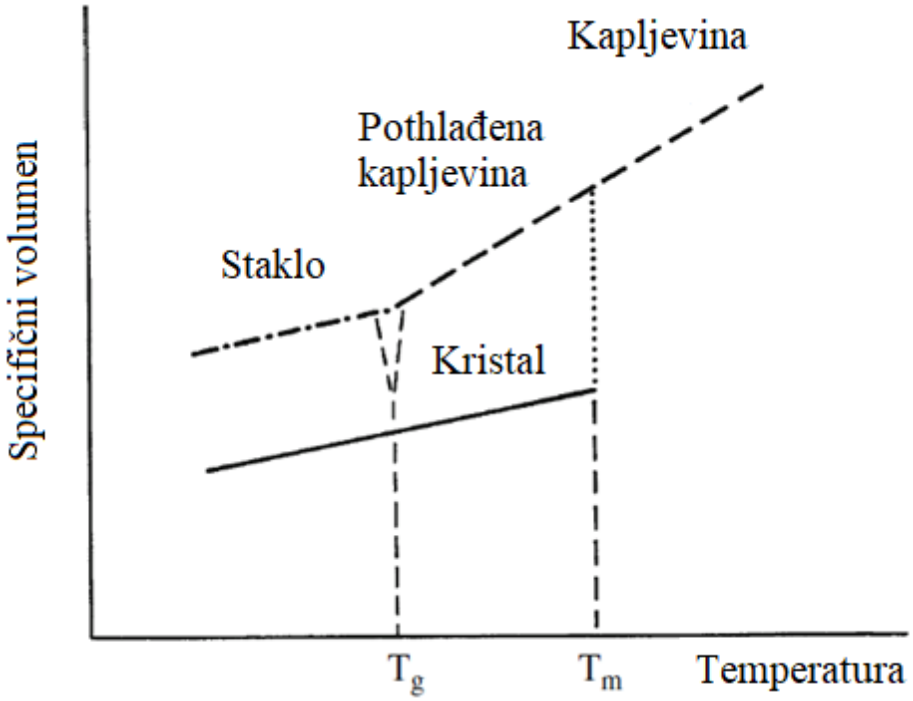
$$E_{XC}^{hibridni} = E_{XC}^{GGA} + 0{,}25(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \tag{2.2.34}$$

[11, 13]

2.3 Kristali

Idealni kristali su prostor koji sadržava ustaljeni raspored rešetki jednolikih atomskih ćelija. Kristali koji se nalaze u prirodi razlikuju se od idealnih po tome što odstupaju od svojstava idealnih kristala, a to su najčešće odstupanja od ustaljenog rasporeda rešetki i jednolike strukture atomskih ćelija. Neki od defekata u jednolikoj strukturi atomskih ćelija su praznine u rešetci, nepravilno zauzimanje lokacija rešetki, odstupanja od homogenosti zbog miješanih izotopa određenih vrsta atoma. Defekti u strukturi rešetke mogu biti pomicanje, ukošenje i/ili uvijanje ćelija, neperiodično ponavljanje ćelija te konačne dimenzije kristala uvjetuju da su rubne ćelije izložene drugačijoj okolini nego unutarnje. [15]

Za razliku od plinova i kapljevina, čije su molekule statistički homogene te su zbog toga izotropne, krutine mogu biti izotropne i anizotropne, tj. mogu imati jednaka fizikalna svojstva u svim smjerovima ili različita fizikalna svojstva u različitim smjerovima. Smanjenjem temperature ispod temperature kristalizacije, kinetička energija postaje toliko mala da jedina gibanja čestica postaju vibracije oko središnjeg položaja, zbog čega kristali imaju periodično homogenu raspodjelu molekula te dolazi do pojave različitih elemenata simetrije, što ih čini anizotropnim tvarima. Većina tvari pri dovoljno niskoj temperaturi prelazi u kristalnu fazu zbog nižeg sadržaja energije, no međutim postoje materijali poput stakla koji se mogu smatrati zamrznutim viskoznim tekućinama i ne prelaze u kristalnu fazu. [15, 16]

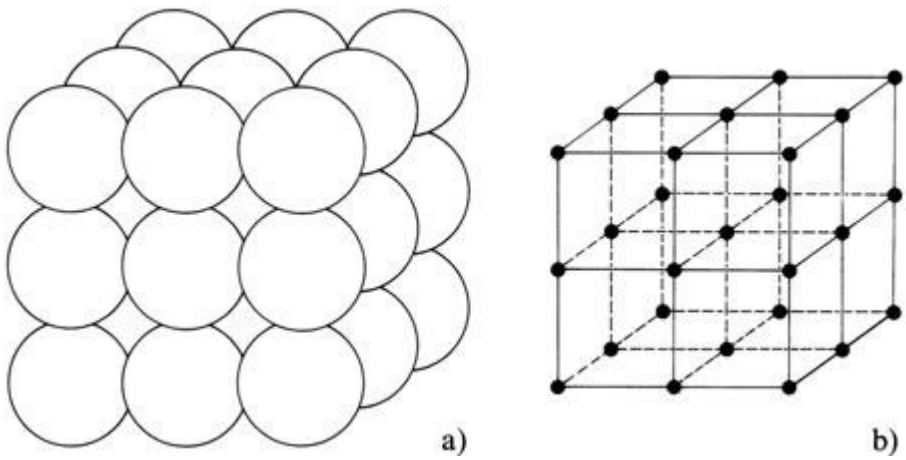


Slika 3. Odnos specifičnog volumena i temperature tvari

Na slici 3. je prikazan odnos stakla, kristala i tekućine. Hlađenjem tekućine volumen se općenito smanjuje do temperature tališta, T_m, pri čemu dolazi do faznog prijelaza u kristalnu fazu i drastičnog smanjenja volumena tvari, a daljnjim hlađenjem tvari dolazi do daljnjeg smanjenja volumena kristalne faze. Ako pri hlađenju kapljevina ne kristalizira, volumen se nastavlja smanjivati što odgovara krivulji pothlađene kapljevine te se u određenom trenutku dostiže temperatura staklastog prijelaza, gdje dolazi do velikog povećanja viskoznosti kapljevine. Nastala staklasta faza je zapravo, i dalje, pothlađena kapljevina. Jedan od načina razlikovanja kristala od amorfnih tvari je i difrakcija X-zraka pri čemu kristali pokazuju pojavu interferencije, koja nije karakteristična za amorfne tvari. [16]

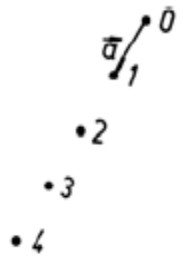
2.3.1 Prostorna rešetka

Svaki kristal je karakteriziran trodimenzionalnim periodičnim rasporedom atoma, iona ili molekula. Ako je svaki atom sa slike 4.a) predstavljen centrom gravitacije dobivamo prostornu rešetku kristala 4.b), koja je matematički koncept trodimenzionalnog periodičnog rasporeda čestica.



Slika 4. Trodimenzionalni raspored atoma (a) i prostorna rešetka (b) kristala

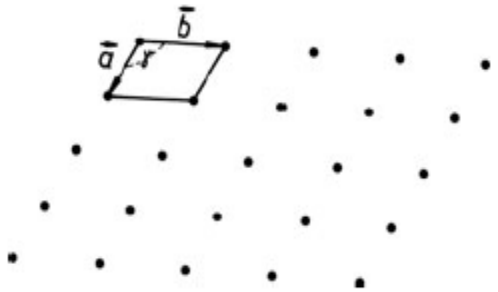
Kako bi se definirala prostorna rešetka potrebno je definirati rešetke u jednodimenzionalnom i dvodimenzionalnom prostoru. Linijska rešetka je rezultat translacije rešetke u jednodimenzionalnom prostoru. U jednodimenzionalnom prostoru na slici 5. pomakom iz točke 0 u točku 1 dolazi se vektorom $\vec{a}$. Pomakom $2\vec{a}$ dolazi se u točku 2 te se takve operacije, koje se nazivaju translacijama rešetke, mogu ponavljati. Sve točke koje se podudaraju translacijom rešetke nazivaju se identičnim točkama. $|\overrightarrow{a}| = a_0$ je parametar rešetke, konstanta je za određeni kristal i potpuno definira jednodimenzionalnu rešetku.



Slika 5. Linijska rešetka sa parametrom rešetke $|\overrightarrow{a}| = a_0$

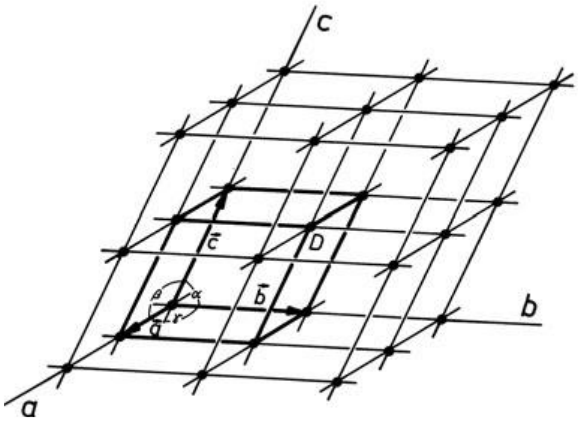
Translacijom rešetke u dvodimenzionalnom prostoru na slici 6. vektorom $\vec{b}$, gdje je $\vec{b} \nparallel \vec{a}$, na linijsku rešetku dobiva se rešetka ravnine. Vektori $\vec{a}$ i $\vec{b}$ tada definiraju jediničnu mrežu i cijela rešetka ravnine se može konstruirati iz tri konstante: $|\overrightarrow{a}| = a_0$, $|\overrightarrow{b}| = b_0$, i γ, koji je kut između dva vektora. Pri pomicanju bilo koje točke, bilo kojom translacijom rešetke doći će do podudaranja

s drugom točkom pa stoga rešetka ravnine ima translacije rešetke, ne samo paralelne sa $\vec{a}$ i $\vec{b}$, nego i s beskonačnim brojem njihovih kombinacija.



Slika 6. Rešetka ravnine sa jediničnom mrežom definiranom vektorima $\vec{a}$ i $\vec{b}$

Uvođenjem translacije rešetke vektorom $\vec{c}$, u smjeru koji nije suravninski sa $\vec{a}$ i $\vec{b}$, na rešetku ravnine dobiva se prostorna rešetka. U skladu sa vektorima $\vec{a}$, $\vec{b}$ i $\vec{c}$ uvodi se sustav kristalografskih osi a, b i c. Kristalografske osi i odgovarajući vektori se vladaju prema pravilu desne ruke. Vektori $\vec{a}$, $\vec{b}$ i $\vec{c}$ definiraju jediničnu ćeliju, koja se može opisati i konstantama rešetke jedinične ćelije, a to su: $|\overrightarrow{a}| = a_0$, $|\overrightarrow{b}| = b_0$, $|\overrightarrow{c}| = c_0$, $\vec{a} \wedge \vec{b} = \gamma$, $\vec{a} \wedge \vec{c} =$, $\vec{b} \wedge \vec{c} = \alpha$. Translacija rešetke jedinične ćelije za rezultat ima prostornu rešetku, što znači da jedinična ćelija potpuno definira cijelu rešetku.

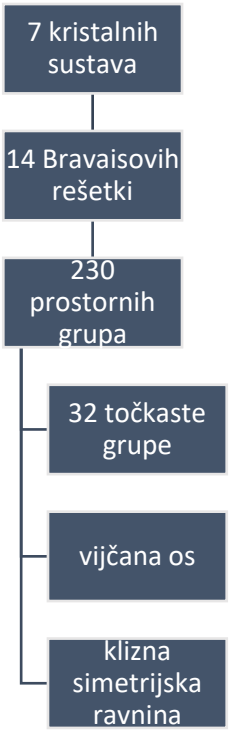


Slika 7. Prostorna rešetka sa jediničnom ćelijom

Jedinična ćelija ima osam vrhova i šest strana te je u svakom vrhu ekvivalentna točka. Točka rešetke D na slici 7. nije dio samo označene jedinične ćelije, već svih osam ćelija koje se sastaju u toj točki pa označenoj jediničnoj ćeliji pripada osmina te točke. Ukupno postoji 8 vrhova,

jediničnoj ćeliji ukupno pripada $8 \times \frac{1}{8} = 1$ točka rešetke. Takve ćelije se nazivaju primitivnima i označavaju se simbolom P. [16]

Uz translacije rešetke postoje i druge ponavljajuće operacije poput rotacija, refleksija i inverzija, pri čemu se objekti mogu podudarati sami sa sobom rotacijom oko osi, refleksijom u ravnini i/ili prenošenjem točke s jedne strane kroz središnju točku na suprotnu stranu čime se dobiva ekvivalentna točka. Sve ponavljajuće operacije nazivaju se simetrijskim operacijama, a postojanjem invarijantnih elemenata koje mogu biti točke, linije i/ili ravnine dobivaju se elementi simetrije na tom mjestu. Operacijom refleksije kao elementi simetrije dobivaju se zrcalne ravnine, a to su ravnine u kristalu u odnosu na koju su dvije različite strane u kristalu u međusobnom odnosu kao predmet i njegova zrcalna slika, dok se rotacijom dobivaju rotacijske osi kao elementi simetrije. Postojanje elemenata simetrije uvjetuje parametre ćelije, čime je omogućeno grupiranje posebnih rešetki prema određenim parametrima što za rezultat ima pojednostavljenja u morfologiji i karakterizaciji fizikalnih svojstava kristala. Sustavi simbola koji su najčešće u upotrebi se zasnivaju na hijerarhiji od kristalnih sustava preko rešetki do grupa. [16, 17]



Slika 8. Hijerarhija kristalnih sustava [17]

Točkaste grupe i kristalni sustavi definirani su makroskopskom simetrijom, čiji su elementi ravnina simetrije i rotacijske osi. S obzirom da su elementi simetrije, između ostaloga, definirani kao točke i manipulacije tih točaka, makroskopski elementi simetrije jednaki su točkastim grupama. Niz elemenata simetrije prostorne rešetke, uzevši u obzir simetriju rasporeda čestica u rešetki, naziva se prostornom grupom. Dodavanjem translacijskog i refleksijskog vektora dobiva se klizna simetrijska ravnina koja je podijeljena u tri kategorije, dok se vijčana os dobiva kada se translacija provede sa rotacijom te postoje vijčane osi za 2, 3, 4, 6 puta uvijene osi. Razna svojstva su pod izravnim utjecajem prisustva ili odsustva određenih elemenata simetrije, npr. piezoelektrični, piroelektrični i određeni nelinearni optički efekti se pojavljuju samo u odsustvu određenih elemenata simetrije. [15, 17]

2.3.2 Kemijske veze u kristalima

Privlačne elektrostatske interakcije odgovorne su za kohezijsku energiju u krutinama, dok magnetske sile imaju slab utjecaj, a gravitacijske su zanemarive. Prema atomskim silama kristalne krutine mogu se podijeliti na ionske, van der Waalsove, kovalentne kristale i metale. Najjednostavnije kristale tvore inertni plinovi, kod kojih je razlika između kohezijske energije atoma u kristalima i ionizacijske energije atoma manja od 1% za što su odgovorne van der Waalsove interakcije. Van der Waalsove interakcije su glavne privlačne interakcije u kristalima inertnih plinova i mnogih organskih molekula. U ionskim kristalima, ionska veza je rezultat elektrostatskih interakcija suprotno nabijenih iona. Ioni se raspoređuju u kristalnu strukturu koja im daje najveće privlačne interakcije uz odgovarajuće odbojne interakcije na malim udaljenostima između ionskih jezgara. Van der Waalsove interakcije predstavljaju male doprinose, 1 – 2%, u kohezivnoj energiji ionskih kristala, dok glavni doprinos čini elektrostatski doprinos koji se naziva Madelungovom energijom. Madelungova energija je elektrostatska energija između iona u rešetki ako se oni smatraju točkastim nabojima, odnosno predstavlja Coulombovu energiju koja uključuje dodatnu Coulombovu energiju između iona. Madelungova energija se smanjuje sa smanjenjem konstante rešetke i kontrahira rešetku pa se njen utjecaj na rešetku može opisati kao privlačan sve dok susjedni ioni ne počnu interpenetrirati. U kovalentnim kristalima glavni doprinos kohezijskoj energiji imaju kovalentne veze koje su jake veze, uglavnom građene od dva elektrona, jednog od svakog atoma koji sudjeluje u vezi. Elektroni koji tvore vezu su djelomično lokalizirani u regiji vezanja. Vezanje ovisi o relativnoj orijentaciji spina zbog Paulijevog principa zabrane, a Coulombova energija koja ovisi o spinu naziva se energijom izmjene. Maksimalan broj susjednih atoma u kovalentnim kristalima ovisi o broju valentnih veza koje atom može tvoriti, dok su u ionskim i van der Waalsovim kristalima preferirane strukture rešetke koje daju najveći broj susjednih atoma. Također postoji i kontinuirani raspon kristala koji su između ionskih i kovalentnih granica. Za razliku od navedenih veza u ionskim, kovalentnim i van der Waalsovim kristalima u metalima postoji značajna razlika. Prema modelu elektronskog plina, valentni elektroni metala postaju vodljivi elektroni i delokalizirani su u volumenu metala. Model elektronskog plina najvažniji je za svojstva metala koja ovise o kinetičkim svojstvima vodljivih elektrona poput toplinskog kapaciteta, toplinske i električne vodljivosti, elektrodinamike metala. Za razlikovanje metala, polumetala, poluvodiča i izolatora, opisivanje transportnih i sličnih svojstava, koristi se teorija energijskih vrpci. Prema teoriji energijskih vrpci svaka krutina sadrži

elektrone koji su u kristalima posloženi u energijske vrpce razdvojene prazninama u energiji za koje ne postoje orbitale pa se takvi prostori nazivaju energijski procijepi. [18, 19]

2.3.3 Kvarc

Silicijev dioksid, SiO_2, jedan je od najobilnijih (maseni udio u Zemljinoj kori oko 75%) i najčišćih minerala u Zemljinoj kori. Do 1987. otkriveno je više od 35 kristalnih faza SiO_2, od čega su termodinamički stabilni visoko-temperaturni kristobalit, visoko-temperaturni tridimit, nisko-temperaturni kvarc, visoko-temperaturni kvarc, koezit i stišovit. Svi poznati polimorfi SiO_2 mogu se kristalizirati iz vodenih otopina silicijevih kiselina osim fibroznog SiO_2 i moganita. S obzirom na obilnost (maseni udio u litosferi iznosi 12-14%) i primjenu najvažniji oblik SiO_2 je nisko-temperaturni kvarc, tzv. α-kvarc, koji je često čisti SiO_2, no u prirodi može doći do mineraloških onečišćenja i onečišćenja drugim elementima, što dovodi do različitih vrsta minerala. Tako je npr. ametist ljubičasta vrsta kvarca, kod kojeg ljubičasta boja potječe od željezovih nečistoća. Čisti α-kvarc je bezbojan ili bijele boje, ima trigonalnu simetriju i u prirodi se često nalaze kristali velikih dimenzija. Sastavljen je od silicij-kisik tetraedara. Vrlo je lagan, ima nisku gustoću koja iznosi otprilike 2,65 g/cm³, tvrdoću 7 na Mohsovoj skali, izvanredna optička i električna svojstva poput indeksa refrakcije, disperzije, optičke aktivnosti, piezoelektričnosti i prozirnosti u rasponu valnih duljina 150 – 3000 nm. Pri 573 °C α-kvarc prelazi u heksagonalni, visoko-temperaturni β-kvarc, a cijeli proces je reverzibilan. Kemijska i fizikalna svojstva kvarca određena su njegovom stvarnom, a ne teorijskom strukturom zbog postojanja raznih vrsta defekata. Vrsta i frekvencija pojavljivanja defekata kristalne rešetke pod utjecajem je termodinamičkih uvjeta za vrijeme mineralizacije. [20, 21, 22, 23, 24, 25]

Defekti kristalne rešetke u α-kvarcu mogu se podijeliti prema strukturi i veličini, a to su točkasti defekti, linearni defekti, dvodimenzionalni defekti i trodimenzionalni defekti uslijed mikro uklopaka minerala i fluida. Točkasti defekti najčešće su posljedica uklapanja stranih iona, npr. Al, Ti, Ge, Fe, H, Ag, u rešetki i mjestima međupoložajnih atoma, različite vrste pomaknutih atoma i defekti vezani uz Si i O praznine. Takvi defekti mogu se podijeliti na intrinzične i ekstrinzične ovisno o tome odnose li se na atome rešetke α-kvarca ili na strane atome. Također se mogu podijeliti i prema elektronskoj strukturi, na dijamagnetične i paramagnetične efekte. Do danas je poznato više od 20 različitih vrsta točkastih defekata u kvarcu. Prisustvo točkastih defekata u kristalnoj rešetki α-kvarca može značajno utjecati na strukturalna, električna i optička svojstva, pri

čemu na pojavu defekata mogu utjecati mnogi faktori poput sirovina, procesa proizvodnje, mehaničko naprezanje, temperatura, prisustvo nečistoća. Osim toga može doći do pojave novih defekata, dok postojeći defekti mogu prelaziti u druge tipove pa je analiza defekata izrazito bitna za napredne tehnološke primjene kako ne bi dolazilo do pojava poput električkih nestabilnosti u izolatorima i smanjene kvalitete optičkih materijala. Kondenzacijom točkastih defekata tijekom rasta kristala ili pod utjecajem topline i mehaničkog naprezanja mogu nastati pomaci rubova i vijčani pomaci koji su najvažniji linearni defekti. Povišene razine fluidnih uklopaka u α-kvarcu mogu utjecati na kemijski sastav i kvalitetu sirovina kvarca, a jedan od izravnih učinaka je i poboljšanje konverzije α-kvarca u kristobalit s povećanjem udjela fluidnih uklopaka u sirovini. Razmatranjem defekata u kvarcu pomoću raznih analitički metoda poput IR i Raman spektroskopije, izotopskih mjerenja, kapilarne elektroforeze, katodoluminiscencije može se dobiti uvid, ne samo u svojstva, nego i specifične okolišne uvjete nastanka α-kvarca. [23]

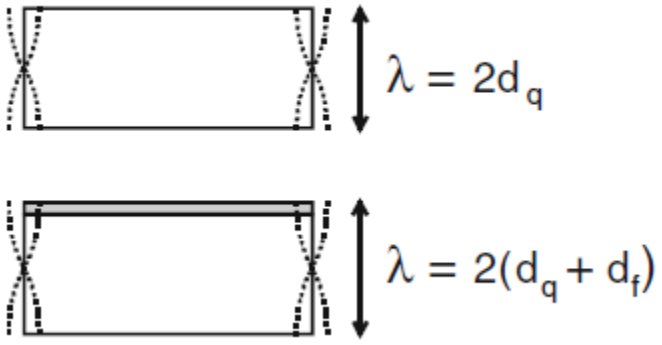
Kvarc se može koristiti u detritusnom stanju kao građevinski materijal, u obliku kvarcnog pijeska u ljevaonicama i industriji stakla, kao kvarcit za refraktorne materijale. Jedna od glavnih primjenskih kvaliteta je to što je prirodno najizobilniji piezoelektrični i optički kristal. α-kvarc se kao piezoelektrični materijal može koristiti u obliku filmova za makroporozne piezoelektrične filmove, kod kojih se pod utjecajem napona mogu mijenjati promjeri pora, u industriji satova, u kvarc kristalnim mikrovagama. Prirodni α-kvarc je često neupotrebljiv kao piezoelektrični i optički materijal zbog toga što njegovi kristali u prirodi često srastaju i sadržavaju različite vrste defekata, stoga se danas razvijaju metode uzgoja sintetičkih kristala kao što je hidrotermalna sinteza kvarca. Pri uzgoju kvarcnih kristala postoji kompromis između cijene i gustoće defekata. Kvaliteta uzgojenih kristala može se lako ocijeniti rendgenskom topografijom koja je nedestruktivna tehnika i osjetljiva je na male nepravilnosti i promjene u konstantama rešetke. [5, 21, 23, 26]

Procijenjena godišnja proizvodnja sintetičkih hidrotermalnih kristala kvarca za visoko-tehnološke primjene iznosi 1000 tona godišnje. Tržište kvarcnih kristalnih rezonatora u različitim oblicima iznosilo je otprilike 4,5 milijardi dolara 2010. godine uz 2 milijarde proizvedenih jedinica godišnje. [5, 23]

2.3.4 Kvarc kristalna mikrovaga

Kvarc kristalna mikrovaga (QCM) se u uređajima koristi za kvantitativna i kvalitativna mjerenja određenih molekula u kapljevitim i plinovitim medijima. Akustični pretvarači poput QCM mogu

se koristiti u kemijskim senzorskim sustavima kao uređaji osjetljivi na masu, a temelje se na piezoelektričnom efektu za pretvaranje električnog signala u mehanički, i obrnuto. Piezoelektrični efekt je svojstvo kristalnih tvari da se pod djelovanjem mehaničkog naprezanja javlja mjerljivi napon na površini. Također, primjenom električnog naboja na takvom materijalu dolazi do mehaničke deformacije što se naziva inverznim piezoelektričnim efektom. Kvarc je najpopularniji materijal za takve uređaje zbog niske cijene, jednostavne obrade i podnosi uobičajene primjenske kemijske, toplinske i mehaničke uvjete. Osnovni dio svake QCM je kvarc kristalni rezonator (QCR) na ploči , a to je disk kristalnog kvarca sa elektrodama na svakoj strani. QCR mogu mjeriti temperaturu, hidrostatski tlak i statičko naprezanje, dok se u QCM mjeri prosjek prostorne mase po jedinici površine, a temperatura, tlak i statičko naprezanje predstavljaju poremećaje. U QCM, za primjenu u najjednostavnijim medijima, kvarcni kristal je obrađen tako da primjenom napona na elektrodama inverzni piezoelektrični efekt uzrokuje smično naprezanje te ako je frekvencija pobuđujućeg izmjeničnog napona jednaka akustičnoj rezonanciji kvarcne ploče amplituda oscilacije postaje velika i time raste struja u elektrodama pa se mjerenjem struje mogu pronaći rezonantne frekvencije, koje su osjetljive na nanesenu masu. Na slici 8. je pokazan princip djelovanja QCM, u najjednostavnijem slučaju.



Slika 9. Princip djelovanja QCM

U najjednostavnijem slučaju pri rezonanciji valna duljina zvuka je jednaka dvostrukoj debljini kvarcne ploče te ako se na jednu stranu ploče nanese tanki film koji ima ista akustična svojstva kao rezonator, onda film samo povećava akustičnu debljinu ploče, pa se za rezonantnu frekvenciju, f_r, može pisati

$$f_r = \frac{c_q}{\lambda} = \frac{c_q}{2(d_q + d_f)} \qquad 2.3.1$$

gdje je c_q brzina zvuka, λ je valna duljina zvuka, d_q debljina kvarcne ploče, d_f debljina nanesenog filma. Iz ove jednadžbe je vidljivo da se povećanjem valne duljine zvuka smanjuje rezonantna frekvencija, te se u idealnom slučaju dobiva temeljna jednadžba QCM, a to je Sauerbreyeva jednadžba koja glasi

$$\frac{\Delta\tilde{f}}{f_0} \approx \frac{-2nf_0}{Z_q} m_f \qquad 2.3.2$$

gdje je $\Delta\tilde{f}$ pomak frekvencije, f_0 ulazna frekvencija, Z_q realni dio impendancije akustičnog vala AT-presjeka kvarca, a n je red viših harmonika. Daljnjom analizom može se pokazati da dokle god je film krut, bez obzira bio homogen ili heterogen, QCM mjeri prosjek prostorne mase po jedinici površine, a ne debljinu, bez obzira na fizikalne karakteristike filma. Sauerbreyjeva jednadžba je izvedena na pretpostavci beskonačne krutosti, pa meki filmovi uzrokuju odstupanje od Sauerbreyjeve jednadžbe. Drugi razlozi odstupanja mogu biti: filmovi su tanji od valne duljine zvuka, film može imati drugačija akustična svojstva u odnosu na ploču, kristal nije paralelna ploča, površina kristala nije optički dovoljno ispolirana, kristali nisu zadovoljavajuće kvalitete. Plinoviti sustavi vrlo su bliski idealnim, a za kapljevite sustave potrebno je Sauerbreyjevu jednadžbu modificirati raznim modelima i aproksimacijama. Najveći problem QCM senzora je stabilnost kvarcnih kristala, odnosno pod utjecajem naprezanja i topline dolazi do starenja i smanjenja kvalitete samih kristala.

Neke od primjena QCM su:

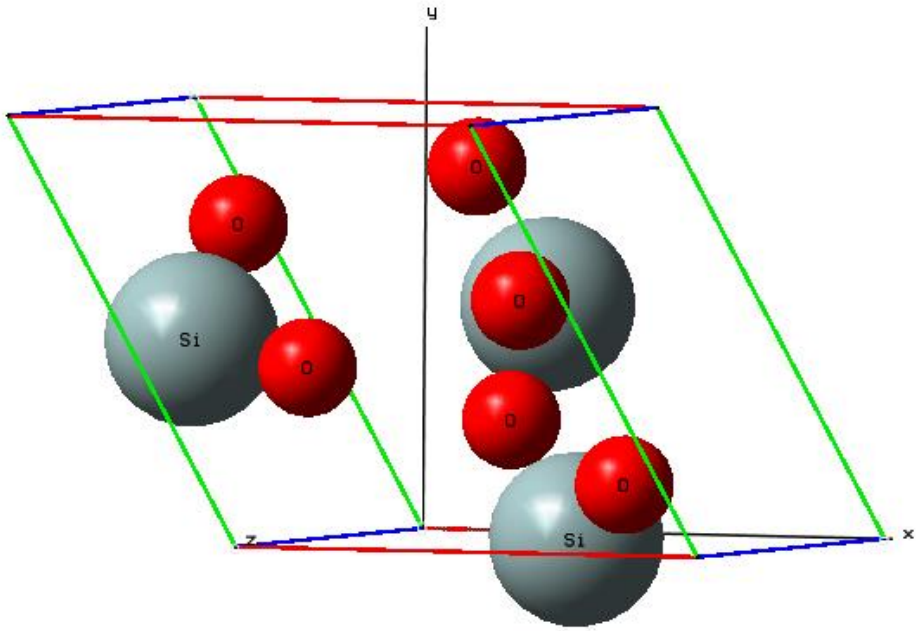
- istraživanja granica faza krutina-kapljevina
- istraživanja mikrokontakata između kristalne površine i krutih objekata
- u analitičkim uređajima osjetljivima na masu
- biosenzorima nukleinskih kiselina
- kao alati za promatranje životinjski stanica in vitro
- za određivanje kinetike različitih molekulskih interakcija (npr. DNA-DNA hibridizacije, DNA-protein međudjelovanja, međudjelovanja proteina)
- elektrokemijska QCM za proučavanje fizikalnih svojstava i transportnih procesa tankih polimernih filmova povezanih sa procesom prijenosa elektrona na površini elektrode poput elektropolimerizacije. [4, 5]

3. REZULTATI I RASPRAVA

Početna geometrija α-kvarca preuzeta je sa Crystallography Open Database[27, 28, 29, 30, 31] te je dana u tablici 1. Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

Tablica 1. Početna geometrija α-kvarca pri tlaku 1 atm[32]

Kristalni sustav	Trigonalni
Prostorna grupa (Hermann-Mauguin simboli)	P 3_2 2 1
Dimenzije primitivne ćelije a × b × c (Å)	4,916 × 4,916 × 5,4054
Vektori rešetke - Si atom	0,4697 × 0,0000 × 0,0000
Vektori rešetke - O atom	0,4135 × 0,2669 × 0,1191
Molarna masa Si (g/mol)	14
Molarna masa O (g/mol)	8
Gustoća (g/cm³)	(2,65)[24]
Volumen ($Å^3$)	(130,6326)[32]



Slika 10. Prikaz[33] jedinične ćelije α-kvarca[32] pri tlaku 1 atm

Na temelju literature[34] za silicij je odabran modificirani 6-21G(d) osnovni skup, Si_civalleri_1998[35], a za kisik je odabran 6-31G(d) modificirani osnovni skup,O_6-31d1_corno_2006[36] . Također na temelju literature[11, 37, 38] kao najprikladniji funkcional izabran je hibridni funkcional PBEsol0 za DFT izračune te je optimizacijom dobivena geometrija koja je korištena za izračune u programu Crystal17[39] :

Tablica 2. Optimizirana geometrija alfa kvarca

Kristalni sustav	Trigonalni
Prostorna grupa – Hermann-Mauguin simboli	P 3_2 2 1
Dimenzije primitivne ćelije a × b × c (Å)	4,86195877 × 4,86195877 × 5,37779676
Vektori rešetke - Si	4.612888958297E-01 × -1.942890293094E-16 × 0.000000000000E+00
Vektori rešetke - O	4.095114249177E-01 × 2.832282283411E-01 × 1.063815423704E-01
Molarna masa Si (g/mol)	14
Molarna masa O (g/mol)	8
Gustoća (g/cm^3)	2,71
Volumen (Å^3)	110,0925

Optimizirana geometrija α-kvarc je struktura najniže energije bez toplinskih doprinosa, odnosno pri temperaturi 0 ºC i tlaku 0 Pa.

3.1 Mehanička svojstva

Tablica 3. Konstante elastične krutosti

Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

$\boldsymbol{c_{11}^E}$ (GPa)	75,071 (86,80)[40]
$\boldsymbol{c_{12}^E}$ (GPa)	14,754 (7,04)[40]
$\boldsymbol{c_{13}^E}$ (GPa)	14,588 (11,91)[40]
$\boldsymbol{c_{14}^E}$ (GPa)	0,000 (18,04)[40]
$\boldsymbol{c_{33}^E}$ (GPa)	112,413 (105,75)[40]
$\boldsymbol{c_{44}^E}$ (GPa)	55,392 (58,20)[40]
$\boldsymbol{c_{66}^E}$ (GPa)	30,158 (39,88)[40]

Tablica 4. Konstante elastične popustljivosti

Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

$\boldsymbol{s_{11}^E}$ (TPa^{-1})	15,3947 (12,777)[40]
$\boldsymbol{s_{12}^E}$ (TPa^{-1})	-3,7721 (-1,807)[40]
$\boldsymbol{s_{13}^E}$ (TPa^{-1})	-1,5083 (-1,235)[40]
$\boldsymbol{s_{14}^E}$ (TPa^{-1})	0,0000 (-4,521)[40]
$\boldsymbol{s_{33}^E}$ (TPa^{-1})	9,2872 (9,735)[40]
$\boldsymbol{s_{44}^E}$ (TPa^{-1})	20,8709 (19,985)[40]
$\boldsymbol{s_{66}^E}$ (TPa^{-1})	38,3336 (29,167)[40]

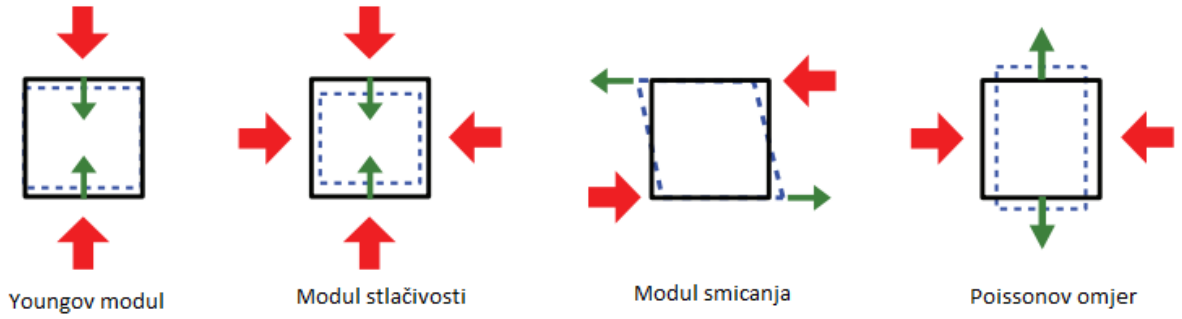
Izračunate sastavnice tenzora elastičnosti dane u tablicama 3. i 4. uglavnom su u dobrom slaganju s eksperimentalnim podacima, osim u sastavnicama tenzora s_{14}^E i c_{14}^E, gdje teorijski izračuni predviđaju vrijednost 0 i u sastavnicama s_{12}^E i c_{12}^E gdje su odstupanja približno 100%. Na temelju tenzora elastičnosti, pomoću Voigt-Reuss-Hill aproksimacije dobiveni su izotropni moduli elastičnosti neovisni o temperaturi pri atmosferskom tlaku: Youngov modul, modul stlačivosti, modul smicanja i Poissonov omjer. Youngov modul homogenog izotropnog materijala predstavlja koeficijent proporcionalnosti između jednoosnog naprezanja i deformacije, tj. nagib tangete u linearnom dijelu krivulje naprezanje-deformacija te je teorijski jednak u smjeru kompresije i

istezanja u izotropnim materijalima. Modul smicanja je omjer smičnog narpezanja i smične deformacije homogenog izotropnog materijala. Modul stlačivosti je omjer infinitezimalnog povećanja tlaka u odnosu na relativno smanjenje volumena. Poissonov omjer je omjer tangencijalnog i aksijalnog naprezanja. [41, 42]

Tablica 5. Vrijednosti izotropnih modula elastičnosti neovisnih o temperaturi Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

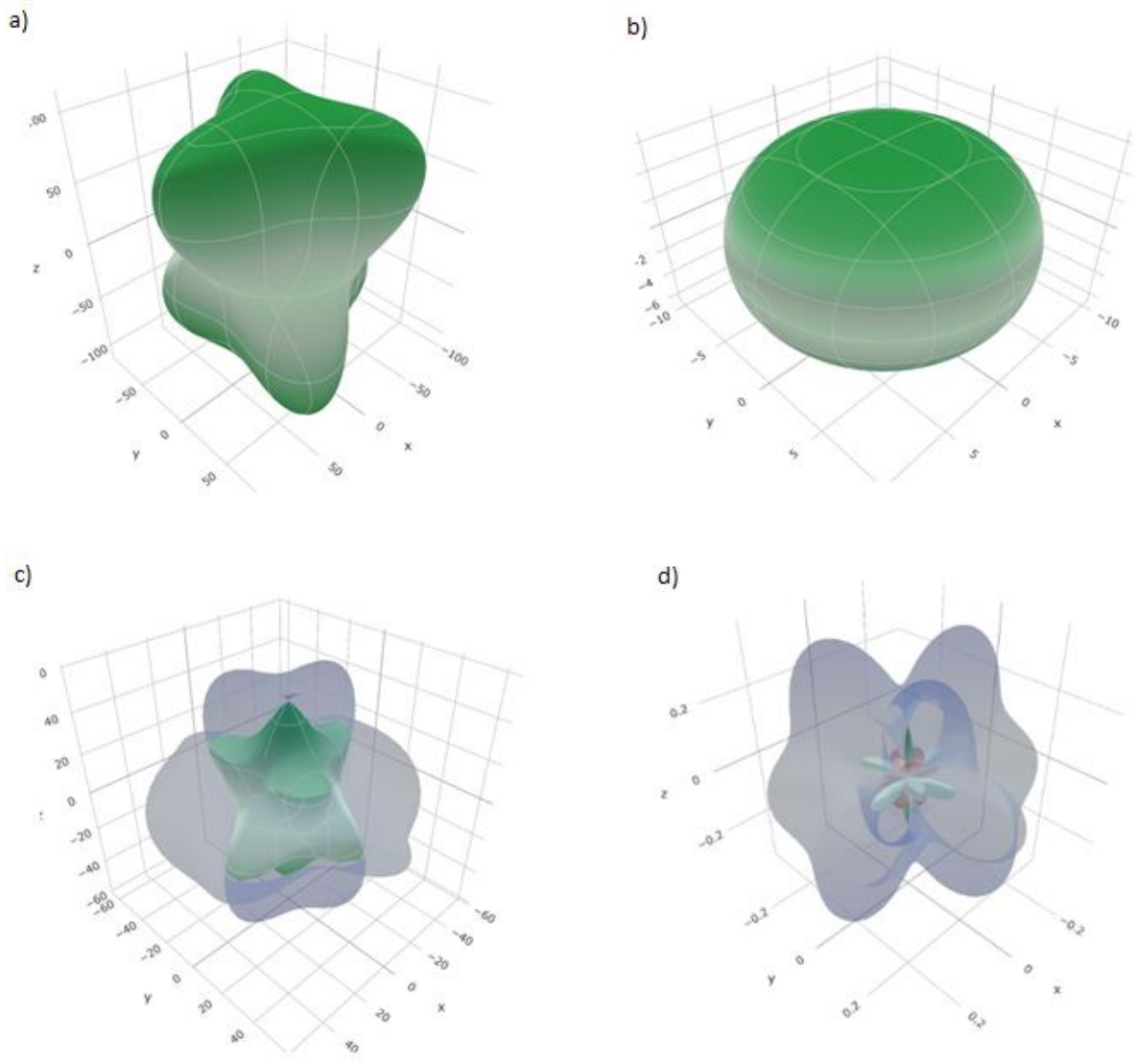
Youngov modul (GPa)	87,23 (95) [24]
Modul smicanja (GPa)	38,92 (38) [24]
Modul stlačivosti (GPa)	38,34 (44) [24]
Poissonov omjer	0,121 (0,08) [24]

Iz tablice 5. je vidljivo da DFT uz PBESol0 funkcional daje rezultate koji su u dobrom slaganju s eksperimentalnim podacima, pri čemu je najveća relativna pogreška za Poissonov omjer i iznosi 33,88%.



Slika 11. Grafički prikaz modula elastičnosti i smjerova naprezanja [43]

Poznavanjem tenzora elastičnosti moguće je prikazati ovisnost modula elastičnosti o prostornim koordinatama što je korisnije od poznavanja njihovih prosječnih vrijednosti za anizotropne materijale, a to može dati uvid u neke osobitosti poput negativnog modula stlačivosti, negativnog Poissonovog omjera ili visoko-anizotropnog Youngovog modula pa je na slici 8. dan grafički prikaz modula elastičnosti u ovisnosti o prostornim koordinatama, na kojemu zelena boja predstavlja pozitivne vrijednosti, dok su negativne crvene. [43]



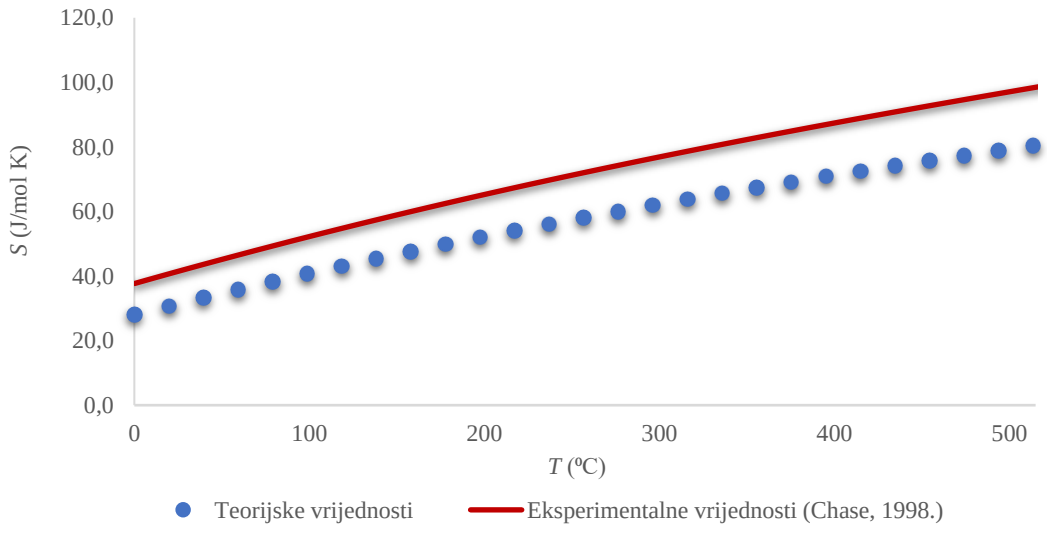
Slika 12. Grafički prikaz[43] modula elastičnosti u ovisnosti o prostornim koordinatama a) Youngova modula; b) Modula stlačivosti; c) Modula smicanja; d) Poissonovog omjera

Iz slike 12. vidljivo je da moduli elastičnosti ovise o prostornim koordinatama α-kvarca. Youngov modul, modul stlačivosti i modul smicanja pokazuju pozitivnu ovisnost o prostornim koordinatama, dok Poissonov omjer pokazuje i negativne vrijednosti u xz i yz ravninama što je u skladu s drugim izračunima[45]. [43, 44]

3.2 Termodinamička svojstva

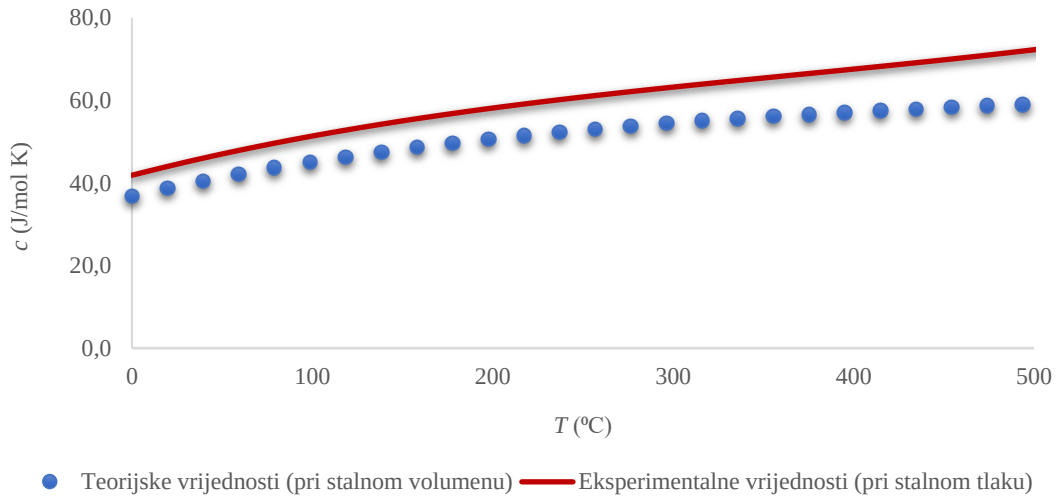
Izračun harmonijskih termodinamičkih svojstava kristala temelji se na izračunu energije harmonijskih oscilatora – fonona, koji su kvant energije vibracije kristalne rešetke, iz čega se mogu dobiti razne veličine poput specifične topline pri konstantnom volumenu, entropija i ovisnost modula stlačivosti o volmenu. Uz elektrone, fononi uvjetuju mnoga svojstva kondenziranih faza poput toplinskog kapaciteta, toplinske i električne vodljivosti. Neka od ograničenja harmonijske analize su: vrijednost toplinskog širenja je jednaka nuli, elastične konstante i modul stlačivosti su neovisni o temperaturi, specifična toplina pri konstantnom volumenu i tlaku su jednake, dobiva se beskonačna toplinska vodljivost, jednadžbe stanja su dane samo za 0K. [19, 46, 47]

Harmonijskom analizom dobivene su teorijski izračunate ovisnost entropije i specifične topline pri stalnom volumenu o temperaturi pri atmosferskom tlaku.



Slika 13. Ovisnost entropije o temperaturi pri atmosferskom tlaku

Teorijske vrijednosti entropije sustavno odstupaju od eksperimentalnih vrijednosti[48]. Relativna pogreška se smanjuje povećanjem toplinskih doprinosa entropije te se kreće od vrijednosti 25,7% za entropiju pri 0 ºC do 18,4% pri 573 ºC, što daje mogućnost da je odstupanje dijelom uvjetovano razlikama u strukturama početnog uzorka za optimizaciju α-kvarca i strukture uzorka iz kojeg su dobivene eksperimentalne vrijednosti entropije, zato što je pri nižim temperaturama manji toplinski doprinos entropiji pa je samim time i veći utjecaj početne strukture.



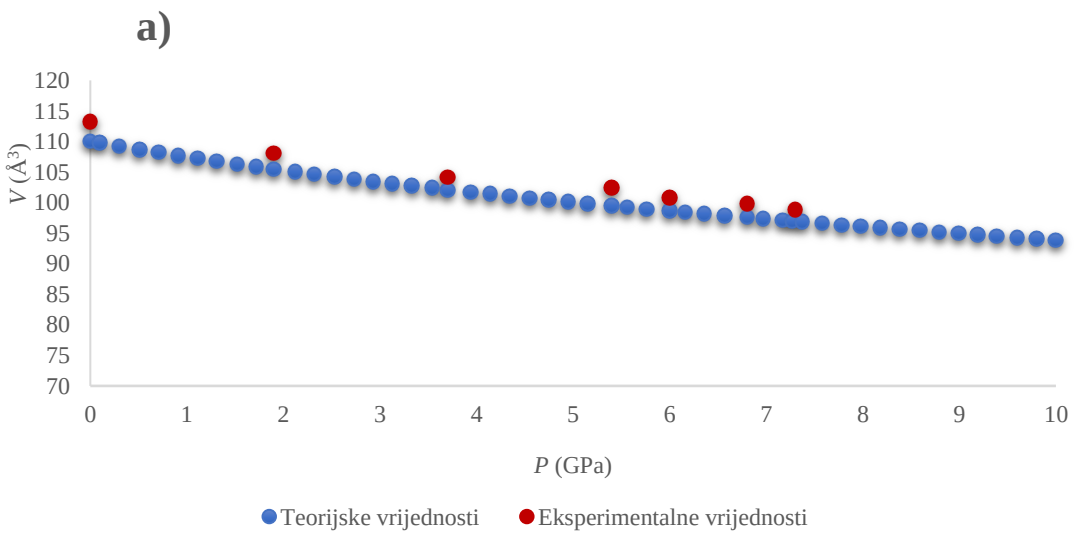
Slika 14. Ovisnost molarne specifične topline pri stalnom stalnom volumenu o temperaturi pri atmosferskom tlaku

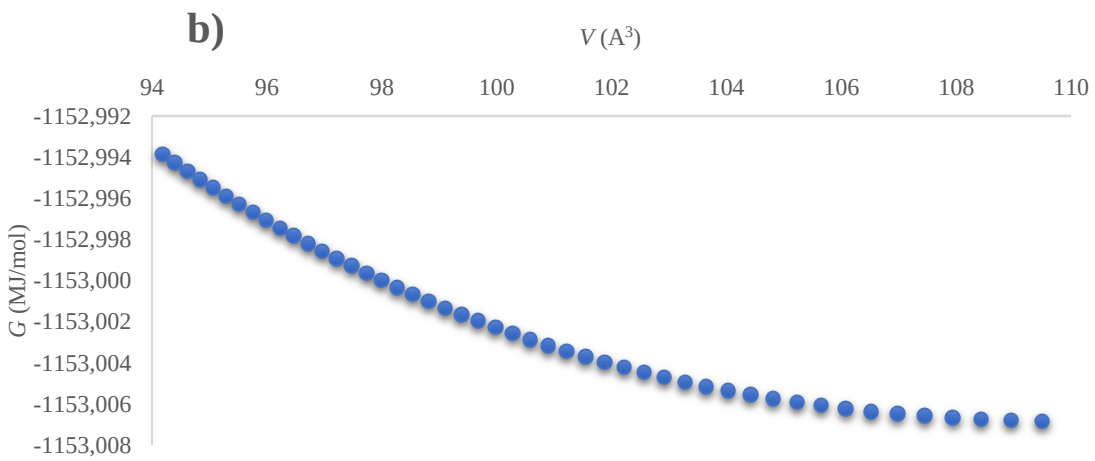
Iz slike 14. je vidljivo da izračunata molarna specifična toplina raste do temperature prijelaza α-kvarca u β-kvarc, što se može objasniti time da u početku mali broj čestica, u ovom slučaju fotona, ima dovoljnu energiju za oscilacijska gibanja, a porastom temperature povećava se i broj čestica koje osciliraju. Moguće je usporediti specifičnu toplinu pri stalnom volumenu, c_v, i specifičnu toplinu pri stalnom tlaku, c_p, krutina zbog toga što su razlike uglavnom toliko male da su zanemarive. Razlika između c_v i c_p dana je jednadžbom

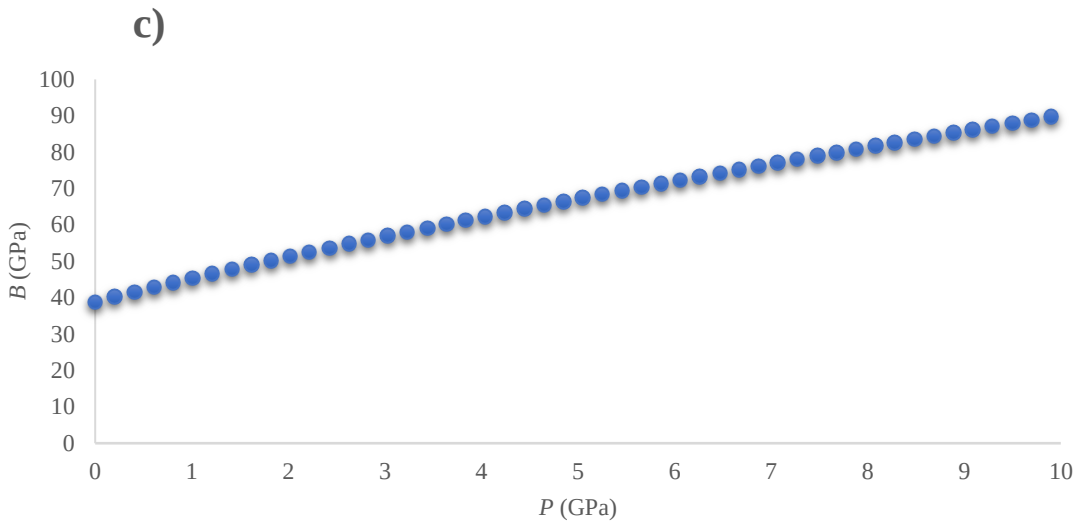
$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.2.1}$$

pri čemu faktor $(\partial V/\partial T)_P$, ima male vrijednosti za kondenzirane faze, a faktor $(\partial E/\partial V)_T$ je dovoljno velik da čini glavninu doprinosa specifičnoj toplini pa ovisno o strukturi molekula, međumolekulskim interakcijama, odnosno ovisno o faktoru $(\partial E/\partial V)_T$ razlike između c_p i c_v mogu biti i do 15%, kao što je slučaj za jod, iako su za krutine karakteristične niže vrijednosti. Teorijski izračunata specifična toplina pri stalnom volumenu je uspoređena sa eksperimentalnim vrijednostima[48] specifične topline pri stalnom tlaku pa je ovisno o međumolekulskim interakcijama neizbježna određena pogreška koja je u ovom slučaju sustavna i iznosi 12 – 18%, što je značajno odstupanje, zato što su za krutine očekivane razlike c_p i c_v ispod 15%. [49, 50]

Pomoću volumenom ograničenih optimizacija geometrije pri svakoj optimiziranoj strukturi mogu se izračunati vibracijske frekvencije fonona te se iz toga unutarnja energija kao funkcija volumena prilagođava različitim jednadžba stanja, u ovom slučaju Poirier-Tarantola, bez toplinskih doprinosa. Poirier-Tarantola jednadžbe su logaritamske jednadžbe stanja koje povezuju volumen, tlak, unutarnju energiju, Gibbsovu energiju i modul stlačivosti za krutine te vrijede za veći raspon tlakova u odnosu na slične jednadžbe stanja. [46, 51, 52]







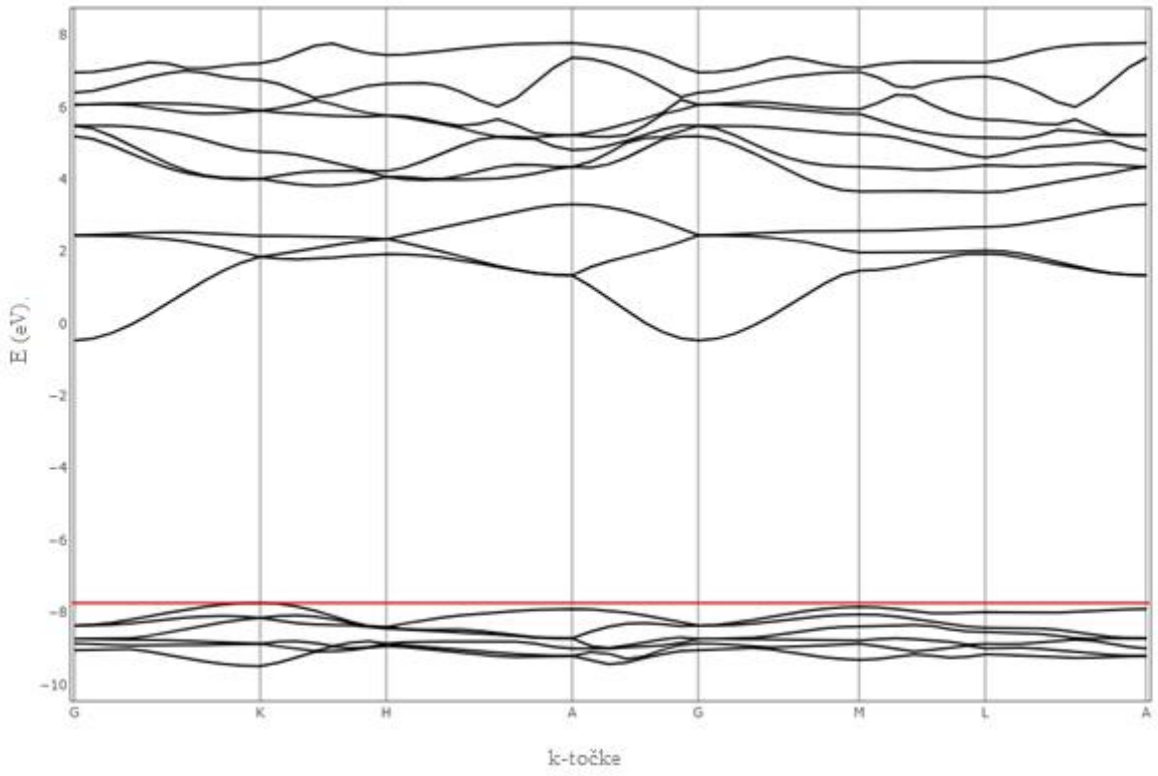
Slika 15. Ovisnosti veličina dobivenih Poirier-Tarantola jednadžbom stanja bez temperaturnih doprinosa: a) ovisnost volumena o tlaku, b) ovisnost Gibbsove energije o volumenu, c) ovisnost modula stlačivosti o tlaku

Na slici 13.a) vidljivo je da se povećanjem tlaka smanjuje volumen α-kvarca te eksperimentalni podaci[53] prate trend Poirier-Tarantola jednadžbe stanja na danom području tlakova, a teorijski izračunate vrijednosti izvrsno se slažu sa eksperimentalnima, pri čemu su relativne pogreške manje od 3%. Treba uzeti u obzir i činjenicu da je određeno odstupanje neizbježno zbog odsustva toplinskih doprinosa u danim jednadžbama stanja. Iz slike 13.b) je vidljivo da se minimum Gibbsove energije nalazi u optimiziranoj strukturi najvećeg volumena, pri tlaku od 0 Pa te Gibbsova energija raste u pozitivnom smjeru smanjenjem volumena. Izračuni na danom području predviđaju gotovo linearno proporcionalan odnos modula stlačivosti i tlaka.

3.3 Struktura energijskih vrpci

Jedan od važnih kriterija za razlikovanje vodiča, poluvodiča i izolatora je i energijski procijep, koji je razlika energije najniže točke u vodljivoj vrpci i najviše točke u valentnoj vrpci. Najviši zauzeti energijski nivo vodiča nalazi se oko sredine energijske vrpce i postoji veliki broj slobodnih energetskih nivoa bliske energije u koji elektroni mogu lako prelaziti. Izolatori su materijali koji ne provode struju pod djelovanjem vanjskog potencijala. Razlog tomu je što provođenje struje zahtijeva povećanje kinetičke energije elektrona, tj. prijelaz u viši energetski nivo. U izolatorima je najviša popunjena vrpca potpuno zauzeta te zbog Paulijevog principa zabrane elektroni ne mogu

prelaziti u viši energetski nivo. Iznad popunjene vrpce postoje slobodni energijski nivoi, no kako bi ih elektroni mogli zauzeti, potrebna im je energija jednaka energijskom procijepu koja je u slučaju izolatora vrlo visoka. Pri temperaturama višim od 0K, temperaturni doprinosi energiji elektrona se mogu procijeniti izrazom kT, gdje je k Boltzmanova konstanta. Npr. ako se uzme temperatura od 1000K, prosječna kinetička energija elektrona se povećava za svega 0,086 eV iz čega je vidljivo da se povećanjem temperature ne može utjecati na vodljivost izolatora, već samo na elektrone čiji se su energije bliske Fermijevoj energiji. Fermijeva energija je energija kvantnog stanja koje ima vjerojatnost 0,5 da je zauzeto elektronom. Poluvodiči su materijali koji imaju puno manji energijski procijep od izolatora te je kod njih moguće povećanjem temperature premostiti energijski procijep. U poluvodičima mali broj elektrona povećanjem temperature može prijeći u više energetsko stanje čime zaostaje jednak broj slobodnih energijskih stanja u valentnoj vrpci koje se nazivaju šupljinama te su one jednako važne za vodljivost poluvodiča kao i elektroni. [49]



Slika 16. Struktura energijskih vrpci (40. – 55.), u zoni najveće simetrije [54], α-kvarca u blizini Fermijevog nivoa (crvena linija)

Analizom elektronske vrpce u zoni najveće simetrije pri 0K dobivena je vrijednost direktnog energijskog procijepa koji iznosi 8,66 eV što je u dobrom slaganju s eksperimentalnom vrijednošću koja iznosi 8,4 eV [24] . Izračunata je i Fermijeva energija koja iznosi -7,74 eV. Fermijeva energija se nalazi na dnu energijskog procijepa te na temelju toga i vrijednosti energijskog procijepa može se zaključiti da je α-kvarc izolator.

3.4 Dielektrična, optička i elektromehanička svojstva

Optička i elektromehanička svojstva kristala su određena njihovim dielektričnim svojstvima . Određeni pristupi za izračun nekih optičkih i elektromehaničkih svojstava poput infracrvenog i Ramanovog spektra, indeksa refrakcije, Pockelsovog tenzora, piezo-optičkog tenzora, zahtijevaju poznavanje dielektričnog tenzora. [15, 46]

Tablica 6. Dielektrični tenzor, ε, indeksi refrakcije, n, i dvolom svjetlosti, Δn [55, 56]

Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

$\boldsymbol{\varepsilon_1}$ (paralelno sa z-osi)	2,37 (4,6)[57]
$\boldsymbol{\varepsilon_3}$ (okomito na z-os)	2,61 (4,5)[57]
$\boldsymbol{n_o}$	1,540625 (1,544246)[57]
$\boldsymbol{n_e}$	1,617533 (1,553355)[57]
$\boldsymbol{\Delta n}$	0,076908 (0,009109)[57]

Tablica 7. Piezoelektrična konstanta naprezanja, e, i piezoelektrična konstanta dilatacije, d

Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

$\boldsymbol{e_{11}}$ (C/m^2)	0,000 (0,171)[58]
$\boldsymbol{e_{14}}$ (C/m^2)	0,087 (-0,0406)[58]
$\boldsymbol{d_{11}}$ (pC/N)	0,000 (2,31)[58]
$\boldsymbol{d_{14}}$ (pC/N)	-0,243 (0,727)[58]

Tablica 8. Elastično-optički, *p*, i piezo-optički tenzor, $\boldsymbol{\pi}$ [59, 60]
Eksperimentalne vrijednosti dane su u zagradama ( )

$\boldsymbol{p_{11}}$	0,181 (0,16)[61]
$\boldsymbol{p_{12}}$	0,299 (0,27)[61]
$\boldsymbol{p_{13}}$	0,317(0,27)[61]
$\boldsymbol{p_{14}}$	0,000 (-0,030)[61]
$\boldsymbol{p_{31}}$	0,339 (0,29)[61]
$\boldsymbol{p_{33}}$	0,108 (0,10)[61]
$\boldsymbol{p_{41}}$	0,000 (-0,047)[61]
$\boldsymbol{p_{44}}$	-0,095 (-0,079)[61]
$\boldsymbol{\pi_{11}}$ (pPa)	1,422 (1,35)[40]
$\boldsymbol{\pi_{12}}$ (pPa)	3,195 (2,69)[40]
$\boldsymbol{\pi_{13}}$ (pPa)	2,216 (1,94)[40]
$\boldsymbol{\pi_{14}}$ (pPa)	0,000 (-0,11)[40]
$\boldsymbol{\pi_{31}}$ (pPa)	3,773 (3,11)[40]
$\boldsymbol{\pi_{33}}$ (pPa)	0,07 (-0,021)[40]
$\boldsymbol{\pi_{41}}$ (pPa)	0,000 (-0,34)[40]
$\boldsymbol{\pi_{44}}$ (pPa)	-1,483 (-1,13)[40]

Kristali sa tetragonalnom, heksagonalnom i trigonalnom simetriju pokazuju jedinstveni indeks refrakcije, n_e, kada svjetlost titra paralelno sa optičkom osi te se takva svjetlost koja može kršiti Snellov zakon naziva izvanrednom zrakom. Svjetlost koja titra okomito na optičku os te prati Snellov zakon naziva se redovnom zrakom, a indeks refrakcije takve zrake je jednak u svim smjerovima. Anizotropni kristali koji pokazuju takva svojstva nazivaju se jednoosnim kristalima. Anizotropni kristali nalaze široku upotrebu u polarizatorima i optičkim zavinutim pločama. Izračunima je potvrđeno da je kvarc optički jednoosni kristal što je vidljivo iz postojanja dvoloma svjetlosti, a samim time i postojanja dvaju vrijednosti indeksa refrakcije. Unatoč velikom odstupanju teorijski izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti dielektričnog tenzora, teorijski

izračunati indeks refrakcije dobiven redovnom zrakom pokazuje odlično slaganje sa eksperimentalnom vrijednošću, dok indeks refrakcije izvanredne zrake pokazuje nešto veće odstupanje od eksperimentalnih vrijednosti te samim time i dvolom svjetlosti, koji je razlika $n_e - n_o$, značajno odstupa od eksperimentalne vrijednosti. [24, 57, 61]

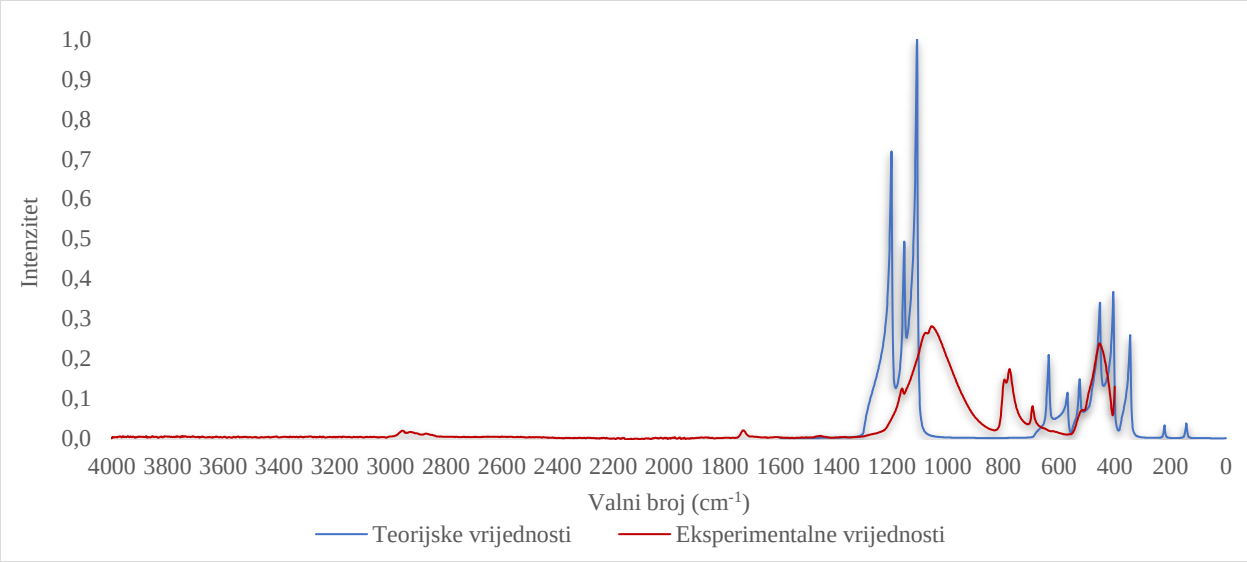
Vrijednosti piezoelektričnih konstanti izrazito odstupaju od eksperimentalnih. Teorijski izračuni ne predviđaju postojanje sastavnica tenzora e_{11} i d_{11}, a za sastavnice tenzora e_{14} i d_{14} teorija predviđa suprotan predznak i velika odstupanja u vrijednosti u odnosu na eksperimentalna mjerenja.

Elastično-optički efekt je mehanizam odgovaran za akustično-optičku difrakciju, odnosno opisuje promjenu indeksa refrakcije optičkog medija zbog prisustva akustičnog vala. Naziva se i Pockelsovim tenzorom jer se temelji na Pockelsovoj fenomenološkoj teoriji. Piezo-optički efekt je promjena u optičkim karakteristikama krutine, indeksu refrakcije i dvolomu, djelovanjem mehaničkog naprezanja. Teorijski izračunate vrijednosti elastično-optičkog tenzora u dobrom su slaganju s eksperimentalnima, osim u sastavnicama tenzora p_{14} i p_{41}, gdje teorija ne predviđa postojanje tih sastavnica tenzora. Piezo-optički tenzor pokazuje nešto lošije slaganje s eksperimentalnim vrijednostima, najveća odstupanja opet su u sastavnicama tenzora π_{14} i π_{41}, jer teorija ni u ovom slučaju ne predviđa vrijednost tih sastavnica tenzora. [4, 61, 62]

Klasičnom apsorpcijskom formulom moguće je dobiti apsorpcijski spektar kristala,

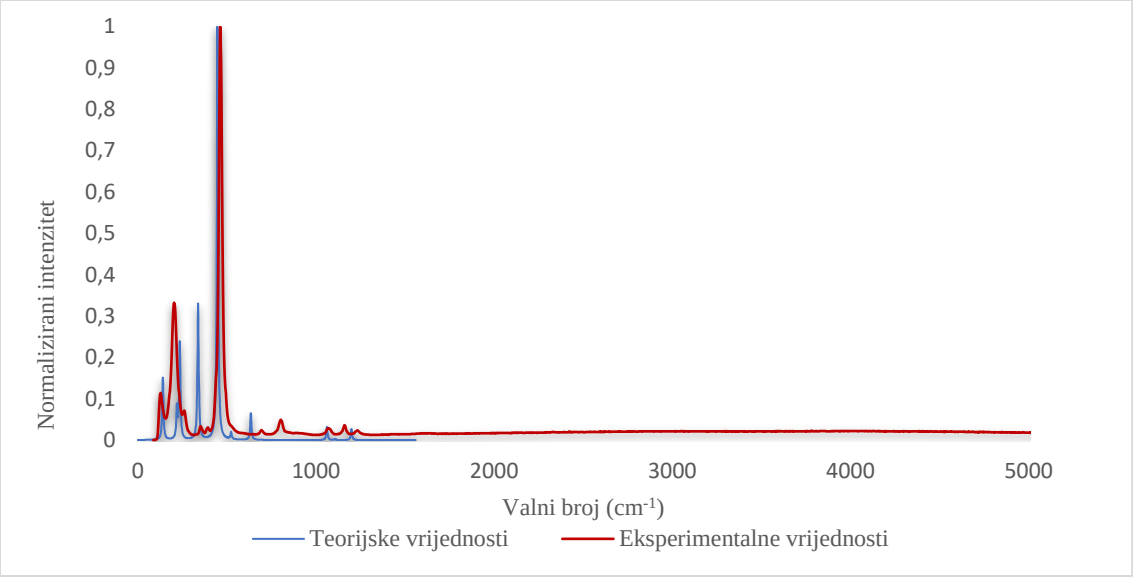
$$A_{clas}(\nu) = \frac{1}{3}\sum_{ii=1}^{3}\frac{4\pi}{\lambda\rho}Im[n_{ii}(\nu)] \tag{3.4.1}$$

gdje $Im[n_{ii}(\nu)]$ predstavlja imaginarni dio indeksa refrakcije određenog smjera polarizacije, ii, λ je ulazno zračenje, a ρ je gustoća kristala.

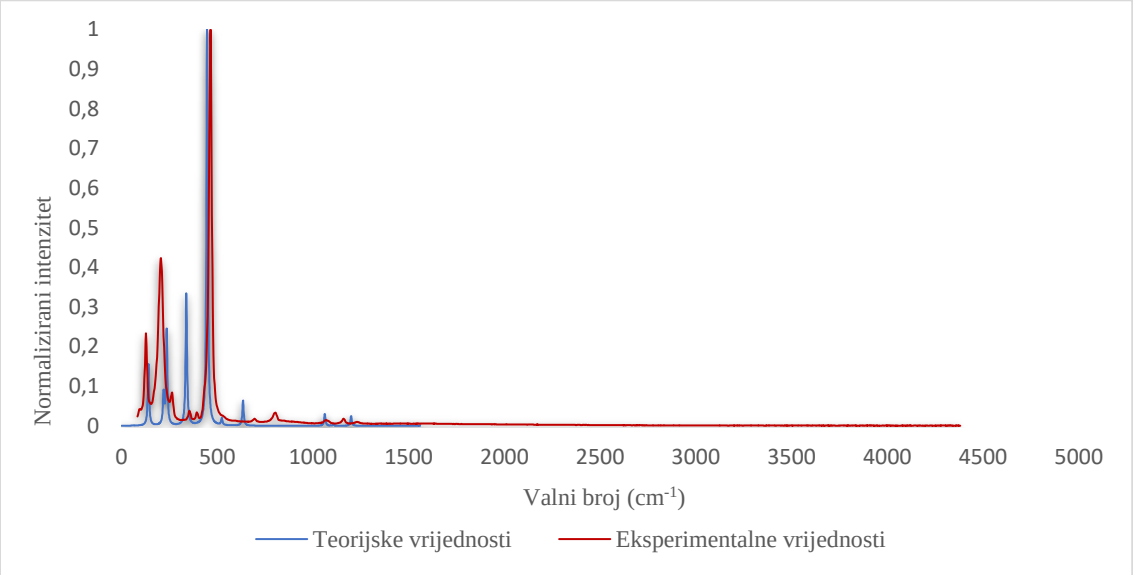


Slika 17. Apsorbancija u infracrvenom dijelu spektra α-kvarca

Na slici 17. dana je usporedba teorijskog i eksperimentalnog infracrvenog spektra α-kvarca, odnosno teorijski izračunate i eksperimentalne vrijednosti apsorbancije[63], dobivene metodom prigušene totalne refleksije na praškastom uzorku. ATR spektroskopija se prvenstveno koristi za karakterizaciju površinskih filmova. Teorijski izračunata apsorbancija pokazuje značajno odstupanje od eksperimentalnih vrijednosti. Teorija dobro predviđa područje valnih brojeva, od približno 400 do 1300 cm^{-1}, u kojemu se javljaju vrhovi. Eksperimentalni vrh na području od približno 900 do 1300 cm^{-1} je puno manjeg intenziteta od ukupno tri vrha koje predviđa teorija na tom području. Dva eksperimentalna vrha na području od 700 do 800 cm^{-1} su prema teorijskim izračunima pomaknuta za 100 cm^{-1} prema nižim valnim brojevima te ti navedeni vrhovi, eksperimentalni i teorijski, imaju vrlo bliske vrijednosti intenziteta i raspona. Eksperimentalni vrh na području 400 do 500 cm^{-1} izračunat je teorijom, no ipak teorijski vrh ima nešto više vrijednosti apsorbancije. Teorija na području ispod 400 cm^{-1} predviđa postojanje još četiri vrha koja nisu u skladu s danim eksperimentalnim mjerenjima. S većom eksperimentalnom rezolucijom i skaliranjem izračunatih intenziteta moglo bi se postići bolje slaganje eksperimentalnih i teorijski izračunatih rezultata. Odstupanja su uvjetovana i činjenicom da je infracrvena spektrometrija osjetljiva na veličinu čestica kvarca, tako da se sa povećanjem veličine čestica smanjuje intenzitet infracrvenog vrha. [46, 64, 65]



Slika 18. Ukupni intenzitet Raman spektra pri valnoj duljini 532 nm i sobnoj temperaturi



Slika 19. Ukupni intenzitet Raman spektra pri valnoj duljini 732 nm i sobnoj temperaturi

Usporedbom ukupnog intenziteta Ramanovog spektra, slika 18. i 19., pri valnim duljinama 532 i 732 nm pri sobnoj temperaturi, vidljivo je da je teorijski izračunat Ramanov spektar u dobrom slaganju sa eksperimentalnim mjerenjima[63]. Pri valnoj duljini 532 nm manje je odstupanje između intenziteta eksperimentalnih i teorijski izračunatih vrhova, nego pri 732nm. Pri obje valne duljine teorija predviđa vrh na približno 340 cm^{-1} koji nije dokazan danim eksperimentalnim mjerenjima. Eksperimentalno određeni ukupan broj Ramanovih aktivnih načina titranja pri sobnoj temperaturi

je 13 ($4A_1$ + 9E), dok je teorijski izračunat ukupan broj 12 ($4A_1$ + 8E). Važno je napomenuti i da je Raman spektroskopija također osjetljiva na veličinu čestica, što je mogući uzrok odstupanja eksperimentalnih mjerenja i teorijskih izračuna. [66]

4. ZAKLJUČAK

Procjena rezultata jedan je od najtežih zadataka u računalnoj kemiji, različite kombinacije modela, razina teorije, osnovnih skupova, funkcionala daju različita rješenja i kao najprikladniji se izabiru oni koji mogu najbolje reproducirati određene eksperimentalne rezultate. [2]

Za procjenu DFT-a primijenjenu na krutinama izračunate teorijske vrijednosti energijskog procijepa i modula stlačivosti uspoređene su sa eksperimentalnim vrijednostima različitih kristalnih sustava te su za te veličine dane srednje apsolutne pogreške. [38]

1) Energijski procijep: U izračunima energijskog procijepa na 28 kubičnih kristalnih sustava PBEsol0 ima srednju apsolutnu pogrešku od 0,55 eV te je jedan od najboljih funkcionala za računanje energijskog procijepa. U ovom radu izračunata vrijednost direktnog energijskog procijepa iznosi 8,66 eV, dok je eksperimentalna vrijednost 8,4 eV. Apsolutna pogreška iznosi 0,26 eV što je zadovoljavajuće s obzirom na mogućnosti PBEsol0 funkcionala.
2) Modul stlačivosti: PBEsol0 pri izračunima modula stlačivosti na 28 kubičnih sustava daje prosječnu apsolutnu pogrešku od 7,5 GPa. Izračunati modul stlačivosti u ovom radu iznosi 38,34 GPa, a eksperimentalni modul stlačivosti iznosi 44 GPa, što daje apsolutnu pogrešku od 5,66 GPa te je i za modul stlačivosti dobivena zadovoljavajuća vrijednost s obzirom na mogućnosti PBEsol0 funkcionala

Na temelju ovih kriterija izabrani funkcional PBEsol0 primijenjen na idealni kristal α-kvarca, u kontekstu DFT-a, daje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima za realne kristale α-kvarca.

Teorijski izračunata mehanička svojstva i jednadžbe stanja pokazuju dobro slaganje s eksperimentalnim podacima. Nešto lošije slaganje je dobiveno za optička svojstva indeksa refrakcije, dvoloma svjetlosti i apsorbancije, dok teorijski i eksperimentalni Raman spektri pokazuju dobro slaganje. U svim svojstvima koja su dana tenzorima (konstante elastične krutosti i popustljivosti, piezoelektrične konstante, elastično-optički, piezo-optički tenzor), teorija ne predviđa postojanje sastavnica tenzora A_{14}, gdje je A bilo koji od navedenih tenzora osim piezoelektričnog tenzora pa to predstavlja najveća odstupanja u danim tenzorima. Velika odstupanja su dobivena u termodinamičkim svojstvima entropije i molarne specifične topline, iako je za molarnu specifičnu toplinu neizbježno dodatno odstupanje jer su teorijske vrijednosti dane pri stalnom volumenu, dok su eksperimentalne dane pri stalnom tlaku. Najveća odstupanja su dobivena za dielektričnu i piezoelektričnu konstantu, te se na temelju izračuna u ovom radu ne mogu ni kvalitativno procijeniti ta dva svojstva.

Potrebno je napomenuti da u izračunima postoji očekivana pogreška za sva svojstva, zbog toga što su eksperimentalni podaci dani za realne i različite uzorke kristala α-kvarca sa raznim defektima, koji imaju različit utjecaj na svojstva. Određena svojstva, u odnosu na druga, mogu biti pod većim ili manjim utjecajem defekata u strukturi. Optimalni rezultati u kontekstu DFT-a sa PBEsol0 funkcionalom su ostvarivi uz analizu svake strukture na kojoj su rađena eksperimentalna mjerenja i modeliranje defekata u sklopu izračuna.

5. POPIS OZNAKA

$\vec{a}$ Vektor rešetke

a_i Koeficijent koji definira atomski osnovni skup

$a_{\xi i}$ Koeficijenti koji određuju normaliziran doprinos osnovnih funkcija ξ, molekulskim orbitalama i

A_{clas} Apsorbancija dobivena klasičnom formulu

$\vec{b}$ Vektor rešetke

c Molarna specifična toplina

$\vec{c}$ Vektor rešetke

c^E Konstanta elastične krutosti

c_i Koeficijent koji određuje način na koji se ortonormalni skup atomskih valnih funkcija kombinira u molekulske

c_p Molarna specifična toplina pri stalnom tlaku

c_v Molarna specifična toplina pri stalnom volumenu

c_q Brzina zvuka

d Piezoelektrična konstanta dilatacije

d_f Debljina nanesenog filma

d_q Debljina kvarcne ploče

e Piezoelektrična konstanta naprezanja

e Skalarna svojstvena vrijednost

e Naboj elektrona

E Ukupna energija

E_0 Energija osnovnog stanja

E_{ee} Energija međudjelovanja elektrona

E_{el} Energija elektronske Schrödingerove jednadžbe

E_{ncl} Neklasični doprinos energiji međudjelovanja elektrona

E_{Ne} Energija međudjelovanja elektrona i jezgre

E_{HF} Ukupna energija prema Hartree-Fock modelu

E_{XC} Energija izmjene i korelacije

$E_X^{točna}$ Točan izračun energije izmjene

E_C^{KS} Funkcional korelacije prema Kohn-Sham pristupu

E_X^{HF} Energija izmjene prema HF modelu

E_X^{GGA} Fnkcional izmjene u GGA modelu

E_C^{GGA} Funkcional korelacije u GGA modelu

E_{XC}^{GEA} Funkcional izmjene i korelacije u GEA modelu

E_{XC}^{GGA} Funkcional izmjene i korelacije u GGA modelu

E_{XC}^{LDA} Funkcional izmjene i korelacije u LDA modelu

E_{XC}^{LSD} Funkcional izmjene i korelacije u LSD modelu

$\Delta\tilde{f}$ Pomak frekvencije

f_0 Ulazna frekvencija

f_i Jedno-elektronski Fockov operator

f_r Rezonantna frekvencija

$\hat{f}^{KS}$ Jedno-elektronski Kohn-Shamov operator

F Univerzalni Hohenberg-Kohnov funkcional

F Umanjeni gradijent elektronske gustoće

F_{HK} Hohenberg-Kohnov funkcional

F^B Umanjeni gradijent gustoće prema Beckeu

ħ Reducirana Planckova konstanta

h_i Jedno-elektronski Hamiltonov operator

H Hamiltonov operator

H_{el} Hamiltonov operator uz Born-Oppenheimerovu aproksimaciju

H_{ii} Ionizacijski potencijal atomske orbitale u okolini molekule

H_{ij} Integral rezonancije

$\widehat{H}_s$ Hamiltonov operator definiran efektivnim lokalnim potencijalom

ii Smjer polarizacije

J Coulombove interakcije

J_{ab} Coulombovo odbijanje između elektrona

k Boltzmanova konstanta

K_{ab} Izraz koji umanjuje Coulombovo odbijanje između elektrona istih spinova zbog kvantno mehaničke izmjene

m_e Masa elektrona

m_k Masa jezgre

n Red viših harmonika

Δn Dvolom svjetlosti

n_e Indeks refrakcije izvanredne zrake

n_{ii} Indeks refrakcije određenog smjera polarizacije

n_o Indeks refrakcije redovne zrake

N Ukupan broj elektrona

p Elastično-optički tenzor

P_{ij} Operator permutacije

r Udaljenost čestica

s^E Konstanta elastične popustljivosti

S Entropija

S_z Spin

S_{ij} Integral preklapanja

T Kinetička energija

T Temperatura

T_c Ostatak stvarne kinetičke energije

T_{HF} Kinetička energija za efektivni potencijal V_{HF} prema HF modelu

T_S Kinetička energija sustava bez međudjelovanja, iste elektronske gustoće analognog sustava s međudjelovanjem

V Volumen

V_{ext} Vanjski potencijal

V_{eff} Efektivni potencijal iz izvoda Parra i Yanga koji je jednak efektivnom lokalnom potencijalu

$V_i\{j\}$ Potencijal međudjelovanja elektrona sa drugim elektronima koji zauzimaju orbitale {j}

V_i^{HF} Hartree-Fock potencijal

V_N Potencijalna energija međudjelovanja jezgara

V_{Ne} Potencijalna energija međudjelovanja elektrona i jezgre

V_s Efektivni lokalni potencijal

V_{XC} Potencijal koji se javlja kao posljedica energije izmjene i korelacije

Z Naboj jezgre

Z_q Realni dio impendancije akustičnog vala AT-presjeka kvarca

q_i Koordinate elektrona

q_k Koordinate jezgre

α Spin elektrona $+\frac{\hbar}{2}$

β Spin elektrona $-\frac{\hbar}{2}$

γ Kut između dva vektora u rešetki

δ_{ij} Kröneckerov delta

ε Dielektrični tenzor

ε_C Energija korelacije po čestici jednolikog elektronskog plina

ε_X Energija izmjene po čestici jednolikog elektronskog plina

ε_{XC} Energija izmjene i korelaciji po čestici jednolikog elektronskog plina

ε_i Energija molekulske orbitale iz rješenja jedno-elektronske Schrödingerove jednadžbe

λ Ulazno EM zračenje

λ Valna duljina zvuka

ν Valni broj

Π Piezo-optički tenzor

ρ Gustoća kristala

ρ Elektronska gustoća u teoriji funkcionala gustoće čestica

ρ_j Elektronska gustoća vjerojatnosti određenog elektrona u HF modelu

$\rho_\alpha(\vec{r})$ Elektronska gustoća elektrona α spina

$\rho_\beta(\vec{r})$ Elektronska gustoća elektrona β spina

$\nabla\rho$	Gradijent elektronske gustoće
Φ	Valna funkcija molekule – molekulska orbitala
χ	Umnožak prostorne orbitale i svojstvene funkcije spina
ψ	Valna funkcija
ψ_{el}	Valna funkcija elektronske Schrödingerove jednadžbe
Ψ	Više-elektronska valna funkcija
Ψ_{HP}	Valna funkcija Hartreejevog umnoška
Ψ_{SD}	Valna funkcija slaterove determinante
∇	Laplaceov operator

6. LITERATURA

[1] CRAMER, Christopher J. Computational Chemistry: Theories and Models, 2004.

[2] JENSEN, Frank. Introduction to computational chemistry. John Wiley & Sons, 1999.

[3] ERHART, Paul. A very short introduction to density functional theory (DFT). FKA091 – Condensed matter physics; Department of Physics Materials and Surface Theory Division, Origo, R7111

[4] STEINEM, Claudia; JANSHOFF, Andreas (ed.). Piezoelectric sensors. Springer Science & Business Media, 2007.

[5] JOHANNSMANN, Diethelm. The quartz crystal microbalance in soft matter research. Fundamentals and modeling. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

[6] GRIFFITHS, David J. Introduction to Quantum Mechanics. 2nd edition. Pearson Prentice Hall,2004.

[7] OSTLUND, Neil S.; SZABO, Attila. Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Macmillan publishing Co, 1996.

[8] FERMANN, Justin T.; Hartree-Fock Approximate Molecular Orbital Theory, 1997.

[9] The Scuseria Research Group - Rice University. Solid State Calculations Using Gaussian: The Definitive Guide to G09 PBC Calculations, April 25, 2012

[10] SHERRILL, C. David. An introduction to Hartree-Fock molecular orbital theory. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, 2000.

[11] KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. A chemist's guide to density functional theory., Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.

[12] ZHOU, Di. An Introduction of Density Functional Theory and its Application.

[13] BURKE, Kieron. friends,“The ABC of DFT”, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA,(Apr. 10, 2007).

[14] PARR, Robert G., WEITAO, Yang.; Density-functional theory of atoms and molecules; International series of monographs on chemistry 16; Oxford University Press; Clarendon Press, 1994

[15 HAUSSÜHL, Siegfried. Physical properties of crystals: an introduction. Wiley-VCH, 2007.

[16] BORCHARDT-OTT, Walter. Crystallography. Springer Science & Business Media, 1995.

[17] JACKSON, Allen G. Handbook of crystallography: for electron microscopists and others. Springer-Verlag, 1991.

[18] BORN, Max; HUANG, Kun. Dynamical theory of crystal lattices Oxford University Press. London, New York, 1954.

[19] KITTEL, Charles, et al. Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 1976..

[20] DEVINE, Roderick AB. The physics and technology of amorphous SiO2. Springer Science & Business Media, 2012.

[21] KING, R. J. Minerals explained 2: alpha–quartz (silica). Geology Today, 1985, 1.4: 122-124.

[22] GÖTZE, Jens. Editorial for Special Issue "Mineralogy of Quartz and Silica Minerals". 2018.

[23] GÖTZE, J. Chemistry, textures and physical properties of quartz–geological interpretation and technical application. Mineralogical Magazine, 2009, 73.4: 645-671.

[24] WEBER, Marvin J. Handbook of optical materials. CRC press, 2002.

[25] HELD, H., et al. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1985.

[26] CARRETERO-GENEVRIER, Adrián; GICH, Martí. Preparation of macroporous epitaxial quartz films on silicon by chemical solution deposition. Journal of visualized experiments: JoVE, 2015, 106.

[27] MERKYS, Andrius, et al. COD:: CIF:: Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language. Journal of applied crystallography, 2016, 49.1: 292-301.

[28] GRAŽULIS, Saulius, et al. Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. Journal of applied crystallography, 2015, 48.1: 85-91.

[29] GRAŽULIS, Saulius, et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. Nucleic acids research, 2011, 40.D1: D420-D427.

[30] GRAŽULIS, Saulius, et al. Crystallography Open Database–an open-access collection of crystal structures. Journal of Applied Crystallography, 2009, 42.4: 726-729.

[31] DOWNS, Robert T.; HALL-WALLACE, Michelle. The American Mineralogist crystal structure database. American Mineralogist, 2003, 88.1: 247-250.

[32] LEVIEN, Louise; PREWITT, Charles T.; WEIDNER, Donald J. Structure and elastic properties of quartz at pressure. American Mineralogist, 1980, 65.9-10: 920-930.

[33] FRISCH, M. J., et al. Gaussian 16, revision B. 01; Wallingford, CT, 2016.

[34] ZICOVICH-WILSON, C. M., et al. Calculation of the vibration frequencies of α-quartz: The effect of Hamiltonian and basis set. Journal of computational chemistry, 2004, 25.15: 1873-1881.

[35] CIVALLERI, Bartolomeo, et al. A periodic ab initio study of the structure and relative stability of silica polymorphs. Chemical physics letters, 1998, 292.4-6: 394-402.

[36] CORNO, Marta, et al. Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite Ca 10 (PO 4) 6 (OH) 2. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8.21: 2464-2472.

[37] HE, Lianhua, et al. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. Physical Review B, 2014, 89.6: 064305.

[38] CIVALLERI, B. Hamiltonians: HF & DFT; ISAMS15 International School on Ab initio Modelling of Solids with CRYSTAL14. Regensburg, 19 – 24/07/2015

[39] DOVESI, Roberto, et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2018, 8.4: e1360.

[40] TICHÝ, Jan, et al. Fundamentals of piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials. Springer Science & Business Media, 2010.

[41] ASARO, Robert; LUBARDA, Vlado. Mechanics of solids and materials. Cambridge University Press, 2006. str.161

[42] BIRON, Michel. Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information. Elsevier.

[43] GAILLAC, Romain; PULLUMBI, Pluton; COUDERT, François-Xavier. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28.27: 275201.

[44] PABST, Willi; GREGOROVÁ, E. V. A. Elastic properties of silica polymorphs—a review. Ceramics-Silikaty, 2013, 57.3: 167-184.

[45] KESKAR, Nitin R.; CHELIKOWSKY, James R. Negative Poisson ratios in crystalline SiO2 from first-principles calculations. Nature, 1992, 358.6383: 222.

[46] DOVESI, R., et al. CRYSTAL17,(2017) CRYSTAL17 User's Manual. University of Torino, Torino, Italy.

[47] PASCALE, Fabien, et al. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. Journal of computational chemistry, 2004, 25.6: 888-897.

[48] CHASE JR, M. W. NIST-JANAF thermochemical tables fourth edition. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 1998, 9.

[49] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. Fundamentals of physics extended. John Wiley & Sons, 2013.

[50] SMITH, Norman O. The difference between Cp and Cv for liquids and solids. Journal of Chemical Education, 1965, 42.12: 654.

[51] ERBA, Alessandro, et al. High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets. The Journal of chemical physics, 2014, 140.12: 124703.

[52] POIRIER, J.P.; TARANTOLA, A. A logarithmic equation of state. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1998, 109.1-2: 1-8.

[53] D'AMOUR, H.; DENNER, W.; SCHULZ, Heinz. Structure determination of α-quartz up to 68 x 108 Pa. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1979, 35.3: 550-555.

[54] GNANI, Elena, et al. Band-structure calculations of SiO/sub 2/by means of Hartree-Fock and density-functional techniques. IEEE Transactions on electron devices, 2000, 47.10: 1795-1803.

[55] FERRERO, Mauro, et al. J. Comput. Chem. 29 (2008), 1450; J. Chem. Phys. 128 (2008), 014110.

[56] FERRERO, Mauro, et al. The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. the implementation in the crystal code. Journal of computational chemistry, 2008, 29.9: 1450-1459.

[57] SOSMAN, Robert B. Properties of silica. Chemical Catalog Company, Inc.; New York, 1927.

[58] BECHMANN, R. Elastic and piezoelectric constants of alpha-quartz. Physical review, 1958, 110.5: 1060.

[59] ERBA, A.; DOVESI, R. Photoelasticity of crystals from theoretical simulations. Physical Review B, 2013, 88.4: 045121.

[60] ERBA, Alessandro, et al. Piezo-optic tensor of crystals from quantum-mechanical calculations. The Journal of chemical physics, 2015, 143.14: 144504.

[61] BASS, Michael; VAN STRYLAND, Eric W.; WILLIAMS, David R. Handbook of optics. New York: McGraw-Hill, 1995.

[62] MYTSYK, B. Methods for the studies of the piezo-optical effect in crystals and the analysis of experimental data. I. Methodology for the studies of piezo-optical effect. Ukr. J. Phys. Opt, 2003, 4.1: 1-26.

[63] LAFUENTE, Barbara, et al. The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in mineralogical crystallography. Walter de Gruyter GmbH, 2016. p. 1-29.

[64] GREGORIOU, VASILIS G. Fourier transform infrared spectroscopy of polymers. In: Applied Polymer Science: 21st Century. Pergamon, 2000. p. 709-757.

[65] BHASKAR, Ragula; LI, Jianliang; XU, Lijun. A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. American Industrial Hygiene Association Journal, 1994, 55.7: 605-609.

[66] HU, Yuerong, et al. Analysis of the effect of particle size on polymorphic quantitation by Raman spectroscopy. Applied spectroscopy, 2006, 60.9: 977-984.

[67] POPOVIĆ, Stanko; TONEJC, Antun; MIHALJEVIĆ, Milica. English-Croatian Dictionary of Crystallography, Solid State Physics and Materials Science. 2014.