

UNIVERZITET U BEOGRADU
FIZIČKI FAKULTET

Bojana M. Paskaš Mamula

Elektronska struktura i topološka analiza gustine
naelektrisanja metal–hidridnih sistema sa NaCl i
rutil kristalnom strukturom

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

Bojana M. Paskaš Mamula

Electronic structure and topological analysis of
charge density of metal-hydride systems with
NaCl and rutile crystal structure

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017.

Mentor:

Dr Nikola Novaković, viši naučni saradnik, Institut za nuklearne nauke Vinča

Članovi komisije:

Prof. dr Milan Damnjanović, redovni profesor, Fizički fakultet Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Tatjana Vuković, vanredni profesor, Fizički fakultet Univerzitet u Beogradu

Dan odbrane: 11.9.2017.godine

Veliku zahvalnost dugujem dr Nikoli Novakoviću, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na rukovođenju pri izradi Teze, savetima, idejama, i mnogobrojnim diskusijama koje su bile veoma značajne.

Zahvaljujem se i dr Nenadu Ivanoviću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na značajnom doprinosu konačnoj formi rada i korisnim savetima tokom njegove izrade.

I na kraju, želim da se zahvalim mojoj porodici na neiscrpnom strpljenju i podršci.

Naslov doktorske disertacije: Elektronska struktura i topološka analiza gustine naelektrisanja metal–hidridnih sistema sa NaCl i rutil kristalnom strukturom

Sažetak

Skladištenje u čvrstom stanju, pre svega u formi metalnih hidrida, predstavlja potencijalno rešenje za bezbedno i efikasno čuvanje vodonika, što je jedan od većih izazova komercijalnoj upotrebi ovog elementa kao goriva i (ili) energetskog vektora. Rezultati istraživanja prikazani u ovom radu pružaju uvid u mehanizme koji određuju različite interakcije u čistim i primesnim metal-hidridnim sistemima – kandidatima za skladištenje vodonika u čvrstom stanju. Korišćenjem proračuna elektronske strukture iz prvih principa detaljno su proučeni alkalni hidridi sa NaCl strukturom (u široj slici zajedno sa alkalnim halidima). Takođe su proučavani sistemi bazirani na hidridu magnezijuma dopirani *3d* prelaznim metalima. Poseban akcenat je stavljen na topološke osobine skalarnog polja gustine naelektrisanja, u okviru kvantne teorije “atoma u molekulu”. Elektronska svojstva pomenutih sistema su dobijena korišćenjem metoda linearizovanih proširenih ravnih talasa i projektorski proširenih talasa, zasnovanih na teoriji funkcionala gustine. Topološkom analizom utvrđeno je postojanje dodatne anjon-anjon interakcije, na osnovu čega su alkalni hidridi i halidi razvrstani u dve različite topološke klase. Ispitana je mogućnost prelaza iz jedne u drugu topološku klasu na povišenim pritiscima pri kojima dolazi do preraspodele naelektrisanja i nestanka anjon-anjon (H-H) interakcije u alkalnim halidima (hidridima). Pokazano je da su ovi prelazi u kompeticiji sa strukturnim B1-B2 prelazima. Utvrđeno je da uvođenje prelaznih metala treće periode destabiliše matricu MgH₂, sa specifičnim trendom u dužinama, prirodi i jačinama veza, akumuliranom naelektrisanju na pravcu prelazni metal-vodonik i transferu naelektrisanja sa prelaznog metala na vodonik. Priroda i jačina veze prelaznog metala i vodonika se menja duž *3d* serije, od dužih veza i pretežno jonskih interakcija za elemente sa početka i kraja serije (za Sc 2,02 Å, duže u odnosu na čist MgH₂ – 1,95 Å) do kraćih i usmerenijih veza sa više lokalizovanog naelektrisanja u njima za prelazne metale iz

sredine serije (za Co 1,68 Å). Pomenuti uočeni trendovi se poklapaju sa izračunatim redukovanim entalpijama formiranja dopiranih sistema.

Ključne reči: Alkalni hidridi, MgH₂ i MgH₂ sa primesama prelaznih metala treće periode, LAPW, AIM topološka analiza gustine naelektrisanja

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika kondenzovane materije i statistička fizika

UDK broj:

Title of doctoral dissertation: Electronic structure and topological analysis of charge density of metal-hydride systems with NaCl and rutile crystal structure

Abstract

Metal hydrides represent a promising solution for the safe and efficient solid state storage of hydrogen - one of the major challenges and obstacles for commercial use of this element as a fuel and (or) energy vector. The research results presented in this paper provide a detailed insight into the mechanisms that determine the different interactions in pure and doped metal-hydride systems - potential candidates for hydrogen storage in solid state. Using the calculated electronic structure obtained from the first principles, alkali hydrides with NaCl structure were investigated (in the broader picture along with alkaline halides). Also, systems based on magnesium hydride, doped with *3d* transition metals were studied. Special emphasis was placed on the topological properties of charge density scalar field within the quantum theory of "atoms in molecule". Electronic properties of these systems were obtained using linearized augmented plane wave (LAPW) and projector augmented wave (PAW) formalisms, both based on density functional theory. Topological analysis showed the presence of additional anion-anion interactions on the basis of which the alkali metal hydrides and halides are classified in two different topological classes. The possibility of topological transitions under higher pressure was examined, in which a charge redistribution and the disappearance of an anion-anion (H-H) interactions happen in alkali halides (hydrides). It has been shown that these transitions are in competition with the structural B1-B2 ones. It was found that the introduction of *3d* transition metals destabilizes MgH₂ matrix, with specific trends in bond lengths, their nature and strength, accumulated charge along transition metal-hydrogen direction and charge transfer from transition metal to hydrogen. Nature of bonding between transition metal and hydrogen changes, from longer bond lengths and predominantly ionic interaction for elements at the beginning and the end of the series (for Sc 2.02 Å, longer than in pure MgH₂ - 1.95 Å), to the shorter and more directional bonds with more localized charge in them for transition metals from the middle of the series

(lowest for Co - 1.68 Å). The observed trends are consistent with the reduced enthalpies of formation calculated for doped systems.

Keywords: Alkaline hydrides, MgH₂ and MgH₂ doped with transition metals of the third period, LAPW, AIM topological analysis of charge density

Scientific field: Physics

Scientific subfield: Physics of Condensed Matter and Statistical Physics

UDC number:

Sadržaj

Predgovor	iii
Glava 1 Jedinjenja vodonika	1
1.1 Vodonik kao gorivo.....	1
1.2 Jedinjenja za skladištenje vodonika	3
1.2.1 Metal-hidridni sistemi sa NaCl kristalnom strukturom.....	4
1.2.2 Metal-hidridni sistem sa rutil kristalnom strukturom.....	4
1.2.3 Metal-hidridni sistemi dopirani prelaznim metalima	6
Glava 2 Teorijske osnove proračuna elektronske strukture	9
2.1 Šredingerova jednačina višeelektronskog sistema	9
2.1.1 Born-Openhajmerova aproksimacija.....	10
2.1.2 Hartri-Fokova aproksimacija	10
2.2 Teorija funkcionala gustine	12
2.2.1 Teoreme Hoenberga i Kona.....	13
2.2.2 Kon-Šamove jednačine	13
2.2.3 Izmensko-korelacioni funkcional	15
2.2.4 Bazis ravnih talasa.....	16
2.2.5 APW metod	18
2.2.6 LAPW metod.....	19
2.2.7 APW+lo metod.....	21
2.2.8 PAW metod	22
Glava 3 Teorijske osnove topološke analize gustine naelektrisanja	24
3.1 Uvod.....	24
3.2 Ispitivanje gustine naelektrisanja.....	25
3.2.1 Kritične tačke gustine naelektrisanja i njihova klasifikacija.....	25
3.2.2 Vektorsko polje gradijenta gustine naelektrisanja.....	28
3.2.3 Svojstva laplasijana gustine naelektrisanja.....	30
3.3 Topologija gustine naelektrisanja kristalnih sistema	33

3.4	Nekoliko reči o fizičkoj opravdanosti Baderove teorije	35
Glava 4	Alkalni hidridi	36
4.1	Uvod.....	36
4.2	Svojstva teorijske gustine naelektrisanja	39
4.2.1	Detalji proračuna	40
4.3	Rezultati i diskusija.....	42
4.3.1	Jonski radijusi.....	42
4.3.2	Topološke klase NaCl kristalne strukture.....	45
4.3.3	Gustina naelektrisanja i laplasijan gustine naelektrisanja u <i>bcp</i>	52
4.3.4	Topološki prelazi	59
4.3.5	Redukovani gradijent gustine naelektrisanja.....	64
Glava 5	MgH ₂ sa primesama prelaznih metala treće periode	70
5.1	Hidridi prelaznih metala.....	70
5.2	Model superćelije MgH ₂ :PM	72
5.2.1	Detalji proračuna	73
5.3	Strukturna razmatranja	74
5.4	Gustine elektronskih stanja.....	76
5.5	AIM analiza gustine naelektrisanja.....	83
5.6	Priroda veze i jonski radijusi	93
5.7	Laplasijan gustine naelektrisanja u <i>bcp</i>	97
5.8	Redukovani gradijent gustine naelektrisanja.....	98
Zaključak	103
Bibliografija	106
Biografija autora	vi
Prilog 1	vii
Prilog 2	viii
Prilog 3	ix

Predgovor

Vodonik ima potencijal da kao najrasprostranjeniji element u prirodi, ali i kao supstanca sa velikom gravimetrijskom gustinom bude gorivo (ili energetski vektor) budućnosti. Problemi vezani za komercijalnu upotrebu vodonika kao goriva su mala volumetrijska gustina, kao i efikasno i bezbedno čuvanje. Skladištenje vodonika u čvrstom stanju u formi kompleksnih hidrida, metalo-organskih mreža, ugljeničnih nanostruktura, ali pre svega metalnih hidrida, predstavlja potencijalno rešenje za bezbedno i efikasno čuvanje vodonika.

Rezultati prikazani u ovom radu deo su višegodišnjih sistematskih istraživanja vezanih za vodonik kao alternativni izvor energije u Grupi za lokalne strukture i klastere Instituta za nuklearne nauke Vinča. Ova istraživanja pružaju uvid u mehanizme koji definišu interakcije u čistim i primesnim metal-hidridnim sistemima, i presudno utiču na stabilnost i osobine bitne za skladištenje vodonika, pre svega temperaturu i kinetiku sorpcije vodonika.

Predmet istraživanja u ovom radu su alkalni hidridi sa NaCl strukturom, zajedno sa širom klasom izostrukturnih alkalnih halida. Pored njih, predmet istraživanja su i sistemi zasnovani na hidridu magnezijuma sa tetragonalnom rutil strukturom, dopirani sa *3d* prelaznim metalima.

Za izučavanje pomenutih sistema u ovoj disertaciji korišćena je teorija funkcionala gustine (DFT). Ova metoda omogućava značajno pojednostavljenje problema višelektronskih sistema, kakvi su kvantno mehanički sistemi u čvrstom stanju. Računske metode korišćene u ovom radu, zasnovane na teoriji funkcionala gustine, jednočestičnoj aproksimaciji u okviru Kon-Šamovog (Kohn-Sham) formalizma i izboru bazisnog skupa, su metod linearizovanih proširenih ravnih talasa i , u manjoj meri, metod projektorski proširenih talasa.

Za karakterizaciju jačine i prirode veza u hidridima je korišćen koncept "atoma u molekulima" Ričarda Badera (Richard Bader), koji je zasnovan na izučavanju topoloških osobina vektorskog polja gradijenta gustine naelektrisanja.

Cilj rada je da se dobije detaljan uvid u mehanizme vezivanja i objasni eksperimentalno uočena (de)stabilizacija, sniženje temperature i značajno poboljšanje kinetike sorpcije vodonika postignuto dopiranjem prelaznim metalima. Razumevanje ovih mehanizama bi omogućilo poboljšanje osobina postojećih, ali i dizajniranje budućih materijala sa potencijalnom primenom za skladištenje vodonika sa dobro definisanim željenim osobinama. Takođe, cilj rada je da se da doprinos još uvek živoj raspravi o fizičkim osnovama kvantne teorije "atoma u molekulima" i ispita mogućnost opažaja topoloških prelaza kod materijala koji se zbog specifičnosti kristalne strukture i odnosa jonskih radijusa nalaze u blizini granice topoloških klasa.

Rad je organizovan u nekoliko celina. U poglavlju 1 ukratko su izložene osobine vodonika kao hemijskog elementa i potencijalnog goriva i njegovih jedinjenja – hidrida, sa osvrtom na sisteme koji su predmet istraživanja u ovom radu – alkalne hidride i njihov odnos sa izostruktturnom širom klasom alkalnih halida, i predstavnika hidrida zemnoalkalnih metala – MgH_2 . Dat je pregled rezultata dosadašnjih istraživanja, vezanih za različite načine destabilizacije matrice hidrida, između ostalog i dopiranjem prelaznim metalima, kao i rezultati teorijskih proračuna vezani za čiste i dopirane metal-vodonik sisteme.

U poglavlju 2 predstavljene su kvantno-mehaničke postavke problema višeelektronskog sistema, standardne aproksimacije i prikazane osnove najrasprostranjenijeg metoda za nalaženje elektronske strukture u čvrstom stanju – teorije funkcionala gustine. Ukratko su izložene osnove proračunskih metoda zasnovanih na ovoj teoriji, a koje su korišćene za proračune elektronske strukture u ovom radu, pre svih metod linearizovanih proširenih ravnih talasa.

U poglavlju 3 predstavljene su teorijske osnove topološke analize gustine naelektrisanja – teorija „atoma u molekulima“ Ričarda Badera. Preko osobina vektorskog polja gradijenta i skalarnog polja laplasijana gustine naelektrisanja, definicije različitih tipova stacionarnih tačaka i usvajanjem jedinstvene podele prostora kristalne ćelije na disjunktne atomske basene, omogućena je karakterizacija prirode i jačine veza u molekulima i kristalnim sistemima.

Detaljni rezultati proračuna elektronske strukture i topoloških karakteristika alkalnih i zemnoalkalnih hidrida predstavljeni su u poglavljima 4 i 5, redom.

Na kraju, rezultati su sumirani u Zaključku.

Glava 1

Jedinjenja vodonika

1.1 Vodonik kao gorivo

U oblasti istraživanja sekundarnih izvora energije, koja je aktuelna duži niz godina, vodonik zauzima veoma važno mesto zahvaljujući svojim svojstvima. Vodonik je jedan od najzastupljenijih elemenata na Zemlji i u hemijskoj reakciji sa O_2 oslobađa energiju u toplotnim motorima i gorivim ćelijama. Jedini nusprodukt ove reakcije je voda i to čini vodonik odličnim kandidatom za čist i ekološki izvor energije. Količina energije koja se oslobađa sagorevanjem jedinice mase vodonika je veća nego kod bilo kog drugog goriva koje je trenutno u upotrebi (vodonik - 141,9 MJ/kg, metan - 55,55 MJ/kg [1]).

Da bi bila moguća masovna upotreba vodonika kao goriva jedan od važnih aspekata je činjenica da se vodonik u prirodi ne nalazi u slobodnom stanju, pa je stoga za njegovu proizvodnju neophodno pronaći efikasna tehnološka rešenja. Veliki izazov za praktičnu upotrebu vodonika je svakako i način njegovog čuvanja - skladištenja. Konvencionalno, vodonik se u čistom obliku skladišti kao komprimovani gas ili u tečnom stanju u kriogenkim rezervoarima. Alternativa ovim tehnikama je skladištenje vodonika u čvrstom stanju koje obuhvata širok spektar jedinjenja i različitih procesa kojima se ono postiže.

U tabeli 1.1 je naveden zapreminski kapacitet vodonika koji je moguće postići ovim tehnikama, kao i nedostaci koji se odnose na nepovoljne parametre skladištenja u čistom obliku, a koji su eliminisani skladištenjem u čvrstom stanju. Nedostaci skladištenja u čvrstom stanju nose druge poteškoće vezane za praktičnu primenu.

Tabela 1.1. Poređenje 3 glavne tehnike za skladištenje vodonika [2].

Sistem	Zaprem.kapacitet (kgH ₂ m ⁻³)	Nedostaci
Gas pod pritiskom ~80MPa	~40	Problem bezbednosti (primenjuju se veliki pritisci); cena komprimovanja; pad pritiska tokom upotrebe; propadanje rezervoara za skladištenje
Tečni vodonik u kriogenskom rezervoaru na -252°C	~71	Veliki toplotni gubici (otvoren sistem); bezbednost; cena prevođenja u tečno stanje
Hidridi u čvrstom stanju	80–160	Problemi su kinetika, reverzibilnost, temperature desorpcije, cena materijala itd.

Procena podobnosti materijala za skladištenje vodonika se bazira na osnovu niza različitih hemijskih i fizičkih svojstava. Najvažnija svojstva se odnose na količinu gasovitog vodonika koju materijal apsorbuje i oslobađa, brzinu kojom se odigravaju navedeni procesi, temperaturu i pritisak vodonika i reverzibilnost procesa [3]. Pored ovih, podjednako važni zahtevi se odnose na ekonomičnost, bezbednost i ekološki aspekt datog materijala. Količina apsorbovanog vodonika se opisuje gravimetrijskim i zapreminskim kapacitetom koji su podjednako važni jer je cilj da se postigne optimalan odnos mase i zapremine materijala za skladištenje. Brzina apsorpcije i oslobađanja (desorpcije) vodonika se kvantitativno opisuje brzinom reakcije i od velikog je značaja za praktičnu upotrebu npr. u automobilskoj industriji. Važni faktori su i radna temperatura i pritisak na kojoj se odigrava apsorpcija/desorpcija vodonika.

Metal-hidridni sistemi sa visokim gravimetrijskim i zapreminskim kapacitetom vodonika su dobri kandidati za skladištenje vodonika. Zbog primene niskog pritiska u

tehnologiji ovih hidrida i činjenice da oslobađaju vodonik putem endoternog procesa, ovaj metod skladištenja je upravo i najbezbedniji. Važan uslov je da ne budu previše stabilni u termodinamičkom smislu, kako bi se desorpcija vodonika odigravala na što nižoj temperaturi i sa zadovoljavajućom dinamikom. Dodatno, vodonik koji se oslobađa je velike čistoće i stoga se može direktno koristiti za rad gorivih ćelija.

1.2 Jedinjenja za skladištenje vodonika

Pojam hidrida se može definisati na osnovu različitih kriterijuma, jer je vodonik visoko reaktivan element i pokazano je da formira hidride i čvrste rastvorenja sa velikom većinom metala i legura. U oblasti skladištenja vodonika, hidridi se mogu definisati na osnovu procesa apsorpcije/desorpcije u datom materijalu [4]. Na osnovu tog kriterijuma, metal-hidridni sistemi koji su predmet ove Teze, se definišu kao sistemi kod kojih apsorpcija vodonika dovodi do značajne promene kristalne strukture supstrata i do formiranja novog stabilnog jedinjenja (tu spadaju i kompleksni hidridi), a iz kojih se vodonik oslobađa putem termalne dekompozicije. Takođe, ovoj podeli pripadaju i materijali koji fizički adsorbuju vodonik na površini, kao i oni iz kojih se vodonik oslobađa npr. hidrolizom metalnih prahova. Takođe, hidridi se mogu podeliti i prema tipu hemijske veze na jonske, kovalentne i hidride u kojima vodonik gradi metalnu vezu sa supstratom, pri čemu granica između navedenih često nije i ne može da bude stroga [5]. Na kraju, postoji i podela na legure (intermetalna jedinjenja, čvrsti rastvori, stabilna, metastabilna jedinjenja...) i komplekse (prelaznih metala, neprelaznih: borohidridi, aluminati...) koja obuhvata sve elemente sa kojima vodonik reaguje a koji su svrstani prema prirodi i vrsti jedinjenja koja grade [6].

1.2.1 Metal-hidridni sistemi sa NaCl kristalnom strukturom

Vodonik gradi stabilne stohiometrijske hidride sa svim alkalnim metalima, a rendgenskom strukturnom analizom je utvrđeno da svi alkalni hidridi imaju NaCl strukturu. Sa izuzetkom LiH, eksperimentalno je utvrđeno da svi alkalni hidridi imaju strukturni fazni prelaz u CsCl strukturu. U slučaju LiH, taj fazni prelaz je teorijski predviđen tek pri ekstremno visokim pritiscima, oko 308 GPa [7].

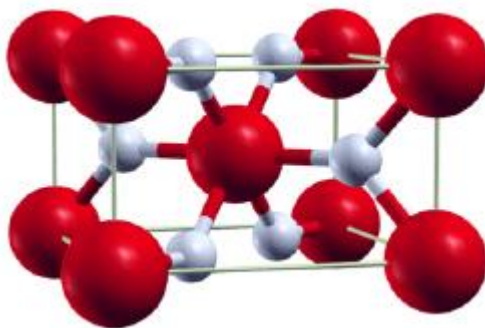
Alkalni hidridi su materijali od praktičnog i teorijskog interesa. Imaju veliki značaj u hemijskoj industriji u ulozi redukujućih agensa, kao osnovni katalizatori procesa kondenzacije i kao sastavni delovi sistema katalizatora u procesu polimerizacije. Poznat je i njihov potencijal za primenu u nuklearnoj industriji.

U oblasti skladištenja vodonika, visoka temperatura dekompozicije ovih jedinjenja, iznad poželjnih 60 do 120°C [3] je posledica njihove velike stabilnosti. To svojstvo onemogućava da se koriste kao samostalni materijali za skladištenje vodonika, ali je uveliko prepoznat njihov značaj u pripremi kompleksnih hidrida [8]. Ispitivanje interakcija metal-vodonik i vodonik-vodonik proračunima iz prvih principa u ovim sistemima ima za cilj da posluži kao osnova za analizu i razumevanje složenijih metal-hidridnih sistema koji su predmet ovog rada.

1.2.2 Metal-hidridni sistem sa rutil kristalnom strukturom

Reakcija vodonika sa elementarnim magnezijumom je jedna od najčešće ispitivanih reakcija u oblasti skladištenja vodonika u čvrstom stanju. Pri skromnim pritiscima jedina hidridna faza u ravnoteži sa Mg je magnezijum dihidrid - MgH_2 , sa široko usvojenim imenom magnezijum hidrid. Čist Mg ima heksagonalnu kristalnu strukturu, a gradi hidrid sa tetragonalnom strukturom (rutilnog tipa). Ova struktura se formira na niskom pritisku i označava sa β - MgH_2 , čime se razlikuje od polimorfa γ - MgH_2 na visokom pritisku, sa ortorombičnom jediničnom ćelijom α - PbO_2 tipa.

Jedinična ćelija MgH_2 na slici 1.1 ima tetragonalnu simetriju (prostorna grupa P_{42}/mmm ; br. 136). Precizna merenja sinhrotronskom rendgenskom strukturnom analizom daju sledeće vrednosti parametara rešetke: $a=0,45180(6)$ nm i $c=0,30211(4)$ nm [9].



Slika 1.1. Rutilna (TiO_2) kristalna struktura stabilnog hidrida magnezijuma: β - MgH_2 . Atomi Mg i H su predstavljeni crvenim i belim sferama, redom.

Magnezijum hidrid ispunjava većinu gore pomenutih uslova; na primer gravimetrijski kapacitet vodonika je 7,6 masenih %, ali se takođe odlikuje visokom temperaturom desorpcije od 442°C MgH_2 [2], što zajedno sa sporom kinetikom onemogućava njegovu praktičnu primenu.

MgH_2 je i dalje predmet brojnih teorijskih i eksperimentalnih ispitivanja kako bi se prevazišli pomenuti nedostaci. Ustanovljeno je da reakciona kinetika vodonika u čistom MgH_2 ispoljava izrazitu zavisnost od metode sintetisanja, primenjenih metoda za destabilizaciju strukture i prisustva aditiva. Jedna od uspešnih metoda za poboljšanje desorpcionih osobina je mehaničko mlevenje MgH_2 uz dodavanje prelaznih metala, njihovih oksida i intermetalika čime se snižava temperatura i značajno poboljšava kinetika (de)sorpcije vodonika [10-14].

Slična poboljšanja su postignuta kontrolisanim deponovanjem defekata niskoenergetskim bombardovanjem MgH_2 teškim jonima [15]. Sinteza kompozita sa binarnim i ternarnim hidridima sa višestepenom desorpcijom se takođe pokazalo uspešnom u snižavanju temperature desorpcije [16, 17].

Teorijski aspekt ovih fenomena još uvek nije u dovoljnoj meri razjašnjen, tako da je neophodan sveobuhvatan uvid u prirodu interakcije vodonika i magnezijuma i razumevanje uticaja koji na nju imaju razne vrste dopanata.

1.2.3 Metal-hidridni sistemi dopirani prelaznim metalima

Postoje brojni teorijski radovi kojima je ispitivana priroda interakcije prelaznih metala sa matricom MgH_2 u sistemima gde je magnezijum hidrid dopiran prelaznim metalima.

Čen (Chen) i saradnici [18] su primenom diskretnog varijacionog metoda na model klastera (baziranom na linearnim kombinacijama atomskih orbitala) izračunali elektronsku strukturu sistema MgH_2 dopiranog sa celom serijom $3d$ i jednim delom $4d$ prelaznih metala. Procenili su red veze i kovalentni udeo u vezivanju korišćenjem Milikenove (Mulliken) populacione analize. Analizom rezultata dobili su da je H-H doprinos vezivanju približno 100 puta manji od doprinosa Mg i najbližeg H atoma i da je najkraće rastojanje H atoma u klasteru tri puta duže nego u molekulu vodonika. Na osnovu populisanosti vezujućih orbitala, glavni doprinos vezivanju potiče od $Mg(3s)$ - $H(1s)$ i $Mg(3p)$ - $H(1s)$ orbitalnih interakcija. Autori su zaključili da su varijacije jonosti strogo lokalizovane oko prelaznog metala i gotovo nezavisne od njegove vrste. Populacija vezujućih $4d$ orbitala je mnogo veća od $3d$, pa su zato $3d$ orbitale u većoj meri lokalizovane u odnosu na $4d$, zbog čega i slabije interaguju sa okolnim H atomima. Odnos jonsko/kovalentnog vezivanja je prema njihovoj analizi 7:3.

Uticaj dopiranja površine MgH_2 prelaznim metalima (Ti, Mn i Ni) ispitala je grupa oko Daija (Dai). Utvrdili su da Ti zauzima i supstitucionalne [19] i intersticijalne položaje [20], dok Mn i Ni preferiraju intersticijalne položaje blizu površi MgH_2 . Takođe su pronašli da Ti značajno menja svoje okruženje, sa tendencijom formiranja lokalnog okruženja kao u stabilnom TiH_2 hidridu. Mn teži formiranju Mn-H klastera sa strukturom sličnom Mg_2MnH_7 , dok Ni gradi regularne NiH_4 tetraedre koji prethode formiranju Mg_2NiH_4 faze.

Er (Er) i saradnici [21] su pokazali da u sistemu $Mg_x (PM)_{1-x}H_2$, sa $PM = Sc, Ti, V$ i Cr koncentracija približno $x=0,2$, fluoritna struktura sa kubnim okruženjem H atoma postaje stabilnija od rutilne. Baderova analiza ovih ternarnih jedinjenja dala je sledeće rezultate za atomska naelektrisanja $Q_{Mg}=+1,59e$ i $Q_H=-0.80e$. Naelektrisanje PM i najbližeg H atoma u ovim jedinjenjima ispoljava slabu zavisnost od Mg atoma i tipa kristalne strukture (rutil ili fluorit). Potrebno je naglasiti da koncentracija od $x=0,2$ značajno premašuje onu koja je korišćena u ovom radu.

Analizu uticaja *3d* prelaznih metala na koheziju MgH_2 objavili su Šeljapina (Shelyapina) i saradnici [22] na osnovu proračuna klastera $Mg_{13}H_{26}$, za koji se ispostavilo da je dobra aproksimacija za kristalne sisteme.

Song (Song) i saradnici su u svom radu [23] predstavili termodinamička razmatranja na $5 \times 1 \times 1$ superćeliji visoke simetrije sa koncentracijom PM višom nego u ovom radu, nakon potpune relaksacije parametara ćelije i jonskih položaja. Oni su uočili da dolazi do poboljšanja sorpcione termodinamike vodonika u sistemu dopiranom sa Ti. Vege (Vegge) [24] i saradnici su računali neke jednostavnije kristalne strukture jedinjenja $MgPM$ ($PM = \text{cela } 3d \text{ serija}$) i njihovih hidrida $MgPMH_3$, sa fokusom na ispitivanje elektronskih trendova. Jedan od rezultata je tetragonalna distorzija c/a za $PM=Ti, V, Cr, Fe$ i Zn , dok ovaj efekat nestaje za Mn i Co usled spinske polarizacije. Teorijski izračunate entalpije formiranja otkrivaju postepen porast stabilnosti $MgPM$ hidrida idući od Sc do Fe , praćeno rapidnim opadanjem pri kraju serije, zbog čega je $MgNiH_3$ marginalno stabilan, a $MgCuH_3$ i $MgZnH_3$ nestabilni. Magnetni momenti PM u hidridima su značajno niži od momenata u odgovarajućim jedinjenjima (npr. 2,4 Borova magnetona u $MgFe$ u poređenju sa 0,75 u $MgFeH_3$). Pronađena su dva doprinosa koheziji PM-H: privlačan koji potiče od snižavanja popunjenih vezujućih $H(1s)$ - $PM(3d)$ stanja, i odbojan, koji raste sa postepenim popunjavanjem razvezujućih stanja od $MgMnH_3$ do $MgZnH_3$.

U radu koji su objavili Đuzeponi (Giusepponi) i Ćelino (Celino) [25] temeljno je ispitivana međupovrš MgH_2 - Mg i uloga Fe kao katalizatora. Mobilnost vodikovih atoma u blizini površine i njihovo ponašanje blizu atoma dopanta procenjena je Kar -

Parinelo (Car-Parrinelo) metodom. Autori su zaključili da su energija adhezije međupovrši i mobilnost H atoma blizu površi, opadajuće funkcije rastojanja dopanta (Fe) od površine.

Glava2

Teorijske osnove proračuna elektronske strukture

2.1 Šredingerova jednačina višeelektronskog sistema

Fundamentalna jednačina koja opisuje nerelativistički kvantno-mehanički sistem je vremenski zavisna Šredingerova (Erwin Schrödinger 1926) jednačina oblika:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

gde je H Hamiltonov operator ukupne energije sistema. Talasna funkcija višestručnog sistema jezgara i elektrona $\Psi = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \sigma, t)$ je funkcija položaja jezgara \mathbf{R} i elektrona \mathbf{r} , spina elektrona σ i vremena t .

Hamiltonijan interagujućeg sistema jezgara i elektrona definisan je na sledeći način [26]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.2)$$

gde su prva dva člana kinetičke energije jezgara i elektrona, a ostala tri su potencijalne energije interakcije jezgro–elektron, elektron–elektron i jezgro–jezgro, redom. Ovako definisan hamiltonijan je vremenski nezavisan, što omogućava razdvajanje promenljivih i predstavljanje talasne funkcije na sledeći način:

$$\Psi(t) = \Psi e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad (2.3)$$

gde Ψ ne zavisi od vremena, a drugi član u proizvodu je prosta fazna modulacija. Talasna funkcija Ψ je rešenje vremenski nezavisne Šredingerove jednačine oblika $H\Psi=E\Psi$.

Egzaktno rešavanje Šredingerove jednačine je moguće samo za nekoliko najjednostavnijih fizičkih sistema. Dakle, centralno pitanje u teoriji elektronske strukture čvrstog stanja je razvoj metoda za rešavanje ove jednačine za višeelektronski sistem u cilju predviđanja širokog spektra fenomena raznovrsnih sistema.

2.1.1 Born-Openhajmerova aproksimacija

Sistem opisan jednačinom (2.2) se pojednostavljuje uvođenjem Born-Openhajmerove (Born–Oppenheimer [27]) aproksimacije, a na osnovu činjenice da je masa jezgra mnogo veća od mase elektrona. Dakle, smatra se da se elektroni kreću u polju “nepokretnih” jezgara, pa njihov položaj postaje parametar u određivanju fizičkih svojstva elektrona. Primenom ove aproksimacije na hamiltonijan sistema definisan jednakošću (2.2), kinetička energija jezgara (prvi član) se zanemaruje, dok se član uzajamne interakcije jezgara (poslednji član) smatra konstantnim. Na ovaj način se dobija elektronski hamiltonijan, sa elektronskom Šredingerovom jednačinom:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - E \right) \Psi = 0 \quad (2.4)$$

2.1.2 Hartri-Fokova aproksimacija

Hartri-Fokova (Hartree-Fock) aproksimacija je pristup rešavanju jednačine (2.4) i pripada metodama u kojima se pretpostavlja početna talasna funkcija, u formi aproksimacije za normiranu i antisimetričnu N -elektronsku funkciju. U Hartri-Fokovoj (HF) aproksimaciji N -elektronska talasna funkcija se predstavlja kao antisimetrizovan

proizvod N jednoelektronskih talasnih funkcija $\chi_i(\mathbf{x}_i)$. Ovaj proizvod se obično naziva Slejterovom (Slater) determinantom Φ_{SD} [28]:

$$\Psi_{0 \approx \Phi_{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Jednoelektronske funkcije $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ su tzv. spinske orbitale, jednake proizvodu prostorne orbitale i jedne (od dve) moguće spinske funkcije. Faktorom ispred determinante normalizuje se talasna funkcija, a sama determinanta je antisimetrična, čime je zadovoljen Paulijev princip isključenja. Primenom varijacionog principa dobija se najbolja Slejterova determinanta, odnosno ona Φ_{SD} za koju je energija sistema najniža. Hartri-Fokova aproksimacija pretpostavlja da se elektron kreće u usrednjenom potencijalu svih ostalih elektrona i jezgara, na osnovu čega se i dobija pojednostavljen sistem od N zavisnih jednačina za N spinskih orbitala koji se rešava samousaglašenim proračunom. Ovaj metod se zasniva na pretpostavljanju skupa orbitala i to najčešće uvođenjem konačnog bazisnog seta po kojem se razvijaju molekularne orbitale.

Važno je istaći da Slejterova determinanta pokriva jedan deo kompleksne elektron-elektron interakcije i ona je zapravo tačna talasna funkcija sistema od N neinteragujućih čestica koje se kreću u efektivnom potencijalu. Kao što je već pomenuto, energija sistema koja se dobija primenom ove aproksimacije sadrži izmensku interakciju elektrona, ali ne i korelaciju, zbog čega je energija osnovnog stanja sistema dobijena proračunom nužno veća od tačne vrednosti. Razlika je upravo korelaciona energija koja predstavlja meru greške uvedenu kroz ovu aproksimaciju. Razvoj metoda u cilju određivanja doprinosa koji potiču od korelacionih efekata, precizno i efikasno, je i dalje veoma aktuelno polje istraživanja.

Uvođenje talasne funkcije koja zavisi od $3N$ prostornih i N spinskih koordinata u ovoj aproksimaciji zahteva velike kompjuterske resurse, koje sa povećanjem broja čestica u sistemu postaje nemoguće.

2.2 Teorija funkcionala gustine

Teorija funkcionala gustine (Density Functional Theory - DFT) je metodološki pristup rešavanju višeelektronskog problema u kojem elektronska gustina ima centralnu ulogu. DFT je tokom godina postao metod izbora za proračune elektronske strukture u neobično širokom spektru oblasti, od organske hemije do fizike čvrstog stanja. Uspeh DFT se bazira na dva glavna razloga [29]: prvo, DFT je praktični metod sa potpunim kvantnomehaničkim tretmanom sistema od nekoliko stotina ili čak hiljada elektrona; drugo, metod unapređuje naše fundamentalno razumevanje višestručnih sistema oslanjajući se na elektronsku gustinu naelektrisanja - skalarno polje u realnom, trodimenzionalnom koordinatnom prostoru.

Gustina naelektrisanja $\rho(\mathbf{r})$ je pozitivna funkcija tri promenljive koja teži nuli u beskonačnosti (za izolovane sisteme), a integraljenjem daje ukupan broj elektrona [30]:

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.6)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.7)$$

Važno svojstvo $\rho(\mathbf{r})$ je da na položaju bilo kog jezgra ima konačni maksimum, ali sa gradijentom koji ima diskontinuitet. Ova činjenica je posledica singulariteta dela hamiltonijana, odnosno člana $\frac{-Z_a}{r_{ia}}$ kad $r_{ia} \rightarrow 0$. Svojstva ovog diskontinuiteta su blisko povezana sa naelektrisanjem jezgra prema sledećoj relaciji:

$$\lim_{r_{ia} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_a \right] \bar{\rho}(r) = 0 \quad (2.8)$$

gde $\bar{\rho}(r)$ označava radijalno usrednjenu vrednost gustine naelektrisanja. Dakle, na osnovu gustine naelektrisanja poznate veličine su broj elektrona N , naelektrisanje jezgara Z_a i položaji jezgara. Na osnovu ove tri veličine se jedinstveno definiše hamiltonijan bilo kog sistema pa se stoga može reći da je korišćenje gustine naelektrisanja fizički opravdano i intuitivno razumljivo.

2.2.1 Teoreme Hoenberga i Kona

Teorija funkcionala gustine se zasniva na radu Hoenberga i Kona (Hohenberg, Kohn [31]), u kome se tvrdi da gustina osnovnog stanja $\rho(\mathbf{r})$ sistema interagujućih elektrona u eksternom potencijalu $v_{ext}(\mathbf{r})$ određuje ovaj potencijal jedinstveno do na konstantu. Eksterno polje koje "osećaju" elektroni je Kulonov privlačni potencijal jezgara i opisan je formulom:

$$v_{ion}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|} \quad (2.9)$$

gde je e apsolutna vrednost naelektrisanja elektrona, Z_a i \mathbf{R}_a su atomski broj i položaj a -tog atoma, redom, a sumiranje se vrši po svim jezgrima u sistemu.

Za sistem elektrona $v_{ion}(\mathbf{r})=v_{ext}(\mathbf{r})$ je jedinstveno određen gustinom osnovnog stanja. Ovo znači da potencijal sadrži sve informacije neophodne da bi se sistem opisao potpuno i jedinstveno.

Gustina osnovnog stanja sistema se dobija primenom varijacionog principa na teoremu Hoenberga i Kona, odnosno traženjem minimuma totalne energije, date izrazom :

$$E_{tot} = \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[\rho] \quad (2.10)$$

$F[\rho]$ je univerzalni funkcional gustine (nezavistan od sistema). Postojanje i jedinstvenost $F[\rho]$ su garantovane, ali njegova tačna forma nije poznata.

2.2.2 Kon-Šamove jednačine

Kon i Šam (Kohn, Sham [32]) su korišćenjem jednačine (2.10) konstruisali praktičniji set jednačina. Razmatranjem fiktivnog sistema neinteragujućih elektrona, postulirali su postojanje eksternog potencijala $v_{KS}(\mathbf{r})$, takvog da je gustina osnovnog stanja dobijena za neinteragujući sistem elektrona jednaka gustini osnovnog stanja

realnog sistema interagujućih elektrona. Ako takav potencijal postoji tada bi rešavanjem jednoelektronskih Šredingerovih jednačina forme:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{KS}(\mathbf{r})\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

trebalo da se dobije tačna gustina osnovnog stanja originalnog sistema. \hbar je redukovana Plankova konstanta, m je masa elektrona, ε_i i φ_i su Kon-Šamove energije (KŠ) i orbitale, redom, sa gustinom jednakoj sumi po popunjenim orbitalama:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i, \text{popunjena}} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

Totalna energija se može izraziti na sledeći način:

$$E_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.13)$$

Na osnovu jednačine (2.10) dobija se:

$$E_{XC}[\rho] \equiv F[\rho] + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (2.14)$$

Jednačina (2.13) izražava totalnu energiju kao sumu kinetičke energije $T_s[\rho]$ za neinteragujući sistem elektrona, energije interakcije elektrona sa jonima, klasične energije odbijanja elektrona (Kulonov član) i izmensko korelacione energije. $E_{XC}[\rho]$ obuhvata sve vidove interakcija elektrona: Paulijevu izmenu, elektronsku korelaciju kao i razliku kinetičke energije interagujućeg i neinteragujućeg sistema elektrona.

Teorema Hoenberga i Kona se može primeniti i na interagujući i neinteragujući elektronski sistem. Prema tome, Kon-Šamove orbitale, pošto su jedinstveno definisane sa $v_{KS}(\mathbf{r})$, koja je jedinstveno definisana sa $\rho(\mathbf{r})$, su funkcional gustine. Varijacija jednačine (2.13) uz definiciju $\rho(\mathbf{r})$ (jed. 2.12) vodi ka uslovu

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + v_{XC}([\rho]; \mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$v_{XC}([\rho]; \mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.16)$$

Značaj Kon-Šamovih jednačina za svaki dati sistem je tačno preslikavanje originalne, numerički nerešive N -elektronske Šredingerove jednačine u numerički rešiv skup N samousaglašenih jednoelektronskih jednačina, sa celokupnom fizikom sadržanom u potencijalu $v_{XC}(\mathbf{r})$. Generalizacija jednačine (2.15) se postiže uključivanjem spinske polarizacije.

Kon-Šamove energije i orbitale nemaju jednostavnu fizičku interpretaciju, kao što je to slučaj sa totalnom energijom i gustom. Drugačije rečeno, Kon-Šamove orbitale nisu jednoelektronske talasne funkcije već opisuju kvazičestice koje nemaju neposredni fizički smisao.

2.2.3 Izmenko-korelacioni funkcional

Kon-Šamov pristup prikazan u prethodnom poglavlju je, sem Born-Openhajmerove aproksimacije, egzaktna. Deo koji se odnosi na izmenko korelacioni potencijal je ujedno i jedini deo čija je tačna forma nepoznata. U tom smislu postaje jasno da je neophodno uvođenje aproksimacije koja će biti dovoljno dobra da se dobiju rezultati uporedivi sa eksperimentalnim vrednostima. Model koji je predložen još od strane Hoenberga i Kona je *aproksimacija lokalne gustine* (local-density approximation-LDA), koja pretpostavlja da se izmenko-korelaciona energija može izraziti na sledeći način:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

gde je $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ gustina energije homogenog elektronskog gasa otežinjena gustom $\rho(\mathbf{r})$.

Strategija da se izračuna izmenko-korelacioni deo energije u ovoj aproksimaciji je da se prostor podeli na beskonačno male zapremine gde je $\rho(\mathbf{r})$ konstantna. Smatra se da je svaka od tih zapremina ispunjena homogenim

elektronskim gasom, gustine jednake originalnoj gustini elektrona. U realnim sistemima gustina naelektrisanja nije uniformno distribuirana već ispoljava nagle promene u prostoru. Zbog ove činjenice bilo je očekivano da će ova aproksimacija imati ograničenu tačnost u pružanju opisa elektronske interakcije. Ona se, međutim, pokazala iznenađujuće uspešnom u predviđanju eksperimentalnih rezultata.

Korak u smeru poboljšanja opisa izmensko korelacionih efekata je uzimanje u obzir i doprinosa od susednih zapremina, a ne samo od lokalne gustine u datoj zapremini. Uvođenjem gradijenta gustine naelektrisanja za opisivanje dodatnih doprinosa dovodi do *generalisane gradijentne aproksimacije* (generalized gradient approximation - GGA). Za razliku od LDA, GGA ima više verzija koje nisu čisto teorijske jer sadrže nekoliko slobodnih parametara koji se podešavaju empirijski.

2.2.4 Bazis ravnih talasa

Za proučavanje elektronske strukture materijala ključno je odabrati odgovarajući bazisni set. Sličnost HF i KŠ jednačina zapravo znači da se iste matematičke tehnike mogu koristiti da bi se one rešile. Cilj je pronaći koeficijente c_p^m kojima se jednoelektronska orbitala φ_m razvija po odabranom bazisnom setu φ_p^b :

$$\varphi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \varphi_p^b \quad (2.18)$$

Talasanje funkcije φ_m pripadaju beskonačno-dimenzionalnom prostoru, međutim u praksi je P konačan broj. Razvijanjem po odabranom bazisu, rešavanje Šredingerove jednačine se svodi na rešavanje svojstvenog problema čime se smanjuje dimenzionalnost problema i postiže značajno pojednostavljenje.

Talasanje funkcije u periodičnom potencijalu kristalnog sistema zadovoljavaju Blohovu teoremu, pa se ravni talasi nameću kao prirodan izbor za kreiranje bazisnog skupa. Svojstvo talasne funkcije je da ispoljava veoma različito ponašanje u različitim oblastima prostora: blizu jezgra kinetička energija elektrona je velika, zbog čega talasna funkcija rapidno osciluje, dok udaljene oblasti odlikuje slabo i sporo-oscilujući

potencijal zbog čega je i talasna funkcija takva. Ova činjenica predstavlja izvor teškoća u proračunskim metodama elektronske strukture i izazov da se podjednako dobro opišu ove oblasti sa visokim stepenom tačnosti. Bazisni skup ravnih talasa je ortogonalan i ima jasno definisan kriterijum konvergencije, a dodatna prednost je njegova nezavisnost od položaja jezgara što je značajno jer se sa podjednakom tačnošću mogu opisati sve oblasti prostora.

Odabrani bazis mora biti je konačan (P u jed. 2.18) te je stoga neophodno navesti granični uslov, koji je za ravne talase zadat najvećim vektorom K_{max} . Sfera radijusa K_{max} obuhvata sve vektore recipročne rešetke koji na taj način definišu konačan skup ravnih talasa u bazu. Pitanje koje se nadalje nameće je efikasnost ovog bazisa. Naime, za opisivanje talasne funkcije u blizini jezgra neophodno je da bazis ravnih talasa bude reda veličine 10^8 , pa je jasno da su resursi potrebni za takvu vrstu proračuna preveliki.

Jedna alternativa je metod *pseudopotencijala* - kolektivni efekti kretanja elektrona u blizini jezgra i samog jezgra se zanemaruju uvođenjem efektivnog potencijala. Ta ideja je fizički opravdana inertnošću 'core' elektrona odnosno naelektrisanja atomskog jezgra i elektrona koji nisu valentni i koji su samo pod neznatnim uticajem hemijskog okruženja atoma. Ishod je da se iz proračuna eliminišu 'core' elektroni, pa ostaju valentni elektroni koji se tretiraju egzaktno u oblastima udaljenim od jezgra, čime se značajno smanjuje dimenzionalnost problema. Granica kojom se dele 'core' i valentni elektroni je energija odsecanja (*cut-off energy*). Dakle, oblasti koje su udaljene od jezgara se opisuju bazisom ravnih talasa kojih je u tom slučaju za dovoljnu tačnost potrebno do nekoliko stotina. Nedostatak ove metode je da se gube sve informacije o talasnoj funkciji u blizini jezgra pa samim tim i mogućnost da se opišu hiperfine interakcije, pobude dublje vezanih nivoa i drugi efekti. Ovaj nedostatak se može prevazići konstruisanjem efikasnijih bazisnih setova u metodama opisanim u narednom poglavlju.

2.2.5 APW metod

Metode sa bazisom proširenih ravnih talasa [33] se razlikuju od metode pseudopotencijala prvenstveno u tome što tretiraju sve elektrone u sistemu i ne koriste aproksimativne potencijale. Konstruisanje bazisnih setova se izvodi podelom prostora kristalne rešetke: oko svakog atoma definišu se sfere određenog radijusa tzv. *muffin-tin* (MT) sfere, a prostor van njih je tzv. intersticijska oblast. MT sfere se po definiciji ne preklapaju, a istovremeno moraju da zadovolje uslov da skoro u potpunosti obuhvataju naelektrisanje 'core' elektrona, sa dozvoljenim odstupanjem do nekoliko promila. Važno je naglasiti da ove sfere nemaju jedoznačan fizički smisao i da dobijeni rezultati ne bi smeli mnogo da zavise od izbora radijusa, što je još jedan kriterijum valjanosti njihovog izbora. Unutar MT sfera radijusa r_{mt} potencijal je sferno simetričan u dovoljnoj meri, pa se bazisne funkcije dobijaju integracijom radijalnog dela Šredingerove jednačine, dok se intersticijska oblast opisuje bazisom ravnih talasa. Ova strategija se zove *proširivanje* – bazisne funkcije u intersticijskoj oblasti su proširene funkcijama nalik atomskim unutar MT sfera.

U metodi proširenih ravnih talasa (Augmented Plane Wave – APW [34]) talasna funkcija se razvija po bazisu koji je definisan prema podeli kristalne rešetke kako je prethodno objašnjeno. Iako ova metoda više nije u upotrebi, instruktivno je opisati je na prvom mestu jer su ostale metode njena nadogradnja.

Prošireni ravni talas koji se koristi u ekspanziji talasne funkcije je definisan na sledeći način:

$$\phi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(\theta', \varphi') & r \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.19)$$

Ovaj bazisni set zavisi od \mathbf{k} , kao što je to slučaj i sa bazisom ravnih talasa. V je zapremina jedinične ćelije. Y_m^l su sferni harmonici. $A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ i E su parametri koji se određuju. u_l^{α} su rešenja radijalnog dela Šredingerove jednačine slobodnog atoma α sa

energijom E . Za slobodan atom, u_l^α teži nuli kada $r \rightarrow \infty$, čime se ograničava broj energija za koje je moguće naći rešenja u_l^α . Pošto ovaj uslov nije relevantan za funkcije u ovako definisanom bazisu, zbog toga ne postoji kvantizacija po glavnom kvantnom broju l i moguće je naći numerička rešenja za svako E . Iako u_l^α nema direktan fizički smisao, ta činjenica ne predstavlja problem jer je deo bazisne funkcije, a ne svojstvene funkcije koju tražimo. Parametri $A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ se dobijaju iz uslova da bazisna funkcija mora biti neprekidna na površini MT sfere.

Glavni nedostatak APW bazisa je zavisnost od energije. Za iterativni postupak kojim se određuju svojstvena stanja, neophodno je pretpostaviti vrednost E koja je dovoljno blizu svojstvenoj vrednosti, a koju zapravo pokušavamo da odredimo. Kada se pronađe energija stanja za dato \mathbf{k} , postupak se započinje za narednu vrednost E i tako dok se ne iscrpi skup izabranih vrednosti \mathbf{k} , kojih mora biti dovoljno za gusto i ravnomerno pokrivanje prve Brillouinove zone. Dakle, jedna dijagonalizacija ovom metodom daje jednu svojstvenu vrednost dok se npr. bazisom ravnih talasa jednom dijagonalizacijom dobija P svojstvenih vrednosti. U tom svetlu je jasno da je APW metod proračunski zahtevan, pa je stoga bilo neophodno unaprediti ga.

2.2.6 LAPW metod

Linearizacijom APW metode dobija se efikasniji bazisni set koji ne zavisi od energije i osnov je unapređene metode linearizovanih proširenih ravnih talasa (Linearized Augmented Plane Wave – LAPW). To se postiže razvojem APW bazisnih funkcija oko neke odabrane fiksne vrednosti energije u Tejlorov red i zadržavanjem samo prvog (linearnog) člana razvoja. Na taj način, radijalni deo bazisne funkcije se izračunava na osnovu poznatih veličina, pa samim tim i svojstvene funkcije. LAPW bazisni set ima sledeću formu:

$$\phi_k^n(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{l,m}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\theta', \varphi') & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.20)$$

Parametri u razvoju, $A_{l,m}^{\alpha,k+K}$ i $B_{l,m}^{\alpha,k+K}$ se dobijaju iz uslova da je bazisna funkcija neprekidna i diferencijabilna na površini MT sfere.

Linearizacija u ovoj metodi dovodi do pitanja koja je to vrednost E_0 “dobra” da opiše bazisne funkcije sa različitim vrednostima l . Kako l opisuje različite orbitale, tako se ne može koristiti ista vrednost E_0 , već se mora uzeti ona vrednost koja je težište svake zone ponaosob. Na taj način se greška uneta linearizacijom svodi na minimum.

Što se tiče APW i LAPW metode, veličina koja je adekvatnija za opis tačnosti od K_{max} je proizvod najmanjeg MT radijusa i K_{max} . Naime, ukoliko se poveća radijus MT sfere onda se smanjuje intersticijalni prostor, pa samim tim i broj ravnih talasa potrebnih da ga opišu. Odatle direktno sledi da se K_{max} redukuje čime se redukuje i veličina matrica, a pošto je dijagonalizacije matrice proračunski zahtevna onda se povećanjem radijusa MT sfere skraćuje vreme računa. S druge strane, to povećanje mora biti kontrolisano jer sferni harmonici nisu adekvatni za opisivanje talasnih funkcija suviše udaljenih od jezgra.

‘Core’ stanja se u ovim metodama tretiraju relativistički, kao kod slobodnih atoma, uračunavanjem uticaja potencijala valentnih elektrona na njih. Ono što nije eksplicitno naglašeno je da se APW i LAPW metodama opisuju valentna elektronska stanja. Ova podela, međutim uvodi nedoumicu po pitanju stanja sa energijom znatno nižom od valentnih stanja, a koja se velikim delom nalaze van MT sfere. Tada je reč je o tzv. ‘semi-core’ stanjima koja zahtevaju poseban tretman. Zbog definicije graničnih uslova iste LAPW bazisne funkcije bi opisivale dva stanja sa istim l , a različitim n . Opis ‘semi-core’ stanja LAPW bazisom je moguć ukoliko se uvedu dodatne bazisne funkcije. Definišu se za konkretan atom α sa određenim l i m , zovu se *lokalne orbitale* (LO) i predstavljaju dopunu LAPW bazisnim funkcijama:

$$\phi_{\alpha,LO}^{l,m}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ (A_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)) Y_m^l(\theta', \varphi') & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.21)$$

Lokalna orbitala je nenulta samo unutar MT sfere, otuda i njen naziv. U MT sferi atoma α , energija $E_{1,l}$ se koristi kao u LAPW bazisu da opiše energetske više valentne stanje, dok se energijom $E_{2,l}$ opisuje niže valentno stanje koje naginje 'core' stanjima. Lokalne orbite nisu povezane sa ravnim talasima u intersticijskom prostoru, te stoga ne zavise od \mathbf{k} . Koeficijenti razvoja se dobijaju iz zahteva da LO bude normalizovana i da je na površini MT sfere vrednost funkcije i njenog prvog izvoda jednaka 0.

Uvođenjem lokalnih orbitala povećava se bazisni set, s tim što je broj LO ipak mali u poređenju sa brojem LAPW funkcija, pa je cena koja se mora platiti zanemarljiva u odnosu na pouzdaniji rezultat.

2.2.7 APW+lo metod

Problem sa APW bazisnim setom je zavisnost od energije, što je uklonjeno u LAPW+LO metodi po cenu nešto većeg bazisa. APW+lo metod kombinuje prednosti APW i LAPW+LO metode, zadržavajući veličinu bazisa LAPW metode. Bazisni set u ovoj metodi sadrži dve vrste funkcija: prve su APW funkcije sa kojima smo se upoznali, ali sada energetske nezavisne sa setom fiksnih energija $E_{1,l}^\alpha$, a drugi skup čine funkcije koje se kao i u slučaju LAPW metode zovu lokalne orbite, samo u ovom slučaju drugog tipa (otuda i druga oznaka - lo). Definišu se na sledeći način:

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ (A_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\theta', \varphi') & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.22)$$

Koeficijenti se definišu uslovom normalizacije i zahtevom da lokalna orbitala ima nultu vrednost na MT sferi (ali ne i prvi izvod). Dakle, i APW i lokalna orbitala su kontinualne na graničnoj površini s tim što su im prvi izvodi diskontinualni.

2.2.8 PAW metod

Metod *projektorski proširenih talasa* (Projector Augmented Wave - PAW) na izvestan način kombinuje prednosti metoda pseudopotencijala i LAPW [35]. U blizini jezgra, zadaje se *cut-off* radijus koji definiše zatvorenu oblast centriranu na atomu i ima istu ulogu kao i MT sfera. U toj oblasti potencijal je skoro sferno simetričan, pa se talasna funkcija razvija po bazu funkcija koje nalikuju atomskim orbitalama. PAW metod opisuje valentnu talasnu funkciju u prostoru na sledeći način: daleko od jezgra, talasna funkcija se opisuje razvojem po bazu ravnih talasa, dok se blizu jezgra dodaju i oduzimaju parcijalni talasi, koji su slični atomskim orbitalama, da bi se dobila odgovarajuća nodalna struktura prave talasne funkcije. Valentna talasna funkcija $|\Psi\rangle$ se u PAW bazisnom setu predstavlja kao superpozicija tri člana:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle \quad (2.23)$$

Koeficijenti razvoja $|\tilde{\Psi}\rangle$ po ravnim talasima odgovaraju orbitalnim koeficijentima gde je indeks $i=\mathbf{R}, l, m, \alpha$. Jednačina razvoja talasne funkcije $|\Psi\rangle$ se može interpretirati i kao linearna transformacija fiktivne pseudo-talasne funkcije u pravu talasnu funkciju svih elektrona. Transformacija čiji je domen važenja lokalizovan na oblast određenu *cut-off* radijusom se definiše pomoću tri veličine: $|\phi_i\rangle$ su parcijalni talasi “svih elektrona” dobijeni integracijom radijalne Šredingerove jednačine uz uslov ortogonalnosti na ‘core’ stanja i konstruišu se od pravog atomskog potencijala; jedan pseudo parcijalni talas $|\tilde{\phi}_i\rangle$ se poklapa sa $|\phi_i\rangle$ van “oblasti proširivanja” i $|\tilde{p}_i\rangle$ projektorska funkcija, koja je za svaki $|\tilde{\phi}_i\rangle$ lokalizovana unutar “oblasti proširivanja” i koja zadovoljava uslov $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. Ekspanzije po parcijalnim talasima postaju jednake izvan definisanih “oblasti proširivanja” [36].

Parcijalni talasi su proizvod radijalnih funkcija i sfernih harmonika. Projektori se takođe računaju kao i parcijalni talasi, ali se zatim transformišu kao i pseudo-talasne funkcije reprezentacijom po ravnim talasima. Dekompozicija ‘core’ stanja je slična razlaganju valentne talasne funkcije, s tom razlikom što se ne definišu

projektorske funkcije i koeficijenti su uvek 1. Osim toga, ovaj metod koristi *frozen-core* aproksimaciju, pa se stanja 'core' elektrona preuzimaju iz proračuna za izolovan atom.

Glava 3

Teorijske osnove topološke analize gustine naelektrisanja

3.1 Uvod

Na osnovu teorijskih proračuna zasnovanih na aproksimativnom rešavanju Šredingerove jednačine višeelektronskog sistema, o kojima je bilo reči u prethodnom poglavlju, moguće je dobiti brojna fizička svojstva (detalje elektronske strukture sistema, termodinamičke parametre, optimizovane položaje, elastična, optička, X apsorpciona i desorpciona svojstva). Uz ova kvantitativna i kvalitativna svojstva kojima se neosporno dobijaju važne informacije o određenom sistemu, postoje i druge informacije od interesa, a koje su u osnovi hipoteze molekularne strukture i Luisovog (Lewis) modela elektronskih parova [37]. Hipoteza molekularne strukture je imala važnu ulogu u razvoju hemije, na intuitivan način opisujući molekul kao strukturu koju formira sistem interagujućih atoma sa karakterističnim skupom svojstava, a koja u opštem slučaju može da se transformiše. S druge strane, Luisov (Lewis) model elektronskih parova, sa svojom lokalizovanom i delokalizovanom prirodom je u osnovi raznovrsnih pojmova kao što su veze, geometrija, reaktivnost i rezonanca [38].

Jedan od prvobitnih pokušaja da se do ovih svojstava dođe na formalan način u duhu kvantne mehanike bio je orbitalni model, čiji postulati su u osnovi teorije valentne veze i molekularne orbitalne teorije. Jednoelektronski model, sadržan u metodi molekularnih orbitala (ili njegovo proširenje na čvrsto stanje) se koristi za klasifikaciju i predikciju elektronske strukture bilo kog sistema. Orbitalna klasifikacija elektronskih stanja, zajedno sa perturbacionom teorijom povezuje hemijsku

reaktivnost sistema i njegov odgovor na spoljašnja polja sa jedne, strane i elektronskom strukturom i simetrijom sistema sa druge strane.

Alternativa upotrebi orbitalnih modela je teorija “atoma u molekulu” – AIM (Atoms in Molecules), autora Ričarda Badera [39]. Osnovni izraz ove teorije je raspodela elektronskog naelektrisanja, što je suštinski razlikuje od orbitalnih metoda u kojima se do kvantitavnih svojstava dolazi na osnovu talasne funkcije. AIM teorija je utemeljena na proširivanju domena kvantne mehanike na podsistem - atom u molekulu, na osnovu čega postaje moguće predvideti svojstva atoma u okviru sistema, uz fizičku osnovu za razumevanje istih. Na osnovu topološke analize naelektrisanja dešifruje se koncept atoma, veza, strukture i strukturne stabilnosti. Razvoj teorije atoma u molekulu je započet šezdesetih godina prošlog veka, analizom teorijski izračunatih raspodela naelektrisanja jednostavnijih molekula da bi se nastavila i dostigla vrhunac devedesetih godina, analizom teorijski i eksperimentalno dobijenih raspodela naelektrisanja kristalnih sistema. Počeci i razvoj ove teorije se poklapaju sa postavljanjem i razvojem osnova teorije funkcionala gustine, koji su išli u korak sa unapređivanjem algoritama u rešavanju Šredingerove jednačine i spektakularnim porastom snage procesiranja računara.

3.2 Ispitivanje gustine naelektrisanja

3.2.1 Kritične tačke gustine naelektrisanja i njihova klasifikacija

Topološka svojstva $\rho(\mathbf{r})$ se ispituju analizom vektorskog polja gradijenta naelektrisanja, odnosno pronalaženjem tačaka u prostoru jedinične ćelije gde on nestaje, koje se zajedničkim imenom zovu kritične tačke:

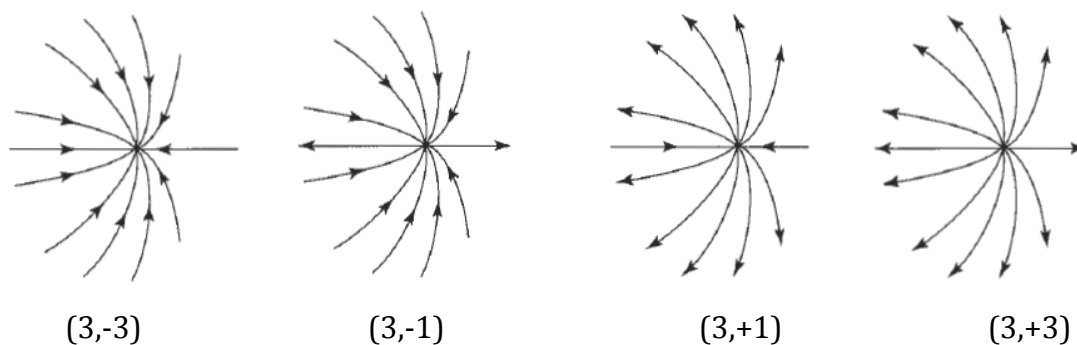
$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} \begin{cases} = \vec{0} & \text{u svim kritičnim tačkama i u } \infty \\ \neq \vec{0} & \text{u svim ostalim tačkama} \end{cases} \quad (3.1)$$

Karakter i vrsta kritične tačke (critical point - cp) se određuje prirodom drugih parcijalnih izvoda $\rho(\mathbf{r})$ grupisanih u realnu, simetričnu 3×3 matricu hesijana.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

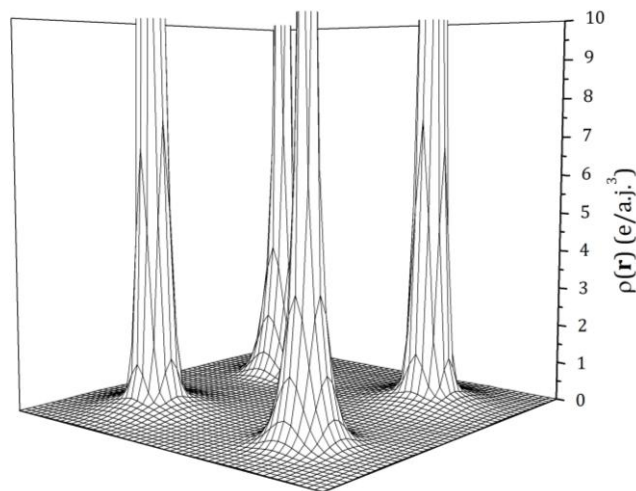
Dijagonalizacijom matrice hesijana u kritičnoj tački, dobijaju se svojstvene vrednosti i odgovarajući svojstveni vektori. Karakter svake kritične tačke definisan je uređenim parom vrednosti (ω, σ) , gde je ω broj nenultih svojstvenih vrednosti $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ hesijana, a σ je algebarski zbir znakova svojstvenih vrednosti $(\text{sgn}(\lambda_1) + \text{sgn}(\lambda_2) + \text{sgn}(\lambda_3))$. Stabilne kritične tačke ranga 3 su:

- (3,-3) nukleus kritična tačka (**nuclear critical point** - ncp) – lokalni maksimum $\rho(\mathbf{r})$ u prostoru; sve svojstvene vrednosti $(\lambda_i, i=1, 2, 3)$ su negativne
- (3,-1) kritična tačka veze (**bond cp** - bcp) – dve svojstvene vrednosti su negativne i $\rho(\mathbf{r})$ je maksimum u ravni određenoj njihovim osama, normalnoj na pravac koji spaja dve ncp ; treća svojstvena vrednost je pozitivna i $\rho(\mathbf{r})$ je minimum duž ose koja je normalna na tu ravan
- (3,+1) kritična tačka u prstenu (**ring cp** - rcp) – dve svojstvene vrednosti su pozitivne i $\rho(\mathbf{r})$ je minimum u ravni koju određuju njihove ose; treća svojstvena vrednost je pozitivna i $\rho(\mathbf{r})$ je maksimum duž ose koja je normalna na tu ravan
- (3,+3) kritična tačka u “kavezu” (**cage cp** - ccp) – lokalni minimum $\rho(\mathbf{r})$ u prostoru; sve svojstvene vrednosti su pozitivne



Slika 3.1. Kritične tačke trodimenzionalne funkcije $\rho(\mathbf{r})$.

Trajektorije gradijentnog polja definišu trodimenzionalne, dvodimenzionalne i jednodimenzionalne geometrijske objekte (slika 3.1). Smer po definiciji odgovara smeru porasta $\nabla\rho(\mathbf{r})$, pa se na taj način određuje da li trajektorije uviru ili izvire iz određene kritične tačke. Sve trajektorije uviru u tačku maksimuma n_{cp} , a izvire iz tačke minimuma c_{cp} . U sedlastim tačkama b_{cp} i r_{cp} , jedan podskup trajektorija uviru u odgovarajuću tačku, a drugi izvire iz nje.



Slika 3.2. Ukupna gustina naelektrisanja $\rho(\mathbf{r})$ u (100) ravni NaCl jedinjenja (B1 kristalne strukture).

Postojanje tačke $(3,-3)$ na mestu jezgra je najvažnije topološko svojstvo raspodele $\rho(\mathbf{r})$ koje odražava dominaciju privlačne interakcije jezgara i 'core'

elektrona. Na slici 3.2 je tipičan prikaz $\rho(\mathbf{r})$ sa izraženim maksimumima na položajima atoma u B1 strukturi jedinjenja NaCl. Međuprostor odlikuju niske vrednosti gustine i tu su smeštene sedlaste kritične tačke, čiji smisao je objašnjen u daljem tekstu. Gustina naelektrisanja u *n_{cp}* veća je i do nekoliko redova veličine od one u regionu između atoma. Na osnovu Harti-Fokove aproksimacije vrednost $\rho(\mathbf{r})$ za slobodan atom srazmerna je Z^3 (Z - redni broj) [39].

Tačka (3,-1) ukazuje na postojanje interakcije između atoma i nalazi se na „putanji vezivanja“ koja spaja dve *n_{cp}* odgovarajućih atoma. Druga sedlasta tačka (3,+1) je posledica geometrijskog rasporeda interagujućih atoma, koji povezani „putanjama vezivanja“ grade zatvorenu konturu. Unutar te zatvorene konture u ravni, *r_{cp}* je lokalni minimum. Kada najmanje dve takve konture zatvaraju deo prostora, u njegovoj unutrašnjosti se javlja kritična tačka (3,+3) odnosno lokalni minimum u prostoru.

Broj i tip kritičnih tačaka koje mogu da koegzistiraju u sistemu sa konačnim brojem atoma je definisan Poenkare-Hofovom (Poincaré-Hopf) relacijom:

$$n-b+r-c=1 \tag{3.3}$$

n, b, r, c redom broj *n_{cp}*, *b_{cp}*, *r_{cp}* i *c_{cp}* tačaka sistema u primitivnoj ćeliji. Za sisteme sa translatorsnom simetrijom (kristalne sisteme), važi Morzeovo (Morse) pravilo u jediničnoj ćeliji: $n-b+r-c=0$, ako je ispunjen uslov $n, c \geq 1$ i $b, r \geq 3$.

3.2.2 Vektorsko polje gradijenta gustine naelektrisanja

Definicija kvantno-mehaničkog podsistema podrazumeva da se na osnovu iste može doći do njegovih svojstava. Primenom varijacionog principa dobija se očekivana vrednost svakog svojstva sistema i njegova promena, uz uslov da bude ograničen u prostoru. Stoga, da bi definisanje atoma bilo potpuno, neophodno je da topološki atom bude otvoreni kvantni podsistem, slobodan da razmenjuje naelektrisanje i impuls sa svojim okruženjem, kroz definisane granice u realnom prostoru koje se, generalno,

menjaju u vremenu. Vektorsko polje gradijenta naelektrisanja definiše uslov koji atom čini konačnim delom prostora sa važnim svojstvima koje je na osnovu te činjenice moguće dobiti.

Analizom vektorskog polja gradijenta naelektrisanja se dobija skup kritičnih tačaka, koje su po definiciji izvori i ponori trajektorija $\nabla\rho(\mathbf{r})$, odnosno početak i kraj svih trajektorija tog polja. Geometrijsko mesto u koje uviru sve trajektorije $\nabla\rho(\mathbf{r})$ iz svih pravaca je *ncp*, a skup tih trajektorija čine trodimenzionalnu oblast.

U slučaju dva susedna atoma koja interaguju nužno je postojanje površine kojom je jasno određena njihova granica. Indikator interakcije dva atoma je postojanje *bcp* i pošto je reč o sedlastoj tački, jedan skup trajektorija $\nabla\rho(\mathbf{r})$ uvire u tu kritičnu tačku a drugi skup izvire iz nje. Prvi skup trajektorija gradi ravan koja je definisana dvema negativnim svojstvenim vrednostima λ_1 i λ_2 . U toj ravni, $\rho(\mathbf{r})$ ima maksimum u *bcp*. Pozitivna svojstvena vrednost λ_3 definiše dve jedinstvene trajektorije koje izvire iz *bcp* i uviru u susedne *ncp* (atome koji interaguju). Linija koja spaja *ncp-bcp-ncp* je tzv. "putanja vezivanja" i gustina naelektrisanja duž nje ima minimalnu vrednost baš u *bcp*.

Formalna definicija međuatomske površine između dva atoma $S(\mathbf{r})$ je tzv. uslov nultog fluksa koji zadovoljava vektorsko polje $\nabla\rho(\mathbf{r})$:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.4)$$

$\mathbf{n}(\mathbf{r})$ je normala na površinu $S(\mathbf{r})$.

Kritične tačke prema definiciji (jed. 3.1) zadovoljavaju uslov nultog fluksa. Međutim, izuzetak je *ncp* koja nije prava kritična tačka u strogo matematičkom smislu, jer potencijal i gradijent gustine naelektrisanja nisu definisani (imaju singularitet) na položaju jezgra. Ta činjenica ne samo da ne predstavlja problem već je od suštinskog značaja za jedinstveno definisanje topološkog atoma i posledica je zanemarivanja činjenice da su atomska jezgra konačnih dimenzija [40]. Nalaženje rešenja jednačine (3.4) je, prema tome, jedinstveno samo uz uslov da *ncp* ne pripada $S(\mathbf{r})$. Dakle,

topološki atom u kristalnoj strukturi je konačna trodimenzionalna oblast koja obuhvata *n_{cp}* i čije su granice određene uslovom nultog fluksa.

Na osnovu prethodnog, interakcija dva atoma (trodimenzionalnih oblasti) jedinstveno definiše međuatomske površi (dvodimenzionalnog objekta). Raspodela naelektrisanja međuatomske površi je određena uspostavljanjem ravnoteže između dva centra sile i ujedno služi, da tu ravnotežu kvantitativno opiše. Svojstva gustine naelektrisanja u *bcp* sadrže korisne informacije o prirodi veze među atomima kroz sledeća kvantitativna svojstva:

1. Vrednost gustine elektronskog naelektrisanja u *bcp*
2. Oblik distribucije elektronske gustine naelektrisanja u ravni normalnoj na “putanju vezivanja” se kvantitativno opisuje elipticitetom $\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$ (bezdimenziona veličina kojom se kvantitativno opisuje u kojoj meri se gustina naelektrisanja preferentno nagomilava u ravni)
3. Položaj *bcp* – rastojanje ove kritične tačke do *n_{cp}* je mera veličine atomskog (jonskog) radijusa

Na osnovu činjenice da su za periodične sisteme sve zapremine atomskih oblasti konačne, moguće je integracijom izračunati veličine koje se mogu pripisati pojedinim atomima, kao što su elektronska naseljenost i ukupno naelektrisanje atoma.

3.2.3 Svojstva laplasijana gustine naelektrisanja

Na osnovu rezultata topološke analize o kojima je bilo reči izgrađen je koncept atoma, međuatomskih interakcija i uslova za njeno postojanje. Sledeće fundamentalno svojstvo pri formiranju hemijske veze je postulirano Luisovim modelom i to je postojanje elektronskog para.

Atomska struktura je evidentna kroz radijalnu funkciju raspodele - verovatnoća nalaženja elektronskog naelektrisanja u infinitezimalnoj zapremini između dve koncentrične sfere radijusa *r* i *r+dr*, sa zajedničkim centrom u jezgru.

Maksimum ove jednodimenzionalne funkcije određuje vrednost r za koje je najverovatnije nalaženje naelektrisanja usrednjenog po ugaonim koordinatama, međutim prava raspodela naelektrisanja u trodimenzionalnom prostoru nema maksimum za datu vrednost r . Dakle, opis strukture atoma ovom funkcijom je samo donekle adekvatan. Proračuni izolovanih atoma pokazuju da laplasijan reprodukuje model atoma: svaka ljuska se manifestuje pojavom dve sferne oblasti: jedna za koju je laplasijan negativan i druge za koju je pozitivan.

Prema definiciji drugog izvoda funkcije, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ određuje oblast u kojoj je $\rho(\mathbf{r})$ lokalno koncentrisano ($\nabla^2\rho < 0$) i lokalno osiromašeno ($\nabla^2\rho > 0$) u odnosu na okolinu tačke definisane sa \mathbf{r} . Sferne oblasti za koje je $\nabla^2\rho = 0$ su ovojnice koje obuhvataju oblasti lokalno koncentrisanog ili osiromašenog $\rho(\mathbf{r})$.

Dakle, svaku ljusku predstavlja par sfernih oblasti: unutrašnja oblast je negativna, a spoljna pozitivna. Ova pretpostavka je potvrđena za lakše atome, međutim, za atome sa višim atomskim brojem, laplasijanom se ne mogu razdvojiti valentne od 'core' ljuski. U četvrtoj periodu N ljuska je jasno definisana svojstvom laplasijana za K i Ca, ali od Sc ($Z=21$) do Ge ($Z=32$) ona nije razdvojena od M ljuske. Za naredni element ove periode As ($Z=33$) M i N ljuska su jasno razdvojene, a sličan obrazac se ponavlja i za petu periodu elemenata. Može se reći da je atomska struktura na osnovu $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ određena za prvih 20 elemenata periodnog sistema. Dakle, mogu se dobro opisati s i donekle p valentni elementi, dok su laplasijanom adekvatno opisane samo unutrašnje ljuske elemenata sa d orbitalama [41].

Fizički smisao laplasijana postaje jasniji preko lokalnog izraza za virijalnu teoremu:

$$\frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Veličina $G(\mathbf{r})$ je gustina kinetičke energije elektrona i njena vrednost je svuda pozitivna, dok je vrednost gustine potencijalne energije $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ svuda negativna. Jednačina (3.5) ukazuje da gustina potencijalne energije dominira u izrazu za totalnu

energiju u onim regionima prostora gde je naelektrisanje koncentrisano $\nabla^2 \rho < 0$, dok gustina kinetičke energije dominira u onim regionima u kojima je $\nabla^2 \rho > 0$.

Znak i vrednost $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ u bcp - $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r})$, određuje još jednu važnu karakteristiku sistema, a to je dominantan tip interakcije među atomima. Vrednost laplasijana u bcp je suma $\Sigma \lambda_i$ ($i=1, 2, 3$) u toj tački. Formiranje međuatomske površi i "putanje veze" je rezultat kompeticije između

- normalne kontrakcije $\rho(\mathbf{r})$ - vodi ka koncentrisanju naelektrisanja duž ncp - bcp - ncp pravca i
- paralelne ekspanzije $\rho(\mathbf{r})$ - vodi ka osiromašenju na površini odnosno lokalizovanju u razdvojene "oblasti" susednih atoma.

Dakle, znak $\nabla^2 \rho_b$ zavisi od toga da li je zbir negativnih svojstvenih vrednosti (λ_1 i λ_2) veći ili manji od pozitivne svojstvene vrednosti (λ_3), na osnovu čega se može proceniti koji je efekat dominantan u datom slučaju.

Za kovalentnu interakciju, elektronska gustina se i koncentriše i akumulira duž "putanje veze", kako je naznačeno nejednakošću $\nabla^2 \rho_b < 0$. Laplasijan i njegove normalne komponente λ_1 i λ_2 su velikog intenziteta i rezultujuća koncentracija duž "putanje veze" daje veliku vrednost za $\rho_b(\mathbf{r})$. Taj tip interakcije dostiže stabilnost smanjivanjem gustine potencijalne energije, koja je posledica akumulacije naelektrisanja između nukleusa, koju dele oba atoma.

Interakcija atoma sa zatvorenim ljuskama (jonska, vodonična, Van der Valsova i odbojna interakcija) ima za posledicu da se naelektrisanje uklanja iz regiona kontakta, odnosno sa međuatomske površi. Svojstvene vrednosti matrice hesijana su relativno niskih vrednosti dok je pozitivna svojstvena vrednost najveća, pa je $\nabla^2 \rho_b > 0$. Pošto se elektronska gustina kontrahuje od površi, interakcija se karakteriše relativno niskom vrednošću $\rho_b(\mathbf{r})$ i koncentrisanjem u zasebne atomske regione.

U jako polarisanoj kovalentnoj interakciji, zapažen je značajan transfer naelektrisanja sa vrednostima atomske raspodele gustine, daleko od vrednosti karakterističnih za jonsku interakciju. U ovom slučaju sve svojstvene vrednosti u bcp

su velikih vrednosti i primećeno je nagomilavanje naelektrisanja duž “putanje vezivanja”, sa vrednostima $\rho_b(\mathbf{r})$ koje su karakteristične za slučaj kovalentne veze. Međutim, priroda polarne veze uzrokuje dominaciju pozitivne svojstvene vrednosti pa samim tim i $\nabla^2 \rho_b > 0$.

3.3 Topologija gustine naelektrisanja kristalnih sistema

U osnovi, AIM teorija ostaje nepromenjena primenom na kristalne sisteme. Ipak postoje određene razlike koje je neophodno istaći, a njihova su specifičnost [42]. Prvenstveno, kristalni sistemi se odlikuju velikom raznolikošću makroskopskih i mikroskopskih svojstava: izolatori i električni provodnici; jonski, kovalentni i molekularni kristali; nečistoće i defekti koji značajno menjaju lokalna i globalna svojstva; postojanje velikih razlika između površinskih i zapreminskih svojstava itd. Sve navedeno sugeriše da ovo polje ispitivanja i dalje predstavlja izazov sa velikim brojem i dalje otvorenih problema.

Istaknuta razlika između molekula i kristalnih sistema je da su “oblasti” pripisane atomu u kristalnim sistemima uvek konačne. Stoga raspodela elektronske gustine kristalnih sistema uvek poseduje bogatu kolekciju *rcp* i *ccp*, pored *bcp* i *ncp* koje dominiraju u topološkom opisu molekula. Konačnost atomske “oblasti” omogućava procenu atomskih radijusa u svim pravcima. U ovom svetlu distribucija elektronske gustine pruža osnovu za jedan od najvažnijih koncepata u teoriji čvrstog stanja atomskog (jonskog) radijusa, koji je imao istaknutu ulogu u tumačenju fazne stabilnosti u ranim teorijama. Ovaj koncept će imati važno mesto u razjašnjavanju pojave različitih topoloških osobina sistema sa istom kristalnom strukturom.

Kristalni sistemi se odlikuju velikom raznovrsnošću i mešavinom različitih tipova hemijskih veza što je uzrok kompleksnog topološkog ponašanja. Ono se odlikuje nestandardnim sekvencama kritičnih tačaka npr. *bcp-rcp* ili *bcp-bcp*, koje su stabilne u uslovima visoke simetrije, zatim pojava lokalnih maksimuma gustine naelektrisanja koji nisu *ncp* (retko se javljaju u izolovanim molekulima) i postojanje

sistema sa istom kristalnom strukturom, a različitim brojem kritičnih tačaka u jediničnoj ćeliji, o čemu će biti više reči u poglavlju 4.3.2.

Sistemi u čvrstom stanju menjaju oblik i zapreminu pod uticajem promene spoljašnjih termodinamičkih uslova (temperature i pritiska) zbog čega dolazi do elektronskih i strukturnih faznih prelaza. Primenom pritiska u proračunima, atomi se izvode iz ravnotežnih položaja pa se tako ispituje stabilnost sistema u slučaju velikih geometrijskih promena. Interesantan primer za ispitivanje je npr. interakcija anjona u jonskim kristalima i njen odgovor na kompresiju sistema (poglavlje 4.3.4). Dakle, i ovaj segment sadrži brojna nerazjašnjena pitanja.

Mehanika kvantnih atoma u kristalnim sistemima pruža strogo definisanu formulaciju termodinamičkih svojstava. Stoga, jasno definisana podela zapremine kristalnih sistema omogućava da se integracijom izdvojenih atomskih oblasti definišu njihovi pojedinačni doprinosi svojstvima sistema.

Elektronska gustina kristalnih sistema se može posredno odrediti eksperimentalnim putem na osnovu rendgenske strukturne analize. Strukturni faktori odnosno amplitude rasejanja omogućavaju rekonstruisanje elektronske gustine primenom Furijeove analize. Kvantnu teoriju atoma u molekulu je moguće primeniti i na elektronsku gustinu dobijenu na osnovu eksperimentalnih merenja.

Translaciona simetrija u kristalnim sistemima uslovljava postojanje strogih ograničenja na tip i broj kritičnih tačaka koje periodična skalarna funkcija, kakva je elektronska gustina, može da ima. Tačkasta grupa simetrija ima presudan uticaj na položaje kritičnih tačaka skalarne funkcije jer gradijent $\rho(\mathbf{r})$ mora da odražava simetriju jedinične ćelije. Određena kombinacija elemenata simetrije u odabranoj tački (za svaku prostornu grupu) osigurava nultu vrednost gradijenta u toj tački. Za svaki kristalni sistem se mogu navesti simetrije koje fiksiraju tačku i koje su za svaku prostornu grupu upravo Vikofovi (Wyckoff) položaji sa fiksiranim koordinatama (određuju položaj i obezbeđuju prisustvo kritičnih tačaka) ili sa jednim/dva slobodna parametra (određuju moguće položaje, ali ne nužno i pojavu kritičnih tačaka).

3.4 Nekoliko reči o fizičkoj opravdanosti Baderove teorije

Baderovoj teoriji gustine naelektrisanja moguće je pristupiti iz više uglova. S jedne strane, primenjujući matematički rigorozan formalizam na skalarno polje gustine naelektrisanja, u mogućnosti smo da podelimo kvatni nadsistem na jedinstven način i da donekle kvantifikujemo njegove osobine preko odgovarajućih osobina „atoma“ definisanih ovom podelom. S druge strane, Baderova podela složenog kvantnog sistema (kakav je kristal ili molekul) na podsisteme i fizička realnost ove podele koja je argumentovana postojanjem podsistema definisanih uslovom nultog fluksa gradijenta gustine, kada važi aditivnost nekih fizičkih veličina na nivou "atoma" i primenjuju se iste dinamičke jednačine kretanja kao za izolovane sisteme, predmet je oštre polemike u stručnoj javnosti.

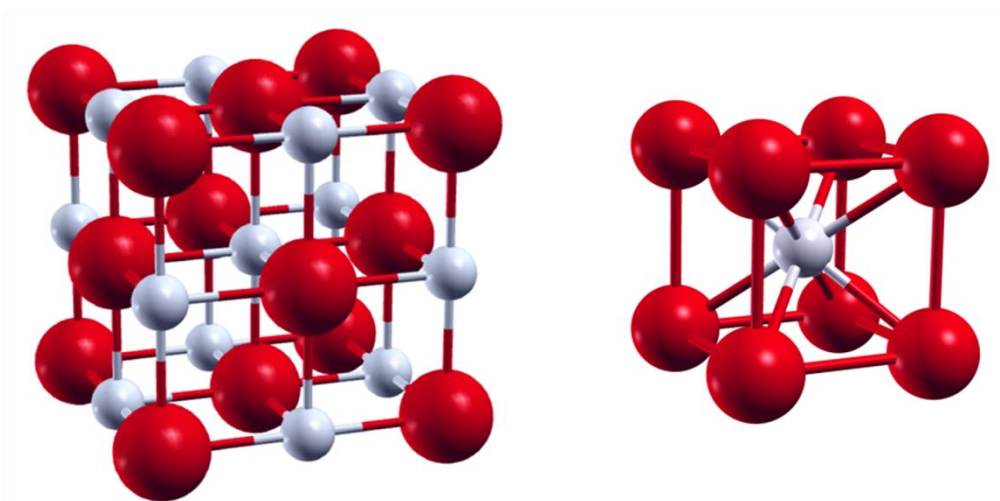
Najveći deo polemike odnosi se na karakterizaciju *bcp* tačaka i interpretaciju njihovog postojanja kao *potrebnog i dovoljnog uslova* za postojanje hemijskog vezivanja. Konkretno, pronađene su *bcp* tačke između H atoma koji nisu formalno vezani u molekulima, kao i između istih anjona (i katjona) kao formalnih drugih suseda u nekim perovskitima, alkalnim halidima i hidridima, što je potvrđeno i u našim proračunima. Primer argumentacije protiv Baderove interpretacije postojanja *bcp* tačaka je da uočena preraspodela naelektrisanja na pravcu koji spaja dva anjona ne može stvoriti balans snažnoj odbojnoj interakciji elektrostatičkog porekla, te samim tim ne može postojati hemijska veza [43]. Baderova kontraargumentacija se svodi na neadekvatnost korišćenih modela za opis kristalnih ili molekulskih sistema i/ili korišćenje klasičnih predstava o sili i energiji u diskusiji o elektronskoj gustini, čije su osobine ipak određene kvantno-mehanički. Više o tome će biti rečeno u diskusiji rezultata proračuna elektronske gustine alkalnih hidrida.

Glava 4

Alkalni hidridi

4.1 Uvod

Alkalni metali prve grupe i halogeni elementi sedme grupe formiraju jedinjenja poznata kao alkalni halidi. Elektronske strukture alkalnih metala i halogena su takve da favorizuju transfer naleytrisanja i formiranje jona sa ns^2np^6 elektronskom strukturom odgovarajućeg inertnog gasa. Popunjavanjem p ljuske halogenog elementa (anjona) naelektrisanjem primljenim od metalnog atoma (katjona) formiraju se tipična jonska jedinjenja odnosno sistemi sa zatvorenim ljuskama. Na osnovu te pojednostavljene slike valentnu zonu dominantno čine stanja anjona. Ona je uska zbog malog preklapanja orbitala, dok viši energetske nivoi (provodna zona) ostaju nepopunjeni. To ova jedinjenja čini izolatorima sa širokim energetskekim procepom. Najveći energetskeki procep ima LiF i on iznosi približno 14,2 eV [44].



Slika 4.1. Jedinične ćelije NaCl (levo) i CsCl (desno) kristalnih struktura.

Svi alkalni halidi u normalnim uslovima kristališu u NaCl strukturu (B1), sa izuzetkom nekoliko cezijumovih jedinjenja (CsCl, CsBr i CsI), koja kristališu u CsCl strukturu (B2) (slika 4.1).

Strukturni fazni prelaz iz B1 u B2 strukturu se odigrava pri visokim pritiscima, dok se obrnuti prelaz dešava pod uticajem temperature. Jedinjenje CsCl prelazi u B1 strukturu iznad 460°C [45], dok su B1 strukture jedinjenja CsBr i CsI uočene kao metastabilne niskotemperaturne faze [46]. Proračunima prikazanim u ovom radu obuhvaćena su i metastabilna Cs jedinjenja sa B1 strukturom. Cilj je bio dobijanje sveobuhvatne slike trendova osobina alkalnih halida sa stabilnom B1 strukturom i provere kako se u datu sliku uklapaju i ova jedinjenja.

Tabela 4.1. Opšta strukturna svojstva NaCl i CsCl kristalnih struktura.

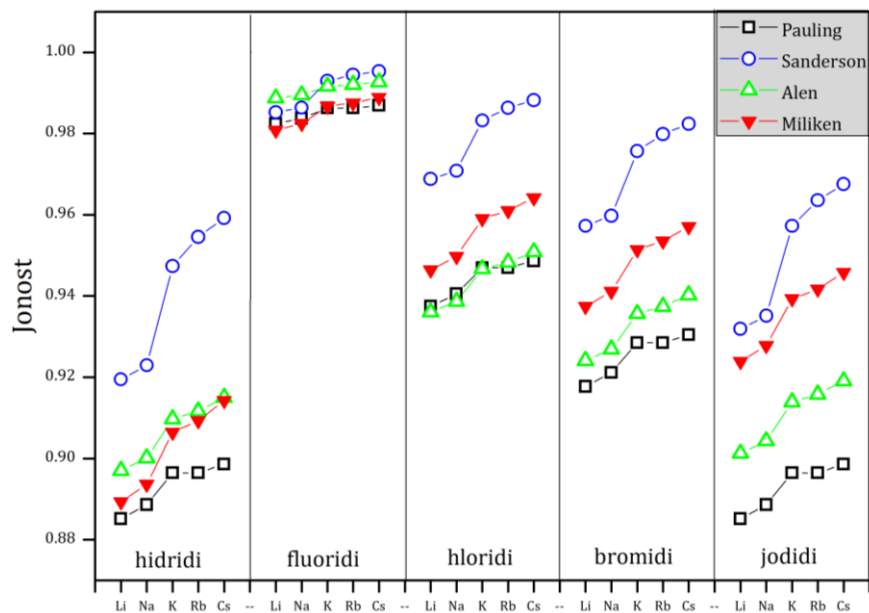
	NaCl (B1)	CsCl (B2)
Kristalni sistem	Kubni	Kubni
Tip rešetke	Površinski centrirana sa bazisom	Primitivna sa bazisom
Prostorna grupa	Fm3m, br. 225	Pm3m, br. 221
Tačkasta grupa	m3m (O _h)	m3m (O _h)
Koordinacija jona	6	8
Broj atoma u jediničnoj ćeliji	8	2

Jednostavna struktura i poznavanje osnovnih principa građenja hemijske veze učinilo je alkalne halide atraktivnim za proveru raznih teorija. Oni su bili među prvim sistemima na kojima je proverena Debajeva (Debye) teorija toplotnog kapaciteta, Grunajzenova (Grüneisen) teorija termalne ekspanzije, Bornova (Born) teorija kohezije, Kelermanova (Kellermann) dinamika kristalne rešetke i Lodvinova (Lowdin) primena kvantne mehanike na elastična svojstva čvrstog stanja. Takođe su korišćeni u pionirskim eksperimentima, kao što je slavni eksperiment difrakcije X zraka u kome je Laue (Laue) koristio KCl, a NaCl je bio jedan od prvih kristala koje je Bragg (Bragg)

izabrao za strukturnu analizu. Halidi kalijuma su bili sastavni deo eksperimenata osmišljenih za ispitivanje termalne ekspanzije kristala u drugoj polovini devetnaestog veka i merenja kompresibilnosti od strane Slejtera (Slater) 1924. i Bridžmana (Bridgman) 1936. Kada su Debaji Šerer (Scherrer) razvili metod difrakcije X zraka na prahovima LiF je bio prvi ispitivani materijal [47].

Razlike elektronegativnosti atoma konstituenata u alkalnim hidridima i halidima su velike prema svim modelima (navedenim u tekstu ispod slike 4.2), na osnovu čega ova jedinjenja spadaju u izrazito jonske sisteme. Jonost, prema Paulingu [48], za jednostruku vezu ($N=1$) je funkcija razlike elektronegativnosti (χ) atoma konstituenata (A i B) i uz uračunavanje koordinacije (M) se definiše na sledeći način:

$$f_j = 1 - \frac{N}{M} \exp \left[-\frac{1}{4} (\chi_A - \chi_B)^2 \right].$$



Slika 4.2. Jonost alkalnih hidrida i halida, izračunata na osnovu elektronegativnosti prema različitim modelima: Paulingovom [49], Sandersonovom [50], Alenovom [51] i Milikenovom [52].

Uporedno ispitivanje alkalnih hidrida i halida motivisano je sledećim razlozima:

- identična kristalna struktura

- alkalni metal je gradivni element obe klase jedinjenja
- tipična slika jonskih jedinjenja prisutna je u obe klase, jer ulogu halogenih elemenata preuzima vodonik kao tipični akceptor elektrona (sa ipak dosta nižom elektronegativnošću od halogena)
- posledica sličnosti mehaničkih i optičkih svojstava je uglavnom “dobro” uklapanje alkalnih hidrida u trendove fizičkih veličina alkalnih halida
- mogućnost da se (zbog jednostavnosti zajedničke strukture) uočena odstupanja objasne preko osnovnih strukturnih i elektronskih svojstava.

4.2 Svojstva teorijske gustine naelektrisanja

Kako je već i istaknuto, elektronska gustina u ovom radu je dobijena teorijskim proračunom elektronske strukture. U poglavlju 2 su navedene teorijske metode koje se baziraju na DFT, kao i njihove prednosti i mane. Pomenut je i metod pseudopotencijala, u kojem se izbegava eksplicitni tretman ‘core’ stanja (zbog čega on nije *ab initio* u pravom smislu), pa je rezultat koji se dobija zapravo gustina naelektrisanja valentnih elektrona. Pošto je za analizu “atoma u molekulu” neophodno poznavanje gustine naelektrisanja u celom prostoru, dobijena gustina se može dopuniti atomskim ‘core’ gustinama koje se obično izračunavaju potpuno relativistički za pojedine atome. Što se tiče procene tačnosti gustine naelektrisanja, neophodno je naglasiti da postoje različiti načini kojima se definiše granica ‘core’ i valentnog regiona (izbor nije jednoznačan i donekle je lišen fizičkog smisla), što može da uslovi pojavu „lažnih“ topoloških svojstava, a što protivreči zahtevu da rezultati ne smeju da zavise od definicije nefizičke granice. U tom smislu, za dobijanje pouzdane gustine naelektrisanja poželjno je da se koriste proračunske metode koje zajednički tretiraju sve elektrone u sistemu.

Pouzdanost proračunskih metoda na osnovu kojih se dobija gustina naelektrisanja analizirali su Pendas (Pendás) i saradnici [42, 53]. Poredili su tri metode, bazirane na Hartri-Fokovoj i teoriji funkcionala gustine, koje tretiraju sve

elektrone u sistemu. Jedna od ispitanih tehnika koja se pokazala kao dobar kandidat za proračune $\rho(\mathbf{r})$ je LAPW (objašnjeno u daljem tekstu), koja je osnovna računska metoda korišćena u ovom radu. Utvrdili su da razlike ispitivanih metoda uglavom potiču od korelacionih efekata koji nisu uračunati u osnovnim HF metodama, dok u DFT jesu. Uticaj ima i način tretmana izmensko-korelacionih efekata, odnosno aproksimacije kojom se oni opisuju.

Zbog toga što su bazisne funkcije unutar muffin-tin sfera i van njih (u intersticiji) različite, gustina naelektrisanja se u LAPW metodi u te dve oblasti računa na različit način:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} \rho_{LM}(\mathbf{r}) Y_L^M(\hat{r}) & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (4.1)$$

Razvoj naelektrisanja po lokalnim sfernim harmonicima unutar atomskih sfera i po ravnim talasima u intersticijskom prostoru je konačan i definisan je parametrima odsecanja L_{max} i G_{max} . Stoga je za dobijanje pouzdanih rezultata neophodno zadavanje velike vrednosti parametra L_{max} , što je u principu efikasno, ali ne može u potpunosti da ukloni diskontinuitet gustine i laplasijana na MT sferi, što se mora imati na umu kao inherentno i neizbežno svojstvo LAPW rezultata.

Zbog toga se mogu pojaviti "lažne" kritične tačke u neposrednoj blizini MT sfere, što utiče na metod lokalizacije kritičnih tačaka i na određivanje vektorskog polja gradijenta. "Lažne" kritične tačke se javljaju kada radijalna komponenta $\nabla\rho(\mathbf{r})$ menja znak prolaskom kroz muffin-tin površ. Ispitivanjem je ustanovljeno da je podešavanje parametara $r_{mt}K_{max}$ i r_{mt} efikasan način da se problem diskontinuiteta $\rho(\mathbf{r})$ i $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ svede na minimum i na taj način izbegne pojava neželjenih kritičnih tačaka [54].

4.2.1 Detalji proračuna

U okviru proračuna metodom (linearizovanih) proširenih ravnih talasa u punom potencijalu sa dodatkom lokalnih orbitala (FP-LAPW+lo) implementiranim u

WIEN2k kodu [55] urađeni su i detaljni testovi konvergencije kako bi se našle vrednosti parametara koji omogućavaju željenu tačnost. Tako je određena optimalna vrednost parametra $r_{mt}K_{max}$, kojim se definiše veličina i kompletnost LAPW bazisnog seta od 8,0 za sva ispitivana jedinjenja, dok je za G_{max} , kojim se definiše granica u Furijevom razvoju gustine naelektrisanja u intersticijskom delu prostora ćelije odabrana vrednost 14,0. Razvoj harmonika rešetke unutar MT sfera (po simetrijski dozvoljenim kombinacijama vrednosti kvantnih brojeva L i M) je definisan vrednošću $L_{max}=10$. Velike vrednosti poslednja dva parametra su obezbedila kvalitetan i detaljan opis gustine naelektrisanja, koji je neophodan za AIM analizu. Vrednosti radijusa MT sfera za alkalne metale su birane u opsegu 0,899-1,164 Å, a za halogene elemente 1,005-1,058 Å, dok je za vodonikov atom korišćena vrednost 0,846 Å.

Izmensko-korelacioni efekti su uključeni preko *generalisane gradijentne aproksimacije* (GGA) [56] bez uzimanja u obzir efekata spinske polarizacije. Na primeru jedinjenja NaCl su ispitani i drugačiji tretmani izmensko korelacionih efekata - hibridnim funkcionalima. Oni pripadaju klasi aproksimacija koje uključuju deo tačne izmene iz HF teorije i izmene i korelacije iz drugih *ab initio* ili empirijskih izvora. Proračuni elektronske strukture NaCl, primenom različitih hibridnih funkcionala, daju poboljšane vrednosti širine valentne zone i energetskog procepa u odnosu na GGA. Što se tiče gustine naelektrisanja, zaključeno je da poboljšani tretman izmensko korelacionih efekata ne daje bolji opis ni kvalitet $\rho(\mathbf{r})$ (provereno AIM analizom). Dakle, korišćenje GGA funkcionala je ne samo opravdano već i praktično jer je u pitanju metod koji je proračunski manje zahtevan i brži.

Urađena je optimizacija zapremine jedinične ćelije za svako jedinjenje (parametar ćelije je jedini stepen slobode u ovoj visokosimetričnoj strukturi), a ravnotežna vrednost parametra ćelije određena je fitovanjem na Birč-Murnaganovu (Birch-Murnaghan) jednačinu stanja [57].

4.3 Rezultati i diskusija

4.3.1 Jonski radijusi

Definisanjem pojma topološkog atoma u poglavlju 3 otvorena je mogućnost da se na osnovu njega eksplicitno odredi vrednost radijusa jona. Primenom Baderove metode dobijaju se konačne oblasti atoma/jona, koje nisu sfernosimetrične i samim tim se njihovi radijusi u različitim pravcima razlikuju. Stoga je i neophodno definisati jonski radijus na osnovu ove metode. Pošto je pravac od najvećeg interesa upravo onaj koji spaja dva atoma koji interaguju, za jonski radijus se duž tog pravca uzima rastojanje od n_{cp} do b_{cp} , za svaki atom ponaosob.

U B1 kristalnoj strukturi rastojanje najbližih suseda d je sa parametrom kristalne rešetke a povezan jednostavnom relacijom: $d=a/2$, a ono može da se predstavi i kao zbir radijusa pozitivnog (r_k) i negativnog jona (r_a).

Prema naivnoj slici na kojoj se bazira još uvek široko korišćen Paulingov model [49] joni su naelektrisane čvrste sfere sa konstantnim radijusom, a kada se dodiruju za njih važi jednakost $d= r_k + r_a$ [58]. Ovaj uslov je ispunjen ukoliko je radijus većeg jona $r_>$ uporediv sa radijusom manjeg $r_<$. U suprotnom manji joni gube kontakt i tada d zavisi samo od radijusa većeg jona tako da važi $d=\sqrt{2} r_>$. Kritični odnos radijusa pri kome do toga dolazi je definisan geometrijom rešetke i u slučaju B1 strukture iznosi:

$$\frac{r_>}{r_<} = \frac{1}{\sqrt{2}-1} = \sqrt{2} + 1 = 2,41 \quad (4.2)$$

na osnovu čega su moguća tri slučaja:

1. kritični odnos → anjoni se dodiruju sa katjonima i anjonima (katjoni nisu u kontaktu)
2. za odnose manje od 2,41 → anjon i katjon su u kontaktu (anjoni nisu u kontaktu)
3. za odnose veće od 2,41 → dodiruju se samo anjoni (katjoni isuviše mali i u potpunosti odvojeni anjonima)

U tabeli 4.2. su pored Paulingovih jonskih radijusa prikazane i vrednosti dobijene po Šenonovom (Shannon) modelu [59], koji pri njihovom određivanju uzima u obzir i koordinacioni broj i oksidaciono stanje jona. Teorijski proračun međuatomskih rastojanja u alkalnim hidridima i halidima urađen u ovom radu se dobro slaže sa vrednostima jonskih radijusa po modelu Paulinga, s tim što je slaganje očekivano bolje sa vrednostima dobijenim po modelu Šenona (slika 4.3).

Tabela 4.2. Eksperimentalna (plava polja) i proračunata vrednost (zelena polja) parametra jedinične ćelije i međuatomsko rastojanje (crvena polja) $d = r_k + r_a$ u alkalnim hidridima i halidima. U crvenom polju prva vrednost je proračunata u radu, druga je preuzeta iz modela Paulinga [49], a treća je po modelu Šenona [59]. Vrednosti su date u

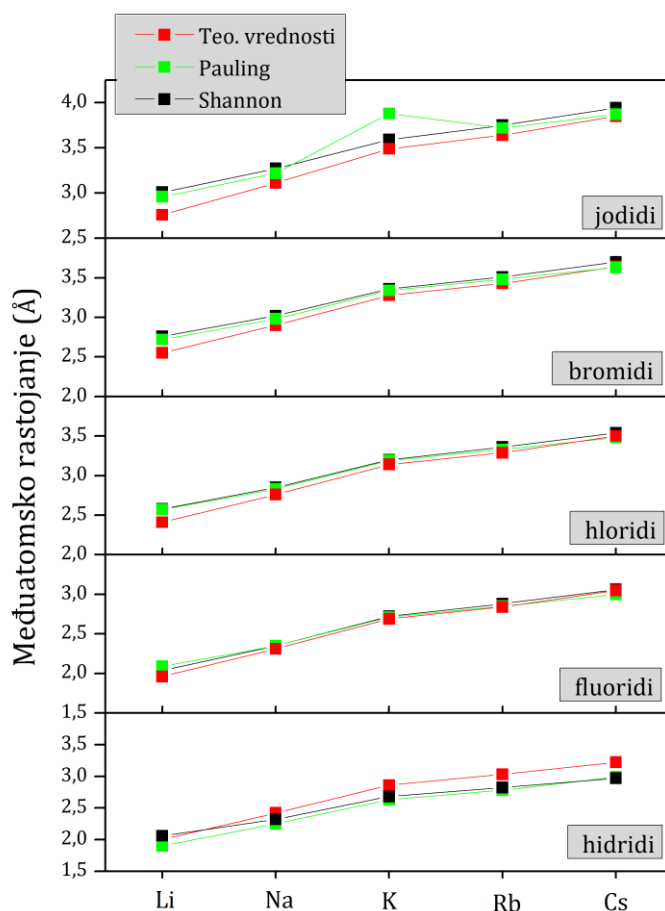
Å.

	Li		Na		K		Rb		Cs	
H	4,08 [60]	2,00 1,90	4,88 [61]	2,42 2,25	5,70 [61]	2,86 2,63	6,04 [61]	3,03 2,78	6,38 [61]	3,22 2,99
	4,01	2,06	4,83	2,32	5,71	2,68	6,05	2,82	6,44	2,97
F	4,03 [62]	2,04 1,96	4,63 [62]	2,35 2,31	5,40 [63]	2,72 2,69	5,73 [63]	2,88 2,84	6,03 [64]	3,06 3,05
	4,07	2,09	4,71	2,35	5,43	2,71	5,75	2,85	6,13	3,00
Cl	5,08 [63]	2,58 2,41	5,64 [65]	2,85 2,76	6,22 [66]	3,20 3,14	6,55 [66]	3,36 3,29	7,10 [45]	3,54 3,50
	5,06	2,57	5,70	2,83	6,39	3,19	6,71	3,33	7,09	3,48
Br	5,44 [63]	2,76 2,55	6,10 [63]	3,02 2,90	6,57 [63]	3,36 3,28	6,88 [63]	3,51 3,43	7,25 [46]	3,70 3,64
	5,51	2,72	6,04	2,98	6,71	3,34	7,03	3,48	7,40	3,63
I	6,03 [67]	3,01 2,76	6,48 [64]	3,27 3,11	7,03 [63]	3,59 3,49	7,32 [68]	3,75 3,64	7,63 [46]	3,94 3,85
	6,02	2,96	6,53	3,22	7,18	3,88	7,49	3,72	7,88	3,87

Negativno naelektrisani jon vodonika ima, prema Paulingovom modelu, izrazito veliki jonski radijus 2,08 Å, pa je u tabeli 4.2 korišćena vrednost 1,30 Å, koja je određena na osnovu eksperimentalne procene za alkalne hidride [69].

Međuatomska rastojanja u alkalnim hidridima su slična onim u alkalnim fluoridima. Ovaj rezultat je očekivan, ako imamo u vidu

- 1) da je fluor najlakši halogeni element,
- 2) da ima uporediv jonski radijus sa H i
- 3) pošto jon F ima manju kompresibilnost od jona vodonika, interval rastojanja između katjona i anjona od Li do Cs je nešto veći u slučaju vodonika nego u slučaju F.



Slika 4.3. Grafički prikaz međuatomskih rastojanja u alkalnim hidridima i halidima (tabela 4.2 - crvena polja).

Na osnovu proračunatih odnosa radijusa jona, sva ispitivana jedinjenja spadaju u slučaj 2, osim jedinjenja litijuma sa Cl, Br i I prema vrednostima preuzetim iz Paulinga i Šenona, koja odgovaraju slučaju 3.

4.3.2 Topološke klase NaCl kristalne strukture

Jedinjenja sa istom kristalnom strukturom mogu da ispolje različite topološke osobine. Na osnovu postojećih proračuna u literaturi [70] uvedena je klasifikacija jedinjenja prema broju neekvivalentnih kritičnih tačaka n , b , r , c u primitivnoj ćeliji. Na taj način definiše se topološka klasa. Rezultatima AIM analize na osnovu gustine naelektrisanja dobijene proračunima u ovom radu, identifikovane su sledeće topološke klase alkalnih hidrida i halida:

- 2111 – bcp postoji u prvoj koordinaciji između katjona i anjona i
- 2211 – pored bcp u prvoj koordinaciji, javlja se i u drugoj između anjona.

Položaji kritičnih tačaka u primitivnoj ćeliji B1 strukture sistematizovani na osnovu kristalografskih klasifikacija, pronalaženjem odgovarajućih Vikofovih položaja, prikazani su u tabeli 4.3. Multiplicitet Vikofovog položaja u tabeli odgovara broju ponavljanja određene vrste kritične tačke u jediničnoj ćeliji.

Tabela 4.3. Položaji i vrste kritičnih tačaka 2111 i 2211 topoloških klasa.

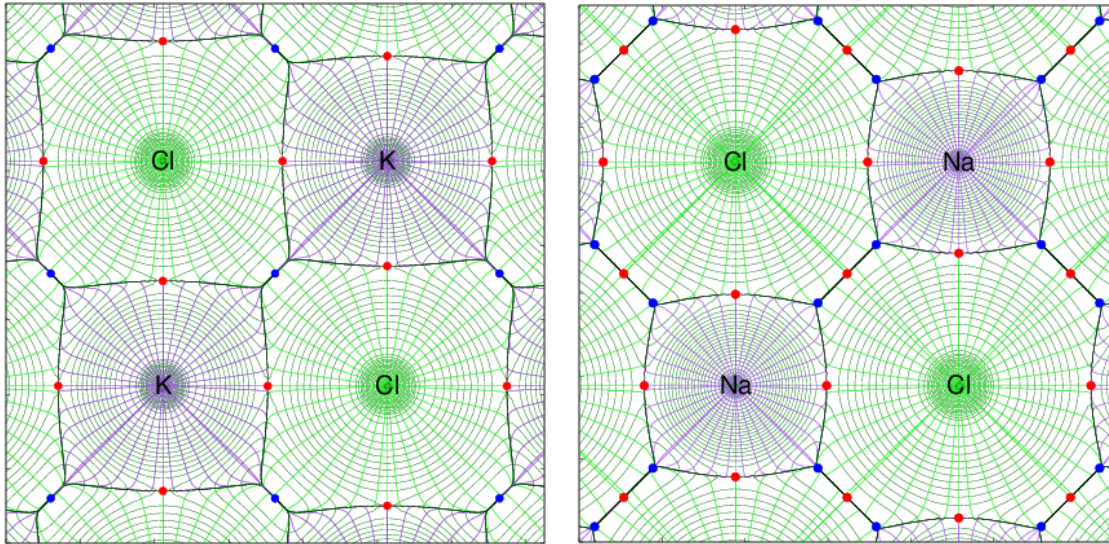
Vikofov položaj	koordinate	kritične tačke 2111	kritične tačke 2211
48h	$(0,y,y)$	-	rcp
24e	$(x,0,0)$	bcp (katjon-anjon)	bcp (katjon-anjon)
24d	$(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	rcp	bcp (anjon-anjon)
8c	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	ccp	ccp
4b	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	ncp (anjon)	ncp (anjon)
4a	$(0,0,0)$	ncp (katjon)	ncp (katjon)

Na osnovu teorijskog ispitivanja alkalnih halida sa stabilnom B1 strukturom [70] korišćenjem *ab initio* metode perturbovanog jona (aiPI) bazirane na lokalizovanoj Harti-Fokovoj šemi [71] dobijene su tri topološke klase ovih jedinjenja. Pored navedenih, dodatni rezultat je 2222 topološka klasa. Razlika u rezultatima proračuna potiče od tretmana izmensko-korelacionih efekata. U proračunima Teze korišćen je precizniji tretman izmensko korelacionih efekata u odnosu na naveden metod baziran na Harti-Fokovoj šemi. Korelacioni efekti povećavaju naelektrisanje u *bcp* na račun naelektrisanja u oblastima sa niskim gustinama, pa korišćenje LDA (GGA) funkcionala povećava delokalizaciju elektrona i umanjuje promene $\rho(\mathbf{r})$ u intersticijskom prostoru jedinične ćelije [42]. Zbog toga nije uočen dodatni globalni minimum *ccp* sa pripadajućim *rcp* koji je svojstven 2222 klasi.

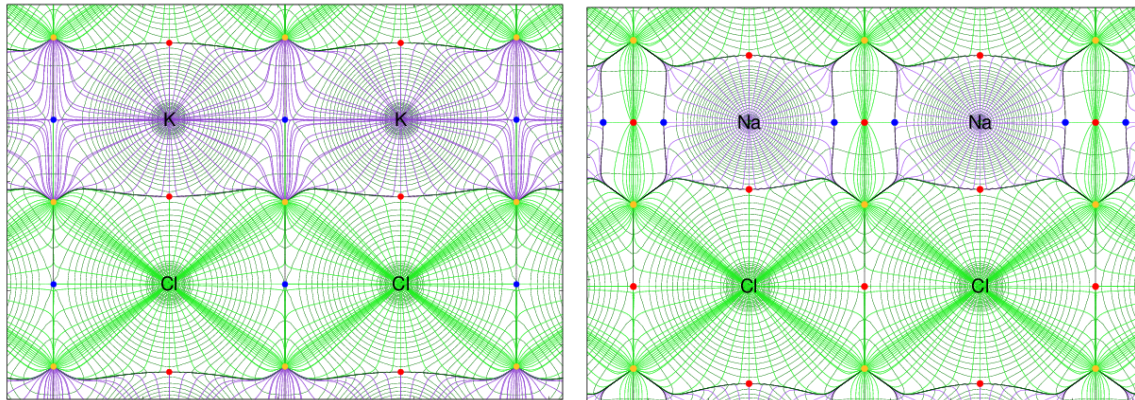
Analizom dobijenih rezultata je utvrđeno da su radijusi jona parametri koji su direktno korelisani sa pojavom određene topološke klase. U tabeli 4.4 su sva ispitana jedinjenja grupisana prema pripadnosti odgovarajućoj klasi i odnosu izračunatih jonskih radijusa. Interval odnosa od 1,185 do 1,092 razdvaja dve topološke klase, o čemu će kasnije biti više reči.

Tabela 4.4. Topološke klase alkalnih hidrida i alkalnih halide svrstane na osnovu odnosa radijusa anjona i katjona. Pripadnici 2211 klase označeni su plavom, 2111 crvenom bojom.

	r_a/r_k	Katjoni				
		Li	Na	K	Rb	Cs
Anjoni	H	1,3663	1,0496	0,8476	0,7893	0,7246
	F	1,5845	1,1848	0,9436	0,8766	0,8051
	Cl	1,9497	1,4480	1,1451	1,0579	0,9690
	Br	2,0712	1,5288	1,2064	1,1126	1,0174
	I	2,2406	1,6523	1,2989	1,1949	1,0923



Slika 4.4. Gustina naelektrisanja (sive linije kružnog oblika) i gradijent gustine naelektrisanja (zelene linije za anjon i ljubičaste za katjon) jedinjenja KCl (levo) i NaCl (desno) u (100) kristalografskoj ravni. Crveni krugovi označavaju položaje bcp, a plavi rcp kritičnih tačaka, koje su nalaze u ovoj ravni.



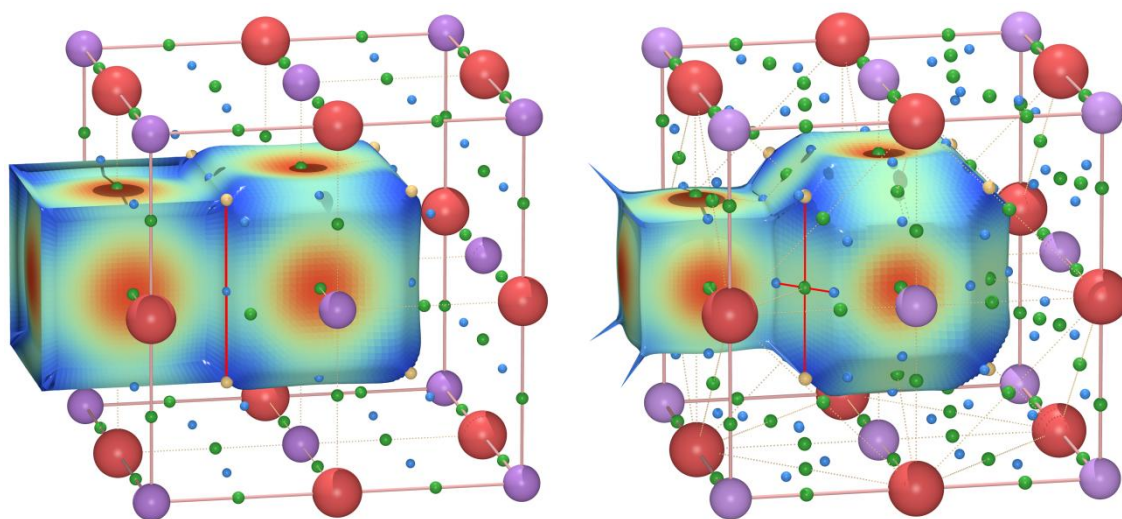
Slika 4.5. Isto kao na slici 4.4, samo u (110) kristalografskoj ravni u kojoj se vide i ccp predstavljene žutim krugovima.

Tipična svojstva dve klase i njihove razlike će biti prikazane na primeru njihovih tipičnih predstavnika sa istim anjonom i “različitim” katjonima KCl - 2111 i NaCl - 2211. Na slikama 4.4 i 4.5 su prikazane topološke oblasti atoma u (100) i (110)

ravnima ovih jedinjenja koje su određene na osnovu gustine i gradijenta gustine naelektrisanja. Odnos radijusa anjona i katjona je 1,14 za KCl, a 1,45 za NaCl.

Na osnovu ovih prikaza očigledna je razlika prvenstveno u broju kritičnih tačaka u dve klase i kao što je već pomenuto u postojanju različitih sekvenci tačaka, pre svega *rcp-bcp-rcp* sekvence između katjona u klasi 2211, a koja je zamenjena jednom *rcp* tačkom u klasi 2111. Ta sekvenca je vidljiva kod NaCl u obe prikazane ravni, s tim što je u ravni (110) vidljiva i sekvenca *ccp-bcp-ccp*. U oblasti između katjona, normalno na pravac koji ih spaja, ovo je posledica činjenice da su u ovom slučaju Na atomske oblasti odvojene Cl oblastima, koje su u neposrednom kontaktu i duž tog pravca. Atomske oblasti Na su u kontaktu samo u *ccp* tačkama, a *bcp* koja se vidi na pravcu koji ih spaja je zapravo projekcija interakcije anjona smeštenih u normalnoj ravni. Na dijagonalnom pravcu koji u ravni (110) spaja katjon i anjon (za oba jedinjenja) vidljivi su pravci intezivne promene $\rho(\mathbf{r})$ u oblasti anjona (gusti splet zelenih linija) od *ncp* do *bcp*. U slučaju KCl, atomske oblasti katjona imaju zajedničku ivicu koju gradi sekvenca tačaka *ccp-rcp-ccp*.

Bcp između katjona i anjona potiče od klasičnog transfera sa donora na akceptor, kojom se tradicionalno opisuje formiranje veze u jonskim jedinjenjima. Priroda $\rho(\mathbf{r})$ u *bcp* između anjona je drugačija i do sada se nije smatralo da ovakav tip vezujućeg $\rho(\mathbf{r})$ postoji u jedinjenjima ove vrste. Ova $\rho(\mathbf{r})$ potiče od donora ali ne prelazi direktno na akceptor, čiji je jonski radijus veliki pa bi takav transfer doveo do dodatnog elektron-elektron odbijanja i do smanjenja kohezivne energije jedinjenja. Zbog toga je taj deo naelektrisanja lociran u "osiromašenoj" oblasti između dva donora, rezonantne je prirode, ekranira i Na-Na Kulonovu interakciju i kao takav ne dovodi do bitnijeg uvećanja energije elektron-elektron odbijanja, učestvujući pri tome u kohezivnoj energiji i preko energije interakcije Na i Cl. Ovo je direktna posledica različitih jonskih radijusa Na i K, što omogućava da anjoni budu u direktnom kontaktu i da dele zajedničke strane u slučaju manjeg katjona Na.



Slika 4.6. Topološke oblasti – atomski poliedri u KCl (levo) i NaCl (desno) jedinjenjima, predstavljene zajedno sa kritičnim tačkama (manji krugovi: zelene boje – bcp, plave – rcp, žute – ccp). Veći krugovi označavaju položaje atoma u jediničnoj ćeliji NaCl kristalne strukture (ljubičasti – K (levo) i Na (desno) a crveni – Cl).

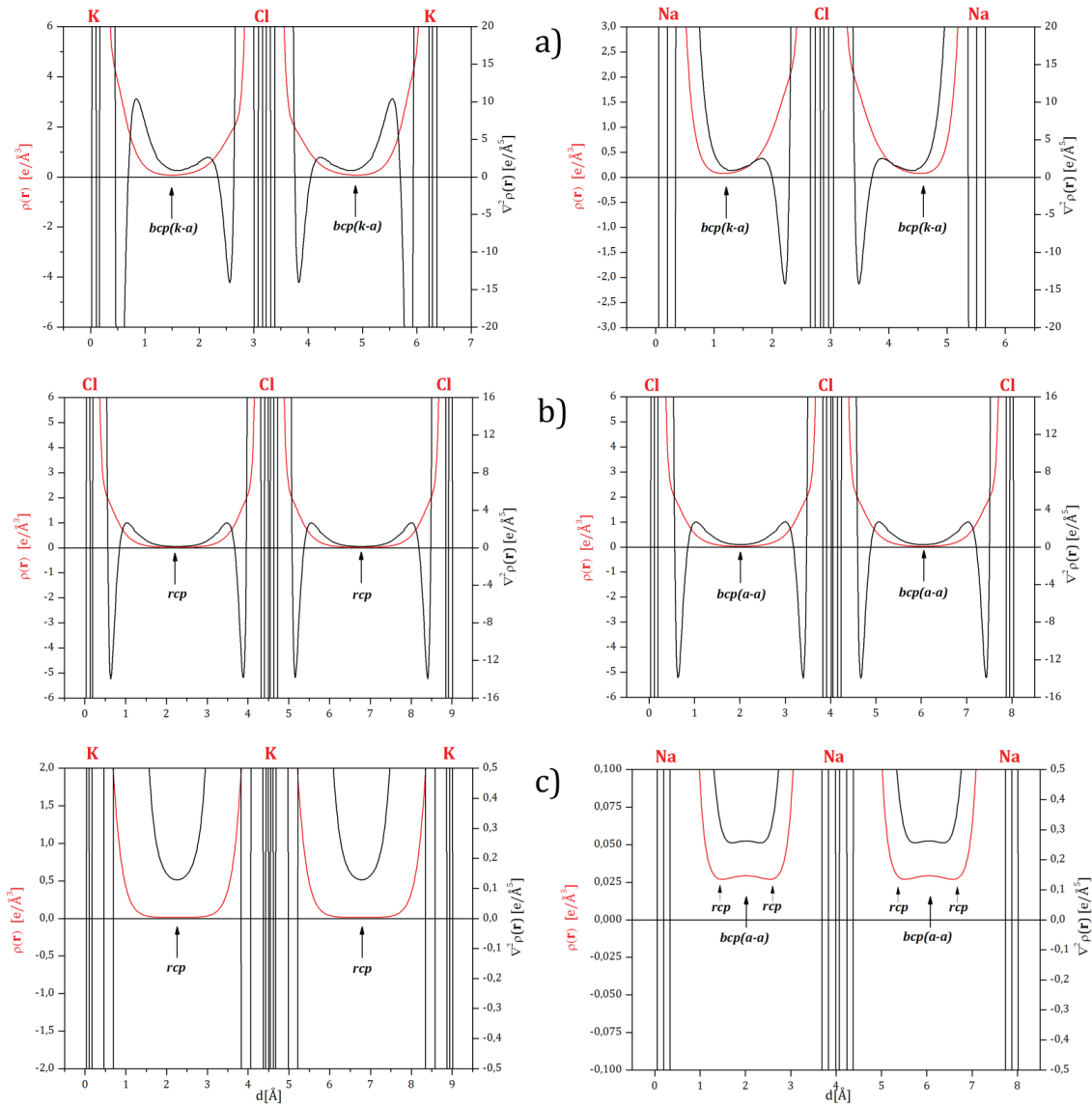
Na slici 4.6 su atomske oblasti u kristalima predstavljene odgovarajućim poliedrima. Najniža vrednost gustina naelektrisanja u njima označena je tamno plavo, a njen rast može da se prati preko zelene i narandžaste do najvećih vrednosti, koje su označene crveno. Bcp se nalaze na sredinama strana atomskih oblasti na položajima u kojima elektronska gustina u toj ravni ima najveću vrednost. Rcp zauzimaju položaje na sredini ivice atomske oblasti između dve ccp. Pošto su ccp prostorni minimumi, pripadaju oblasti koja je obojena tamno plavom bojom i nalaze se u temenima atomskih oblasti.

Sve kritične tačke, osim ncp, se nalaze na površini oblasti atomskih poliedara, a njihov broj je definisan Ojlerovom relacijom, koja povezuje broj temena, ivica i strana poliedra: $b+c=r+2$. 3D prikazi topoloških oblasti oba jedinjenja jasno pokazuju da katjoni nemaju zajedničke površine. U KCl oni imaju zajedničke ivice strana, koje su osiromašene sa $\rho(\mathbf{r})$ i ne sadrže bcp već rcp, što se vidi u ravni (110) (slika 4.5). U NaCl, pripadniku klase 2211, strane između "atoma" natrijuma su ekranirane naelektrisanjem iz bcp koje pripada anjonu (slika 4.5). Osim toga, oni imaju "šiljke",

koji spajaju njihove atomske oblasti sa odgovarajućim *ccp*, koje su smeštene u zajednička temena strana poliedarskih oblasti obe vrste jona. Dakle, u ovoj klasi, katjoni imaju kontakt samo kroz *ccp* tačke, dok je celokupan prostor između njih siromašan naelektrisanjem.

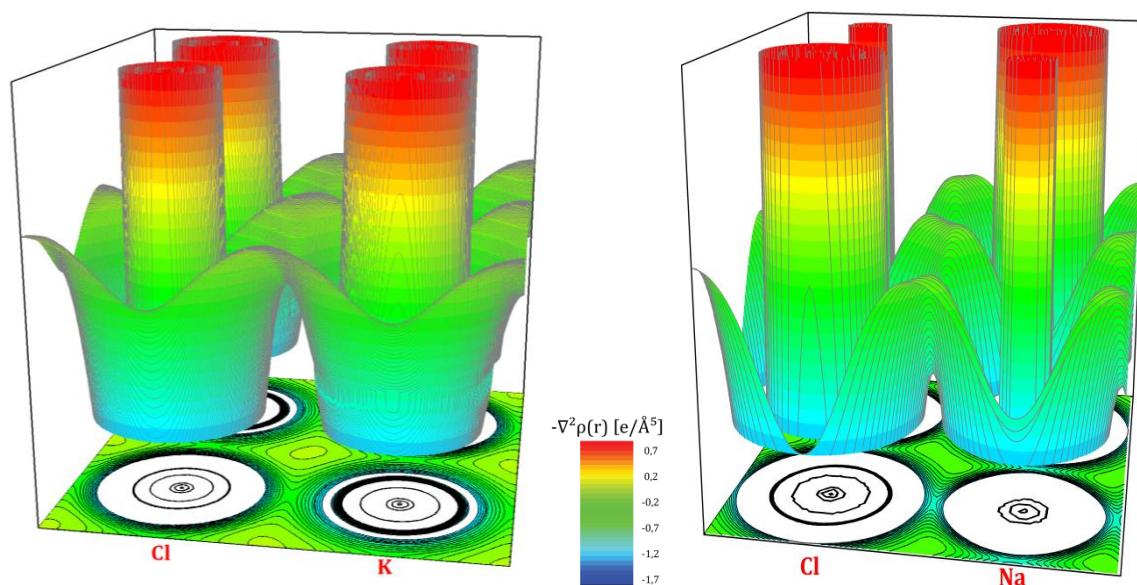
Na slici 4.7 prikazani su profili $\rho(\mathbf{r})$ i $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ duž istih pravaca za obe topološke klase. Na prvi pogled, gustine naelektrisanja ne ispoljavaju bitne razlike u navedenim jedinjenjima, sem na pravcu između katjona. Na pravcu koji spaja katjon i anjon u obe klase postoje *bcp* u kojima $\rho(\mathbf{r})$ ima minimum jer je u njima duž tog pravca $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ (pozitivna svojstvena vrednost hesijana dominira u odnosu na zbir negativnih). Takođe, laplasijan je u celoj oblasti između katjona i anjona pozitivan što je posledica dominacije kinetičke energije u odnosu na potencijalnu (virijalna teorema jednačina 3.5), pa se naelektrisanje kontrahuje od međuatomske površi ka unutrašnjosti atomskih oblasti. To pokazuje da dolazi do osiromašenja naelektrisanja u oblasti katjon-anjon interakcije, što odgovara "klasičnoj" slici transfera naelektrisanja sa katjona na anjon zbog čega pretežno jonska jedinjenja imaju niske vrednosti ρ_b , a njihove atomske oblasti na osnovu prikaza laplasijana u ravni veoma liče na izolovane jone. Zbog pomenutog transfera $\rho(\mathbf{r})$, katjonima u ovim jedinjenjima nedostaju spoljašnje ovojnice u raspodeli valentnog naelektrisanja, koje postoje kod izolovanog atoma. Tako K^+ ima tri umesto četiri negativne oblasti $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, a Na^+ dve umesto tri (slika 4.7). Ako se zanemari efekat polarizacije, negativne oblasti laplasijana pojedinačnih jona su identične po formi onima koje odgovaraju slobodnom atomu [39].

Na sredini anjon-anjon rastojanja u NaCl nalazi se *bcp* sa vrednostima laplasijana koje su pozitivne u celom regionu anjon - anjon interakcije i u samoj *bcp* tački. Ravni koje sadrže anjon-anjon i katjon-katjon pravce su uzajamno normalne, pa se na katjon-katjon pravcu NaCl jedinjenja "vidi" (ovde kao lokalni maksimum) i *bcp* koja se, kao lokalni minimum, vidi između anjona na slici 4.7 b).



Slika 4.7. Profili $\rho(r)$ (crvena kriva) i $\nabla^2\rho(r)$ (crna kriva) u: a) (100); b) (110); c) $(\bar{1}10)$ ravni. Položaji bcp i rcp su označeni strelicama. Jedinice za ρ i $\nabla^2\rho$ su date $e/\text{\AA}^3$ i $e/\text{\AA}^5$, redom.

Zavisnosti $\rho(r)$ i $\nabla^2\rho(r)$ duž linije koja u NaCl spaja katjone imaju maksimum na položaju bcp između anjona dok duž istog pravca u KCl obe zavisnosti imaju minimum, koji je za $\rho(r)$ veoma širok. Duž pravca Na-Na se takođe uočavaju i položaji dve rcp simetrične u odnosu na bcp (slika 4.7 c) u kojima $\rho(r)$ ima minimum u toj ravni, dok se duž pravca K-K, rcp nalazi na sredini širokog maksimuma.



Slika 4.8. Prostorni prikaz $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ u (100) ravni jedinjenja KCl (levo) i NaCl (desno) sa projekcijom na xy ravan.

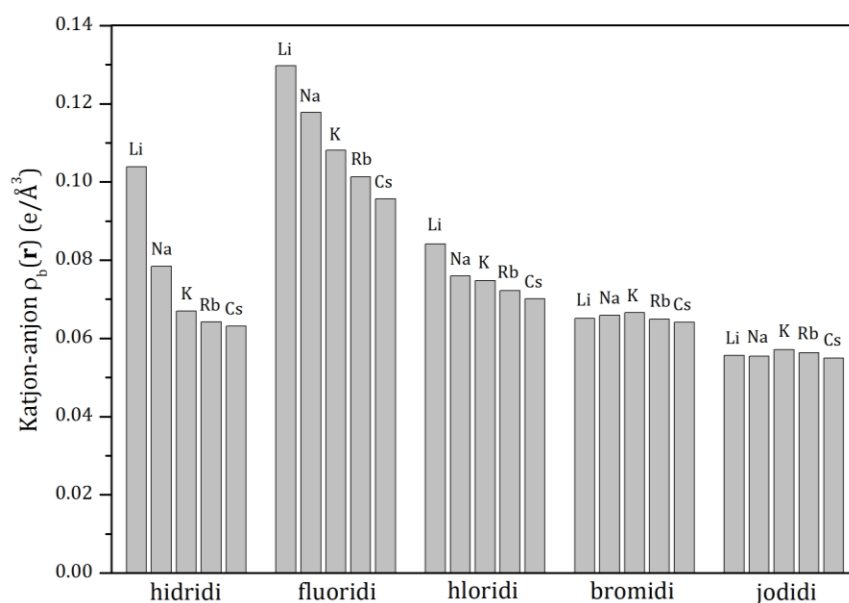
Na slici 4.8 je prikazano polje prostorne raspodele negativne vrednosti laplasijana za KCl i NaCl jedinjenja, što je standardni način predstavljanja da bi maksimum funkcije prikazivao maksimalnu koncentraciju naelektrisanja, a interval vrednosti je odabran tako da omogući da se uoče detalji u oblasti međuatomske interakcije. Ove oblasti se izrazito razlikuju kod ova dva jedinjenja. U xy ravni se jasno vide ovojnice koje predstavljaju projekcije granica negativnih i pozitivnih oblasti laplasijana u prostoru, koje čine strukturu ljuski pojedinačnih atoma i ukazuju na prevashodno jonski karakter interakcije.

4.3.3 Gustina naelektrisanja i laplasijan gustine naelektrisanja u bcp

Gustine naelektrisanja u bcp - $\rho_b(\mathbf{r})$ između katjona i anjona su male i kreću se od $0,1297 \text{ e}/\text{Å}^3$ za LiF do $0,055 \text{ e}/\text{Å}^3$ za CsI. Te vrednosti kao i pozitivna vrednost laplasijana u bcp - $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ su tipične za jonske sisteme o čemu je bilo reči u

prethodnom poglavlju. Vrednosti $\rho_b(\mathbf{r})$ u kombinaciji sa vrednostima $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ odražavaju “jačinu” i dominantan tip interakcije između atoma.

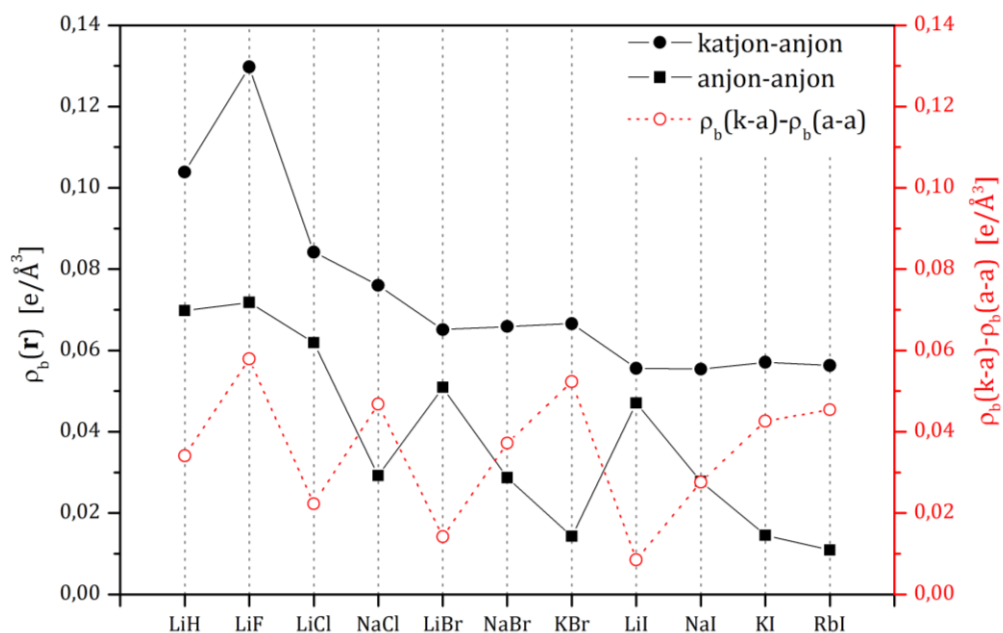
Naelektrisanje u katjon-anjon bcp opada od fluorida do jodida (anjonska zavisnost), pri čemu je kod fluorida i hlorida (koji imaju veći broj jedinjenja 2111 klase) sa povećanjem radijusa katjona (slika 4.9) pad strmiji, što je manifestacija različite preraspodele $\rho(\mathbf{r})$ pri formiranju anjon-anjon bcp .



Slika 4.9. Vrednosti katjon-anjon $\rho_b(\mathbf{r})$ kroz seriju alkalnih hidrida i halida.

U bromidima i jodidima (koji imaju veći broj jedinjenja 2211 klase) $\rho_b(\mathbf{r})$ je skoro konstantno za različite katjone što ukazuje na zasićenje nalelektrisanja u katjon-anjon bcp usled manjeg transfera nalelektrisanja sa katjona na velike anjone (koji su u neposrednom kontaktu), zbog čega odbojna interakcija između njih raste. To se vidi i iz zavisnosti $\rho_b(\mathbf{r})$ od radijusa anjona u hloridima, bromidima i jodidima koja pokazuje razliku u vrednosti saturacije $\rho_b(\mathbf{r})$ od radijusa anjona. I u tabeli 4.4 (plava oblast) se vidi da broj jedinjenja sa anjon-anjon bcp raste sa povećanjem r_a . Kod fluorida, samo LiF pripada 2211 klasi, dok se za svaki naredni (teži) halogeni element broj jedinjenja te klase povećava za jedan, da bi ih u jodidima bilo četiri.

Ovo je u saglasnosti sa objašnjenjem da su jedinjenja sklona tome da kompenzuju rastuće e⁻e⁻ odbijanje izazvano rastom r_a , tako što deo transfera neelektrisanja sa katjona na anjon ide na formiranje anjon-anjon veza. Međutim, taj transfer zavisi i od veličine i elektronegativnosti katjona, pa u slučajevima kada je $r_k > r_a$ ili, $r_a > r_k$ i $r_a/r_k < 1,18$, ne dolazi do formiranja anjon-anjon *bcp*, što može biti jedan od uzroka destabilizacije B1, u odnosu na B2 strukturu kod RbBr (granični slučaj), CsCl, CsBr i CsI.



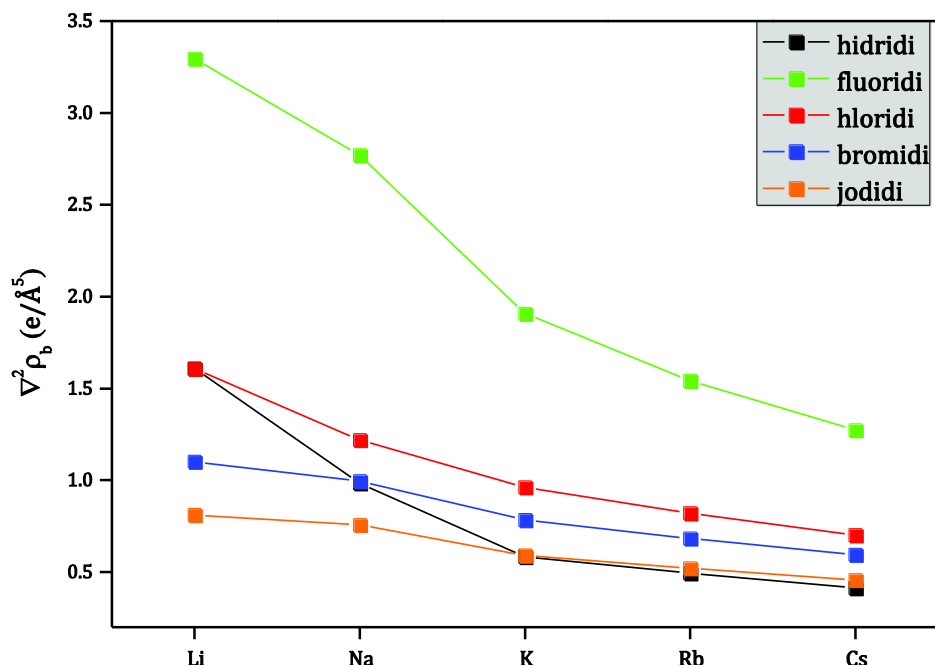
Slika 4.10. Katjon-anjon i anjon-anjon $\rho_b(\mathbf{r})$ za alkalne hidride i halide 2211 topološke klase.

Opšti trend većih $\rho_b(\mathbf{r})$ gustina u klasi 2111 je logičan, jer u klasi 2211, naelektrisanje sa donora ide i u anjon-anjon *bcp*. Svi hidridi imaju manju $\rho_b(\mathbf{r})$ gustinu od halida, bez obzira na anjon, što je posledica jedinstvene elektronske strukture jona H. Pri analizi jedinjenja sa kraja skale (RbBr, RbI, CsCl, CsBr i CsI) mora se imati u vidu nestabilnost njihove NaCl faze u odnosu na CsCl fazu. Na slici 4.10 se vidi da odnos katjon-anjon i anjon-anjon $\rho_b(\mathbf{r})$ jako varira od jedinjenja do jedinjenja i da postoji jasna zavisnost od vrste katjona. Na istoj slici je predstavljena i razlika navedenih

gustina (crvena kriva) za sva jedinjenja 2211 klase. Zbog malog radijusa Li, njegova jedinjenja sa velikim anjonima imaju znatno manju razliku katjon-anjon i anjon-anjon $\rho_b(\mathbf{r})$ od odgovarajućih sa većim katjonima. Ta razlika je znatno veća kod LiH i posebno LiF, koji imaju manje i lako kompresibilne anjone bez p – elektrona u atomskom omotaču H i F.

Najveće razlike gustina imaju LiF, NaCl, KBr i RbI a prema grupisanju na osnovu radijusa jona na slici 4.12 vidi se da su najbliži granici topoloških klasa. Ispitivanjem topoloških prelaza, o kojima će biti više reči u poglavlju 4.3.4, ispostavlja se da su KBr i RbI jedinjenja koja bi izotropnom kompresijom relativno lako mogla da pređu u 2111 klasu, odnosno dožive takozvani *topološki prelaz*. Opravdanost pretpostavke da baš ova jedinjenja mogu da iskuse topološki prelaz leži u činjenici da imaju najveću razliku gustina i najniže vrednosti $\rho_b(a-a)$. To zapravo znači da su odnos radijusa u ovim jedinjenjima i niska gustina naelektrisanja između anjona kombinacija koja je najpovoljnija da se kompresijom prevedu u drugu topološku klasu. Jedan od kandidata je bio i LiH, koji ima velike gustine u obe *bcp*, pa samim tim i relativno malu razliku gustina, što su uz mali radijus i veliku kompresibilnost dodatni argumenti koji idi u prilog objašnjenju njegove nemogućnosti da promeni topološku klasu.

Na slici 4.11 su prikazane zavisnosti $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r})$ za alkalne hidride i halide. Trendovi su veoma slični za alkalne hloride, bromide i jodide, a vrednosti između pojedinih grupa se ne razlikuju mnogo. Alkalni fluoridi imaju značajno veće vrednosti $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r})$ i znatno strmiji pad između Li i Cs, od ostalih grupa. $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r})$ za LiH se skoro poklapa sa LiCl, NaH sa NaBr, a vrednosti za KH, RbH i CsH su veoma bliske vrednostima K, Rb i Cs jodida.



Slika 4.11. Vrednosti $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r})$ u katjon-anjon *bcp* za alkalne hidride i halide.

Temperatura topljenja i kohezijska energija između ostalog zavise i od jačine veza u sistemu, koje opet zavise od količine i rasporeda naelektrisanja. Iz tog razloga, kada strukturni parametri to zahtevaju (npr. veličina katjona dozvoli da dođe do preklapanja anjona), pojavljuju se *bcp* tačke između anjona. Količina i priroda naelektrisanja (slika 4.4 i 4.5) u ovim tačkama su određene tako da omogućavaju maksimalnu koheziju jedinjenja, optimizujući odnos između katjon-anjon privlačenja i anjon-anjon odbijanja [72]. To znači da je transfer naelektrisanja sa katjona na anjon ograničen elektron-elektron odbijanjem (skoro) potpunih *p* orbitala anjona, pa se jedan deo naelektrisanja koje donira katjon smešta u anjon-anjon *bcp* i na rezonantan način distribuira između anjona.

Usled male vrednosti radijusa i velike kompresibilnosti Li jona, u svim halidima litijuma se javlja *bcp* tačka između anjona. Za halide natrijuma, kalijuma i rubidijuma, to se dešava za kritične vrednosti odnosa r_a/r_k veće od 1,18. Progressivni pad broja jedinjenja, idući od Na do Rb, u kojima je ovaj uslov ispunjen, odražava činjenicu da je dostizanje pomenutog odnosa sve teže kako radijus katjona raste. Upravo zato i ne

dolazi do formiranja anjon-anjon *bcp* tačkica u halidima cezijuma i, kao što je već rečeno, može biti fizički razlog za strukturnu nestabilnost B1 u korist B2 strukture kod CsCl, CsBr i CsI.

Na kraju, nekoliko reči o prirodi anjon-anjon interakcije i njenom udelu u koheziji kod halida i hidrida sa B1 2211 strukturom. Kao što je već rečeno u teorijskom uvodu, interpretacija postojanja *bcp* tačke kao potrebnog i dovoljnog uslova za hemijsko vezivanje često je osporavana. Kao primer ovakve veze uzima se i postojanje anjon-anjon interakcije kod alkalnih halida (i hidrida) i nekih perovskita. Kao što je već rečeno pripadnici 2211 topološke klase među alkalnim halidima i hidridima imaju *rcp-bcp-rcp* sekvencu normalnu na pravac koji spaja položaje anjona. Pitanje koje se nameće je da li *bcp* tačka između anjona kao drugih suseda ima stabilizujuću ulogu ili je ipak dominantna odbojna elektrostatička interakcija, a sama tačka je artefakt specifičan za gusto pakovanje u kristalnim sistemima i preraspodelu i distorziju naelektrisanja usled Paulijevog isključenja.

U radu Abramova (Abramov) i saradnika [43, 73] urađen je proračun koji je uračunao samo elektrostatičke doprinose kristalnoj energiji i nije uključivao privlačne članove između anjona. Na osnovu dobrog slaganja njegovog modela sa eksperimentom, zaključio je da preovlađuje anjon-anjon odbojna interakcija i da uočena preraspodela naelektrisanja ne može da kompenzuje snažno elektrostatičko odbijanje anjona. Prema Baderu [74; 75] ovaj zaključak je pogrešan iz dva razloga: prvo, zbog neadekvatnog modela koji opisuje jone kao sfere u kontaktu bez uračunatog efekta distorzije naelektrisanja, i drugo, važnije, zbog korišćenja klasičnih predstava o sili i energiji u diskusiji o elektronskoj gustini, čije su osobine određene kvantno mehanički.

U kristalnom sistemu u ravnoteži možemo govoriti o specifičnim vrednostima Erenfestovih (Ehrenfest) sila, koje deluju na elektronske gustine i Helman-Fejnmanovih (Hellmann-Feynman) sila, koje deluju na jezgra. Na apsolutnoj nuli Erenfestove sile su minimalne. Virijal Erenfestove sile određuje virijalno polje, formu lokalnog opisa potencijalne energije sistema. Virijalno polje i elektronska gustina duž

putanje vezivanja su strukturni homeomorfizmi. Svaka putanja vezivanja je linija koja spaja susedna jezgra, duž koje je gustina potencijalne energije maksimalno negativna, odnosno maksimalno stabilišuća, u poređenju sa bilo kojom drugom linijom koja spaja jezgra [72].

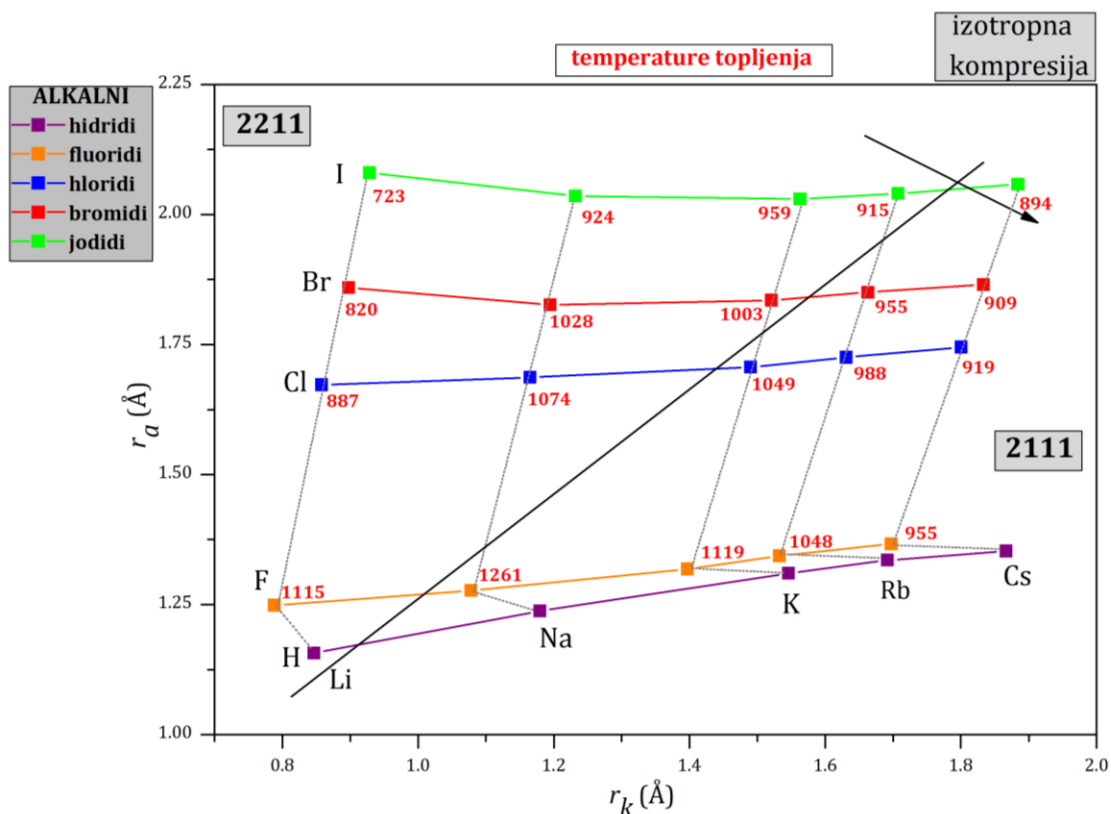
S druge strane, Helman-Fejnmanove sile su jednake nuli dok je sistem u ravnotežina apsolutnoj nuli, i svako pomeranje iz ravnoteže dovodi do nastanka sila koje teže da vrate atom u ravnotežni položaj. Znači, može se govoriti samo o privlačnim restauracionim silama koje postoje *samo* kada je atom van ravnoteže. Da su snažne odbojne sile prisutne u sistemu, on bi bio nestabilan što bi vodilo ili ka disocijaciji, ili ka prelasku u stabilnije stanje sa nižom energijom. Za odsustvo snažnih odbojnih sila potrebno je da postoji dovoljna akumulacija naelektrisanja između anjona, ne samo da obezbedi balans elektrostatičkim silama između njih, nego i da obezbedi neophodnu restauracionu silu za povratak u ravnotežno stanje. Ovo je eksperimentalno potvrđeno nepostojanjem imaginarnih vibracionih frekvencija za geometriju sa najmanjom energijom. Drugim rečima, ne postoji merljiva osobina jonskih kristala koja bi ukazivala na postojanje snažne odbojne anjon-anjon elektrostatičke interakcije, kao što sugeriše Abramov.

Što se tiče elektrona susednih atoma, oni zaista odbijaju jedni druge, ali ovo odbijanje doprinosi Erenfestovim silama koje deluju na atom i ne igraju nikakvu direktnu ulogu u sili koja deluje na jezgro. Ako se setimo da virijal Erenfestove sile određuje atomsku potencijalnu i totalnu energiju, kao i da je kristal energetski stabilan sistem, jasno je da su pomenute odbojne sile i više nego kompenzovane privlačnim silama koje deluju na gustinu i poreklom su od jezgara susednih jona. Erenfestova sila koja deluje na anjon u kristalu je privlačna na svim površinama koje pomenuti anjon deli sa susedima, uključujući i susedne anjone. Svi joni u kristalu su povezani privlačnim Erenfestovim silama i svaki atom doprinosi snižavanju energije kristala.

4.3.4 Topološki prelazi

Činjenica da su virijalno polje Erenfestovih sila i gustina naelektrisanja strukturno homeomorfni i da se svaka putanja vezivanja poklapa sa virijalnom putanjom minimalne potencijalne energije, znači da bi promena topologije naelektrisanja i nestanak *bcp* tačaka, uzrokovan na primer promenom rastojanja među atomima, mogla da bude eksperimentalno opažena.

Na slici 4.12 su prikazani alkalni halidi i hidridi grupisani na osnovu jonskih radijusa, sa eksperimentalnim vrednostima temperature topljenja T_m u K [76] za alkalne halide. Zapaža se da su vrednosti T_m najveće uz liniju granice topoloških klasa. Vrednosti temperatura topljenja za alkalne hidride, sem za LiH, odgovaraju temperaturama na kojima se ova jedinjenja razlažu, pa su stoga izostavljene [77].



Slika 4.12. Alkalni halidi i hidridi grupisani na osnovu jonskih radijusa, sa eksperimentalnim vrednostima temperature topljenja u K za alkalne halide.

Trendovi koji se uočavaju kod alkalnih halida su očekivani, zbog njihove jednostavne elektronske strukture i prilično uniformne promene jonskog radijusa. Odstupanje hidrida je posledica nižih vrednosti elektronske gustine i odsustva 'core' elektrona vodonika koje (između ostalih jedinstvenih svojstava) objašnjava njegovu visoku kompresibilnost.

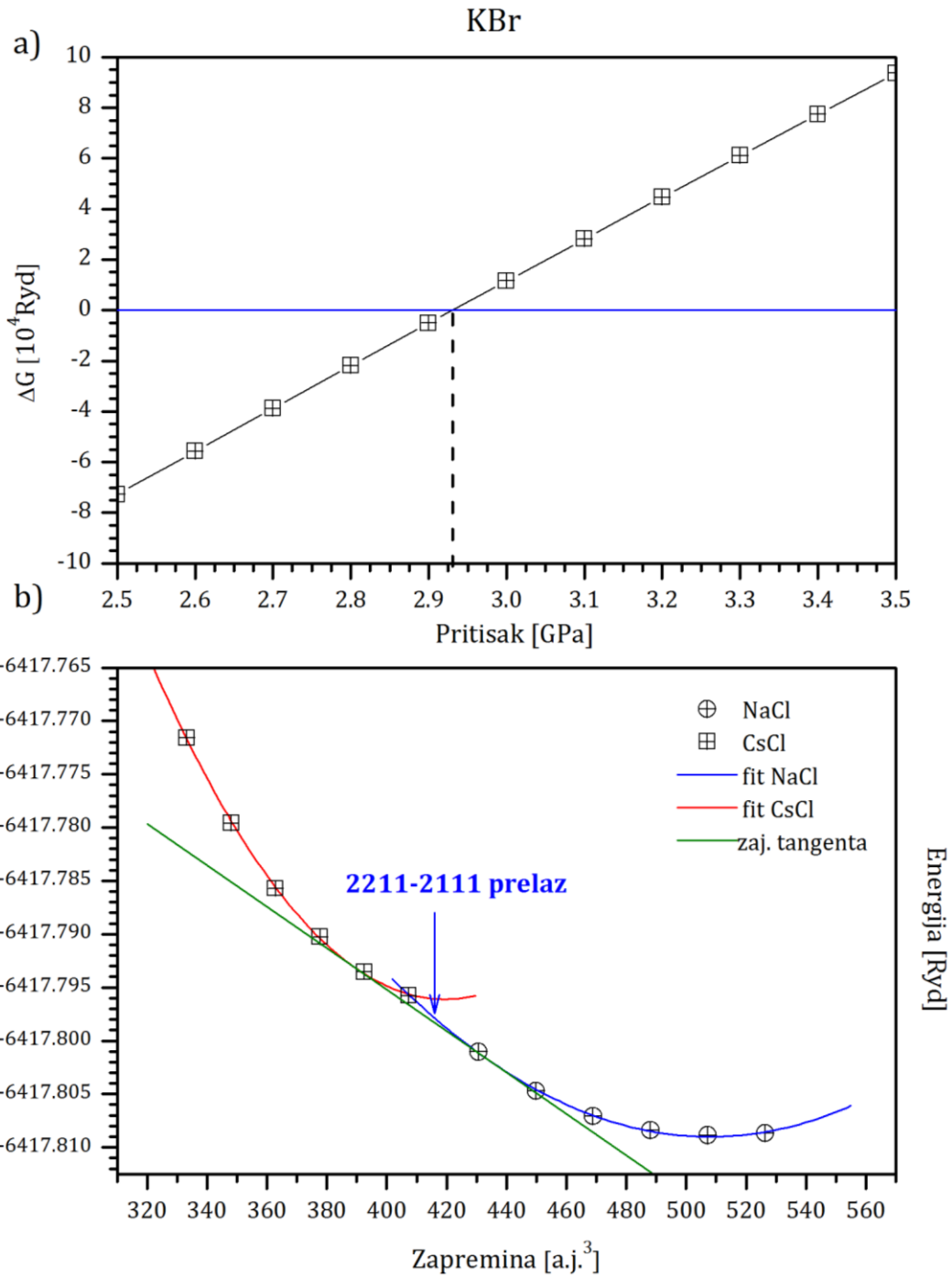
Postojanje više različitih topoloških klasa u sistemima sa istom kristalnom strukturom otvara mogućnost za takozvane topološke prelaze. Oni dovode do promena broja i položaja kritičnih tačaka usled preraspodele $\rho(\mathbf{r})$ uz očuvanje kristalne strukture. Kritični odnos jonskih radijusa r_a/r_k za prelaz između dve topološke klase u NaCl strukturi nalazi se između 1,185 i 1,092 (tabela 4.4, slika 4.12).

Strelica označava pravac mogućih topoloških prelaza do kojih može doći primenom izotropne kompresije. Potencijalni kandidati za eksperimentalno ispitivanje takvog topološkog prelaza su jedinjenja klase 2211 sa r_a/r_k koji je blizak navedenom kritičnom intervalu, a najbolji među njima su LiH, KBr i RbI sa vrednostima 1,37; 1,21 i 1,19, redom. Detaljnija analiza LiH je pokazala da je kod njega odnos r_a/r_k isuviše veliki u odnosu na kritičan, da su radijusi Li i H takođe veliki za mali broj elektrona koji poseduju ta dva atoma, zbog čega su oni ekstremno kompresibilni, a struktura LiH veoma adaptibilna na promenu pritiska. Stoga kao dobri kandidati ostaju KBr i RbI. Rezultati proračuna (slike 4.13 i 4.14) pokazuju da se topološki prelaz u KBr dešava pri umanjenju zapremine za 13%, a za RbI za 15%. Parametar kristalne rešetke se u KBr smanjuje za 6,54%, a u RbI za 5,27%, što se odnosi i na međuatomska rastojanja. Pritisak prelaza je izračunat na dva različita načina, a vrednosti su date u tabeli 4.5 i na slikama 4.13 i 4.14 a) korišćenjem Birč-Murnaganove jednačine stanja izračunata je zavisnost Gibsovog (Gibbs) termodinamičkog potencijala od pritiska (za $T=0K$). Pritisak prelaza se dobija iz uslova jednakosti Gibsovih energija na pritisku prelaza, b) korišćenjem nefizičke jednačine stanja - kvadratnog polinoma, koji inače jako dobro opisuje $E(V)$ krivu na manjim intervalima, kada asimetrija ne dolazi do izražaja. Pritisak prelaza nađen je preko nagiba zajedničke tangente na krive $E(V)$ za B1 i B2 fazu.

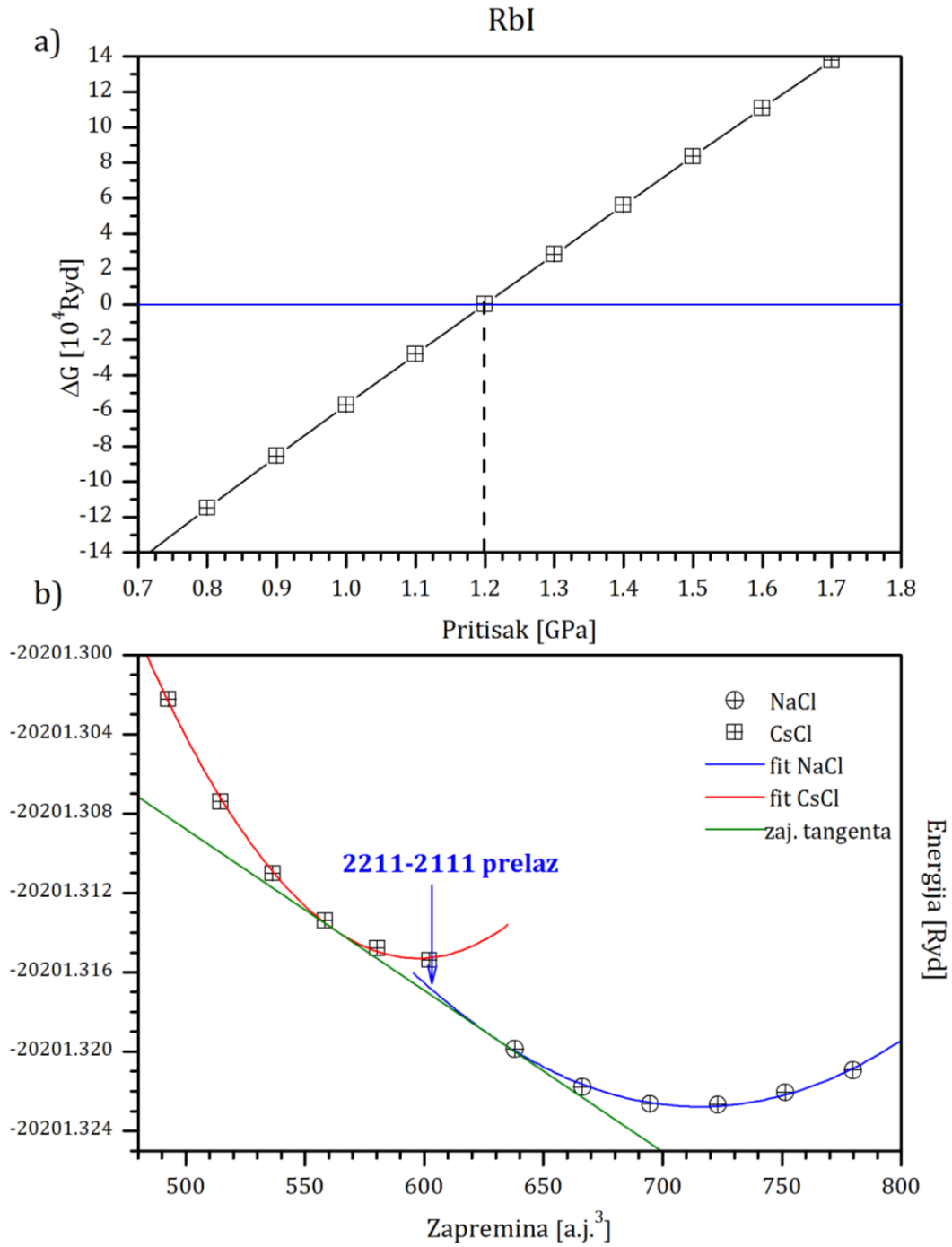
Tabela 4.5. Pritisci faznih prelaza(p) jedinjenja KBr i RbI proračunati u radu iz uslova jednakosti Gibsovih energija na pritisku prelaza (), na osnovu nagiba zajedničke tangente na krive E(V) za obe faze (**) i njihove eksperimentalno dobijene vrednosti [78]. Zapreminski moduli i njihovi prvi izvodi po pritisku na osnovu rezultata u radu (*) i njihove eksperimentalne vrednosti [79].*

	p (GPa)	B(GPa)	dB/dp
RbI	2,93*	9,36*	5,07*
	2,73**	13,02 ^[79]	5,43 ^[79]
	1,9 ^[78]		
KBr	1,19*	13,35*	4,81*
	1,64**	14,42 ^[79]	5,42 ^[79]
	0,34 ^[78]		

Greška određivanja pritiska prelaza je očekivana, mada u literaturi ima rezultata koji se odlično slažu sa eksperimentalnim. Prvo, rezultati iz DFT proračuna se dobijaju za 0K, tako da efekti konačne temperature nisu uračunati (doprinos vibracionih efekata Gibsovoj energiji u npr. kvaziharmonijskoj aproksimaciji). Drugo, nisu uzeti u obzir mehanizmi prelaza, koji rezultuju u postojanju barijera i posledično histerezisa kod faznih prelaza (koji opet zavisi od temperature prelaza) [80]. Takođe, poznato je da GGA (izmensko korelacioni funkcional koji je korišćen u ovim proračunima), precenjuje parametre ćelije i pritiske prelaza (i potcenjuje energije i razlike energija), iako dobro reprodukuje elastične parametre (vidi tabelu 4.5). Objašnjenje ovog problema kod GGA funkcionala je njegova nemogućnost da oceni male razlike u energiji koje su povezane sa promenama u gustini tokom strukturnog prelaza [81]. Dodatno, velika razlika u pritiscima prelaza kod oba jedinjenja je i posledica osetljivosti nagiba tangente i male razlike u načinu na koji su diskretni E(V) podaci interpolirani.



Slika 4.13. Pritisak prelaza iz B1 u B2 strukturu za KBr određen a) iz uslova da je promena Gibsove energije jednaka nuli na pritisku prelaza i b) iz nagiba zajedničke tangente (zelena kriva) na krive zavisnosti ukupne energije od zapremine za obe kristalne strukture.



Slika 4.14. Isto kao na slici 4.13 samo za jedinjenje RbI.

Činjenica da se izotropnim sabijanjem NaCl transformiše u CsCl kristalnu strukturu je, uz uvažavanje činjenice da je pritisak prelaza aproksimativno određen, prepreka za eksperimentalnu detekciju topološkog faznog prelaza, koji se nalazi unutar intervala B1-B2 prelaza, što znači da se on odigrava pre topološkog i daje novu topologiju $\rho(\mathbf{r})$ karakterističnu za B2 strukturu. B2 struktura je 2211 topološke klase, što sugeriše da je prostorno preuređenje istog seta kritičnih tačaka koje vodi ka strukturnom prelazu energetski povoljnije od nestajanja (u ovom slučaju *bcp*) ili konverzije (anjon-anjon *bcp* u *rcp*) nekih kritičnih tačaka, što je neophodno da se desi za 2211-2111 prelaz.

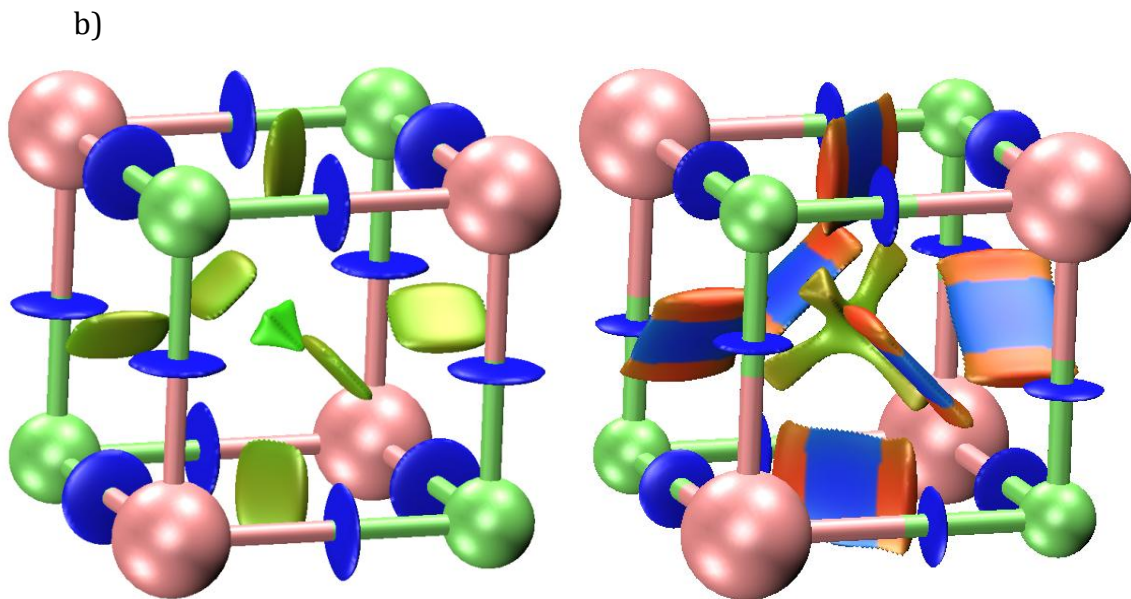
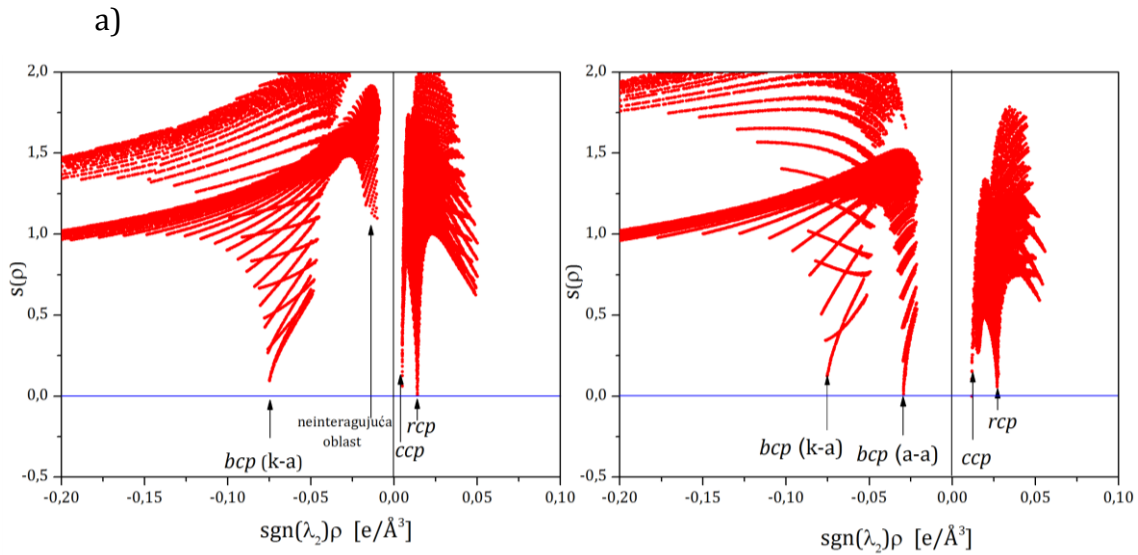
Bilo bi značajno utvrditi da li je ovo generalni princip ili je ispunjen samo za određene slučajeve kao što je ovaj, što bi bio predmet nekog budućeg istraživanja.

4.3.5 Redukovani gradijent gustine naelektrisanja

Pristup zasnovan na ispitivanju nekovalentnih interakcija (NCI - non-covalent interaction) [82, 83] izgrađen je oko takozvanog redukovanog gradijenta gustine s :

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (4.3)$$

i omogućava vizuelno predstavljanje i identifikaciju različitih elektronskih ili elektrostatičkih interakcija u realnom prostoru. Redukovani gradijent gustine naelektrisanja ima suštinski značaj u konstruisanju GGA funkcionala u DFT teoriji, gde predstavlja meru lokalnog odstupanja $\rho(\mathbf{r})$ u odnosu na homogeni elektronski gas. Uporednom analizom s i ρ moguće je podeliti realni prostor u sledeće regione: veliko s i malo ρ definiše "neinteragujuću" oblast, malo s i veliko ρ oblast kovalentne, a malo s i malo ρ "nekovalentne" (non-covalent) interakcije.



Slika 4.15. Grafici zavisnosti a) s od $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$; b) NCI izopovršni, za KCl (levo) i NaCl (desno). Za $s=0,5$ izopovrš u intervalu $-0,2 < \text{sgn}(\lambda_2)\rho < 0,1$ je obojena prema plavo-zeleno-crvenoj šemi (objašnjeno u daljem tekstu). Krugovi predstavljaju položaje katjona (zelene boje) i anjona (roze boje).

Redukovani gradijent gustine s se najčešće predstavlja u zavisnosti od $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$, na osnovu čega je moguće odrediti tip interakcije ($\text{sgn}(\lambda_2)$) i proceniti njenu jačinu (ρ)

[84]. Znak druge svojstvene vrednosti hesijana - $sgn(\lambda_2)$, razvrstava nekovalentne interakcije na sledeći način:

- za $\lambda_2 < 0$ elektronska gustina se lokalno koncentriše u datoj oblasti zbog čega može doći do stvaranja privlačne interakcije (mada to ne mora da bude slučaj)
- u oblasti određenoj pozitivnim vrednostima λ_2 usled osiromašenja $\rho(\mathbf{r})$ javljaju se pikovi koji su odraz odbojne elektronske interakcije

Kritične tačke dobijene na osnovu AIM analize odgovaraju minimumima $s(\rho)$ u dvodimenzionalnom prikazu (videti sliku 4.15 a). Dakle, ove dve metode je moguće direktno porediti. Prednost NCI metode postaje jasnija na osnovu 3D prikaza izopovrši $s(\rho)$ za izabranu vrednost (slika 4.15 b) i omogućava uvid u oblik i karakter oblasti koje obuhvataju pojedine kritične tačke.

Na slici 4.15 b), plave lokalizovane oblasti u obliku diskova predstavljaju najjaču privlačnu katjon-anjon interakciju u oba sistema koje odgovaraju $bcp(k-a)$, označene na slici 4.15 a). Prema AIM analizi, a na osnovu uporedivih vrednosti $\rho_b(k-a)$ za oba jedinjenja (tabela 4.6) zaključujemo da su navedene interakcije sličnog intenziteta zbog čega su i diskovi približno istih veličina za istu vrednost s . Kod KCl su vidljive i spljoštene zelene oblasti na pravcu između anjona, koje odgovaraju rcp tačkama. Ccp tačke u oba jedinjenja smeštene u centru rešetke, zelene suboje i tetraedarske su simetrije. Za razliku od KCl sistema, kod NaCl se uočavaju plave spljoštene oblasti i između anjona koje su identifikovane AIM analizom kao $bcp(a-a)$, sa crvenim završecima koji odgovaraju rcp tačkama. Na osnovu zapremine izopovrši, gustina naelektrisanja u oblastima između atoma u NaCl veća je od one u KCl (što potvrđuju vrednosti ρ u tabeli 4.6 u kritičnim tačkama). Takođe je uočljivo da se oblik i veličina oblasti oko ccp u ovim sistemima razlikuju, što je posledica različite prostorne raspodele naelektrisanja. Na osnovu veličine oblasti oko ccp i vrednosti ρ_c (tabela 4.6), može se zaključiti da je osiromašenje u toj oblasti manje kod NaCl. Takođe, ta oblast ima oblik tetraedra sa rogljevima usmerenim ka katjonima što, kako je i očekivano, ukazuje da su osiromašene oblasti donora. I rcp i ccp pripadaju oblasti

negativnih vrednosti λ_2 pa se na osnovu boje i veličine oblasti oko njih može zaključiti da je elektron-elektron odbijanje za KCl slabijeg intenziteta, dok je za NaCl intenzivnije kroz rcp koje su crveno obojene i ccp koje su izraženo veće od onih za KCl. Na osnovu ovog poređenja može se reći da je odnos radijusa jona u NaCl takav da katjoni dozvoljavaju veće preklapanje anjona, pa samim tim i veće elektron-elektron odbijanje.

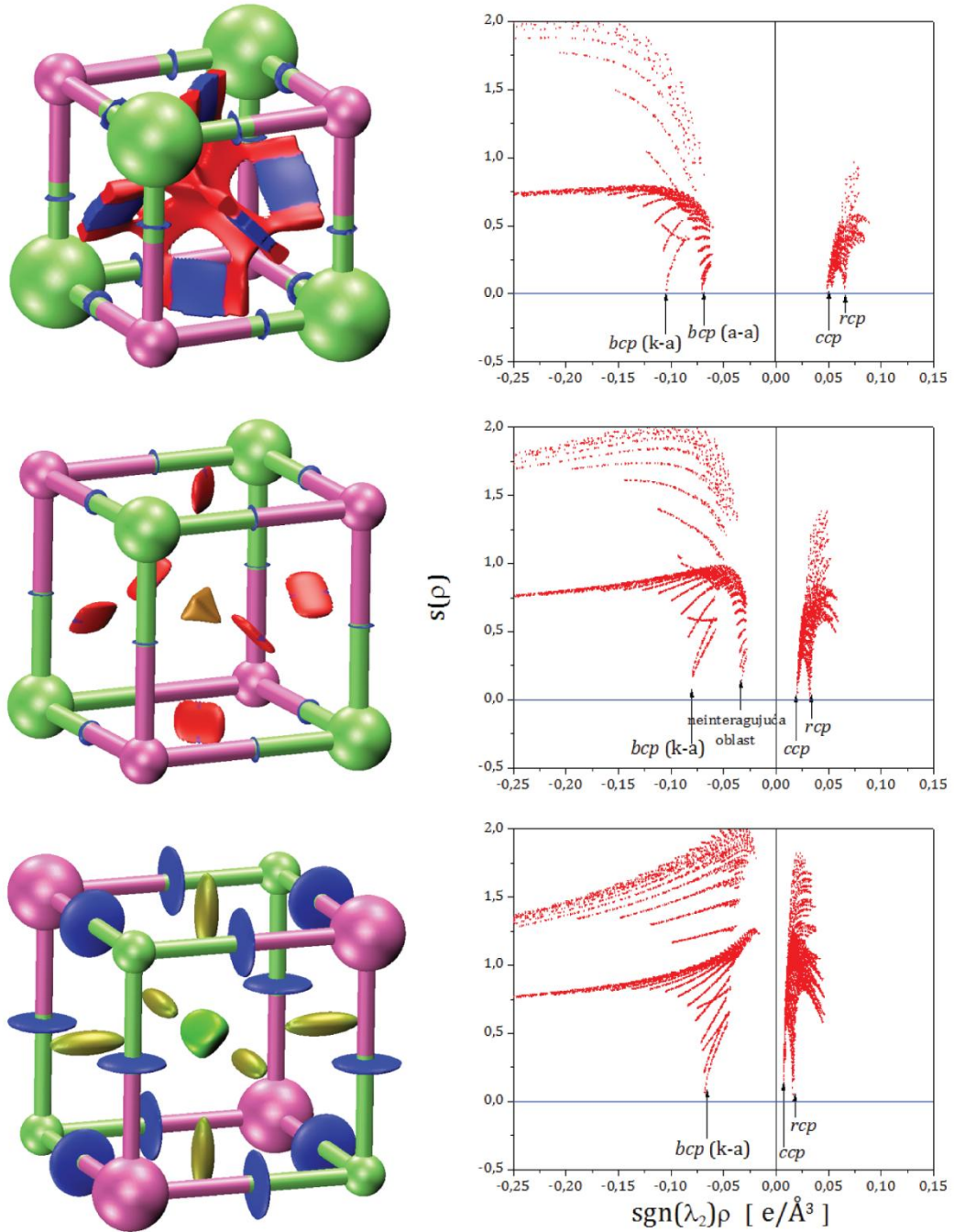
Tabela 4.6. Rezultati AIM analize za navedena jedinjenja. Parametar kristalne rešetke a , radijusi jona (r_a , r_k) i njihov odnos (r_a/r_k), gustine naelektrisanja u bcp , rcp i ccp , redom.

Skraćenice k-a i a-a su objašnjene u tekstu. Jedinica rastojanja je Å, gustine je $e/\text{Å}^3$.

	a	r_a	r_k	r_a/r_k	ρ_b	ρ_r	ρ_c
KCl	6,393	1,706	1,490	1,145	k-a: 0,0748	0,0140	0,0049
NaCl	5,704	1,687 2,016	1,165 -	1,448 -	k-a: 0,0760 a-a: 0,0292	0,0268	0,0118
LiH	4,0070	1,157 1,417	0,847 -	1,366 -	k-a: 0,1039 a-a: 0,0698	0,0658	0,0495
NaH	4,8344	1,238	1,179	1,050	k-a: 0,0784	0,0327	0,0208
KH	5,7124	1,310	1,546	0,848	k-a: 0,0670	0,0168	0,0082

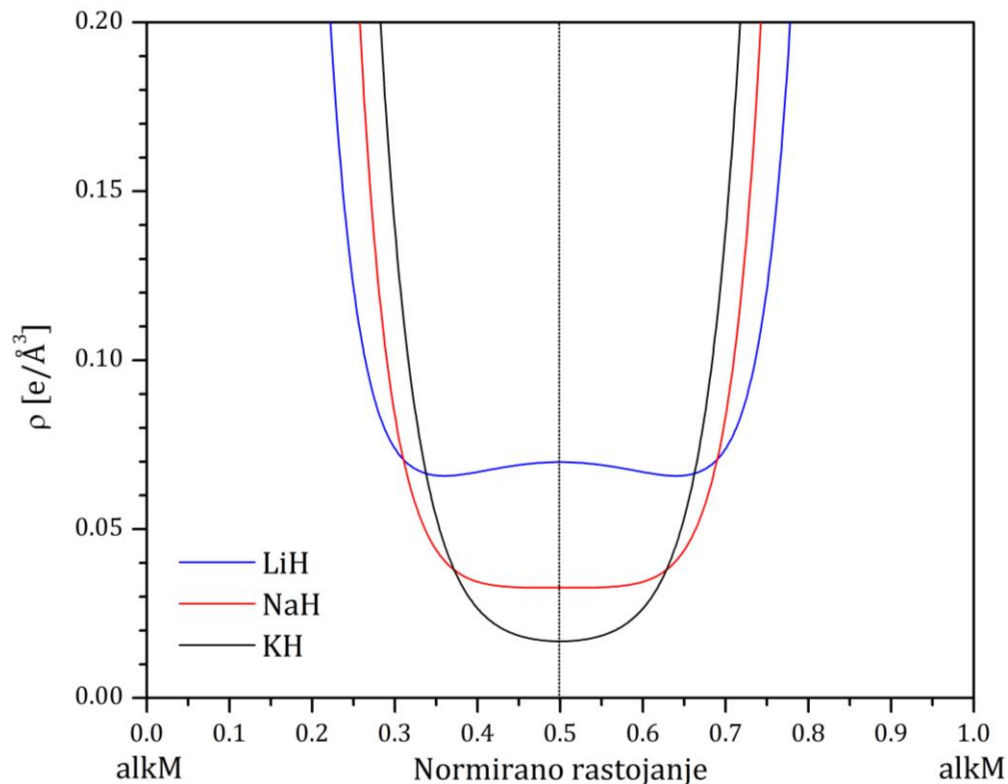
Na primeru LiH, NaH i KH su prikazane i NCI izopovrši i zavisnosti redukovanog gradijenta gustine od $sgn(\lambda_2)\rho$ (slika 4.16). Izabrane vrednosti za izopovrši su različite sa ciljem da se naglasi njihov uticaj na izgled oblasti oko kritičnih tačaka za ove sisteme. Karakteristike LiH (2211) i KH (2111) su tipične za topološke klase kojima pripadaju. NaH međutim, odstupa od očekivanog, iako formalno pripada 2111 topološkoj klasi. Na osnovu slike izopovrši za odabranu vrednost $s=0,15$ u ovom jedinjenju, oblast koja se javlja između anjona je drugačija nego u slučaju KH i odgovara jačoj odbojnoj interakciji (crvena oblast). Poređenjem sa AIM rezultatima (tabela 4.6) između anjona u oba jedinjenja, pik koji se javlja je rcp sa različitim

vrednostima, pa su i oblasti oko istih različite boje, jer potiču od interakcija različitih intenziteta.



Slika 4.16. NCI izopovršji i grafik zavisnosti s od $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$ u intervalu $0,25 < \text{sgn}(\lambda_2)\rho < 0,15$:
za a) LiH ($s=0,2$), b) NaH ($s=0,15$) i c) KH ($s=0,4$).

Na grafiku 4.16 b) za NaH, sa leve strane y ose, sa praktično istom vrednošću $\rho(\mathbf{r})$ kao i rcp se javlja pik koji odgovara neinteragujućoj oblasti i koji je odraz promene privlačnog/odbojnog karaktera i preraspodele naelektrisanja. Ovaj pik pripada privlačnoj oblasti i na istoj slici se vidi kao simetrične male plave oblasti na obodima crvene oblasti oko rcp tačke između anjona. Vrednost ovog pika $s(\rho)$ je mala ali ne zadovoljava uslov nultog gradijenta kako bi se kvalifikovao kao kritična tačka prema AIM analizi. Međutim, neosporno je da u nekoj meri dolazi do akumulacije naelektrisanja u ovoj oblasti, zbog čega se NaH i smatra graničnim slučajem na osnovu ove metode. Na slici 4.17, na pravcu koji spaja katjone, $\rho(\mathbf{r})$ ima neku vrsta platoa za NaH, za razliku od LiH (lokalni maksimum) i KH (lokalni minimum). Takođe, NaH je u blizini granice topoloških klasa sa odnosom radijusa jona koji iznosi 1,050 (tabela 4.4) zbog čega bi bilo interesantno ispitati mogućnost topološkog prelaza.



Slika 4.17. $\rho(\mathbf{r})$ duž pravaca koji spaja katjone u LiH, NaH i KH u $(\bar{1}10)$ ravni.

Glava 5

MgH₂ sa primesama prelaznih metala treće periode

5.1 Hidridi prelaznih metala

Poznato je da prelazni metali interaguju sa vodonikom na različite načine, što dovodi, ili do građenja stabilnih jedinjenja, sa ili bez dobro definisane celobrojne stehiometrije ili do potpunog odsustva stabilnih hidrida.

Prelazni metali s početka treće periode uglavnom grade stabilne hidride, dok pri normalnim uslovima, to nije slučaj sa onima od sredine do kraja periode. Detalji interakcije vodonik-prelazni metal nisu u potpunosti razjašnjeni, pa je čak i naelektrisanje vodonika u ovim jedinjenjima predmet polemike [85].

Struktura hidrida u principu zavisi od početne strukture metala (*fcc*, *bcc*, *hcp*) od koga se hidrid formira, koncentracije vodonika, temperature i pritiska pri formiranju. Razvoj tehnika za sabijanje gasovitog vodonika do pritiska od nekoliko gigapaskala omogućio je sintezu hidrida kod većine prelaznih metala [86].

U tabeli 5.1 su prikazane lokalne strukture hidrida prelaznih metala (PM) i karakteristična PM-H rastojanja u njihovim hidridima i poznatim kompleksima koje grade, određena eksperimentalno i pomoću proračuna. Kod binarnih hidrida je primetan trend opadanja koordinacionog broja sa rastom rednog broja metala. Sličan opadajući trend postoji i kod broja H atoma u kompleksima, a zanimljiva je činjenica da metali čiji hidridi imaju strukturu fluorita sa maksimalnim koordinacionim brojem (8) i kubnom koordinacijom, ne grade komplekse.

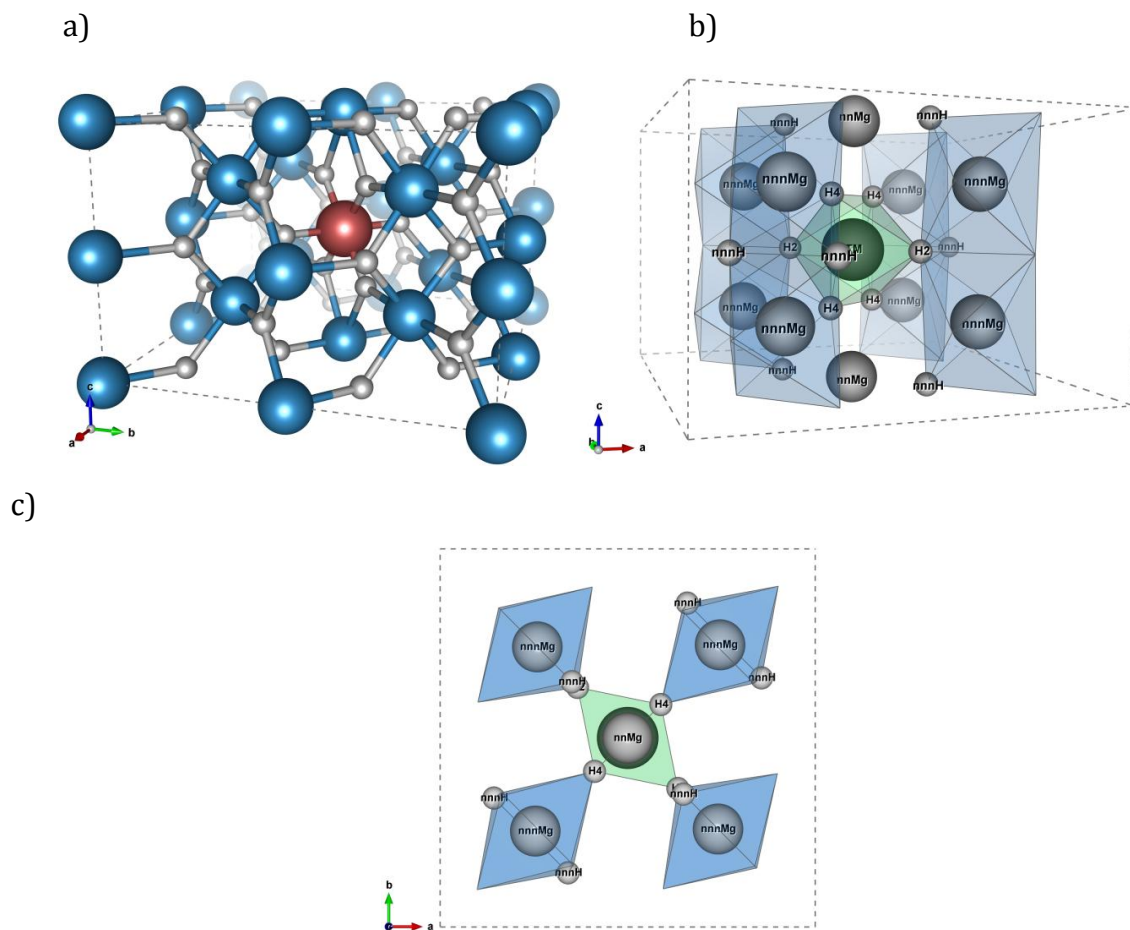
Tabela 5.1. Strukture, koordinacije i rastojanja 3d prelaznih metala do atoma u prvoj koordinaciji u binarnim i kompleksnim metalnim hidridima (za kompleksne hidride format u tabeli je: (koordinacioni broj) rastojanje – katjon. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Prelazni metal	Binarni hidridi			Kompleksni hidridi	
	Struktura	Koordinacija PM	PM-H rastojanje [Å]	Koordinacija PM	PM-H rastojanje [Å]
Sc	Fluoritna	(c8)	2,03 ^f 2,07 ^g	Ne grade kompleksne hidride	
Ti			1,92 ^b 1,88 ^f 1,92 ^g		
V			1,79 ^f 1,85 ^g		
Cr			1,73 ^f 1,67 ^g		
Mn			NiAs		
Fe	diheksagonalna ^a	(o6)		(6)	1,556-Mg ^d 1,56-Mg ^c 1,56-Ca ^c
Co	NaCl ^a		1,86 ^b 1,80 ^f	(5)	1,52-Mg ^d 1,53-Mg ^e
Ni	Nestehiometrijska NaCl		1,82 ^f 1,86 ^g	(4)	1,516-Mg (T) ^c 1,548-Mg (DKP) ^c 1,548-Mg (KP) ^c 1,52-1,57-Mg ^e
Cu	ZnS vurcit	(t4)		(4)	
Zn	Nestabilni hidridi	-		(5,4)	(5)1,63-1,67-K ^c

^{a)} visokotemperaturne faze; ^{b)} rezultati proračuna u radu; ^{c)} [88]; ^{d)} [89]; ^{e)} [90]; ^{f)} rezultati proračuna [24]; ^{g)} eksperimentalni rezultati [24]. Skraćenice su T-tetragonalna, DKP-deformisana kvadratno planarna, KP- kvadratno planarna.

5.2 Model superćelije MgH₂:PM

Na slici 5.1 je prikazana superćelija korišćena u proračunima, kao i prvi i drugi koordinacioni poliedar prelaznog metala - PM. Prvi koordinacioni poliedar PM je oktaedar, koji čine dva H atoma, označena sa H2, koja se nalaze iznad i ispod ravni u kojoj su 4 komplanarna H atoma označena sa H4 i PM. Skraćene oznake na slici su redom: *ns* – najbliži sused i *nns* – naredni najbliži sused.



Slika 5.1. a) Superćelija sistema MgH₂:PM korišćena u proračunima. Svetlo sive sfere – H, plave sfere – Mg, crvena sfera u centru – PM; b) koordinacioni poliedar PM sa najbližim (*ns*) i susedima u narednoj koordinaciji (*nns*) gledano sa strane; c) isto kao b) gledano odozgo [91]. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Nakon relaksacije sila Mg atomi u *nns* poliedru oko PM (*nnsMg*) su označeni indeksima 1 i 2, jer se nalaze na različitim rastojanjima od centralnog atoma. Usled ograničenja nametnutih simetrijom sistema i supećelijom, *nsMg* su uvek na istom rastojanju od PM.

5.2.1 Detalji proračuna

Elektronska struktura i važna svojstva sistema MgH₂:PM su proračunati uporednim korišćenjem:

1. metode (linearizovanih) proširenih ravnih talasa u punom potencijalu sa dodatkom lokalnih orbitala (FP-LAPW+lo) implementirane u WIEN2k kodu [55] i
2. metode projektorski proširenih talasa (PAW) implementirane u ABINIT kodu [92, 93]

Lokalizovana *3d* stanja PM su jedina tretirana APW+lo metodom, dok su *s* i *p* stanja tretirana korišćenjem LAPW bazisnih funkcija. Izmensko-korelacioni efekti su uključeni korišćenjem generalisane gradijentne aproksimacije (GGA) [94].

Za proračune sistema sa malom koncentracijom primesnih atoma konstruisana je superćelija sa 48 atoma i Cmmm simetrijom, sačinjena od 8 jediničnih ćelija MgH₂ u 2x2x2 geometrijskom aranžmanu, u kojoj je jedan od 16 Mg atoma zamenjen *3d* prelaznim metalom (slika 5.1). Na taj način je dobijena koncentracija primesa od 6,25 atomskih procenata. Početni parametri superćelije su dobijeni potpunom optimizacijom parametara jedinične ćelije MgH₂ (optimizacija zapremine i odnosa *c/a*) i slobodnih atomskih položaja. Nakon zamene jednog Mg, atomom PM, tako konstruisana superćelija je relaksirana minimizacijom međuatomskih sila, pri čemu se prethodno relaksirani parametri MgH₂ ćelije nisu menjali. Ovakav postupak, koji značajno skraćuje vreme proračuna, opravdan je malom koncentracijom primesa, koji na strukturu utiču maksimalno do treće koordinacije, što je potvrđeno i preliminarnim proračunima MgH₂ dopiranim Ti i Co [95].

Parametri različitih superćelija ove vrste, korišćeni u proračunima drugih autora variraju u okviru nekoliko procenata, što takođe ide u prilog postupku optimizacije parametara superćelije koji je korišćen u ovom radu [18, 96]. Da bi se sprečilo preklapanje MT sfera tokom procesa relaksacije, za Mg i prelazne metale, korišćen je radijus od 0,8467 Å, a za H atome 0,7938 Å. U sistemima sa Ti, H⁻ radijus je smanjen na 0,7408 Å, a u sistemu sa Zn na 0,6879 Å. Razlog za ove korekcije je pojava „lažnih“ kritičnih tačaka na površini MT sfera usled diskontinuiteta u gustini naelektrisanja, koje nisu mogle biti u potpunosti kompenzovane podešavanjem parametara bazisnog seta [54].

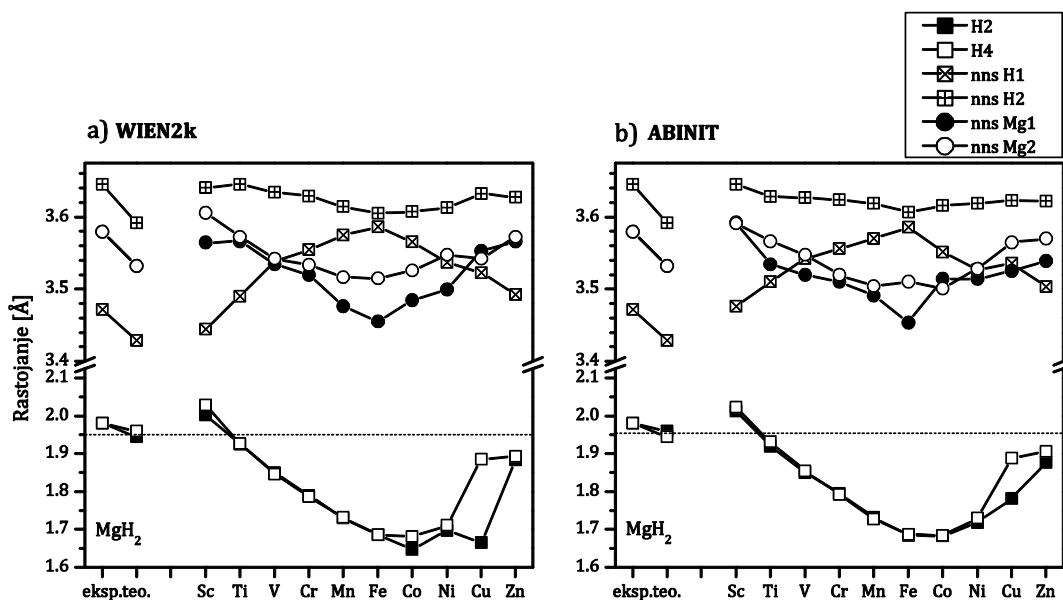
Pošto su 3s stanja PM po energiji bliska valentnim stanjima, bilo je neophodno razmotriti ispravnost njihovog tretmana (poglavlje 2.2.6). Ustanovljeno je da radijus MT sfere prelaznog metala nije odgovarajući, jer ne obuhvata u dovoljnoj meri lokalizovano 3s naelektrisanje. Udeo 3s naelektrisanja koji se nalazi van MT sfere prevazilazi nekoliko procenata, što utiče na adekvatnost njegovog opisa na čisto relativistički način, koji je po definiciji ograničen na prostor MT sfere. Ovo je ispravljeno uključivanjem ovih stanja u valentni panel pomoću lokalnih orbitala. Parametar kojim se definiše veličina i kompletnost LAPW bazisa – $r_{mt}K_{max}$ je fiksiran na vrednost 7,0 za sve slučajeve. Uzorkovanje Brilloune zone je urađeno u 50 k tačaka u 3x3x4 aranžmanu, čemu odgovara 8 k tačaka u ireducibilnom delu Brilloune zone, što se pokazalo dovoljnim u slučaju ove velike superćelije. Energija odsecanja kojom je definisana veličina PAW bazisnog seta bila je 816 eV. U PAW proračunima broj k tačaka u ireducibilnom delu Brilloune zone bio je 4.

5.3 Strukturna razmatranja

Na slikama 5.2 a) i b) su prikazana rastojanja između atoma prelaznih metala (PM) i vodonikovih atoma u njihovoj prvoj – (oktaedarskoj) koordinaciji, kao i PM-H i PM-Mg rastojanja u drugoj PM koordinaciji (nnsH i nnsMg), dobijena nakon relaksacije strukture LAPW i PAW proračunima, redom. Isprekidana linija odgovara

izračunatom ravnotežnom rastojanju prvih suseda u čistom MgH₂. Slični trendovi i dobro slaganje rezultata dobijenih sa dve različite metode proračuna upućuje na njihovu pouzdanost. Primetna je distorzija prvog koordinacionog oktaedra oko Cu (prema oba proračuna) i u znatno manjoj meri oko Co, ali samo prema LAPW proračunima, što je ujedno i najveća razlika u rezultatima.

Izračunata rastojanja opadaju počevši od Sc, imaju minimum za Fe i Co i zatim rastu ka kraju serije za Ni, Cu i Zn. Izuzetak su PM-nnsH1 rastojanja, koja imaju suprotan trend. Ovaj rezultat ukazuje na relaksiranje od strane nnsH1 podljuske, koja kompenzuje njegov uticaj na ostatak rešetke, što se ogleda u značajno manje izraženim promenama rastojanja atoma u narednoj podljusci (nnsH2 atomi).



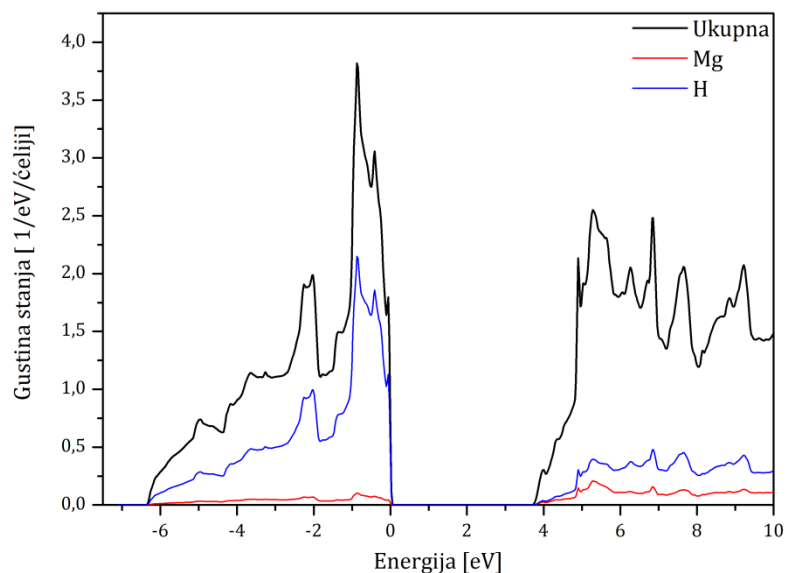
Slika 5.2. Međuatomska rastojanja PM atoma u ns i nns koordinacijama u MgH₂:PM sistemima, dobijena relaksacijom struktura: a) WIEN2k LAPW i b) Abinit PAW formalizmima. Odgovarajuće eksperimentalne i proračunate vrednosti za čisto MgH₂ su predstavljene na levoj strani. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Interesantno je napomenuti da su sva rastojanja u MgH₂:Sc duža od odgovarajućih u čistom MgH₂. Prema oba proračunska formalizma, PM-H2 i PM-H4

rastojanja su bliska u svim sistemima osim u MgH₂:Cu (sa izraženijom razlikom dobijenim LAPW proračunima). Na početku 3d serije (Sc i Ti) nnsH1su bliži PM od nnsMg atoma. Počevši od V pa sve do Ni, situacija je obrnuta, odnosno atomi Mg su bliže, a H dalje od PM. Rastojanja obe grupe atoma (i Mg i H) menjaju trendove počevši od Fe nadalje i odnos njihove dužine se ponovo menja između Ni i Cu.

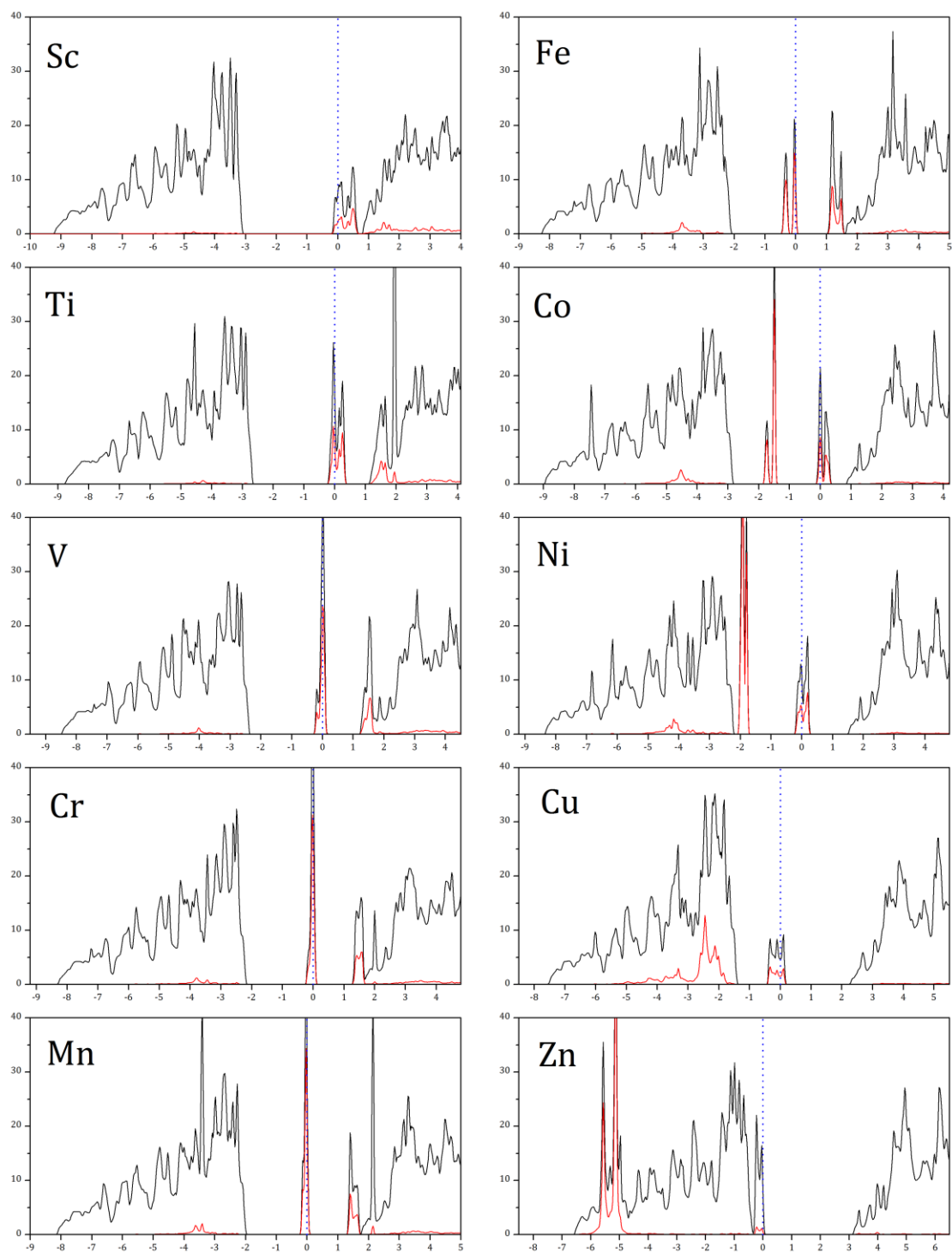
5.4 Gustine elektronskih stanja

U cilju dobijanja detaljne elektronske strukture prelaznih metala u ovim sistemima, izračunate su ukupne gustine stanja i njene atomske projekcije za celu seriju MgH₂:PM sistema. Kao što je i očekivano svojstva ukupne gustine stanja čistog MgH₂ (slika 5.3) su očuvana kod dopiranih sistema, a najizrazitije razlike u primesnim sistemima potiču od uskih lokalizovanih 3d stanja prelaznih metala (slika 5.4) i činjenice da ona određuju položaj Fermijevog nivoa.



Slika 5.3. Ukupna gustina stanja jedinjenja MgH₂ sa atomskim doprinosima Mg (crvena linija) i H (plava linija). Fermijev nivo je na energiji 0 eV. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

GLAVA 5. MgH₂ SA PRIMESAMA PRELAZNIH METALA TREĆE PERIODE



Slika 5.4. Ukupne (crno) i PM atomske (crveno) gustine stanja cele serije MgH₂:PM sistema. Isprekidane (plave) vertikalne linije označavaju položaj Fermijevog nivoa. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

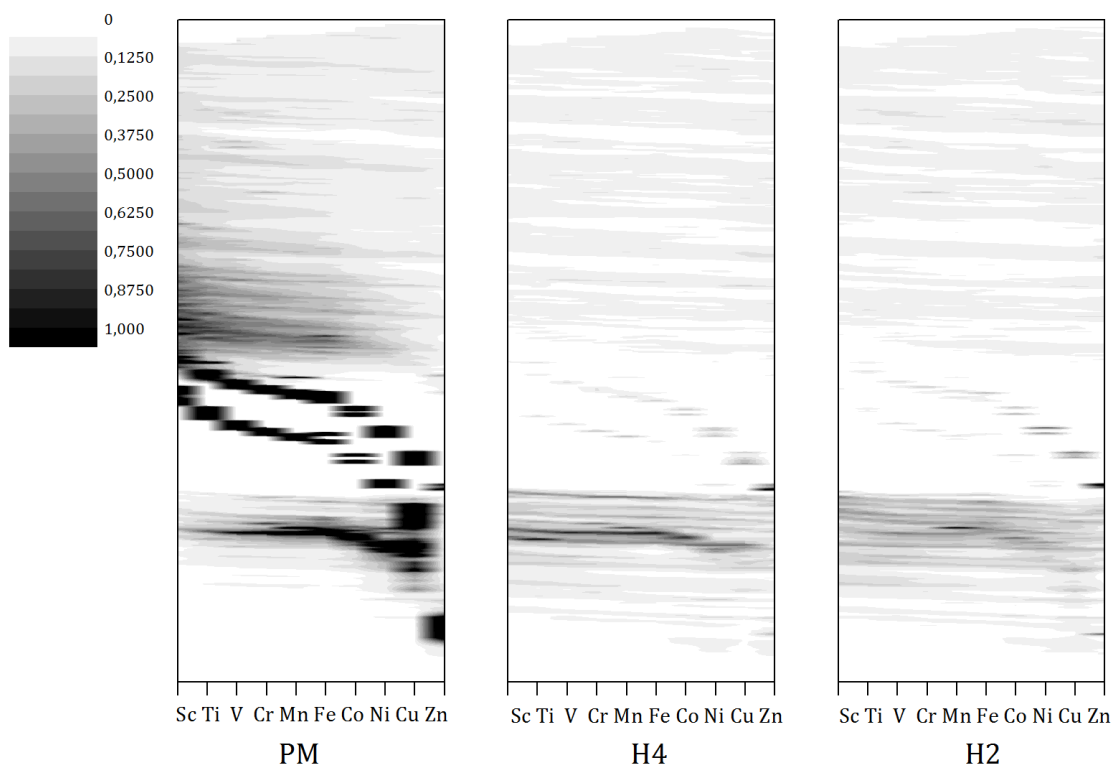
Kako atomsko naelektrisanje PM raste duž serije, ova $3d$ stanja se zajedno sa Fermijevim nivoom pomeraju od dna provodne zone za Sc $3d$ ljusku sa samo jednim elektronom sve dublje u energetski procep od Ti do Fe. Od Ti pa nadalje, primećuju se dve grupe pikova koje potiču od cepanja $3d$ stanja PM u oktaedarskom kristalnom polju H atoma. Idući od Fe prema kraju serije E_F prelazi na $3d$ stanja sa višom energijom (e_g simetrije) dok se grupa $3d$ stanja sa nižom energijom (t_{2g} simetrije) približava vrhu valentne zone za Ni primesu. Za (skoro) potpuno popunjenu $3d$ ljusku kod Cu, niža $3d$ stanja ulaze valentnu zonu, dok se u slučaju potpuno popunjene d ljuske Zn i grupa d stanja sa višom energijom priključuje vrhu valentne zone, dok se grupa d stanja sa nižom energijom spušta duboko u valentnu zonu, između 5 i 6 eV ispod E_F .

Efekti hibridizacije i pomak uskih, lokalizovanih pikova $3d$ stanja PM zajedno sa stanjima nsH atoma prema nižim energijama u zonskom procepu je jasno vidljiv. Idući kroz seriju, doprinos hibridizovanih $3d$ stanja PM valentnoj zoni jedinjenja postaje veći i obuhvata širi energetski opseg (disperzija) usled jače interakcije sa valentnim stanjima matrice MgH₂. Ovo je posebno izraženo kod MgH₂:Cu, gde lokalizovan pik $3d$ stanja na višoj energiji dotiče vrh valentne zone, a doprinos $3d$ stanja na nižoj energiji je mnogo širi i dublje u valentnoj zoni nego kod prethodnih PM. To je još uočljivije kod Zn, gde je po energiji viši $3d$ pik popunjen, dok je preostali doprinos $3d$ stanja valentnoj zoni smešten niže i bolje lokalizovan nego kod Cu.

Na slici 5.5 je prikazan alternativan način predstavljanja atomskih projekcija PM, H₂ i H₄ gustina stanja za celu seriju PM. Pomeranje uskih, lokalizovanih $3d$ pikova zajedno sa onima koji potiču od nsH atoma, prema nižim energijama u zonskom procepu je očigledan, što dodatno potvrđuje njihovu interakciju.

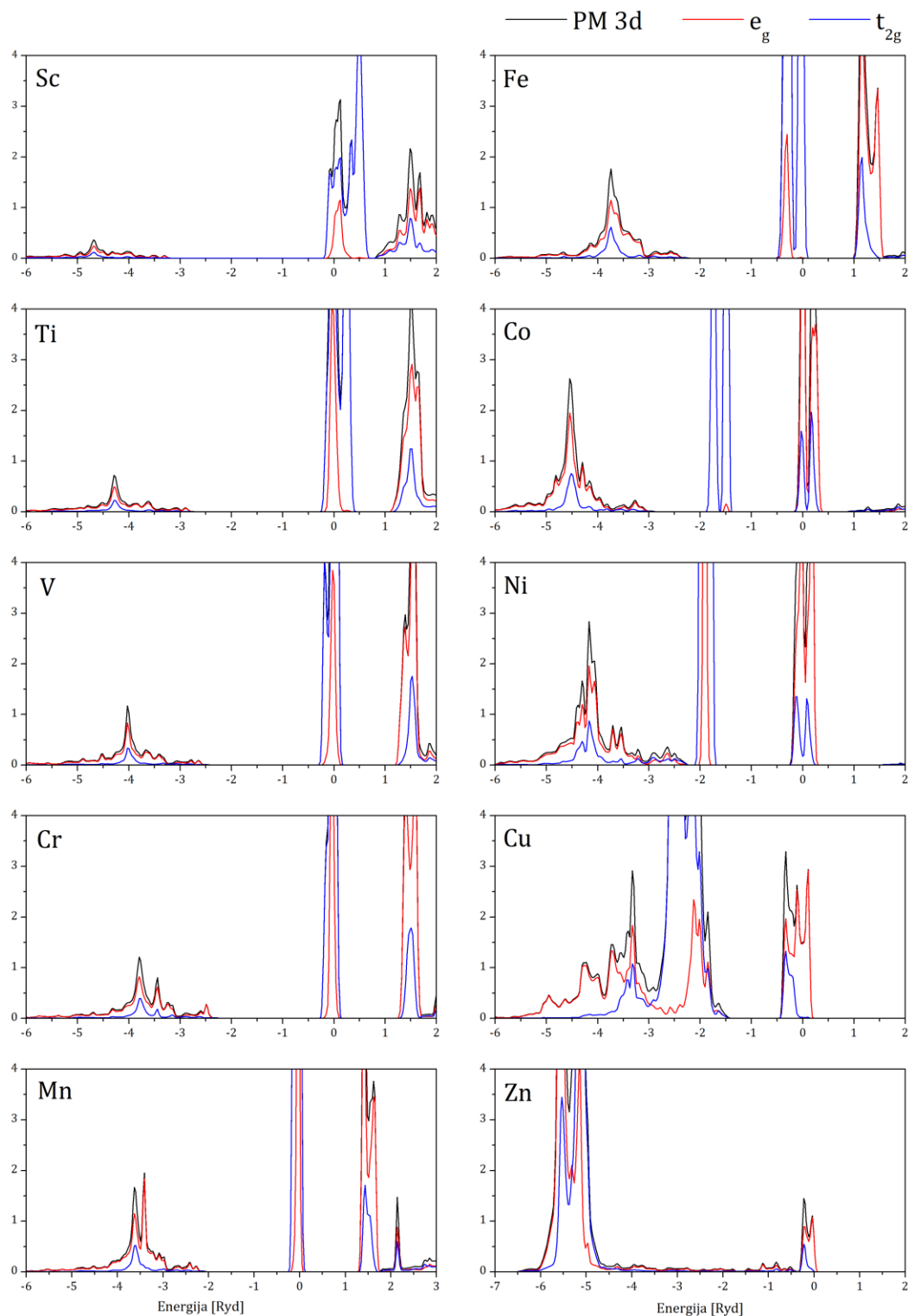
Lokalni koordinatni sistem prelaznog metala je određen simetrijom kristala i na netrivialan način zavisi od detalja strukture njegove prve (oktaedarske) koordinacije sačinjene od H atoma. Distorzija tog oktaedra redukuje njegovu simetriju, sa O_h na D_{2h} tačkastu grupu i uzrokuje cepanje $3d$ stanja u polju liganda uklanjajući i unutrašnju degeneraciju e_g i t_{2g} nivoa. Pošto ova distorzija u ispitivanim

sistemima nije izražena, u radu je korišćena standardna interpretacija cepanja e_g-t_{2g} u oktaedarskom kristalnom polju, a njena opravdanost je proverena izračunanjem e_g i t_{2g} doprinosa, prikazanih na slici 5.6. Lokalni koordinatni sistem prelaznog metala je preorijentisan na sledeći način: z osa je odabrana tako da se poklopi sa osom C_4 prvog koordinacionog oktaedra (na kojoj leže dva H₂ atoma), dok su x i y osa usmerene ka dva od četiri komplanarna H₄ atoma u baznoj ravni oktaedra. Može se primetiti da su e_g i t_{2g} stanja jasno odvojena iako postoji određeno mešanje d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ orbitala (slika 5.7).

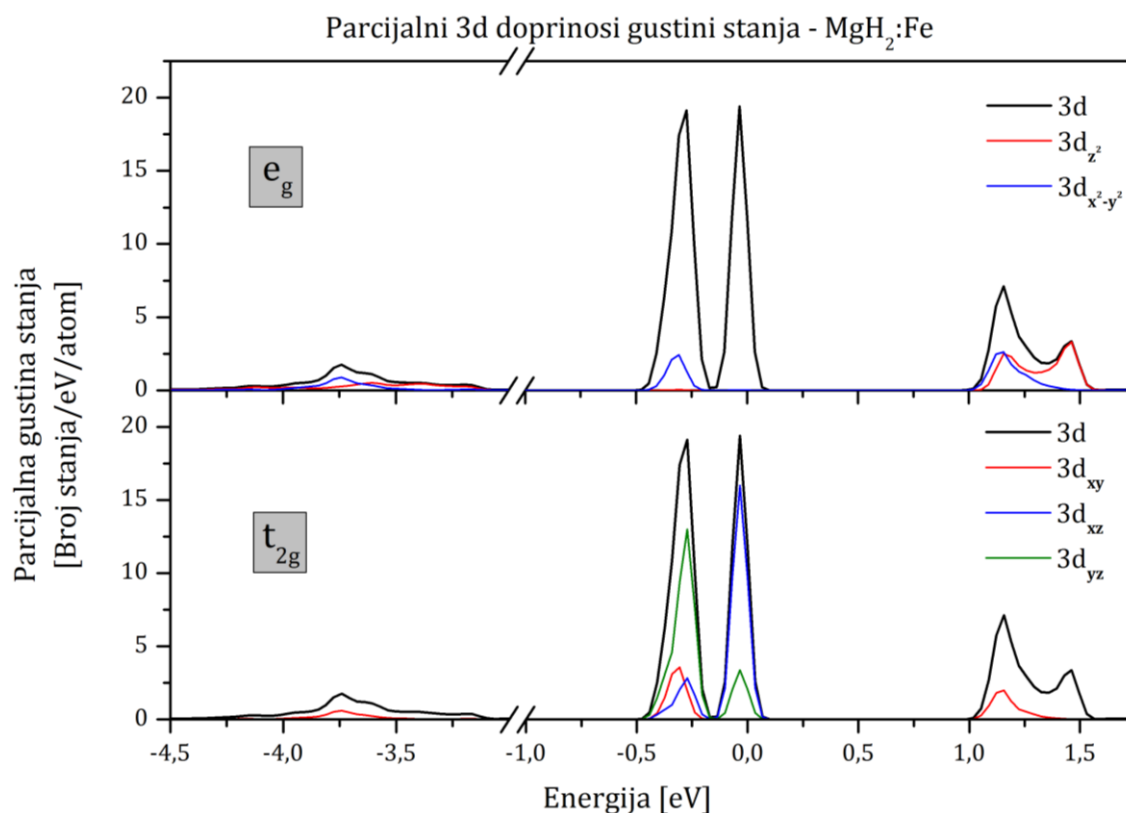


Slika 5.5. Atomske gustine stanja PM i nsH atoma predstavljene u vidu traka. Energetska skala (y osa) je linearna. Nijanse sive predstavljaju vrednosti gustina stanja od 0 do 1. Sve vrednosti veće od 1 su predstavljene crnom bojom. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

GLAVA 5. MgH₂ SA PRIMESAMA PRELAZNIH METALA TREĆE PERIODE



Slika 5.6. e_g i t_{2g} komponente atomskih projekcija gustine stanja u sistemima MgH₂:PM. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

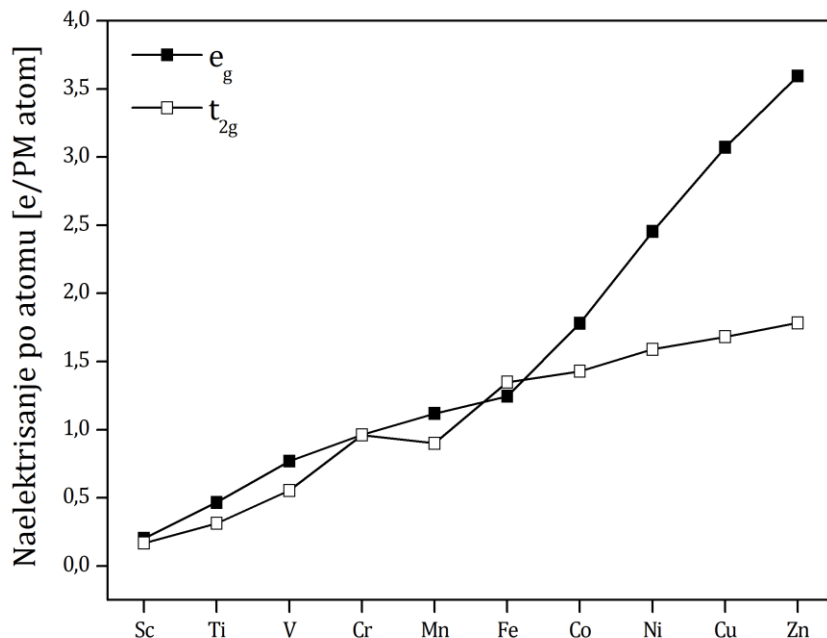


Slika 5.7. LM razlaganje gustine 3d stanja sistema MgH₂:Fe, grupisano prema komponentama nastalim cepanjem u oktaedarskom kristalnom polju. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Do ovog mešanja dolazi zbog odstupanja rasporeda H4 atoma od idealnog kvadratnog u baznoj ravni oktaedra. t_{2g} stanja su usmerena između nsH atoma i suštinski imaju nevezujući karakter (ako se zanemari moguća energija promocije usled cepanja u kristalnom polju), što je tačno čak i za MgH₂:Cu i MgH₂:Zn, gde se ova stanja spuštaju do vrha valentne zone. e_g cepanje 3d stanja je prisutno od početka serije, pri čemu se formiraju vezujuća stanja u valentnoj i razvezujuća stanja u provodnoj zoni. Ova stanja imaju formu uskih pikova i nalaze se u energetsom procepu na višim energijama od nevezujućih t_{2g} stanja.

Glavni kovalentni doprinos PM-H interakciji i koheziji jedinjenja potiče od $sp^3d^2-d^X$ hibridizacije (X -broj preostalih d elektrona u 3d ljusci) koja jako zavisi od broja elektrona PM u $4s^2, 3d^X4p^0$ konfiguraciji, gde je ona moguća (Sc, Ti). Uticaj ovog

kovalentnog direkcionog doprinosa sveukupnoj koheziji sistema dodatno je proučena AIM analizom gustine naelektrisanja.



Slika 5.8. Naelektrisanje unutar MT sfera koje potiču od e_g i t_{2g} stanja za celu seriju MgH₂:PM. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Na slici 5.8 predstavljene su populacije e_g i t_{2g} stanja unutar MT sfera. Relativno spor monoton rast t_{2g} populacije i e_g od Sc do Fe je očekivan, pošto su $3d$ orbitale prostorno lokalizovane i za elemente sa višim atomskim brojem u većoj meri obuhvaćene MT sferom, koja je istog radijusa za sve $3d$ elemente. Fermijev nivo prelazi na razvezujuća stanja u slučaju MgH₂:Co (slika 5.4) što se podudara sa naglim porastom populacije e_g stanja. Popunjavanje ovih razvezujućih stanja slabi PM-H interakciju idući ka kraju serije što dovodi do povećanja PM-H rastojanja (slika 5.2), a kako će se videti u narednim poglavljima utiče i na ostale osobine sistema, kao što je recimo kohezija.

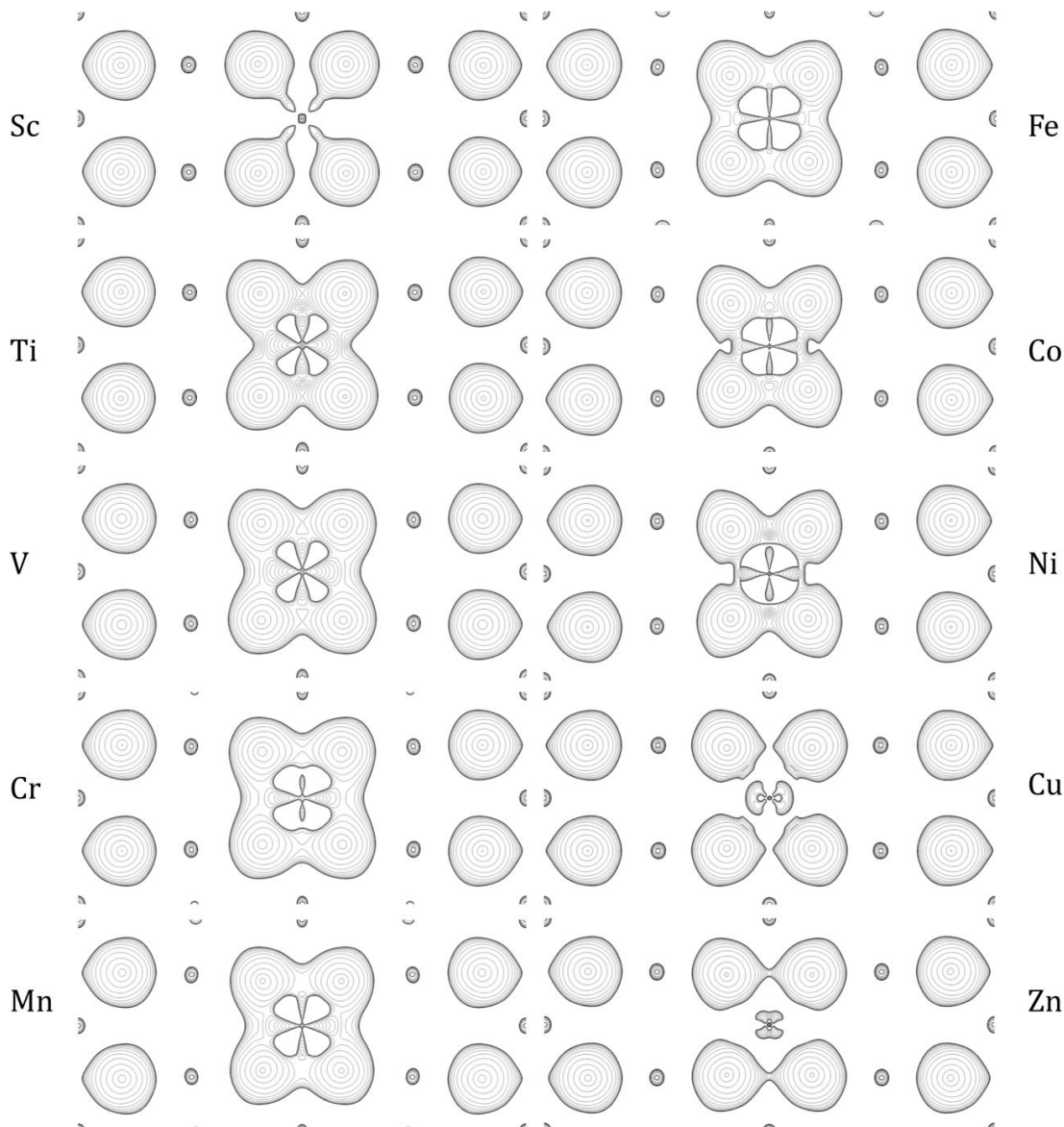
5.5 AIM analiza gustine naelektrisanja

Dublji uvid u prirodu i prostorne karakteristike veza cele serije MgH₂ dopiranog sa PM su dobijene na osnovu mapa preraspodele gustine naelektrisanja, koje su izračunate kao razlika naelektrisanja dobijenog iz samousaglašenog proračuna i superpozicije atomskih naelektrisanja. Ova razlika, koja se smatra dobrim indikatorom količine naelektrisanja koje je uključeno u interakciju MgH₂:PM predstavljena je na slikama 5.9 a) i b) za (110) i (1-10) kristalografske ravni jedinjenja. Raspodela oblasti i pravci nagomilavanja i osiromašenja naelektrisanja oko različitih PM atoma uglavnom je određena prirodom njihovih *3d* stanja, koja interaguju sa *s* stanjima *nsH* atoma i ima odlučujući uticaj na jačinu i dužinu PM-H veza. Na ovu raspodelu bitno utiču i prethodno analizirano cepanje u oktaedarskom kristalnom polju, energetski položaj *3d* nivoa u raspodeli gustine stanja, kao i položaj Fermijevog nivoa u odnosu na pocepana *3d* stanja (slika 5.4). Primetno je da Mg i *nnsH* atomi koji okružuju različite PM izgledaju slično i da dalji Mg susedi imaju zanemarljiv uticaj na raspodelu naelektrisanja oko određenog PM.

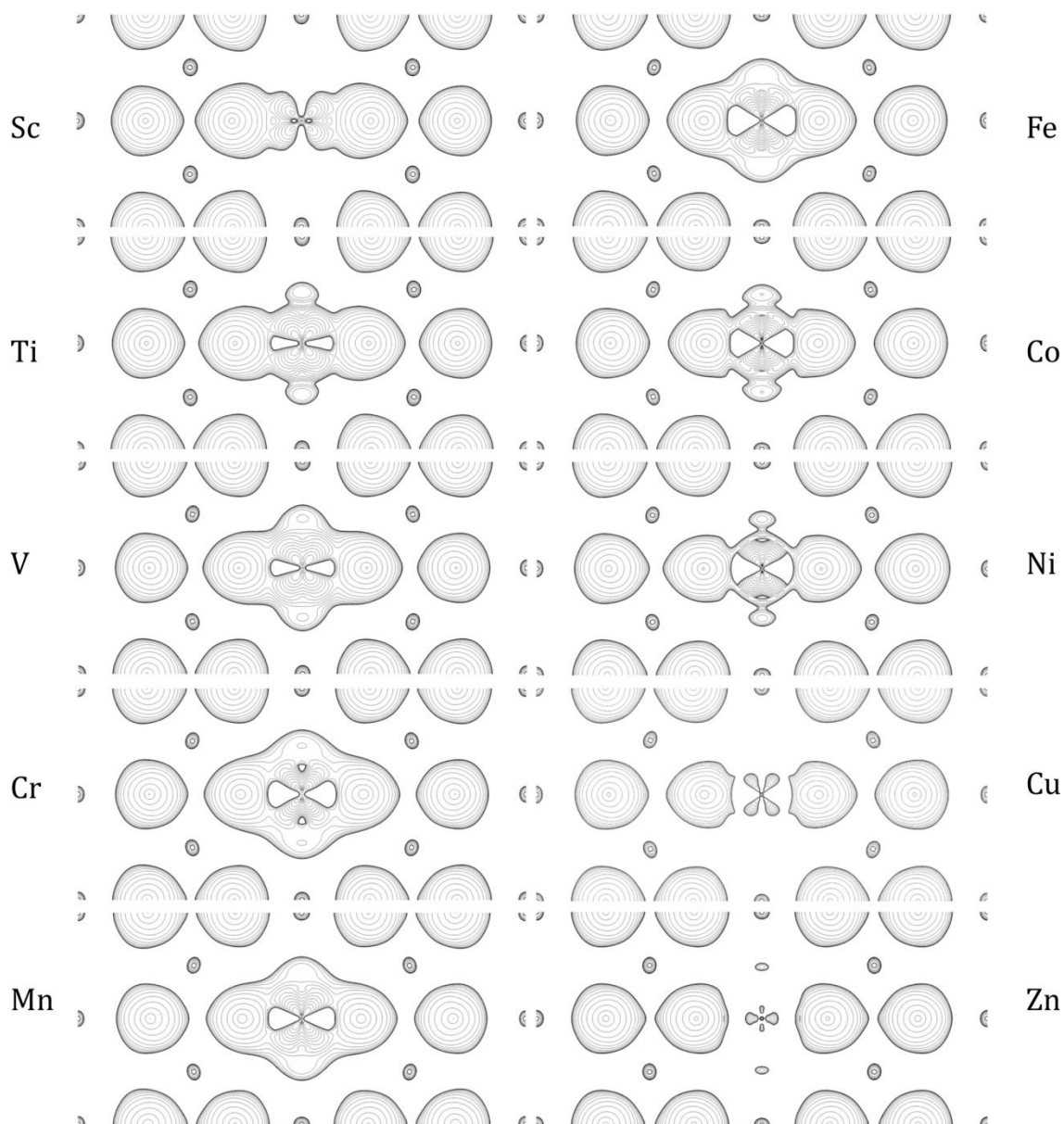
Gustina naelektrisanja (zelene izolinije) i gradijent gustine naelektrisanja (crvene izolinije) u (110) i (1-10) kristalografskim ravnima MgH₂ su prikazani na slici 5.10. Crvene linije oko atomskih položaja, jednoznačno definišu površi nultog fluksa $\nabla\rho$ (pri tom ih ne presecajući), a samim tim i granice atoma u kristalnoj rešeci.

U obe kristalografske ravni topološki Mg atom je konveksan sa *bcp* koje ga povezuju sa *nsH* i *rcp* u "šiljcima" atomskog poliedra. Postoji šest *bcp*(Mg-H) oko svakog Mg atoma i tri komplanarne *bcp*(H-Mg) oko svakog H atoma. Novo značajno svojstvo topologije gustine naelektrisanja, ustanovljeno u ovom sistemu tokom rada na Tezi, je postojanje *bcp* između dva H₄ atoma, koja se nalaze u baznoj ravni koordinacionog oktaedra oko Mg, što ukazuje na postojanje H-H interakcije u jedinjenju MgH₂ (crvene linije na slici 5.10). Međuatomsko rastojanje ovih vodonikovih atoma je veliko, približno 2,498 Å, što ukazuje da je interakcija slaba, međutim njen doprinos dominantno jonskoj koheziji MgH₂ je nezanemarljiv [88, 97,

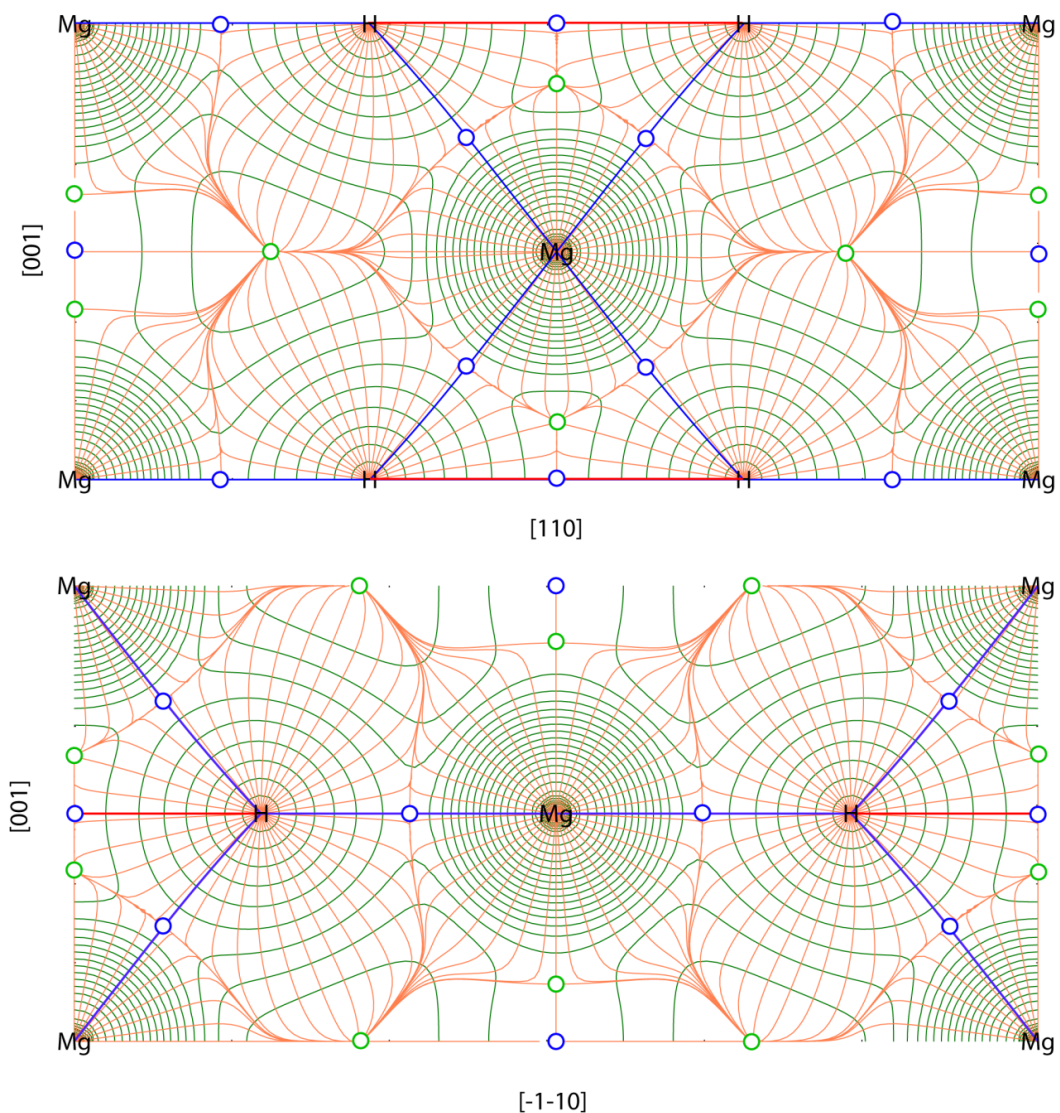
98]. Jačina te veze posebno dolazi do izražaja poređenjem vrednosti $\rho_b(\text{H-H})$ koja iznosi $2/3$ vrednosti $\rho_b(\text{Mg-H})$ u MgH₂, što potvrđuje značajan doprinos ove interakcije. Ovu *bcp* obuhvata ravan koja je normalna na H-*bcp*-H pravac i u kojoj su Mg atomi između kojih se preko lokalnog minimuma u ravni - *rcp* stvara sekvenca kritičnih tačaka Mg-*rcp*-*bcp*-*rcp*-Mg.



Slika 5.9 a. Pozitivne vrednosti razlike samousaglašene gustine i superpozicije atomskih gustina u (110) ravni MgH₂:PM serije. PM je okružen sa 4H atoma. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

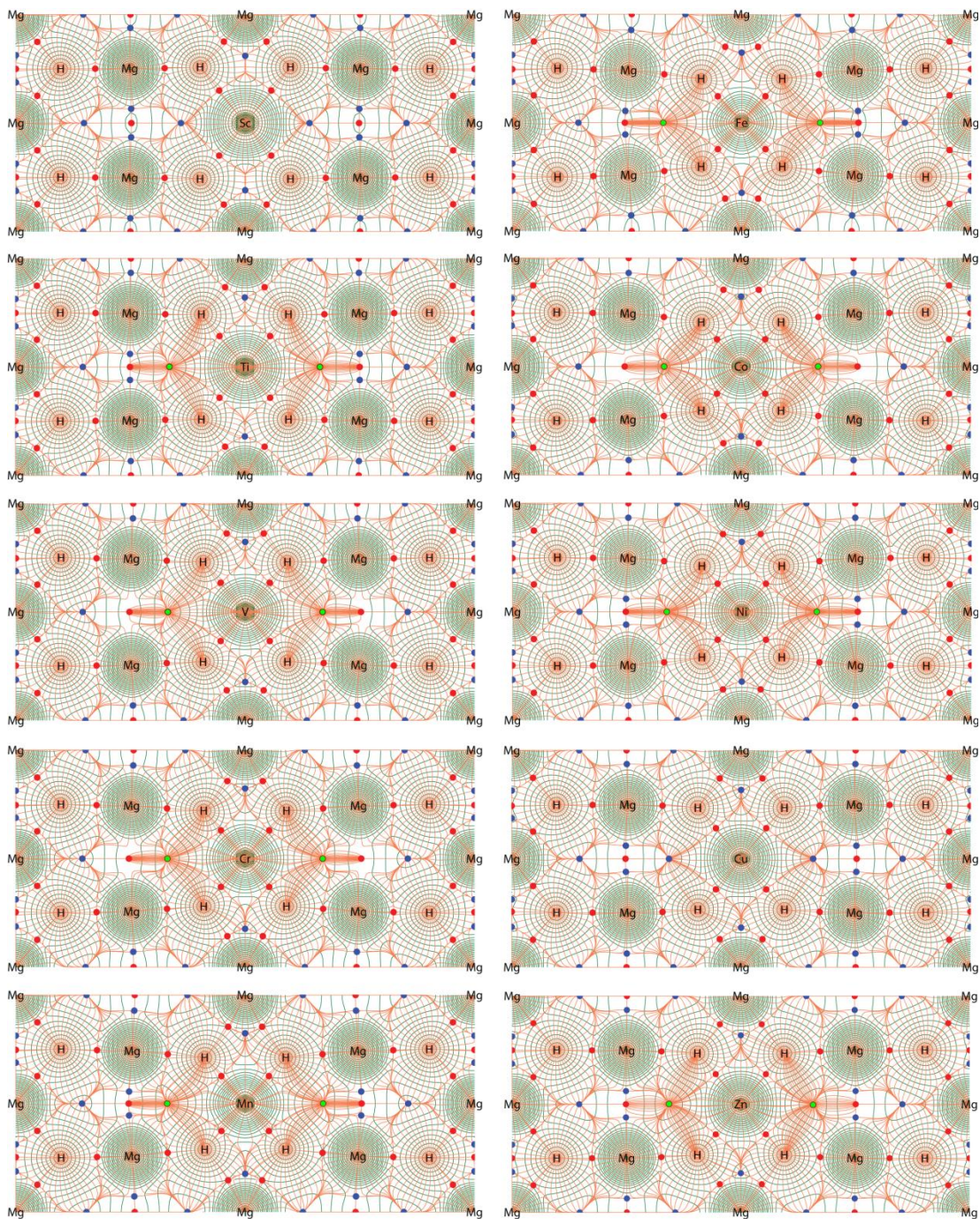


Slika 5.9 b. Isto kao na slici 5.9 a, samo u (1-10) ravni. PM je okružen sa 2H atoma.
 Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].



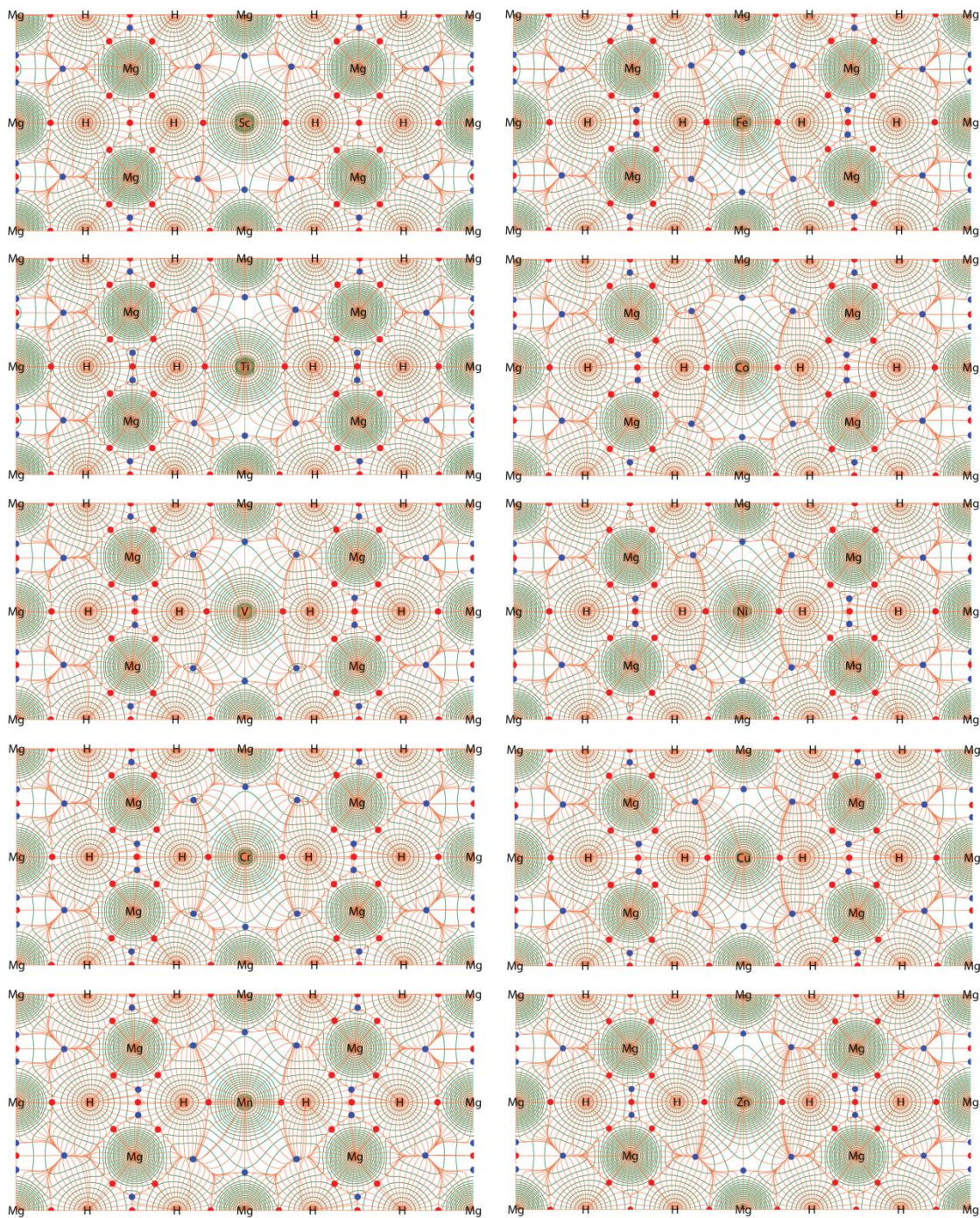
Slika 5.10. Gustina naelektrisanja (zelene izolacije) i gradijent gustine naelektrisanja (crvene linije) u (110) i (1-10) kristalografskoj ravni MgH₂. Bcp i rcp su označene plavim i zelenim krugovima, redom. Plave linije povezuju atome Mg i H, a crvene linije atome H, koji imaju zajedničku bcp. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

GLAVA 5. MgH₂ SA PRIMESAMA PRELAZNIH METALA TREĆE PERIODE



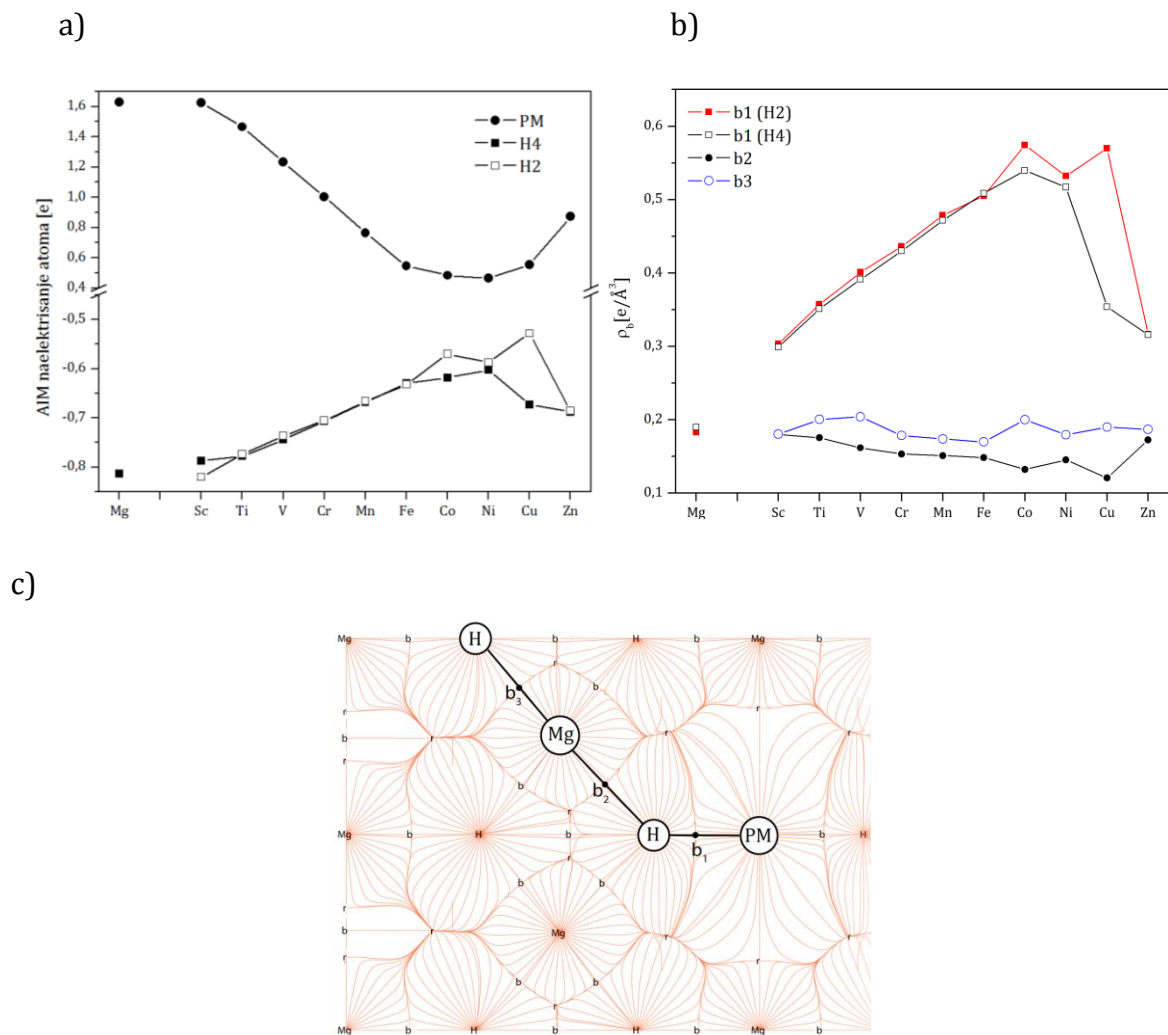
Slika 5.11 a. Gustina naelektrisanja (zelene izolije) i gradijent gustine naelektrisanja (crvene linije) u (110) kristalografskoj ravni odabranih MgH₂:PM sistema. Bcp i rcp su označene crvenim i plavim krugovima, redom, a ccp zelenim. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

GLAVA 5. MgH₂ SA PRIMESAMA PRELAZNIH METALA TREĆE PERIODE



Slika 5.11 b. Isto kao na slici 5.11 a, samo u (1-10) kristalografskoj ravni. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Sličnost MgH₂:Sc sa čistim MgH₂ (slika 5.10) je očigledna u obe ravni. Konveksni oblik površi topološkog atoma Sc (slika 5.11a, 5.11b) je sličan magnezijumovom, broj, vrsta i raspored kritičnih tačaka su identični, a AIM naelektrisanja unutar oblasti atoma su uporedivih vrednosti (slika 5.12a). To navodi na zaključak da Sc najmanje perturbuje strukturu MgH₂ elemenata 3d serije.



Slika 5.12. a) AIM naelektrisanje atoma u MgH₂ i jedinjenjima MgH₂:PM serije. b) Gustine naelektrisanja u bcp u prvoj (b1), drugoj (b2) i trećoj (b3) koordinaciji PM. Vrednosti za MgH₂ su prikazane (levo) radi poređenja; c) prikaz prostornog rasporeda b1, b2 i b3 u ravni (1-10). Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

AIM naelektrisanje je razlika elektronskog naelektrisanja sadržanog u atomskom basenu i naelektrisanja jezgra i smatra se kvantitativnom merom jonosti u kristalnoj rešeci. Pozitivne vrednosti ove veličine ukazuju na osiromašenje naelektrisanja. Na slici 5.12 a) predstavljeno je AIM naelektrisanje atoma za celu seriju MgH₂:PM. Može se uočiti da Sc otpušta skoro istu količinu naelektrisanja (1,623e) kao i Mg (1,627e), što dovodi do slične količine naelektrisanja koje se akumulira na nsH atomima oko Mg (-1,814 e/H) i Sc (-1,788 e/H). Posledica je da su Sc-H veze (slika 5.2, tabela 5.2) malo duže od Mg-H veza, uglavnom zbog većeg jonskog radijusa Sc. Veliki transfer naelektrisanja sa metala na vodonik i skoro sferan oblik H atoma vidljiv na slici 5.11a) takođe ukazuje na dominantno jonski karakter Sc-H i Mg-H interakcije. Rezultat ove Teze, da se AIM naelektrisanje za PM i H atome menja za više od 60% kroz 3d seriju je u suprotnosti sa rezultatima Čena i saradnika [18] da su varijacije jonosti strogo lokalizovane oko prelaznog metala i gotovo nezavisne od njegove vrste. Može se uočiti da AIM naelektrisanja atoma, a samim tim i jonost veze ima isti trend kao i dužine veza. Ova naelektrisanja opadaju sa popunjavanjem 3d orbitale: od 1,623e za Sc do 0,465e za Ni. Nakon Ni, AIM naelektrisanje raste dostižući 0,873e za Zn, sa topologijom naelektrisanja koja u MgH₂:Zn u nekim aspektima podseća na onu u MgH₂:Sc. Ovo upućuje na zaključak da je jonski uticaj na koheziju veći za PM sa skoro praznom i skoro popunjenom 3d orbitalom, dok od Mn do Co veza PM-H ima značajnu kovalentnu komponentu. Cu sa H atomima interaguje na dva različita načina, Cu-H4 interakcija je u većoj meri jonska (interakcija zatvorenih ljuski), a Cu-H2 interakcija ima veći kovalentni doprinos (interakcija otvorenih ljuski), što će biti potvrđeno tokom diskusije, a na osnovu drugih izračunatih parametara.

Analiza naelektrisanja duž pravaca koji povezuju PM i nsH atome (slike 5.9 a i b) pružaju objašnjenje za PM-H trendove veza na slici 5.2. U MgH₂, naelektrisanje otpušteno sa Mg je raspodeljeno i između dva H4 atoma iz Mg ns-koordinacije i odgovorno je za formiranje veze između njih. U svim MgH₂:PM sistemima postoji 6 *bcp* u prvoj koordinaciji oko PM i odsustvo interakcije između H4 atoma. Udaljavanjem od PM, bitna svojstva gustine naelektrisanja ostatka matrice MgH₂ se ponovo pojavljuju i

u prvoj koordinaciji oko svih nnsMg atoma opet se uspostavlja H-H interakcija. U MgH₂, *bcp*(H-H) ima visoku simetriju, nalazi se na sredini između dva H atoma u ravni (110), a u normalnoj (1-10) ravni - između dve kolinearne i ekvivalentne *rcp* na pravcu između dva Mg atoma (slika 5.10). Kao što je već navedeno, oko PM primesa slika je drugačija, jer je naelektrisanje u većoj meri lokalizovano na PM-H pravcu. Posledica toga je osiromašenje naelektrisanja između nsH atoma u prvoj PM koordinaciji, što objašnjava odsustvo direktne H-H interakcije. Zbog odsustva te *bcp* nije zadovoljen ni uslov za formiranje *rcp* (slika 5.11 a), tako da opstaju samo *rcp* udaljenije od PM, koje se kroz seriju pomeraju sve bliže nnsMg atomima. Kao i *bcp* (H-H), sekvenca *rcp-bcp-rcp* je očuvana kroz celu seriju 3d prelaznih metala oko Mg atoma u daljim koordinacijama PM.

Interesantno je napomenuti da se u (110) ravni, površ atomskog poliedra Sc na levoj i desnoj strani završava simetričnim *rcp*, koje predstavljaju minimume $\rho(r)$ u toj ravni. Za Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co i Ni te *rcp* postaju minimumi $\rho(r)$ u prostoru - *ccp*, što implicira da navedeni elementi uzrokuju osiromašenje i u ravni normalnoj na (110). Za Cu ove tačke ponovo imaju *rcp* prirodu, odnosno osiromašenje naelektrisanja je opet lokalizovano u ravni i na kraju, rogljevi Zn atomske oblasti su opet *ccp*.

Gustine naelektrisanja u *bcp* između PM i H atoma (ρ_{b1}), nsH i nnsMg (ρ_{b2}) i nnsMg i nnsH (ρ_{b3}) koje su prikazane na slici 5.12 b) korisne su za procenu uticaja koncentracije naelektrisanja u vezama u okruženju svake pojedinačne PM primese. Može se videti da ρ_{b1} ima suprotan trend od AIM naelektrisanja na PM primesama (slika 5.12 a) i PM-nsH rastojanja (slika 5.2). Ako se ρ_b prihvati kao mera jačine veze, najjače bi bile Co-H veze (koje su i najkraće PM-H veze) i Cu-H₂ veze (koje su značajno kraće i drugačije prirode od Cu-H₄ veza). Vrednost ρ_{b1} između Co i H je 0,574 e/Å³ i tri puta je veća od one između Mg i H u MgH₂ (0,183 e/Å³). Istovremeno Mg otpušta 1,627e, što je mnogo više naelektrisanja nego što otpušta Co (0,483e). Obe navedene činjenice upućuju na zaključak da je Mg-H veza dominantno jonska, a da je Co-H veza u značajnoj meri kovalentna, sa naelektrisanjem koje je jako lokalizovano između Co i H atoma. Nasuprot tome, ρ_{b2} vrednosti koje definišu nsH-nnsMg interakciju u drugoj

koordinaciji oko PM su niže od odgovarajućih u čistom MgH₂, imaju suprotan trend od trenda ρ_{b1} , što ukazuje na neku vrstu ekraniranja odnosno kompenzacije efekta, koji usled dopiranja nastaju u prvoj koordinacionoj ljusci PM. Ovim je potvrđen i zaključak iz [95] da je u odnosu na ostatak jedinjenja vezivanje H jače u prvoj, a slabije u drugoj koordinaciji PM. Vrednosti ρ_{b3} u trećoj koordinaciji su očekivano približno iste kao i u čistom MgH₂ jedinjenju, bez posebno izraženog trenda, na osnovu čega zaključujemo da uticaj PM primesa doseže uglavnom do druge koordinacije.

5.6 Priroda veze i jonski radijusi

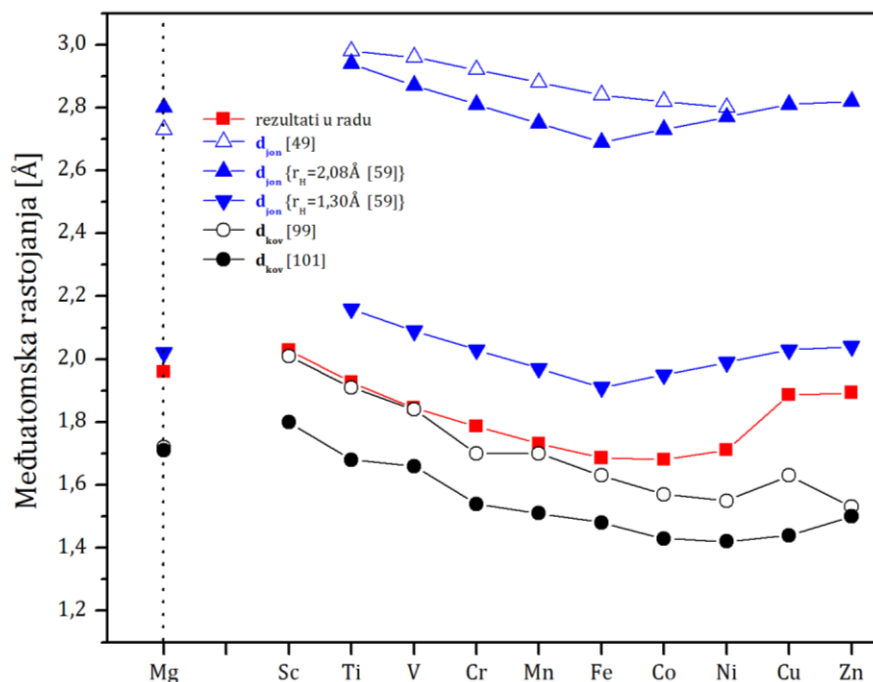
Kako bi se dobio dodatni uvid u prirodu PM-H veze, upoređena su izračunata međuatomska rastojanja i rastojanja dobijena sabiranjem karakterističnih jonskih radijusa H, 2,08 Å [49] i 1,30 Å [69] i jonskih radijusa Mg i PM u koordinaciji 6 pri naelektrisanju 2+ [59] (tabela 5.2, slika 5.13). Podaci za Sc nisu dostupni.

Tabela 5.2. Jonski (r_{jon}), kovalentni (r_{kov}) radijusi, karakteristična međuatomska rastojanja (d), ukupna elektronska energija (E) i entalpija formiranja (ΔH) sistema MgH₂ i MgH₂:PM. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

PM	r_{jon} [Å] ^a	r_{kov} [Å] ^b	d [Å]					E [Ryd]	ΔH [kJ/mol H ₂] ^f
			PM-H2	PM-H4	PM- nsMg	PM- nnsH	PM- nnsMg		
*Mg	0,72	1,41	1,959 1,95 ^c	1,944 1,95 ^c	3,019	3,428	3,532	-403,037	-69,51 ^e -71,98
Sc	-	1,70	2,013	2,023	3,061	3,476	3,593	-7576,417	-70,56
Ti	0,86	1,60	1,920 1,916 ^d	1,931 1,905 ^d	3,061 3,041 ^d	3,510 3,440 ^d	3,534	-7755,504	-60,64 ^e -61,88
V	0,79	1,53	1,850	1,854	3,061	3,542	3,519	-7946,430	-55,05
Cr	0,73	1,39	1,795	1,793	3,061	3,556	3,510	-8149,518	-51,40
Mn	0,67	1,39	1,732	1,727	3,061	3,570	3,491	-8365,082	-54,13
Fe	0,61	1,32	1,685	1,687	3,061	3,586	3,454	-8593,414	-57,41
Co	0,65	1,26	1,683 1,789 ^d	1,684 1,802 ^d	3,061 3,025	3,551 3,458 ^d	3,501	-8834,697	-53,23 ^e -52,39
Ni	0,69	1,24	1,719	1,730	3,061	3,528	3,514	-9089,429	-54,25
Cu	0,73	1,32	1,781	1,888	3,061	3,534	3,525	-9357,792	-51,72
Zn	0,74	1,22	1,876	1,906	3,061	3,503	3,539	-9640,061	-60,32

^a) Šenon Pruitovi efektivni jonski radijusi za koordinacioni broj 6 [59]; ^b) Kovalentni radijusi [99]; ^c) Eksperiment [100]; ^d) Relaksirana rastojanja dobijena LAPW proračunima [95]; ^e) Entalpije formiranja dobijene LAPW proračunima [95]; ^f) Entalpije formiranja dobijene u ovom radu. *Siva polja se odnose na jedinjenje MgH₂, pa su odgovarajuće vrednosti rastojanja Mg-H2 i Mg-H4.

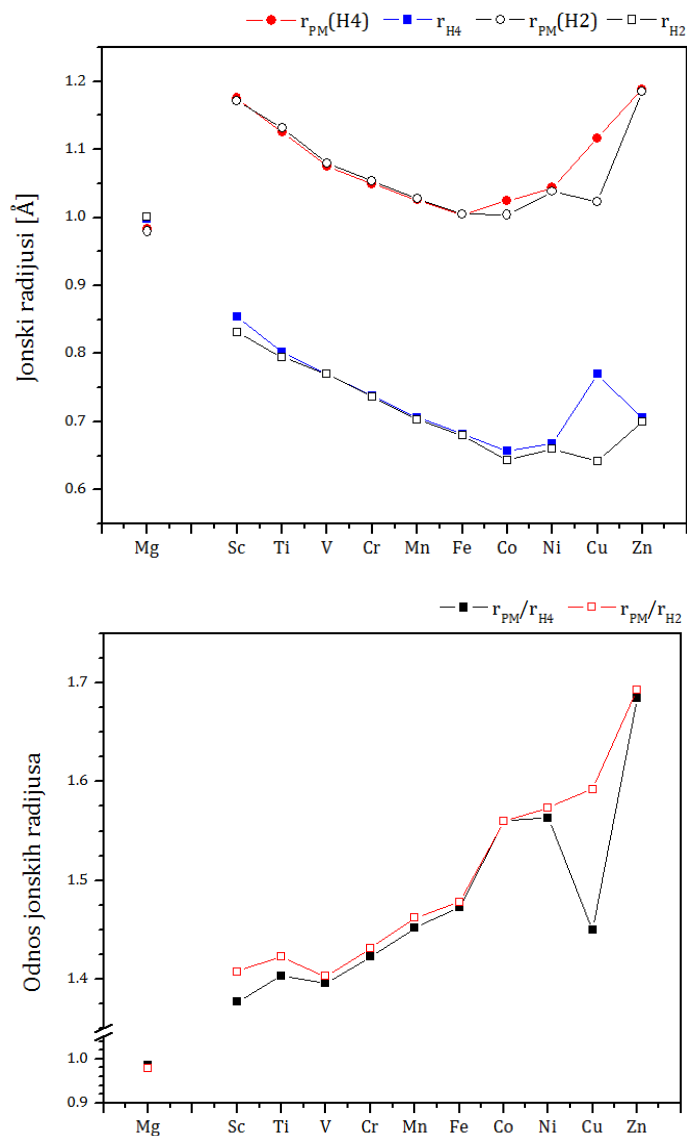
Na slici 5.13 su prikazana i rastojanja dobijena korišćenjem Paulingovog modela jonskih radijusa, kao i usrednjenog [99] i kovalentnog radijusa jednostruke veze [101] sa kovalentnim radijusima vodonika 0,31 Å i 0,32 Å, redom.



Slika 5.13. Međuatomska rastojanja dobijena na osnovu proračuna relaksirane strukture MgH₂:PM rezultati Teze, sumiranjem Paulingovih [49] i Šenon-Pruitovih [59] kristalnih jonskih radijusa; usrednjenih [99] i kovalentnih radijusa jednostruke veze [101]. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

Direktno poređenje ovih rezultata nije uputno, ali trendovi mogu da daju određene informacije. Minimum d_{ion} je dobijen za Fe-H vezu, što je drugo po redu najkraće izračunato rastojanje (slika 5.2). Prilično strma zavisnost d_{ion} bi se mogla "ublažiti" ako bi se uzela u obzir kompresibilnost PM i posebno H jona (videti zavisnost r_{nsH} rastojanja duž serije na slici 5.14a). Sa izračunatim vrednostima najbolje se slažu one dobijene po modelu usrednjenog kovalentnog radijusa, mada odstupanje raste ka kraju serije, posebno za Cu i Zn. Rastojanja dobijena na osnovu kovalentnog radijusa za slučaj jednostruke veze i ona sa jonskim radijusima i $r_H = 1,30 \text{ \AA}$ dobro prate

trend izračunatih vrednosti (sistematsko odstupanje je oko 0,2 Å ispod i iznad izračunatih vrednosti za dva modela, redom). Ovi rezultati podržavaju prethodno iznete koji ukazuju na značaj kovalentne interakcije kod PM-nsH veze. Na slikama 5.14 a) i b) su predstavljeni AIM radijusi PM i nsH kao i njihovi odnosi (r_{PM}/r_{H2} i r_{PM}/r_{H4}).



Slika 5.14. a) AIM radijusi jona: r_{PM} (u H4 i H2 pravcu) i r_{nsH} (H4 i H2) i b) njihovi odnosi za celu seriju MgH₂:PM. Vrednosti za MgH₂ su date radi poređenja (levo). Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2017) - originalno delo autora [87].

U MgH₂, *bcp*(Mg-H) se nalazi praktično na sredini međuatomskog rastojanja, pri čemu su AIM radijusi Mg i H skoro isti. Slika u prvoj koordinaciji PM se primetno razlikuje. Na pravcima duž kojih PM gradi veze sa H, svi AIM radijusi PM su značajno veći od H radijusa, jer je *bcp*(PM-H) udaljenija od PM, zbog čega je njeno rastojanje do H atoma kraće. Odnos radijusa r_{PM}/r_{H2} se kreće od 1,4 za Sc do 1,6 za Cu i blizu 1,7 za Zn. U PM-H4 pravcu, najveća vrednost tog odnosa je za Co i Ni, sa izraženim padom za Cu. Dobijeni rezultati su između onih koje predviđa jonski model jer je Paulingov radijus H jona prevelik i kovalentni model po kome je H radijus značajno manji od bilo kog PM radijusa.

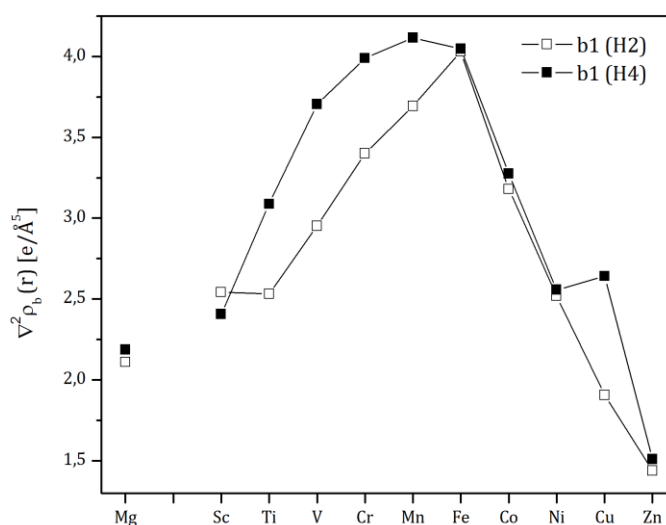
Iz prikazanih rezultata se vidi da konvencionalni modeli (jonski i kovalentni) ne mogu u potpunosti da opišu prirodu veza, koje formira PM primesa u MgH₂ matrici. Razlika među *bcp*(Cu-H) duž pravaca Cu-H2 i Cu-H4 potiče od specifične prostorne raspodele *d* stanja pocepanih u kristalnom polju prve koordinacije PM, što objašnjava različite Cu-nsH dužine veza i njihovu prirodu. Veća vrednost r_{Cu} duž H4 pravca je posledica osiromašenja *3d* naelektrisanja Cu duž tog pravca. To potvrđuju i vrednosti u ρ_b , koje su u *bcp*(Cu-H4) i *bcp*(Cu-H2) 0,3537 e/Å³ i 0,5698 e/Å³, redom. Razlog za ovaj efekat može biti inverzna Jan–Telerova (Jahn-Teller) kompresija duž *z* ose oktaedra prve koordinacije, koju prati cepanje e_g i t_{2g} stanja i snižavanje energije $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} stanja. Ovaj efekat se može videti na slici 5.6, gde je najniži popunjeni MgH₂:Cu pik oko Fermijevog nivoa potiče od hibridizacije $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} stanja. Skraćivanje PM-H veza je praćeno smanjivanjem i r_H i r_{PM} atoma. U slučaju najkraćih rastojanja (Fe-H i Co-H), atomi imaju najmanje AIM radijuse, ali je ujedno vrednost naelektrisanja u *bcp*(PM-H) najveća (slika 5.12 b), što je suštinski različito od situacije u dominantno jonskom MgH₂ jedinjenju.

Izračunate entalpije formiranja MgH₂:PM sistema su date u tabeli 5.2, zajedno sa ranije dobijenim vrednostima za MgH₂, MgH₂:Ti i MgH₂:Co [95]. Generalno, entalpije formiranja i opadanje stabilnosti imaju sličan trend kao PM-H rastojanja i AIM naelektrisanje atoma. Ovo je posebno izraženo na početku i na kraju serije, dok vrednosti za Fe, Co i Ni više odstupaju od ovog trenda. Moguće objašnjenje može da

leži u činjenici da su svi MgH₂:PM sistemi računati ne uzimajući u obzir spinsku polarizaciju, pa tako ni mogući magnetni doprinos PM stabilnosti sistema.

5.7 Laplasijan gustine naelektrisanja u *bcp*

Priroda interakcije između atoma se može proceniti i preko vrednosti i znaka laplasijana u *bcp* - $\nabla^2 \rho_b$. Vrednosti za celu seriju 3*d* PM su predstavljene na slici 5.15.



Slika 5.15. Vrednosti $\nabla^2 \rho_b$ u PM-H2 i PM-H4 *bcp* za sve MgH₂:PM sisteme.

Po definiciji pozitivne vrednosti $\nabla^2 \rho_b$ su karakteristične za situaciju u kojoj je došlo do osiromašenja naelektrisanja u *bcp*, što ukazuje na dominantno jonsku interakciju. Međutim, laplasijan ne reprodukuje dobro elektronsku strukturu težih elemenata, zbog čega njegova upotreba u interpretaciji prirode međuatomskih interakcija u sistemima izučavanim u ovom radu nije pouzdana. Kada su u pitanju prelazni metali, posebno se moraju uzeti u obzir njihova sledeća svojstva:

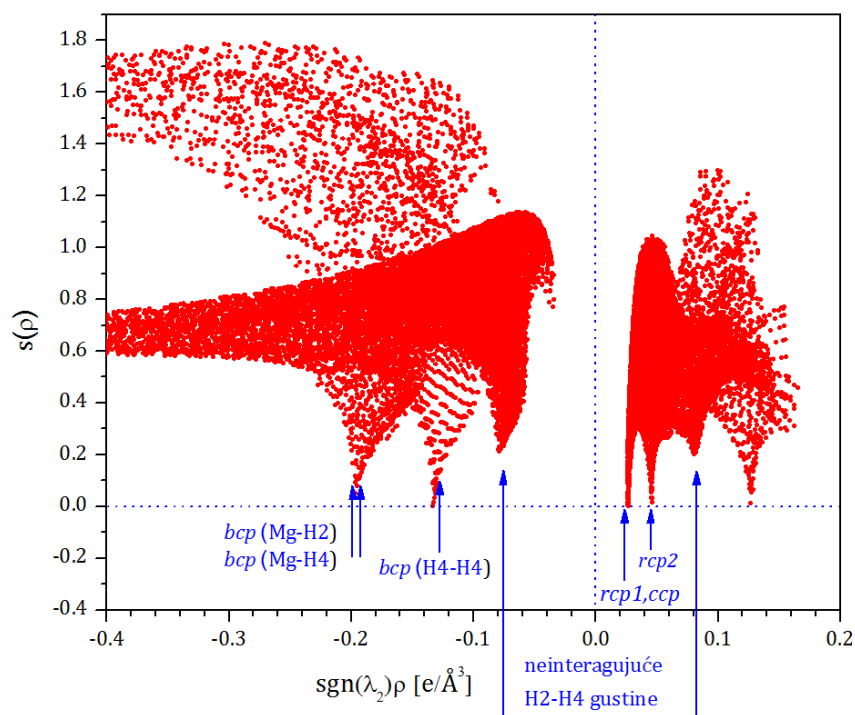
- prisustvo kontrahovanih $(n-1)d$ i difuznih *ns* elektronskih orbitala
- odsustvo negativne oblasti $\nabla^2 \rho$ (oblasti lokalno koncentrisanog naelektrisanja) u poslednjoj ljusci svih prelaznih metala

- c) veliki broj 'core' elektrona
- d) veliki radijusi atoma.

Sva ova svojstva utiču na raspodelu vrednosti laplasijana na atomskom nivou, kao i u sistemima koji sadrže PM, zbog čega trend ove veličine ne prati trendove prethodno analiziranih veličina [102].

5.8 Redukovani gradijent gustinenaelektrisanja

Na slici 5.16 prikazan je NCI grafik koji daje funkcionalnu zavisnost redukovanog gradijenta gustine naelektrisanja od proizvoda gustine naelektrisanja i znaka druge svojstvene vrednosti hesijana - $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$, u prvom koordinacionom poliedru Mg u čistom MgH₂.

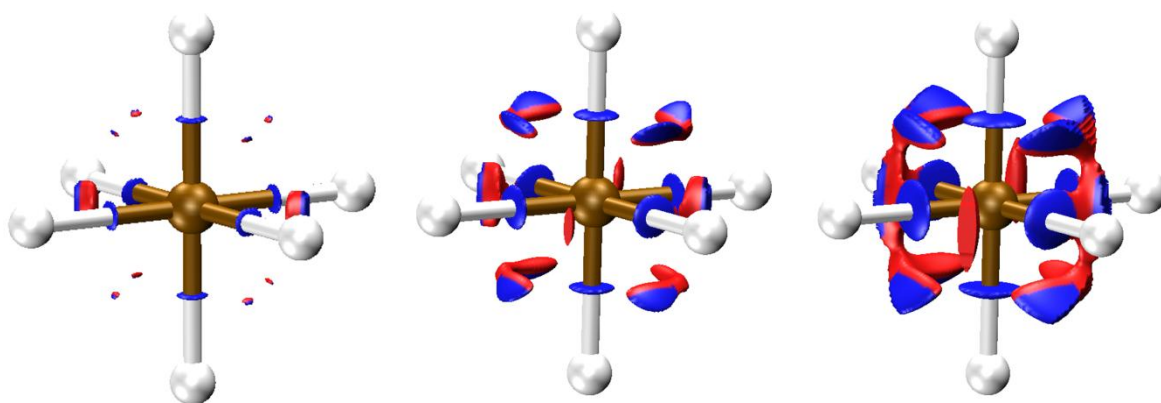


Slika 5.16. Redukovani gradijent gustine naelektrisanja u čistom MgH₂ u funkciji $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$. Plavim strelicama su označeni položaji karakterističnih detalja topologije $\rho(r)$.

NCI grafik MgH₂ je znatno kompleksniji od grafika alkalnih hidrida (slika 4.15), mada su osnovne karakteristike jonskog sistema i dalje očuvane. Dodatni detalji (neinteragujuće H₂-H₄ gustine, slika 5.16) ukazuju da u MgH₂ postoji preraspodela naelektrisanja koja nema stabilizacioni uticaj na koheziju.

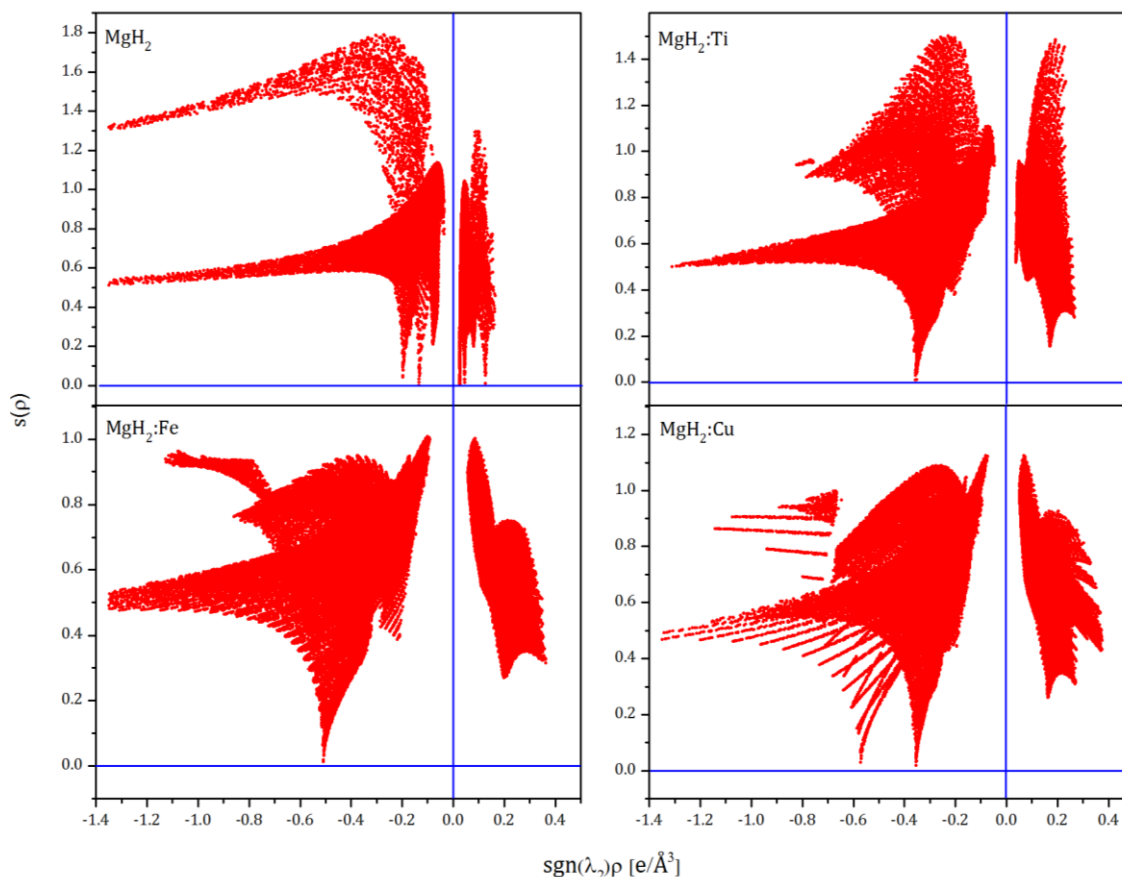
Pored minimuma $\rho(r)$ duž pravca koji spaja najbliže susede (Mg-H₂ i Mg-H₄) i odgovara *bcp*, vidljiva je i interakcija H₄-H₄ drugih suseda. Gustina naelektrisanja u ovoj *bcp* tački iznosi oko 2/3 vrednosti gustine u *bcp*(Mg-H), što ukazuje da njen doprinos ukupnoj koheziji sistema nije zanemarljiv. Pored ovih minimuma, postoje dva pika sa nižim vrednostima gustine ($|\rho| \sim 0,1$) i sa negativne i sa pozitivne strane $sgn(\lambda_2)\rho$. Međutim, u ovim tačkama gradijent gustine nije nula, pa samim ovo nisu kritične tačke $\rho(r)$. Po standardnoj NCI interpretaciji ove gustine predstavljaju *neinteragujuće oblasti* naelektrisanja.

Na slici 5.17 dat je standardni NCI prikaz izopovrši konstantnog redukovano gradijenta gustine naelektrisanja *s* u prvom koordinacionom poliedru Mg u čistom MgH₂, koji omogućava prostorno lociranje oblasti sa negativnom (plavo) i pozitivnom (crveno) gustinom naelektrisanja. Plavi diskovi odgovaraju oblasti oko *bcp*(Mg-H₄), a takođe se vide i plavo-crvene oblasti duž pravca koji spaja H₄ atome i koje odgovaraju *rcp-bcp* sekvenci. Neinteragujuće oblasti između H₂ i H₄ drugih suseda su najočiglednije za *s*=0,22 i vide se kao sitne oblasti simetrične u odnosu na (110) i (1-10) ravan i deo su šire preraspodele naelektrisanja koje u celini stabilišu sistem.



Slika 5.17. S leva na desno, NCI izopovrši za *s*=0,22, *s*=0,3 i *s*=0,4 u čistom MgH₂.

Na slici 5.18 prikazane su zavisnosti s od $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$ u prvom koordinacionom poliedru primesa prelaznog metala (Ti, Fe i Cu). Radi poređenja, prikazana je i odgovarajuća funkcionalna zavisnost u prvoj koordinaciji oko Mg u čistom MgH₂.

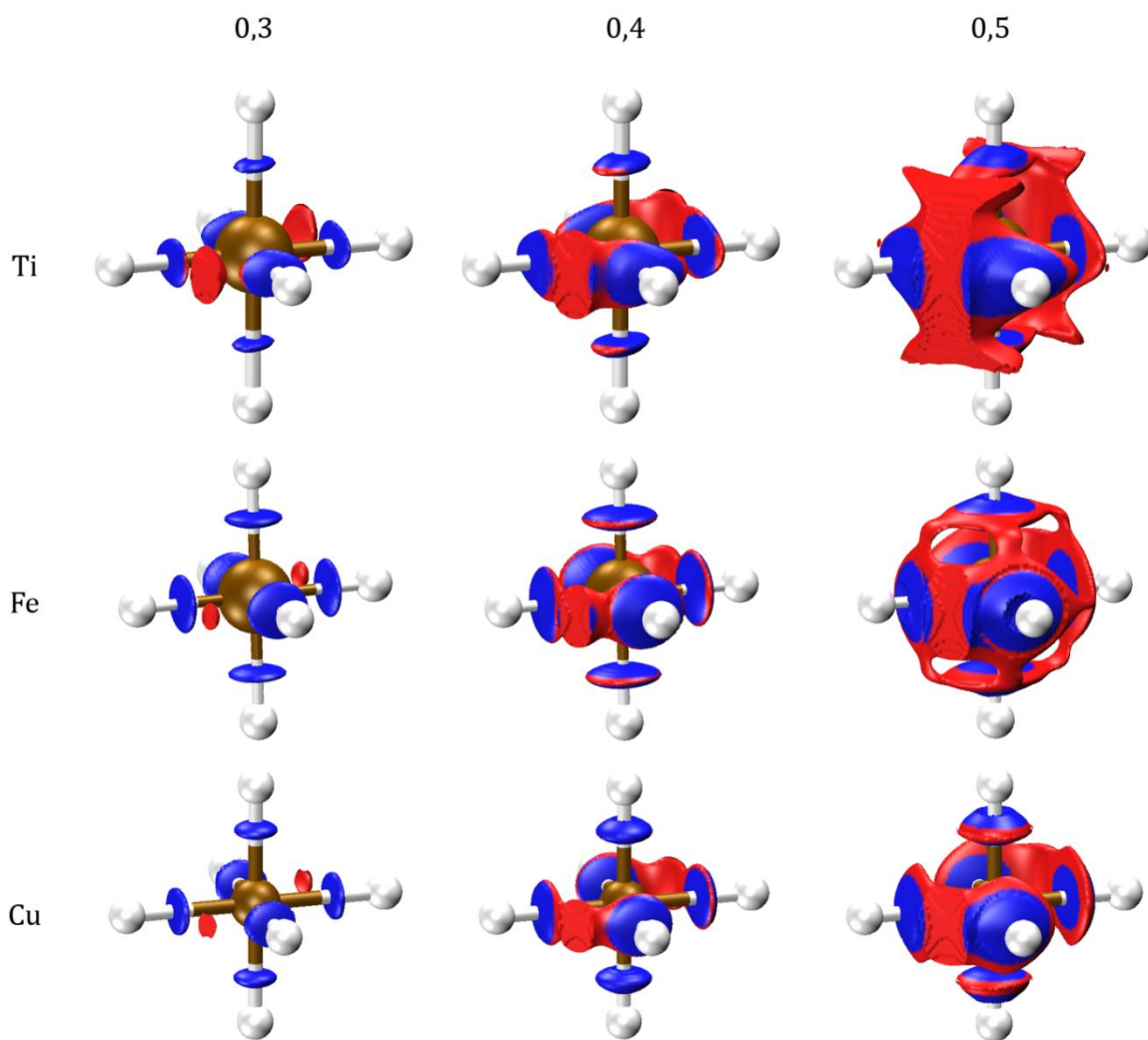


Slika 5.18. Grafici zavisnosti redukovanoj gradijenta gustine od $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$ za čist MgH₂, MgH₂:Ti, MgH₂:Fe i MgH₂:Cu, redom.

Za razliku od pikova na negativnoj (privlačnoj strani) $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$ kod MgH₂, koji odgovaraju interakcijama prvih i drugih suseda, situacija kod prvih okruženja prelaznih metala je jednostavnija. Prisutna je samo interakcija PM sa prvim susedima (H), što je u skladu sa rezultatima AIM analize, koji takođe ukazuju na odsustvo drugih interakcija, koje postoje u čistom MgH₂. Povećane vrednosti gustine naelektrisanja na kojima se nalaze NCI pikovi u MgH₂:PM sistemima su direktna posledica većeg udela usmerenih interakcija, koje potiču od otvorenih ljuski, pri formiranju veza u ovim

sistemima. Ova koncentracija naelektrisanja u PM-H vezama objašnjava odsustvo direktne interakcije između H₂-H₄ atoma u okruženju prelaznog metala. Naelektrisanje jedinog privlačnog pika raste od Ti do Fe, dok je na prvi pogled situacija drugačija za Cu. Razlika u položajima dva NCI pika koja se vide u negativnoj oblasti x ose za Cu, kao i činjenica da je najveća količina naelektrisanja koncentrisana u nižem piku posledica su velike distorzije koordinacionog poliedra ovog elementa. Najveća gustina naelektrisanja (pored one za Co) u *bcp*(Cu-H₂) odgovara najkraćoj vezi prelaznog metala i vodonika u celoj seriji. Drugi pik Cu-H₂ ima znatno manju gustinu naelektrisanja čak i od odgovarajućeg Ti-H pika u MgH₂:Ti. Neinteragujuće gustine naelektrisanja duž pravaca između bližih vodonika u drugoj koordinaciji oko PM su donekle prisutne kod gvožđa, a skoro potpuno odsutne kod drugih prelaznih metala, što je u oštrm kontrastu sa situacijom u čistom MgH₂.

Na slici 5.19 prikazane su izopovrši redukovanoj gustine u prvom koordinacionom poliedru prelaznih metala u MgH₂:PM sistemima, PM= Ti, Fe i Cu, za različite odgovarajuće vrednosti. Vidi se da su gustine naelektrisanja bolje definisane i lokalizovane u koordinacionom poliedru Mg u čistom MgH₂ (slika 5.17) nego u koordinacionim poliedrima PM u sistemima MgH₂:PM. Za male vrednosti *s*, oblasti u MgH₂ i dopiranim sistemima izgledaju slično, s tim što su oblasti oko *bcp* duž pravaca koji povezuju PM sa prvim susedima izraženije i veće, dok van tih pravaca nema mnogo detalja, u skladu sa činjenicom da kritične tačke između drugih suseda unutar prve PM koordinacije ne postoje. Za veće vrednosti *s* situacija postaje zamršenija, kao posledica preraspodele veće količine naelektrisanja, koje je uzeto u obzir i načina na koji su tom preraspodelom obuhvaćena vezujuća, nevezujuća i razvezujuća stanja, koja se popunjavaju duž serije PM. Zbog toga je detaljna analiza NCI grafika veoma složena, ali velika razlika u NCI paternima uočena između čistog MgH₂ i dopiranih sistema sasvim sigurno može povezati sa preraspodelom naelektrisanja u PM-H vezama i rastućem udelu interakcije otvorenih ljuski kod dopiranih sistema u odnosu na čist MgH₂.



Slika 5.19. NCI izopovrši za prve PM koordinacione poliedre oko Ti, Fe i Cu, koje odgovaraju vrednostima s od 0,3, 0,4 i 0,5, redom. Vrednosti $\text{sgn}(\lambda_2)\rho$ prikazane su od minimalne negativne (plava) do maksimalne pozitivne (crvena).

Zaključak

U ovom radu su predstavljeni rezultati detaljnih proračuna elektronske strukture hidrida alkalnih metala i MgH_2 dopiranog sa $3d$ prelaznim metalima, sa posebnim osvrtom na topološke osobine skalarnog polja gustine naelektrisanja i vektorskog polja gradijenta gustine naelektrisanja, u okviru kvantne teorije "atoma u molekulima". Strukture i elektronska svojstva su dobijena na osnovu proračuna korišćenjem LAPW i PAW formalizama.

Elektronska struktura i topološke osobine alkalnih hidrida posmatrani su u ovom radu preko poređenja sa širokom klasom alkalnih halida, sistema sa identičnom kristalnom strukturom i umnogome sličnim elektronskim osobinama. Sličnost osobina se pre svega manifestuje kroz ulogu koju vodonik i halogeni elementi imaju u interakciji sa alkalnim metalima. Iako pripadnik iste grupe kao i alkalni metali, vodonik zbog specifičnosti elektronske konfiguracije ima ulogu elektronskog akceptora, kao i halogeni elementi. Po dužini veza, hidridi očekivano nalikuju alkalnim fluoridima, sa velikim intervalom u kome se parametar ćelije nalazi, što je posledica velike kompresibilnosti jona vodonika. S druge strane, po jonosti, zbog niže elektronegativnosti više nalikuju jodidima.

AIM topološkom analizom i na osnovu ustanovljenog broja neekvivalentnih kritičnih tačaka n , b , r i c u primitivnoj ćeliji, uvedena je klasifikacija prema kojoj su ispitivana jedinjenja razvrstana u različite topološke klase. Proračunima prikazanim u ovom radu su pronađene dve topološke klase: 2111 i 2211, među pripadnicima klasa alkalnih hidrida i halida. Razlog zbog koga nije pronađena 2222 klasa leži u specifičnostima tretmana izmensko-korelacionih efekata u LAPW formalizmu.

Dodatno anjon-anjon vezivanje je nađeno kod pripadnika 2211 klase. Poreklo tog naelektrisanja je sa donora, ali nije završilo na akceptoru, zbog anjon-anjon odbijanja, rezonantne je prirode, dok istovremeno kompenzuje (ekranira) i katjon-katjon interakciju.

Kandidati za prelaze iz jedne u drugu topološku klasu odnosno za postojanje topoloških prelaza su LiH, KBr i RbI. Ispostavlja se da je velika kompresibilnost jona, a samim tim i adaptibilnost strukture na sabijanje, razlog zašto je ovakav prelaz kod LiH malo verovatan. Kod druga dva kandidata se ispostavlja da su ovi prelazi mogući, ali i verovatno sakriveni strukturnim B1-B2 faznim prelazima pri sabijanju.

Korišćenjem NCI formalizma, ispostavlja se da je NaH neka vrsta prelazne forme između dve topološke klase, iako nominalno pripada 2111 klasi. Postojanje širokog platoa između katjona, velikog karakterističnog pika neinteragujućeg naelektrisanja na privlačnoj, kao i simetričnog *rcp* pika na odbojnoj strani NCI izopovrši ide u prilog toj tvrdnji.

U proračunima elektronske strukture MgH₂ dopiranog sa *3d* prelaznim metalima dobijeni su karakteristični trendovi u strukturnim, termodinamičkim i topološkim parametrima koji bacaju svetlo na jačinu i prirodu interakcije prelaznih metala sa matricom MgH₂. Čak i u okviru ovog izuzetno pojednostavljenog modela, dobijeni rezultati su u skladu sa eksperimentalnim opažanjima da su najefikasniji u destabilizaciji matrice hidrida prelazni metali u sredini serije. Jačina, priroda i posledično dužina njihove veze sa susednim vodonikovim atomima je takva da je ukupni efekat takav da slabi ostatak matrice MgH₂, o čemu svedoči i redukovana entalpija formiranja dopiranih sistema.

Kada govorimo o opaženim trendovima, PM-H i PM-Mg dužine veza opadaju od Sc i Ti sa skoro nepopunjenim *3d* orbitalama, dostižući minimum za Fe i Co. Nadalje trend se menja za kasnije članove serije, Cu i Zn sa (skoro) potpunim *3d* orbitalama. Rastojanja PM-nnsH1 prate suprotan trend ukazujući da ova atomska ljuska kompenzuje perturbaciju uzrokovanu PM dopantom u MgH₂ rešeci. Naime, položaj naredne udaljenije ljuske nnsH2, ispoljava mnogo slabiju zavisnost od vrste PM dopanta nego što je to slučaj za bliže ljuske.

Dominantna uloga jonskog vezivanja PM-H interakcije za PM od početka (Sc, Ti) i na kraju (Cu, Zn) serije je oslikana visokim vrednostima AIM naelektrisanja i

niskim vrednostima gustine naelektrisanja u *bcp*. S druge strane, indikacije značajnog kovalentnog doprinosa u ovim sistemima, posebno za Mn, Fe i Co su:

- niske vrednosti AIM naelektrisanja atoma,
- visoka vrednost gustine naelektrisanja u *bcp*,
- dobro slaganje između kovalentnih radijusa i izračunatih PM-H rastojanja.

Nabrojane stavke vode ka zaključku da je promena okupacije *3d* orbitale praćena promenom prirode PM-H veze, preferentno dužih i jonskih interakcija za elemente sa početka i kraja serije i kraćih i direktnijih veza sa više lokalizovanog naelektrisanja u njima za PM iz sredine serije. Po mnogim aspektima analize za $\text{MgH}_2\text{:Ni}$ se može reći da je granični slučaj.

Opaženi trendovi su omogućeni cepanjem *3d* stanja PM u njihovom deformisanom koordinacionom oktaedru i njihovom određenom mešanju. Jan-Telerov efekat je posebno naglašen za $\text{MgH}_2\text{:Cu}$ i vodi ka formiranju dva tipa Cu-H interakcija, različitih dužina i karaktera.

Dobijeni rezultati obezbeđuju sliku kompleksnog uzajamnog delovanja različitih PM i H u dominantno jonskoj MgH_2 matrici i zadovoljavajuće objašnjavaju uočene trendove međuatomskih rastojanja Mg-H i jačinu interakcije.

Topološka analiza gustine naelektrisanja na osnovu koncepta "atoma u molekulima" je izuzetan metod kojim se na jedinstven način kvantifikuju osobine ovih složenih sistema. Njime se potvrđuje postojanje H-H interakcije u MgH_2 , i njeno odsustvo u prvoj koordinaciji u dopiranim sistemima, čime se razjašnjava glavni mehanizam destabilizacije MgH_2 prelaznim metalima. Vredno je istaći da se parametri AIM topološke analize ispitivani u ovom radu (veličina i oblik regiona privlačenja, broj, vrsta i raspodela kritičnih tačaka, naelektrisanje locirano u *bcp* i AIM naelektrisanje atoma) mogu koristiti generalno u svrhu procene i poređenja vrste i mere perturbacije koja nastaje usled uvođenja nečistoće u određenu matricu.

Bibliografija

1. P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan. Magnesium and magnesium alloy hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11:169-192, 1986.
2. R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer. ISBN: 978-0-387-77711-5, 2009.
3. C.M.G. Araújo. *Hydrogen Storage Materials Design, Catalysis, Thermodynamics, Structure and Optics*. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 408. ISBN: 978-91-554-7129-3, 2008.
4. G. Walker. *Solid-state hydrogen storage materials and chemistry*. Woodhead Publishing Limited. ISBN 978-1-84569-270-4, 2008.
5. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 978-3-527-30817-0, 2008.
6. G. Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295:877–888, 1999.
7. W. Yu, C. Jin, A. Kohlmeyer. First principles calculation of phonon dispersion, thermodynamic properties and B1-to-B2 phase transition of lighter alkali hydrides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:1-15, 2007.
8. L. George, S.K. Saxena. Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:5454-5470, 2010.
9. T. Noritake, S. Towata, M. Aoki, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata. Charge density measurement in MgH₂ by synchrotron X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 356–357:84–86, 2003.
10. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 292: 247-252, 1999.
11. A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbović, M. Vittori Antisari. Hydrogen desorption from ball milled MgH₂ catalyzed with Fe. *European Physical Journal B*, 43:19-27, 2005.

12. K-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann. Effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:2400-2407, 2007.
13. W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann. Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, 322:L5-L9, 2001.
14. A. Montone, J. Grbović Novaković, M. Vittori Antisari, A. Bassetti, E. Bonetti, A.L. Fiorini et al. Nano-micro MgH₂-Mg₂NiH₄ composites: tailoring a multichannel system with selected hydrogen sorption properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:2926-2934, 2007.
15. J. Grbović Novaković, Lj. Matović, M. Drvendžija, N. Novaković, D. Rainović, M. Šiljegović et al. Changes of hydrogen storage properties of MgH₂ induced by heavy ion irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:1876-1879, 2008.
16. I. Milanović, S. Milošević, Lj. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, R. Checchetto, J. Grbović Novaković. Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:12152-12158, 2013.
17. S. Milošević, I. Milanović, B.P. Mamula, A. Đukić, D. Rajnović, L. Pasquini, J. Grbović Novaković. Hydrogen desorption properties of MgH₂ catalysed with NaNH₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:12223-12229, 2013.
18. D. Chen, Y.M. Wang, L. Chen, S. Liu, C.X. Ma, L.B. Wang. Alloying effects of transition metals on chemical bonding in magnesium hydride MgH₂. *Acta Materialia*, 52:521-528, 2004.
19. J.H. Dai, Y. Song, R. Yang. Intrinsic mechanisms on enhancement of hydrogen desorption from MgH₂ by (001) surface doping. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:12939-49, 2011.
20. J.H. Dai, Y. Song, R. Yang. First principles study on hydrogen desorption from a metal (Al, Ti, Mn, Ni) doped MgH₂ (110) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:11328-11334, 2010.
21. S. Er, D. Tiwari, G.A. de Wijs, G. Brocks. Tunable hydrogen storage in magnesium-transition metal compounds: first principles calculations. *Physical Review B*, 79(2):024105-024113, 2009.

22. M.G. Shelyapina, M.Y. Siretskiy. Influence of 3d metal atoms on the geometry, electronic structure and stability of a $\text{Mg}_{13}\text{H}_{26}$ cluster. *Physics of the Solid State*, 52(9):1992-1998, 2010.
23. Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang. Influence of titanium on the hydrogen storage characteristics of magnesium hydride: a first principles investigation. *Materials Science and Engineering A*, 365:73-79, 2004.
24. T. Vegge, L.S. Hedegaard-Jensen, J. Bonde, T.R. Munter, J.K. Nørskov. Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 386:1-7, 2005.
25. S. Giusepponi, M. Celino. DFT model of hydrogen desorption from MgH_2 : the role of iron catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:15254-63, 2013.
26. J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press. ISBN-13 978-0-521-81591-8, 2006.
27. M. Born, R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457-484, 1927.
28. W. Koch, M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 3-527-30372-3, 2001.
29. S. Kümmel, L. Kronik. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, 80:3-60, 2008.
30. R.G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. ISBN:0-19-504279-4, 1989.
31. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:B864-B871, 1964.
32. W. Kohn, L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140:A1133-A1138, 1965.
33. S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction*. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium. ISBN: 90-807215-1-4, 2002 (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
34. J.C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51:846-851, 1937.

35. P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50:17953-17979, 1994.
36. B. Laird, R.B. Ross, T. Ziegler (editors). *Chemical Applications of Density-Functional Theory*. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC. ISBN: 0-8412-3403-5, 1996.
37. G.N. Lewis. The Atom and The Molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (4):762-785, 1916.
38. R.F.W. Bader. Atoms in molecules. *Encyclopedia of Computational Chemistry* (5 volumes). John Wiley & Sons, Ltd, United States. ISBN:0-471-96588-X, 1998.
39. R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press: Oxford, UK. ISBN: 0198558651, 1990.
40. R.F.W. Bader. The zero-flux surface and the topological and quantum definitions of an atom in a molecule. *Theoretical Chemistry Accounts*, 105(4):276-283, 2001.
41. Z. Shi, R.J. Boyd. The shell structure of atoms and the Laplacian of the charge density. *The Journal of Chemical Physics*, 88:4375-437, 1988.
42. C.F. Matta, R.J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-30748-7, 2007.
43. Y.A. Abramov. Secondary Interactions and Bond Critical Points in Ionic Crystals. *The Journal of Physical Chemistry A (Letters)* 101(32):5725-5728, 1997.
44. A.B. Kunz. Study of the electronic structure of twelve alkali halide crystals. *Physical Review B*, 26:2056-2069, 1982.
45. C.D. West. On the High Temperature Modification of CsCl. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 88:94-94, 1934.
46. M. Blackman, I.H. Khan. The Polymorphism of Thallium and Other Halides at Low Temperatures. *Proceedings of the Physical Society*, 77: 471-475, 1961.
47. D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra. *Alkali Halides, A Handbook of Physical Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-07578-0, 2001.

48. J.C. Phillips. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*, 42(3):317-356, 1970.
49. L. Pauling. *Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press. ISBN 0-8014-0333-2, 1960.
50. R.T. Sanderson. Electronegativity and Bond energy. *Journal of American Chemical Society*, 105:2259-2261, 1983.
51. L.C. Allen. Electronegativity Is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms. *Journal of American Chemical Society*, 111:9003-9014, 1989.
52. R.S. Mulliken. A New Electroaffinity and Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities Scale. *Journal of Chemical Physics*, 2(11):782-793, 1934.
53. M. Pendás et al. Non-nuclear maxima of the electron density on alkaline metals. *Journal of Chemical Physics*, 119:6341-6350, 2003.
54. A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña. Topological Characterization of the Electron Density Laplacian in Crystals. The Case of the Group IV Elements. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6:3761-3779, 2010.
55. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Austria: Karlheinz Schwarz, Technical Universitet Wien. ISBN: 3-9501031-1-2, 2001.
56. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865-3868, 1996.
57. F. Birch. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71:809-824, 1947.
58. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid state physics*. Harcourt College Publishing. ISBN: 0-03-083993-9, 1976.
59. R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32:751-767, 1976.
60. G. Vidal-Valat, J.-P. Vidal, K. Kurki-Suonio, R. Kurki-Suonio. Evidence on the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation in the charge density of crystalline 7LiH/D. *Acta Crystallographica*, A 48:46-60, 1992.

61. R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures Vol I. New York: Interscience. ISBN 10: 0470968605, 1963.
62. A.W. Hull. The Positions of Atoms in Metals. Transactions of the American Institute for Electrical Engineers, 38:1445-1466, 1919.
63. P. Cortona. Direct determination of self-consistent total energies and charge densities of solids: A study of the cohesive properties of the alkali halides. Physical Review B, 46:2008-2014, 1992.
64. E. Posnjak, R.W.G. Wyckoff. Crystal structure of alkali halogenides. Journal of the Washington Academy of Sciences 12:248-251, 1922.
65. R.B. Srinivasa, S.P. Sanyal. Structural and elastic properties of sodium halides at high pressure. Physical Review B, 42:1810-1816, 1990.
66. A.V. Larin, A.N. Kislov, A.E. Nikiforov, S.E. Popov. The Ab-initio Calculation of Crystal Structure and Lattice Dynamics of Perfect and Defective MeX ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ and $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-$). Journal of Physics: Conference Series, 92:610-613, ISBN: 978-1-60560-251-6, 2007.
67. G.J. Finch, S. Fordham. The effect of crystal-size on lattice-dimensions. Proceedings of the Physical Society, 48:85-94, 1936.
68. W.P. Davey. The Absolute Sizes of Certain Monovalent and Bivalent Ions. Physical Review, 19:538-538, 1922.
69. R.C. Bowman Jr. Cohesive energies of the alkali hydrides and deuterides. Journal of Physical Chemistry, 75 (9):1251-1255, 1971.
70. M. Pendás, A. Costales, V. Luaña. Ions in crystals: The topology of the electron density in ionic materials. III. Geometry and ionic radii. The Journal of Physical Chemistry B, 102(36):6937-6948, 1998.
71. V. Luaña, L. Pueyo. Simulation of ionic crystals: The ab initio perturbed-ion method and application to alkali hydrides and halides. Physical Review B, Condensed matter 41(6):3800-3814, 1990.
72. R.F.W. Bader. Comment on the Comparative Use of the Electron Density and Its Laplacian. Chemistry A European Journal, 12:7769-7772, 2006.

73. Y.A. Abramov, V.G. Tsirelson, V.E. Zavodnik, S.A. Ivanov, I.D. Brown. The Chemical Bond and Atomic Displacements in SrTiO₃ From X-ray Diffraction Analysis. *Acta Crystallographica*, B51:942-951, 1995.
74. R.F.W. Bader. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 102:7314-7323, 1998.
75. R.F.W. Bader. Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation? *Journal of Physical Chemistry A*, 114:7431-7444, 2010.
76. Q. Liu, L.R. Chen. Analysis of Melting for Alkali Halides Based on Diffusional Force Theory. *International Journal of Thermophysics*, 25(6): 1921-1928, 2004.
77. G.G. Libowitz. The Nature and Properties of Transition Metal Hydrides. *Journal of Nuclear Materials*, 2(1):1-22, 1960.
78. A.J. Cohen, R.G. Gordon. Theory of the lattice energy, equilibrium structure, elastic constants, and pressure-induced phase transitions in alkali-halide crystals. *Physical Review B*, 12(8):3228-3241, 1975.
79. A.M. Hofmeister. IR spectroscopy of alkali halides at very high pressures: Calculation of equations of state and of the response of bulk moduli to the B1-B2 phase transition. *Physical Review B*, 56(10):5835-5855, 1997.
80. A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R.J. Needs. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. *Reviews of Modern Physics*, 75:863-912, 2003.
81. O. Kambara, K. Takahashi, M. Hayashi, J.Kuo. Assessment of density functional theory to calculate the phase transition pressure of ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:11484-11490, 2012.
82. E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132: 6498-6506, 2010.
83. J. Contreras-García, W. Yang, E.R. Johnson. Analysis of hydrogen-bond interaction potentials from the electron density: integration of noncovalent interaction regions. *Journal of Physical Chemistry A*, 115:12983-12990, 2011.
84. A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, J. Contreras-García. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14: 12165-12172, 2012.

85. H. Smithson, C.A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, G. Ceder. First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides. *Physical Review B*, 66(14):1441071-14410710, 2002.
86. E.G. Ponyatovsky, V.E. Antonov, I.T. Belash. Edited by A.M. Prokhorov and A.S. Prokhorov. *Problems in Solid-State Physics*. Mir, Moscow. ISBN 10: 0828528977, 109–171, 1984.
87. B.P. Mamula, J. Grbović Novaković, I. Radisavljević, N. Ivanović, N. Novaković. Electronic Structure and Charge Distribution Topology of MgH₂ doped with 3d Transition Metals. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(11):5874-5887, 2014.
88. R. Griessen. Science and Technology of Hydrogen in Metals VII Chapter: Complex metal hydrides, *Science and Technology of Hydrogen in Metals, Lectures*. <http://www.nat.vu.nl/~griessen/STofHinM/STHM.htm>, 2009 .
89. P. Lindberg, D. Noreus, M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn. Transition metal-hydrogen complexes in the Mg₂NiH₄ and Mg₂FeH₆ crystals described by quantum chemical calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 85:4530-4537, 1986.
90. K. Yvon, G. Renaudin. Hydrides: Solid state Transition Metal Complexes, III: 1814-1846 in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester Second Edition. ISBN: 0-470-86078-2, 2005.
91. K. Momma, F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44:1272-1276, 2011.
92. X. Gonze, B. Amadon, P-M. Anglade, J-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger et al. ABINIT: first-principles approach of materials and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180:2582-2615, 2009.
93. X. Gonze, G-M. Rignanese, M. Verstraete, J-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas et al. A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 220:558-62, 2005.
94. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865-8, 1996.
95. N. Novaković, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, I. Radisavljević, M. Manasijević, B.P. Mamula, N. Ivanović. Ab initio calculations of MgH₂, MgH₂:Ti and MgH₂:Co compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:598-608, 2010.

96. Y. Song, W.C. Zhang, R. Yang. Stability and bonding mechanism of ternary (Mg, Fe, Ni)H₂ hydrides from first principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:1389-1398, 2009.
97. R. Yu, P.K. Lam. Electronic and structural properties of MgH₂. *Physical Review B*, 37(15):8730-8737, 1988.
98. N. Ivanović, N. Novaković, D. Colognesi, I. Radisavljević, S. Ostojić. Electronic principles of some trends in properties of metallic hydrides. *International Journal of Modern Physics B*, 24:703-710, 2010.
99. B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades et al. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, 21:2832-2838, 2008.
100. F.H. Ellinger, C.E. Holley Jr, B.B. McInteer, D. Pavone, R.M. Potter, E. Staritzky et al. The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride. *Journal of the American Chemical Society*, 77:2647-2648, 1955.
101. P. Pyykkö, M. Atsumi. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chemistry–A European Journal*, 15.1:186-197, 2009.
102. P. Macchi, A. Sironi. Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities. *Coordination Chemistry Reviews*, 238-239:383-412, 2003.

Biografija autora

Kandidat Bojana Paskaš Mamula rođena je 23.10.1977. u Kraljevu, gde je završila Osnovnu školu i Gimnaziju, prorodno-matematički smer 1996. Osnovne studije završila je 2005. na Fizičkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Diplomirala na smeru teorijska i eksperimentalna fizika, sa prosečnom ocenom u toku studija 8,85 i ocenom 10 na diplomskom radu "Analiza vremenskih nizova gubitaka energije miona kosmičkog zračenja u plastičnim scintilacionim detektorima" na katedri za Nuklearnu fiziku, pod mentorstvom prof. dr Aničin Ivana. Nakon diplomiranja bila zaposlena na mestu profesora fizike u osnovnoj i srednjoj školi od septembra 2005. do februara 2010. U toku 2009. i 2010. volontirala na Institutu za nuklearne nauke Vinča, gde je i zaposlena od polovine februara 2010. Doktorske studije upisala 2010. Trenutno istraživačko zvanje kandidata je istraživač saradnik. Od 2011. angažovana na projektima III45012 i III45003, finansiranim od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Rezultati kandidata vezani za rad na Tezi su objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima:

1. B.P. Mamula, J. Grbović Novaković, I. Radisavljević, N. Ivanović, N. Novaković. **Electronic Structure and Charge Distribution Topology of MgH₂ doped with 3d Transition Metals**. International Journal of Hydrogen Energy 39 (11):5874-5887, 2014; ISSN: 0360-3199; IF 3,313 (2014) (M21)
2. N. Novaković, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, I. Radisavljević, M. Manasijević, B. Paskaš Mamula, N. Ivanović. **Ab initio calculations of MgH₂, MgH₂:Ti and MgH₂:Co compounds**. International Journal of Hydrogen Energy 35(2):598-608, 2010; ISSN: 0360-3199; IF 4,057 (2010) (M21)

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Бојана Паскаш Мамула

број индекса 2010/8004

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електронска структура и тополошка анализа густине наелектрисања метал – хидридних система са NaCl и рутил кристалном структуром

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 24.3.2017.

Бојана Паскаш Мамула

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада


Име и презиме аутора Бојана Паскаш Мамула

Број индекса 2010/8004

Студијски програм Физика кондензоване материје и статистичке физика

Наслов рада Електронска структура и тополошка анализа густине наелектрисања метал-хидридних система са NaCl и рутил кристалном структуром

Ментор Др Никола Новаковић

Потписани/а 

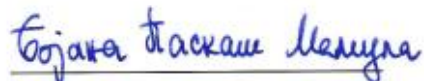
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 24.3.2017.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електронска структура и тополошка анализа густине наелектрисања

метал-хидридних система са NaCl и рутил кристалном структуром

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 24.3.2017.

Бојана Таскаш Машула

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.