

Uniwersytet Zielonogórski

INSTYTUT FIZYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

IZABELA AGATA DOMAGALSKA

**Opis z pierwszych zasad molekuly wodoru:
właściwości dynamiczne, statystyczne
i interakcja z otoczeniem**

**Description of the first principles of the hydrogen molecule:
dynamic, statistical properties and interaction with the environment**

Dziedzina nauk ścisłych i przyrodniczych

Dyscyplina: nauki fizyczne

Promotor:

dr hab. inż. Artur Durajski, prof. PCz

Promotor pomocniczy: dr inż. Konrad Gruszka

Zielona Góra 2022

„Stoi nad brzegiem morza,
zdumiewa się zdumieniem: to ja
wszechświat atomów atom
we wszechświecie”
- *Richard P. Feynman*

Składam serdeczne podziękowania:

Panu dr. hab. inż. Arturowi Durajskiemu prof. PCz
oraz Panu dr. inż. Konradowi Gruszcze
za przekazaną wiedzę oraz cenne uwagi.

Panu prof. dr. hab. Radosławowi Szczęśniakowi
za owocne dyskusje naukowe.

Panu prof. dr. hab. Wiesławowi Leońskiemu
za wszelką okazaną pomoc.

Rodzicom za motywację i nieustanne wsparcie.

Dorobek naukowy autorki rozprawy

Publikacje, na których opiera się rozprawa doktorska:

1. I. A. Domagalska, M. W. Jarosik, A. P. Durajski, J. K. Kalaga, R. Szczęśniak,
Chaotic evolution of the energy of the electron orbital and the hopping integral in diatomic molecule cations subjected to harmonic excitation,
Physica D: Nonlinear Phenomena, **423**, 13292 (2021).
2. R. Szczęśniak, E. A. Drzazga, I. A. Domagalska, A. P. Durajski, M. Kostrzewa,
Non-parametric application of Tsallis statistics to systems consisting of M hydrogen molecules,
Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **518**, 1 – 12 (2019).
3. I. A. Domagalska A. P. Durajski, K. Gruszka, I. A. Wrona. K. A. Krok, W. Leoński,
R. Szczęśniak,
Balanced electron flow and the hydrogen bridge energy levels in Pt, Au, or Cu nanojunctions,
Applied Nanoscience w recenzji.

Dorobek poboczny:

1. K. A. Szewczyk, I. A. Domagalska, A. P. Durajski, R. Szczęśniak,
Nonadiabatic superconductivity in a Li-intercalated hexagonal boron nitride bilayer,
Beilstein Journal of Nanotechnology **11**, 1178 – 1189 (2020).
2. M. W. Jarosik, E. A. Drzazga, I. A. Domagalska, K. M. Szczęśniak, U. Stępień
Description of the thermodynamic properties of BiH5 and BiH6 superconductors beyond the mean-field approximation,
Solid State Communications **279**, 27 – 29 (2018).
3. E. A. Drzazga, R. Szczęśniak, I. A. Domagalska,
Influence of phonon-phonon coupling on superconducting state in honeycomb-type crystal lattice,
Solid State Communications **269**, 28 – 34 (2018).

-
4. E. A. Drzazga, I. A. Domagalska, M. W. Jarosik, R. Szcześniak, J. Kalaga,
Characteristics of superconducting state in vanadium: the Eliashberg equations and semi-analytical formulas,
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **31**, 1029 – 1034 (2018).
 5. K. M. Szcześniak, R. Szcześniak, D. Szcześniak, K. A. Szewczyk, A. M. Duda,
I. A. Domagalska,
Study of superconducting phase in cubic anti-perovskite Cr₃RhN,
Physica C: Superconductivity and its Applications **541**, 10 – 15 (2017).
 6. M. Duda, R. Szcześniak, M. Sowińska, I. A. Domagalska,
Characteristics of the Eliashberg formalism on the example of high-pressure superconducting state in phosphor,
Acta Physica Polonica A **130**, 649 – 654 (2016).
 7. A. Drzazga, R. Szcześniak, I. A. Domagalska, K. Piwowska,
Superconducting properties of tin-copper amorphous thin films,
Phase Transitions **90**, 335 – 341 (2016).

Spis treści

Abstract	9
Streszczenie pracy	11
Wstęp	13
1 Formalizm matematyczny oraz metody numeryczne wykorzystywane w pracy doktorskiej	17
1.1 Formalizm drugiej kwantyzacji	17
1.2 Zapis hamiltonianu układu elektronowego w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji	17
1.3 Metoda wariacyjna służąca do wyznaczania parametrów hamiltonianu elektronowego	21
1.4 Metoda DFT służąca do modelowania właściwości nanozłączy	23
2 Dynamika chaotyczna energii stanu molekularnego i całki przekoku w molekułach dwuatomowych poddanych harmonicznemu wymuszeniu zewnętrznemu	25
Dynamika chaotyczna w molekułach dwuatomowych	25
2.1 Uwagi wstępne	25
2.2 Opis stanu podstawowego kationów o jednoelektronowym wiązaniu	28
2.3 Ewolucja czasowa energii stanu molekularnego oraz całki przekoku	35
2.4 Dyskusja wyników	41
3 Właściwości statystyczne układu molekuł wodoru	43
Właściwości statystyczne układu molekuł wodoru	43
3.1 Nieesktensywna fizyka statystyczna - uwagi wstępne	43
3.2 Opis <i>ab initio</i> molekuly wodoru	47
3.3 Właściwości statystyczne	52
3.4 Dyskusja wyników	57

4 Właściwości elektronowe mostka wodorowego w nanozłączach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi	61
Właściwości elektronowe mostka wodorowego w nanozłączach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi	61
4.1 Podstawowe pojęcia przydatne w analizie właściwości transportowych . . .	61
4.2 Uwagi wstępne	62
4.3 Modelowanie nanozłącz wodorowych o kotwicach platynowych, złotych oraz miedzianych	67
4.4 Wpływ zbalansowanego przepływu na właściwości fizyczne mostków wodorowych	73
4.4.1 Formalizm	73
4.4.2 Struktura energetyczna mostków wodorowanych - łamanie symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu podukładu elektronowego	75
4.5 Podsumowanie i dyskusja wyników	77
Podsumowanie	83
Bibliografia	85
Spis rysunków	98

Abstract

In my dissertation, I analyzed the physical properties of a diatomic molecule, which is the simplest possible, but non-trivial physical system that can be very accurately described. I determined the dynamic and statistical properties as well as the interaction of the molecule with its environment.

In the first part of the dissertation, I used ions for the analysis, which could consist of two identical or different atoms, where the nuclei of atoms together with the electrons of the inner shells were atomic cores with an effective charge, and the bonding in the ions was carried out via one electron. The electron Hamiltonian energy parameters were calculated using the variation method. Chaotic behavior was observed in the system with an appropriately selected input. The charge distribution of the cores and their mass did not qualitatively affect the value of the Lapunov exponents in the amplitude-frequency parameter space.

During further research, I used a hydrogen molecule. In the Hubbard Hamiltonian, which is used to determine the energy states of a molecule, I included all two-body interactions. In order to analyze the statistical properties of the system of hydrogen molecules, I used the molecular diluted gas model. I determined the entropy, total energy and specific heat of systems that contain more than three molecules. I made the calculations using non-extensive statistics. After the analysis, it turned out that a noticeable deviation of the results from classical statistical physics occurs for a system containing more than a thousand molecules.

In the last part of the work, I analyzed the electronic properties of the hydrogen bridge in molecular nanojunctions with platinum, gold and copper electrodes. To describe the electronic system of the bridge, I used the non-Hermitian Hamiltonian invariant to the $\mathcal{PT}$ -symmetry, which allowed me to analyze the influence of the electrodes on the interesting physical properties of the bridge. I determined the values of the force acting on the molecule in each of the examined nanojunctions, the energetic parameters of the Hamiltonian as well as the electronic states of the bridge and its energetic structure.

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej przeanalizowałam właściwości fizyczne molekuly dwuatomowej, która jest możliwie najprostszym, jednak nietrywialnym układem fizycznym, który można bardzo dokładnie opisać. Określiłam właściwości dynamiczne, statystyczne oraz interakcję molekuly z otoczeniem.

W pierwszej części pracy do analizy wykorzystałam jony, które mogły składać się z dwóch takich samych lub różnych atomów, przy czym jądra atomów wraz z elektronami powłok wewnętrznych traktowałam jako rdzenie atomowe o efektywnym ładunku, zaś wiązanie w jonach realizowane było za pośrednictwem jednego elektronu. Obliczenie wartości parametrów energetycznych hamiltonianu elektronowego nastąpiło przy wykorzystaniu metody wariacyjnej. W układzie obserwowano zachowania chaotyczne przy odpowiednio dobranym wymuszeniu. Rozkład ładunkowy rdzeni oraz ich masa nie wpływała jakościowo na wartość wykładników Lapunowa w przestrzeni parametrów amplituda-częstość wymuszenia.

Podczas dalszych badań wykorzystywałam molekulę wodoru. W hamiltonianie Hubbarda, służącym do określenia stanów energetycznych molekuly uwzględniłam wszystkie oddziaływania dwuciałowe. W celu analizy właściwości statystycznych układu molekul wodoru wykorzystałam model rozrzedzonego gazu molekularnego. Określiłam entropię, energię całkowitą i ciepło właściwe układów, które zawierają więcej niż trzy molekuly. Obliczenia wykonałam wykorzystując nieekstensywną statystykę. Po przeprowadzonej analizie okazało się, że zauważalne odchylenie wyników od klasycznej fizyki statystycznej następuje dla układu zawierającego więcej niż tysiąc molekul.

W ostatniej części pracy przeanalizowałam właściwości elektronowe mostka wodowego w molekularnych złączach o elektrodach platynowych, złotych oraz miedzianych. Do opisu układu elektronowego mostka użyłam niehermitowskiego hamiltonianu niezmienniczego względem symetrii $\mathcal{PT}$, co umożliwiło mi analizę wpływu elektrod na interesujące właściwości fizyczne mostka. Określiłam wartości siły działającej na molekulę w każdym z badanych złącz, parametry energetyczne hamiltonianu oraz stany elektronowe mostka i jego strukturę energetyczną.

Wstęp

Fizyka kwantowa jest teorią naukową, która potrafi opisywać otaczający nas świat ze zdumiewającą dokładnością. Niestety w obszarze fizyki kwantowej znamy tylko niewiele zagadnień, które umiemy rozwiązywać ściśle przy pomocy metod analitycznych. W większości przypadków opis właściwości fizycznych badanego układu wymaga zastosowania zaawansowanych metod numerycznych, które choć pozwalają uzyskać wyniki stosunkowo dokładne, nie są dla naszego zrozumienia przyrody tak przyjazne, jak ściśle rozwiązywalne modele analityczne.

W pracy doktorskiej wzięłam pod uwagę molekulę wodoru. Jest to stosunkowo prosty, ale jednocześnie nietrywialny układ kwantowy. Nie jest on ściśle rozwiązywalny analitycznie i wymaga zastosowania metody numerycznej bazującej na rachunku wariacyjnym.

Od strony fizycznej właściwości molekuły wodoru są interesujące, co można łatwo zrozumieć biorąc pod uwagę, że składa się ona aż z czterech cząstek elementarnych - dwóch protonów oraz dwóch elektronów. Molekuła wodoru jest więc układem fizycznym, który jest stosunkowo prosty i jednocześnie posiada złożone właściwości fizyczne. Fakt ten zdecydował o tym, że postanowiłam przebadać zagadnienia fizyczne, w których molekuła wodoru odgrywa istotną rolę. Wzięłam pod uwagę takie dziedziny fizyki jak teoria chaosu deterministycznego, nieekstensywna fizyka statystyczna układów składających się ze skończonej liczby cząstek oraz nanotechnologię a w szczególności teorię nanozłącz. We wszystkich wymienionych obszarach można znaleźć zagadnienia dotyczące molekuły wodoru, a co za tym idzie jej własności fizyczne są decydujące dla zrozumienia danego zagadnienia. Chciałam podkreślić, że takie sformułowanie programu badawczego było bardzo inspirujące, gdyż wymagało ode mnie gruntownych studiów w ramach na pozór zupełnie odmiennych dziedzin fizycznych.

W pierwszym rozdziale pracy doktorskiej zaprezentowałam formalizm matematyczny, w ramach którego przeprowadzałam wymagane w pracy obliczenia. Ze względu na wygodę oraz prostotę logiczną wybrałam formalizm drugiej kwantyzacji. Jest to jednak bardzo abstrakcyjna metoda analizy stosowana w ramach mechaniki kwantowej. W związku z powyższym zamieszczenie krótkiego wprowadzenia dotyczącego tego tematu wydaje mi się uzasadnione. W pierwszym rozdziale dysertacji omawiam również sposób zapisu hamiltonianu dla podukładu elektronowego molekuł dwuatomowych w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji. Warto zauważyć, że sformułowanie hamiltonowskie mechaniki kwantowej w przypadku molekuły wodoru wydaje się szczególnie trafne. Wynika to z faktu,

że molekula wodoru posiada niewielką liczbę elektronowych stanów energetycznych, co umożliwia ścisłą diagonalizację operatora energii.

Tak jak już o tym wspomniałam fizyka molekuly wodoru jest wysoce nietrywialną, w związku z powyższym w pierwszym kroku w rozdziale drugim postanowiłam wziąć pod uwagę "uproszczoną" postać molekuly wodoru. W szczególności skupiłam się na kationach typu X_2^+ oraz XY^+ , gdzie przez symbole X oraz Y należy rozumieć atomy wiążące się w molekuly przy pomocy pojedynczego elektronu. Założenie to pozwala znacząco uprościć wyjściowy hamiltonian w stosunku do pełnego hamiltonianu molekuly wodoru, gdyż pomija się wszystkie człony opisujące oddziaływania międzyelektronowe. Dodatkowo do wyznaczenia wartości parametrów hamiltonianu tj. energii stanu molekularnego oraz całki przeskoiku wykorzystałam najprostszą możliwą funkcję Waniera złożoną z dwóch orbitali gaussowskich. Tak uproszczony model został wykorzystany do analizy zagadnienia wpływu chaotycznych drgań rdzeni atomowych molekuly na wartości energii stanu molekularnego oraz całki przeskoiku. Zwróćmy uwagę, że chaotyczne drgania rdzeni atomowych w molekule można indukować działając na rdzenie zewnętrznym wymuszeniem harmonicznym. Przy czym należy podkreślić, że zachowania chaotyczne układu wynikają z silnie nieliniowej zależności energii całkowitej układu od odległości między rdzeniami atomowymi. Jak się okazało, uzyskane w rozdziale wyniki są jakościowo zgodne z wynikami prezentowanymi w literaturze przedmiotu dla pełnego modelu molekuly wodoru, co również zostało przeze mnie starannie przedyskutowane w kontekście tematyki omawianej w pracy doktorskiej.

W rozdziale trzecim dysertacji prezentuję pełny opis *ab initio* właściwości molekuly wodoru. Uwzględniłam wszystkie elektronowe oddziaływania dwuciałowe oraz funkcję Waniera skonstruowaną przy pomocy orbitali slaterowskich. Dodatkowo dyskutuję właściwości vibracyjne oraz rotacyjne molekuly. Omawiany przeze mnie model zastosowałam do analizy właściwości układu złożonego z trzech lub więcej molekuł. Wzięłam pod uwagę fakt, że klasyczne podejście bazujące na fizyce statystycznej okazuje się nieodpowiednie w przypadku niewielkiej liczby molekuł (mniejszej niż 10^3). W związku z powyższym wartości entropii, energii wewnętrznej oraz ciepła właściwego badanego układu zostały wyznaczone w ramach nieekstensywnej fizyki statystycznej. W szerszym kontekście uzyskane przeze mnie wyniki powinny być przydatne dla osób zainteresowanych wyznaczeniem właściwości termodynamicznych nanoukładów. Podkreślić należy, że stosowany przeze mnie model umożliwia również badanie wpływu ciśnienia zewnętrznego jak i stałego pola magnetycznego na właściwości fizyczne badanego układu.

W rozdziale czwartym pracy doktorskiej omawiam właściwości fizyczne mostka wodorowego utworzonego z pojedynczej molekuly wodoru w nanozłączach o kotwicach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi. Właściwości mostka analizowane są w ramach niehermitowskiej mechaniki kwantowej w schemacie zrównoważonego zysku i straty energii. Rozważane podejście pozwoliło określić wpływ zrównoważonego przepływu elektronowego w nanozłączu na strukturę energetyczną mostka. W rozdziale zwracam uwagę na spadek liczby stanów energetycznych mostka wynikający z odpowiednio dużego przepływu

elektronowego oraz roli, jaką odgrywa łamanie symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu elektronowego mostka wodorowego. Mam nadzieję, że uzyskane przeze mnie wyniki przyczynią się do głębszego zrozumienia mechanizmu przewodnictwa w nanozłączach opartych na pojedynczej molekułe wodoru.

Dysertację kończy krótkie podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników. Praca doktorska zawiera również bogatą bibliografię, na którą składają się 192 pozycje literaturowe. Wszystkim osobom zainteresowanym poruszonymi zagadnieniami życzę owocnego studiowania przedłożonej rozprawy doktorskiej.

Rozdział 1

Formalizm matematyczny oraz metody numeryczne wykorzystywane w pracy doktorskiej

1.1 Formalizm drugiej kwantyzacji

Należy wyraźnie podkreślić, że formalizm drugiej kwantyzacji jest całkowicie równoważny formalizmowi mechaniki falowej wprowadzonemu przez Schrödingera [1, 2, 3, 4].

1.2 Zapis hamiltonianu układu elektronowego w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji

W notacji drugiej kwantyzacji ogólna postać hamiltonianu dla podukładu elektronowego przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_e &= \hat{\mathcal{H}}_e^K + \hat{\mathcal{H}}_e^P = \sum_{\sigma} \int d^3r \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) h_K(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi_{\sigma_1}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \Psi_{\sigma_2}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1),\end{aligned}\tag{1.1}$$

gdzie:

$$h_K(\mathbf{r}) = -\nabla^2 - \frac{2Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|},\tag{1.2}$$

$$h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.\tag{1.3}$$

Powyższy zapis oznacza, że energię wyrażono w Rydbergach. Operatory pola fermionowego zdefiniowane są wzorami:

$$\hat{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_j \Phi_j^*(\mathbf{r}) \hat{\chi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{c}_{j\sigma}^\dagger, \quad (1.4)$$

$$\hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_j \Phi_j(\mathbf{r}) \hat{\chi}_\sigma(\mathbf{r}) \hat{c}_{j\sigma}. \quad (1.5)$$

Symbol $\hat{c}_{j\sigma}^\dagger$ ($\hat{c}_{j\sigma}$) reprezentuje operator kreacji (anihilacji) stanu elektronowego na j -tym węźle o spinie σ . W przypadku globalnej osi kwantowania spinu zachodzi: $\hat{\chi}_\sigma(\mathbf{r}) = \hat{\chi}_\sigma$ oraz $\hat{\chi}_\sigma^\dagger \hat{\chi}_\sigma = 1$. Stąd jednocząstkową część hamiltonianu można zapisać w postaci:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_e^K &= \sum_{i\sigma} \int d^3r \Phi_i^*(\mathbf{r}) h_K(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \\ &+ \sum'_{ij\sigma} \int d^3r \Phi_i^*(\mathbf{r}) h_K(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

gdzie prim nad ostatnią sumą oznacza warunek $i \neq j$. Wyraz dwucząstkowy hamiltonianu jest bardziej skomplikowany:

$$\hat{\mathcal{H}}_e^P = \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma_1\sigma_2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_j^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_l(\mathbf{r}_2) \Phi_k(\mathbf{r}_1) \hat{c}_{i\sigma_1}^\dagger \hat{c}_{j\sigma_2}^\dagger \hat{c}_{l\sigma_2} \hat{c}_{k\sigma_1}. \quad (1.7)$$

Poniżej wydzielim podstawowe typy oddziaływań:

$$(a) \quad (1.8)$$

$$i = j = k = l,$$

$$(b) \quad (1.9)$$

$$i = j \neq k = l,$$

$$i = k \neq j = l,$$

$$i = l \neq j = k,$$

$$(c) \tag{1.10}$$

$$i = j = k \neq l,$$

$$i = j = l \neq k,$$

$$i = k = l \neq j,$$

$$j = k = l \neq i.$$

Powyższy rozkład jest pełny jedynie dla dimera ($N = 2$). W rozpatrywanym przypadku istnieje 16 możliwych rozkładów wskaźników i wszystkie mieszczą się w schemacie (a), (b) lub (c). Dla trimera ($N = 3$) rozkładów jest 81 i niektóre wyrazy nie należą już do żadnego postulowanego rozkładu np. wyraz (1,2,3,3). Dla $N = 4$ pojawiają się pierwszy raz oddziaływania typu (1,2,3,4) - wszystkich rozkładów jest 256.

Uporządkujmy przypadek (a), który reprezentuje nawęzłowe odpychanie kulombowskie:

$$\mathcal{H}_e^{Pa} = \sum_i \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_i^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_1) \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \tag{1.11}$$

gdzie $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ oznacza operator liczby cząstek na i -tym węźle.

Teraz przypadek (b):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e^{Pb} &= \sum'_{ij} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_i^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_1) \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{j\uparrow} \\ &- \sum'_{ij} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_j^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_1) \left(\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \frac{1}{4} \hat{n}_i \hat{n}_j \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum'_{ij} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_j^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_1) \hat{n}_i \hat{n}_j, \end{aligned} \tag{1.12}$$

Wprowadziłam następujące oznaczenie $\hat{n}_j = \sum_\sigma \hat{n}_{j\sigma}$. Iloczyn spinowy ma postać $\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j = \frac{1}{2} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+) + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z$, gdzie: $\hat{S}_j^+ = \hat{c}_{j\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow}$, $\hat{S}_j^- = \hat{c}_{j\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow}$ oraz $\hat{S}_j^z = \frac{1}{2} (\hat{n}_{j\uparrow} - \hat{n}_{j\downarrow})$.

Ostatecznie biorę pod uwagę przypadek (c):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e^{Pc} &= \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_i^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &(\hat{n}_{i-\sigma} + \hat{n}_{j-\sigma}) \left(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \right). \end{aligned} \tag{1.13}$$

Zbierając wyniki otrzymałam:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{\uparrow} = & \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i + \sum'_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \\
& + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \left(K_{ij} - \frac{1}{2} J_{ij} \right) \hat{n}_i \hat{n}_j \\
& - \sum'_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \sum'_{ij} J_{ij} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{j\uparrow} \\
& + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma} V_{ij} (\hat{n}_{i-\sigma} + \hat{n}_{j-\sigma}) \left(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \right),
\end{aligned} \tag{1.14}$$

gdzie parametry hamiltonianu można wyrazić przy pomocy całek:

$$\varepsilon_i = \int d^3r \Phi_i^*(\mathbf{r}) h_K(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}), \tag{1.15}$$

$$t_{ij} = \int d^3r \Phi_i^*(\mathbf{r}) h_K(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}), \tag{1.16}$$

$$U_i = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_i^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_1), \tag{1.17}$$

$$K_{ij} = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_j^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_1), \tag{1.18}$$

$$J_{ij} = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_j^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_1), \tag{1.19}$$

$$V_{ij} = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \Phi_i^*(\mathbf{r}_1) \Phi_i^*(\mathbf{r}_2) h_P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_j(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_1). \tag{1.20}$$

Wielkość ε_i nosi nazwę energii stanu molekularnego, t_{ij} jest całką przeskoku, U_i modeluje lokalne odpychanie kulombowskie, K_{ij} jest energią międzywęzłowego odpychania kulombowskiego. Symbol J_{ij} oznacza całkę wymiany. Wyraz $-\frac{1}{4}J_{ij}\hat{n}_i\hat{n}_j - \sum'_{ij}J_{ij}\hat{\mathbf{S}}_i\hat{\mathbf{S}}_j$ przedstawia pełne wyrażenie dla operatora wymiany (operator wymiany Diraca). Natomiast człon $\sum'_{ij}J_{ij}\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger\hat{c}_{i\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}\hat{c}_{j\uparrow}$ reprezentuje przeskoc pojedynczych par elektronowych. Wyraz V_{ij} to energia skorelowanego przeskoku elektronowego.

Warto zauważyć, że najprostsza wersja hamiltonianu Hubbarda została wyprowadzona przez Andersona w trakcie jego badań nad superwymianą w tlenkach 3d [5]. Niemniej

jednak Hubbard był pierwszym fizykiem, który zrozumiał znaczenie modelu, gdy przeprowadzał analizę zlokalizowanych i zdelokalizowanych stanów elektronowych [6]. W tym samym roku omawiany hamiltonian został także zaproponowany przez Gutzwillera [7] oraz Kanamori [8]. Obecnie hamiltonian Hubbarda można wykorzystać do określenia energii stanów elektronowych lub fononowych oraz struktury oddziaływania elektron-fonon [9, 10]. Hamiltonian Hubbarda pozwala również zrozumieć takie zjawiska jak: ferromagnetyzm pasmowy, przejście metal-izolator lub istnienie stanu nadprzewodzącego w silnie skorelowanych układach elektronowych [11, 12, 13]. Warto wspomnieć, że operator Hubbarda znajduje zastosowanie w opisie zimnych atomów w sieciach optycznych [14].

1.3 Metoda wariacyjna służąca do wyznaczania parametrów hamiltonianu elektronowego

Analizując wzór (1.14) oraz wzory (1.15)-(1.20) można łatwo zauważyć, że parametry hamiltonianu $\hat{H}_e$ tzn. ε_i , t_{ij} , U_i , K_{ij} , J_{ij} oraz V_{ij} należy obliczyć z pierwszych zasad. Odpowiednie oprogramowanie dostosowane do przypadku molekuly dwuatomowej napisałam samodzielnie w pakiecie Wolfram Mathematica 10. W szczególności opracowałam sześć pakietów o nazwach *Gauss01* - *Gauss03* oraz *Slater01* - *Slater 03*. Pakiety Gauss pozwalają odpowiednio obliczać wszystkie interesujące mnie własności molekuł dwuatomowych korzystając z funkcji Waniera utworzonych z orbitali gaussowskich, przy czym w układzie mogą być 1, 2 lub 3 elektrony. Pakiety Slater pozwalają wykorzystać te same operacje co pakiety Gauss, przy czym funkcja Waniera skonstruowana jest z orbitali slaterowskich. Omawiane pakiety bazują na metodzie wariacyjnej pozwalającej minimalizować wartości energii całkowitej lub entalpii układu. Funkcje Waniera dobrane są w ten sposób, by posiadały tylko jeden parametr wariacyjny. Całki (1.15)-(1.20) można w zasadzie obliczać numerycznie. Nie jest to jednak metoda efektywna ze względu na zbyt długi czas potrzebny do tego celu. W związku z powyższym skorzystałam ze wzorów analitycznych, które są z powodzeniem eksploatowane przez krakowską grupę badawczą kierowaną przez Pana prof. dr. hab. Józefa Spałka. W szczególności bardzo pomocna była dla mnie publikacja [9]. Poniżej podaję jawne wyróżnienia analityczne dla całek (1.15)-(1.20) dla

przypadku molekuly dwuatomowej:

$$\varepsilon = \beta^2 (1 + \gamma^2) \varepsilon' - 2\beta^2 \gamma t', \quad (1.21)$$

$$t = \beta^2 (1 + \gamma^2) t' - 2\beta^2 \gamma \varepsilon', \quad (1.22)$$

$$U = \beta^4 [(1 + \gamma^4) U' + 2\gamma^2 K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' + 4\gamma^2 J'], \quad (1.23)$$

$$K = \beta^4 [2\gamma^2 U' + (1 + \gamma^4) K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' + 4\gamma^2 J'], \quad (1.24)$$

$$J = \beta^4 [2\gamma^2 U' + 2\gamma^2 K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' + (1 + \gamma^2)^2 J'], \quad (1.25)$$

$$V = \beta^4 [-\gamma (1 + \gamma^2) U' - \gamma (1 + \gamma^2) K' + (1 + 6\gamma^2 + \gamma^4) V'] \quad (1.26)$$

$$- 2\gamma (1 + \gamma^2) J'. \quad (1.27)$$

Pozostałe parametry definiuje się następująco:

$$\varepsilon' = \alpha^2 - 2\alpha - \frac{2}{R} + 2 \left(\alpha + \frac{1}{R} \right) e^{-2\alpha R}, \quad (1.28)$$

$$t' = \alpha^2 e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R - \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right) - 4\alpha e^{-\alpha R} (1 + \alpha R), \quad (1.29)$$

$$U' = \frac{5}{4} \alpha, \quad (1.30)$$

$$K' = \frac{2}{R} - \alpha e^{-2\alpha R} \left(\frac{2}{\alpha R} + \frac{3}{2} \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 + \frac{11}{4} \right), \quad (1.31)$$

$$J' = \alpha e^{-2\alpha R} \left(\frac{5}{4} - \frac{23}{10} \alpha R - \frac{6}{5} \alpha^2 R^2 - \frac{2}{15} \alpha^3 R^3 \right) \quad (1.32)$$

$$+ \frac{12}{5R} \left(S^2 C_E + S^2 \log(\alpha R) - 2S\bar{S}\text{Ei}(-2\alpha R) + \bar{S}^2 \text{Ei}(-4\alpha R) \right),$$

$$V' = \alpha e^{-\alpha R} \left(2\alpha R + \frac{1}{4} + \frac{5}{8\alpha R} \right) - \frac{1}{4} \alpha e^{-3\alpha R} \left(1 + \frac{5}{2\alpha R} \right), \quad (1.33)$$

gdzie:

$$S = e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right), \quad (1.34)$$

$$\bar{S} = e^{\alpha R} \left(1 - \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right). \quad (1.35)$$

Natomiast C_E to stała Eulera:

$$C_E = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \log(n) \right) \simeq 0,5772. \quad (1.36)$$

Symbol $\text{Ei}(x)$ reprezentuje całkę wykładniczą:

$$\text{Ei}(x) = - \int_{-x}^{\infty} e^{-t} t^{-1} dt. \quad (1.37)$$

Warto zwrócić uwagę na fakt, że o ile obliczenia właściwości fizycznych swobodnej molekuly są również możliwe przy pomocy komercyjnych pakietów numerycznych takich jak Quantum Espresso, o tyle rozważania prowadzone w ramach niehermitowskiej mechaniki kwantowej nie mogą zostać przeprowadzone przy ich pomocy. Łatwiej jest również analizować dynamikę molekuly dwuatomowej, korzystając z własnoręcznie napisanego oprogramowania.

1.4 Metoda DFT służąca do modelowania właściwości nanozłącz

Teoria Funkcjonału Gęstości (ang. *Density Functional Theory* - DFT) bazuje na twierdzeniach Hohenberga-Kohna, które zostały przedstawione w publikacji [15] w 1964 roku. Pierwsze twierdzenie brzmi: "Właściwości stanu podstawowego układu wieloelektronowego zależą tylko od gęstości elektronowej $n(x,y,z)$ ". Drugie natomiast mówi o tym, że prawidłowa gęstość stanu podstawowego dla systemu minimalizuje całkowitą energię przez funkcjonal $E[n(x,y,z)]$.

Do praktycznej realizacji DFT używa się metody Kohna-Shama, która służy do modelowania fizyki cząsteczek. Obliczenia przy użyciu Teorii Funkcjonału Gęstości w ostatnim czasie stały się niezwykle obiecującą dziedziną badań. Nawet rozważając bardzo zaawansowane układy, można dokonać szybko i skutecznie obliczeń dzięki temu, że w miejsce funkcji falowej wykorzystuje się gęstość elektronową. Jest to wielkość, która służy do opisanego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w danym położeniu. W metodzie DFT całkowita energia układu elektronów i jąder jest unikalną funkcją gęstości elektronowej, zaś minimum wariacyjne energii jest dokładnie równoważne rzeczywistej energii stanu podstawowego [16].

Wyróżnia się różne rodzaje metod obliczeniowych:

- Przybliżenie Gęstości Lokalnej (ang. *Local Density Approximation* - LDA), w którym funkcjonal zależy tylko od lokalnej gęstości w danym punkcie,
- Przybliżenie z Korekcją Gradientu (ang. *Gradient-Corrected Approximation* - GCA), gdzie funkcjonal zależy od gęstości lokalnej i jej gradientu,
- Meta-GCA - funkcjonal zależy od gęstości, jej gradientu i drugiej pochodnej,
- Hybrydowe DFT (ang. *Hybrid DFT*), które zawiera również metodę Hartee-Focka.

DFT ma coraz szersze zastosowanie do przewidywania zachowań złożonych układów w skali atomowej. Często tę metodę wykorzystuje się do badań nanostruktur oraz ich wrażliwości na zanieczyszczenia. Metoda ta umożliwia badania między innymi zachowania magnetycznego i elektronowego w półprzewodnikach czy ferroelektrykach. Warto zauważyć, że przy wykorzystaniu tej metody można wyznaczyć strukturę przestrzenną cząsteczki, jej rozkład ładunku.

Rozdział 2

Dynamika chaotyczna energii stanu molekularnego i całki przeskoku w molekułach dwuatomowych poddanych harmonicznemu wymuszeniu zewnętrznemu

W rozdziale przeanalizowałam dynamikę dodatnio naładowanych jonów molekuł dwuatomowych (X_2^+ oraz XY^+), w których wiązanie realizowane jest za pośrednictwem pojedynczego elektronu. Założyłam, że rdzenie atomowe odległe od siebie o R podlegają wymuszeniu zewnętrznemu typu harmonicznego o amplitudzie A i częstości Ω . Stan podstawowy jonów wyznaczyłam w sposób wariacyjny w ramach formalizmu drugiego kwantowania (funkcja Wanniera została odtworzona przy pomocy orbitali gaussowskich). Ze względu na istnienie silnie nieliniowej zależności energii całkowitej od R , chaotyczna dynamika rdzeni indukuje chaotyczną ewolucję parametrów energetycznych hamiltonianu elektronowego (energii stanu molekularnego ε i całki przeskoku t). Zmiana masy rdzeni kationów lub rozkładu ładunkowego nie wpływa jakościowo na wartości wykładników Lapunowa w przestrzeni parametrów $A\text{-}\Omega$.

2.1 Uwagi wstępne

Analizując rezultaty klasycznej teorii chaosu deterministycznego można zauważyć, że skomplikowana dynamika układu fizycznego nie musi wynikać z jego skomplikowanej budowy. Dużo większe znaczenie należy wiązać z nieliniowymi oddziaływaniami obecnymi w badanym układzie. Prowadzą one do wykładniczego rozbiegania się początkowo bliskich trajektorii układu w przestrzeni fazowej. Przykładem niech będzie tutaj układ trzech ciał oddziałujących ze sobą grawitacyjnie, który był szczegółowo badany między innymi przez

Poincare [17, 18]. W podobny sposób można modelować zjawisko konwekcji termicznej (równania Lorenza) [19] lub dynamikę reakcji chemicznej Biełousowa-Żabotyńskiego [20]. Prostym układem chaotycznym jest również okresowo napędzane wahadło o składowej siły grawitacyjnej wywołującej ruch proporcjonalny do sinusa kąta wychylenia [21].

Klasyczna teoria chaosu jest obecnie teorią bardzo dobrze ugruntowaną, której wyniki zebrano w wielu pracach naukowych [22, 23, 24]. Z drugiej strony w przypadku układów kwantowych, które są opisywane w dużo bardziej skomplikowany sposób niż układy klasyczne, nie możemy jeszcze mówić o pełnym zrozumieniu ich dynamiki [25, 26, 27, 28]. Jest to związane z faktem, że te układy są opisywane w znacznie bardziej złożony sposób niż w ramach formalizmu Newtona. Mam tutaj na myśli fermiony opisywane przez równanie Schrödingera [1, 2, 3, 4], jego relatywistyczną wersję np. równanie Diraca [29, 30] lub kwantową elektrodynamikę [31, 32]. Zagadnienia związane z chaosem kwantowym można również badać w przypadku bozonów. W tym przypadku istnienie klasycznej granicy znacznie ułatwia interpretację uzyskanych wyników. Przeprowadzone dotychczas badania sugerują, że nie istnieje żaden układ kwantowy, który zachowywałby się w sposób chaotyczny (ciągłe widmo mocy lub dyfuzja deterministyczna) [22]. Można prześledzić ten fakt na przykładzie kwantowego odwzorowania Arnolda [33] lub kwantowego uderzanego rotatora [34]. Jakkolwiek układy kwantowe, które w granicy klasycznej wykazują zachowania chaotyczne, mają funkcje falowe wyraźnie różne od układów o regularnym zachowaniu w granicy klasycznej. Przykładem są funkcje falowe cząstki swobodnej w stadionie lub w kole [35]. Wskazywaną przyczyną stłumienia chaosu w układach kwantowych jest skończona wartość stałej Plancka ($\hbar$), która łącznie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga wprowadza nierozróżnialność punktów zawartych wewnątrz objętości $(\hbar/2\pi)^N$ w $2N$ -wymiarowej przestrzeni fazowej.

Aktualne kierunki badań związane z kwantowym chaosem opierają się na metodach rozwiązywania zagadnień, których perturbacje nie mogą być uważane za małe [36, 37, 38, 39]. W szczególności stosowane są statystyczne opisy poziomów energetycznych [40, 41, 42, 43, 44, 45]. Punktem wyjścia rozważań jest rozkład odległości między poziomami własnymi: $P(s) = \langle \delta(s - E_j + E_{j+1}) \rangle$. W przypadku zwykłych układów $P(s)$ ma uniwersalną postać rozkładu Poissona [46]: $P(s) = e^{-s}$ - kolejne poziomy energetyczne nie są skorelowane. Uniwersalność dystrybucji sprawia, że obowiązuje to dla systemów należących do tej samej klasy symetrii i nie zależy od ich indywidualnych właściwości. W oparciu o teorię macierzy losowej wykazano, że w przypadku kwantowych układów chaotycznych można wyróżnić trzy podstawowe rozkłady uniwersalne: zespół ortogonalny Gaussa, zespół unitarny Gaussa i zespół symplektyczny Gaussa [47, 48, 49, 50]. Dodatkowe kryteria chaotyczne uzyskano np. dla szumu typu $1/f$ [51]. Należy zwrócić uwagę, że funkcja $1/f$ jest uniwersalna, czyli takie samo zachowanie występuje dla wszystkich rodzajów systemów chaotycznych, niezależnie od ich symetrii. Inne podejście opiera się na metodzie półklasycznej takiej jak teoria okresowej orbity łączącej klasyczne trajektorie układu dynamicznego z cechami kwantowymi [52]. Badania te bezpośrednio odnoszą się

do zasady korespondencji [38, 39]. W ostatnim czasie intensywnie dyskutowano o korelatorach pozaczasowych (ang. out-of-time-order correlators - OTOC) jako mierze chaosu kwantowego [53, 54, 55, 56, 57, 58]. OTOC są przydatne do określenia chaosu kwantowego poprzez zdefiniowanie analogu kwantowego wykładnika Lapunowa [59, 60]. Korelatory zostały po raz pierwsze zbadane w kontekście teorii stanu nadprzewodzącego [61]. Warto zwrócić uwagę, że wspomniana metoda analizy jest bardzo uniwersalna, ponieważ została również wykorzystana w kontekście grawitacji kwantowej, teorii pola i fizyce wielu ciał (w tym lokalizacji wielociałowej [54, 62, 63, 64]).

W tej części pracy poddałam analizie dynamikę dodatnio naładowanych jonów molekuł dwuatomowych (X_2^+ lub XY^+), w których rdzenie atomowe podlegają wymuszeniu harmonicznemu. Dynamika chaotyczna analizowana w pracy jest analogiczna do dynamiki klasycznego nieliniowego oscylatora poddanego działaniu siły harmoniczej. Potencjał układu jest klasycznie określony przez funkcję nieliniową, którą wyznacza się w ramach przybliżenia adiabatycznego [65].

Należy zwrócić uwagę, że obecnie opis teoretyczny małych systemów molekularnych jest tak rozwinięty, że możliwe jest obliczenie jego własności fizycznych lub chemicznych z wysoką dokładnością [65, 66, 67, 68, 9, 10]. Z punktu widzenia poruszanych w tej części pracy zagadnień na szczególną uwagę zasługują między innymi wyniki uzyskane dla takich cząsteczek jak H_2^+ , Li_2^+ , Na_2^+ , $LiNa^+$, K_2^+ , i LiH^+ ; czy kationu Cu_2^+ [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78]. Duża dokładność uzyskanych przewidywań teoretycznych dla małych układów molekularnych wynika z możliwości dokładnej diagonalizacji hamiltonianu elektronowego, ponieważ systemy te zawierają co najwyżej kilka elektronów. Standardowo obliczenia wykonywane są w formalizmie drugiej kwantyzacji omawianym w pierwszym rozdziale pracy. Umożliwia on ściśle uwzględnienie interakcji wielociałowych w modelach związanych z chemią lub fizyką ciała stałego [5].

Rozpatrywane układy molekuł X_2^+ or XY^+ są unikalne z punktu widzenia teorii chaosu, gdyż składają się z bardzo prostych w budowie wzajemnie sprzężonych podukładów: klasycznego (rdzenie atomowe lub w skrajnym przypadku dla wodoru protony) oraz czysto kwantowego (elektron). Należy zwrócić uwagę, że prezentowany sposób opisu molekuł bazuje na przybliżeniu Borna-Oppenheimera [65], które wykorzystuje fakt, że rdzenie atomowe molekuł mogą być tysiące razy cięższe od pojedynczego elektronu. W związku z powyższym poruszają się one kilka rzędów wielkości wolniej od elektronu. Można więc badać wpływ dynamiki chaotycznej rdzeni atomowych, która wynika z istnienia silnie nieliniowego potencjału międzyrdzeniowego na długoczasową ewolucję parametrów Hamiltonianu elektronowego (energię stanu molekularnego ε oraz całość przeskoków t). Nie oznacza to, że podukład kwantowy (elektron) będzie ewoluować w sposób chaotyczny. Niemniej jednak można w przyszłości w oparciu o określony model badać długoczasową dynamikę elektronu, określając wpływ chaotycznej ewolucji rdzeni na podukład kwantowy.

Należy zwrócić uwagę, że niebagatelną rolę odgrywa również prostota budowy rozpatrywanych układów. Umożliwia ona przeprowadzenie skomplikowanych obliczeń kwantowo-

mechanicznych w sposób skrajnie dokładny (wymagany w chemii kwantowej) [65, 66, 67, 10]. W niniejszym rozdziale obliczenia zostały wykonane z dokładnością do szóstego miejsca po przecinku.

Warto zauważyć, że w trakcie przeprowadzanej analizy wzięłam pod uwagę również kationy charakteryzujące się różnymi masami rdzeni oraz niesymetrycznym rozkładem ładunkowym na rdzeniach. Pozwoliło to wykazać uniwersalność zachowań chaotycznych rdzeni w całej rodzinie kationów dwuatomowych, w których wiązanie molekularne realizowane jest przez pojedynczy elektron.

2.2 Opis stanu podstawowego kationów o jednoelektrowym wiązaniu

Rozpatrzę jony mogące składać się z dwóch takich samych lub różnych (X i Y) atomów, przy czym jądra atomów wraz z elektronami powłok wewnętrznych są traktowane jako rdzenie atomowe o efektywnym ładunku Z_1 i Z_2 , gdzie $Z_1 + Z_2 = 2$ (w jednostkach atomowych). Rdzenie atomowe łączą się w molekułę za pośrednictwem pojedynczego elektronu. Tworzy się więc kation postaci X_2^+ lub XY^+ . Najprostszym przykładem tego typu układu jest molekuła H_2^+ [68], przy czym w tym przypadku nie występuje asymetria ładunkowa ($Z_1 = Z_2 = 1$). W schemacie zaprezentowanym powyżej można również opisać bardziej skomplikowane układy np. homo i heterojądrowe dimery kationów metali alkalicznych (Li_2^+ , Na_2^+ , $LiNa^+$, K_2^+ , LiH^+) oraz kation Cu_2^+ [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78]. Warto również zauważyć, że system składający się z dwóch jąder i jednego elektronu został opisany w latach dwudziestych poprzedniego wieku [79, 80].

W pierwszym kroku pod uwagę wzięłam energię całkowitą kationu dwuatomowego: $E_T = E_c + E_e$, gdzie $E_c = 2Z_1Z_2/R$, reprezentuje energię oddziaływania rdzeń-rdzeń (R oznacza odległość pomiędzy rdzeniami $R = |\mathbf{R}|$). Energia elektronowego stanu podstawowego została oznaczona symbolem E_e . Można ją obliczyć przy pomocy hamiltonianu Hubbarda, który został szczegółowo omówiony w rozdziale 1. Do obliczeń w tej części pracy wykorzystałam uproszczoną postać hamiltonianu (1.14), którą uzyskałam po uwzględnieniu wszystkich założeń dotyczących obecnie badanego zagadnienia:

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \varepsilon_1 \hat{n}_1 + \varepsilon_2 \hat{n}_2 + \sum_{\sigma} (t_{12} \hat{n}_{12\sigma} + t_{21} \hat{n}_{21\sigma}). \quad (2.1)$$

Parametry energetyczne hamiltonianu obliczyłam numerycznie wprost z definicji [81]:

$$\varepsilon_i = \int d^3\mathbf{r} \Phi_i(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

$$t_{ij} = \int d^3\mathbf{r} \Phi_i(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \Phi_j(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Symbol $\Phi_j(\mathbf{r})$ oznacza funkcję Wanniera:

$$\begin{aligned}\Phi_1(\mathbf{r}) &= A_+(S)\phi_1(\mathbf{r}) + A_-(S)\phi_2(\mathbf{r}), \\ \Phi_2(\mathbf{r}) &= A_-(S)\phi_1(\mathbf{r}) + A_+(S)\phi_2(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{2.4}$$

gdzie stałe normalizacji mają postać:

$$A_{\pm}(S) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{1+S}} \pm \frac{1}{\sqrt{1-S}} \right].\tag{2.5}$$

Całkę nakrywania (S) wyznaczyłam na podstawie formuły: $S = \int d^3\mathbf{r} \phi_1(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) = \exp(-\alpha^2 R^2/2)$, przy czym orbital gaussowski dany jest wzorem: $\phi_i(\mathbf{r}) = (2\alpha^2/\pi)^{3/4} \exp[-\alpha^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2]$, α to parametr wariacyjny. Konstrukcja funkcji Wanniera przy użyciu tylko dwóch orbitali gaussowskich została podyktowana oczekiwaniem uzyskania jakościowo dobrych wyników przy użyciu względnie prostych metod numerycznych. Należy wyraźnie podkreślić, że można również utworzyć funkcję Wanniera z bardziej skomplikowanych funkcji, niż orbitale gaussowskie (np. orbitale typu 1s Slatra [9, 10]). Z matematycznego punktu widzenia ten przypadek jest równoznaczny z rozważeniem funkcji Wanniera jako szeregu, składającego się z orbitali gaussowskich. Wyniki numeryczne mogą być również poprawione poprzez uwzględnienie więcej niż jednego parametru wariacyjnego (np. dwóch dla różnych atomów w cząsteczce). Niemniej jednak takie podejście znacznie komplikuje obliczenia numeryczne ze względu na możliwość istnienia wielu lokalnych minimumów funkcji energii całkowitej. Ponadto ze względu na przybliżenie Borna-Oppenheimera jądro każdego atomu jest traktowane jako nieskończenie masywne, w wyniku czego różne atomy różnią się tylko wartością efektywnego ładunku jądrowego Z_i . Ten fakt uwzględniony jest w przedstawionym modelu w energii stanu molekularnego ε oraz całki przeskoku t (równania (2.2) oraz (2.3)).

Warto zauważyć, że hamiltonian (2.1) mimo swojej prostoty uwzględnia wszystkie wkłady do energii stanu elektronowego, ze względu na fakt, że biorę pod uwagę kationy o wiązaniu jednoelektronowym. W przypadku molekuł o wiązaniu wieloelektronowym należy dodatkowo uwzględniać energie korelacji elektronowych. Wielkości te są starannie omówione w książce [5] oraz rozdziale pierwszym.

W zapisie macierzowym hamiltonian elektronowy przyjmuje postać:

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & t_{12} & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 & t_{12} \\ t_{21} & 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & t_{21} & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix},\tag{2.6}$$

przy czym przyjęłam następującą bazę:

$$|1_A, 1/2 > = |(1,0),(0,0) > = \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger |0 >, \quad (2.7)$$

$$|1_A, -1/2 > = |(0,1),(0,0) > = \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger |0 >, \quad (2.8)$$

$$|1_B, 1/2 > = |(0,0),(1,0) > = \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger |0 >, \quad (2.9)$$

$$|1_B, -1/2 > = |(0,0),(0,1) > = \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0 >. \quad (2.10)$$

Dodatkowo wprowadziłam zapis $|w_x, s >$, gdzie w oznacza maksymalną liczbę elektronów na węźle A ($x = A$) lub węźle B ($x = B$). Symbol s reprezentuje wypadkowy spin ($s \in \{-1/2, 1/2\}$). $|0 > = |(0,0),(0,0) >$ to stan próżni.

Wartości własne hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_e$ można obliczyć analitycznie:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \sqrt{t_{12}t_{21} + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}\right)^2} \\ &= E_{min} \quad (\text{degeneracja}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$E_2 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \sqrt{t_{12}t_{21} + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}\right)^2}, \quad (2.12)$$

$$E_3 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \sqrt{t_{12}t_{21} + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}\right)^2}, \quad (2.13)$$

$$E_4 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \sqrt{t_{12}t_{21} + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}\right)^2}. \quad (2.14)$$

Łatwo można zauważyć, że stan podstawowy jest zdegenerowany, co związane jest z istnieniem dwóch ustawień rzutu spinu elektronu. Degenerację może znieść stałe zewnętrzne pole magnetyczne (H) przyłożone do kationu: $\hat{\mathcal{H}}_H = -2H(\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z)$, gdzie $\hat{S}_j^z = \frac{1}{2}(\hat{n}_{j\uparrow} - \hat{n}_{j\downarrow})$ [82, 83].

Wektory własne mają postać:

$$|1,1 > = e_2 \left(\frac{1}{e_3} \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger + \frac{e_1^-}{e_4} \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \right) |0 >, \quad (2.15)$$

$$|2,1 > = e_2 \left(\frac{1}{e_3} \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger + \frac{e_1^-}{e_4} \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger \right) |0 >, \quad (2.16)$$

$$|3,1\rangle = -e_2 \left(\frac{1}{e_3} \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger + \frac{e_1^+}{e_4} \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (2.17)$$

$$|4,1\rangle = -e_2 \left(\frac{1}{e_3} \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger + \frac{e_1^+}{e_4} \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (2.18)$$

przy czym zmienne x, y zawarte w $|x, y\rangle$ oznaczają indeks wektora własnego i liczbę elektronów w badanym układzie. Dodatkowo wprowadziłam oznaczenia pomocnicze:

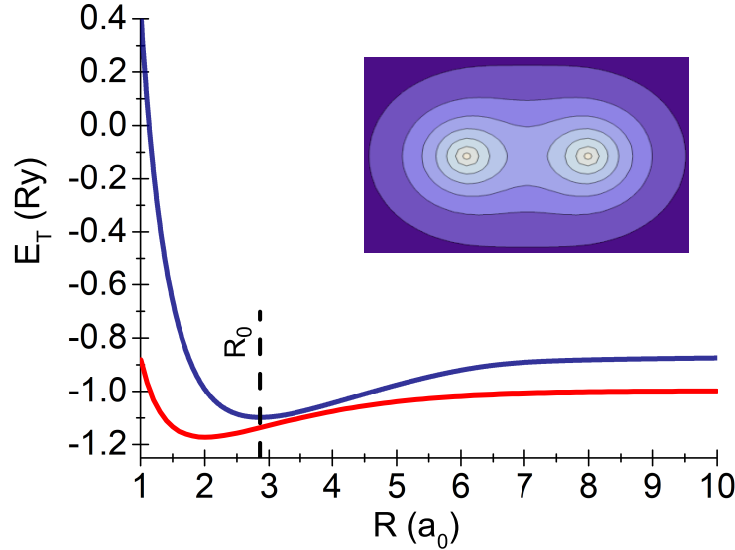
$$e_1^\pm = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \pm \sqrt{4t_{12}t_{21} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}, \quad (2.19)$$

$$e_2 = \sqrt{2t_{12}(t_{12} + t_{21}) - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} e_1^+, \quad (2.20)$$

$$e_3 = \sqrt{2} \sqrt{(t_{12} + t_{21})^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}, \quad (2.21)$$

$$e_4 = 2t_{12}e_3. \quad (2.22)$$

W pierwszym kroku analizy uwaga zostanie skupiona na przypadku symetrycznym ładunkowo ($Z_1 = Z_2 = 1$).

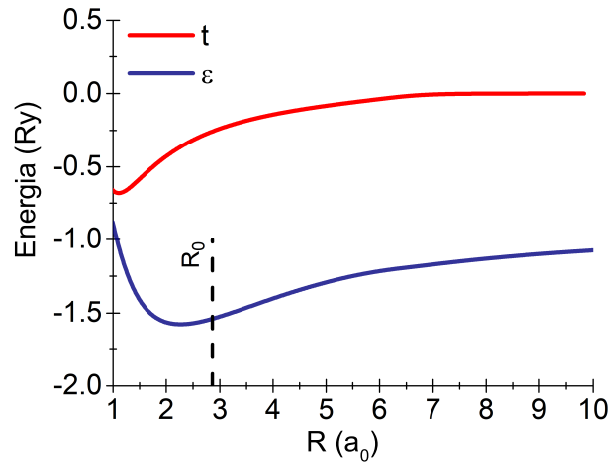


Rysunek 2.1: Energia całkowita (E_T) dodatnio naładowanego jonu molekuly symetrycznej ładunkowo (X_2^+) w funkcji odległości międzyrdzeniowej R . Niebieska linia przedstawia wyniki dla obliczeń przy użyciu orbitali gaussowskich. Czerwona linia to wyniki uzyskane dla jonu H_2^+ przy czym użyłam orbitali typu Slatera. W tle rozkład ładunku elektronowego kationu w stanie równowagowym ($R = R_0$).

Na rysunku 2.1 wykreśliłam energię całkowitą jonu w funkcji odległości międzyrdzeniowej R (również dla przypadku H_2^+ , przy czym wybrałam funkcję Wanniera utworzoną z orbitali $1s$ typu Slatera [9, 10]: $\varphi_j(\mathbf{r}) = \sqrt{\alpha^3/\pi} \exp[-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|]$). Funkcja $E_T(R)$ w punkcie $R_0 = 2.85818 a_0$ posiada charakterystyczne minimum o wartości $E_0 = E_T(R_0) = -1.09797 \text{ Ry}$ ($\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$). Z fizycznego punktu widze-

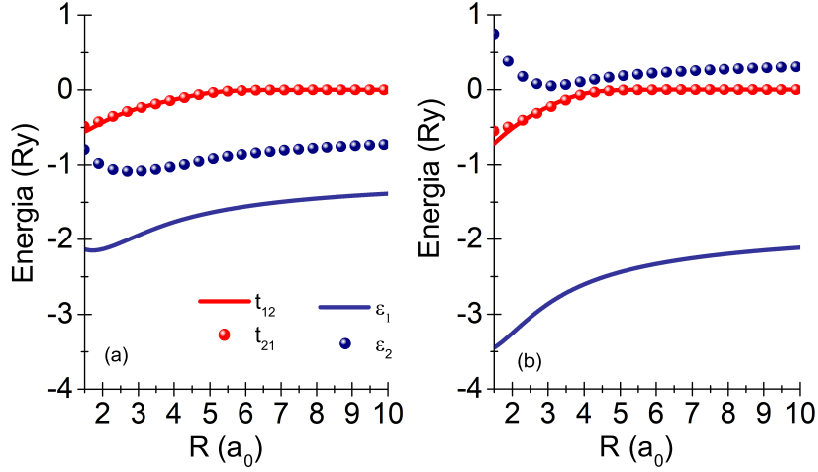
nia R_0 wyznacza odległość równowagową układu, której odpowiada energia dysocjacji $E_D = E_0 - \lim_{R \rightarrow +\infty} E_T(R) = -0.24658$ Ry. Dla jonu H_2^+ uzyskałam następujące oszacowania: $R_0 = 2.00330$ a₀, $E_0 = -1.17301$ Ry oraz $E_D = -0.17241$ Ry. Wyniki te są zgodne z rezultatami analizy numerycznej wykonanej przez Schaada i Hicksa: $R_0 = 1.9972$ a₀ oraz $E_0 = -1.20527$ Ry [68]. W tle rysunku 2.1 znajduje się równowagowy rozkład ładunku elektronowego jonu X_2^+ ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \Phi_j^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r})$). Dla przypadku funkcji Wanniera z dwoma orbitalami typu Slatra odpowiada to sumie piętnastu orbitali Gaussa $\Phi_i(\mathbf{r}) = \alpha^{3/2} \sum_{a=1}^{15} \beta_a \phi_i^{(a)}(\alpha\mathbf{r})$, gdzie: $\phi_i^{(a)}(\mathbf{r}) = (2\alpha_a^2/\pi)^{3/4} \exp[-\alpha_a^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2]$, a współczynniki β_a takie jak α_a są odpowiedzialne za zminimalizowanie energii całkowitej. Porównując wykresy energii zaprezentowane na rysunku 2.1, widać, że używając funkcji Wanniera (2.4) można otrzymać nieznaczne przeszacowanie energii stanu podstawowego E_0 , oraz większe przeszacowanie odległości równowagowej R_0 . Jednakże kształt krzywej $E(R)$ jest prawidłowo odtworzony i to przy użyciu tylko jednego parametru wariacyjnego α .

Dysponując wartością R_0 dla X_2^+ obliczyłam równowagowe wartości energii stanu molekularnego ε_0 oraz całki przeskoku t_0 . Wyniki mają postać -1.53949 Ry oraz -0.25823 Ry. Wartość parametru wariacyjnego α_0 wynosi odpowiednio 0.66410 a₀⁻¹. W przypadku jonu H_2^+ otrzymałam: $\varepsilon_0 = -1.69825$ Ry, $t_0 = -0.47312$ Ry oraz $\alpha_0 = 1.23803$ a₀⁻¹. Pełna zależność energii stanu molekularnego oraz całki przeskoku od odległości międzyrdzeniowej dla kationu X_2^+ została zaprezentowana na rysunku 2.2. Widać, że parametry energetyczne hamiltonianu elektronowego silnie zależą od R .



Rysunek 2.2: Zależność energii stanu molekularnego ε oraz całki przeskoku t od odległości międzyrdzeniowej R . Przypadek kationu X_2^+ .

Poniżej obliczyłam nietrywialne obserwable dla badanego układu. Niech symbol $\hat{O}$ reprezentuje operator odpowiadający danej wielkości fizycznej. Obserwable obliczyłam na podstawie wzoru: $\langle \hat{O} \rangle = \langle w | \hat{O} | w \rangle$, gdzie $|w\rangle$ oznacza wektor własny hamiltonianu elektronowego odpowiadający minimalnej wartości energii całkowitej [83]. W przypadku dodatnio naładowanego jonu molekuly o jednym elektronie w wiązaniu interesująca fizycznie jest tylko jedna obserwabla - obsadzenie j -tego węzła: $n_j = \langle \hat{n}_j \rangle = \sum_{\sigma} \langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle$. Pozostałe obserwable są albo przeskalowanymi wartościami n_j albo przyjmują wartość równą zero



Rysunek 2.3: Zależność energii stanów molekularnych ε_1 i ε_2 oraz całek przeskoku t_{12} i t_{21} od odległości międzyrdzeniowej R . (a) Przypadek kationu LiH^+ ($\Delta Z = 0,3$). (b) Przypadek kationu $LiNa^+$ ($\Delta Z = 0,9$).

[81]. Jeżeli zostanie wybrany elektron o spinie zwróconym do góry, to n_j można obliczyć analitycznie na podstawie wzorów:

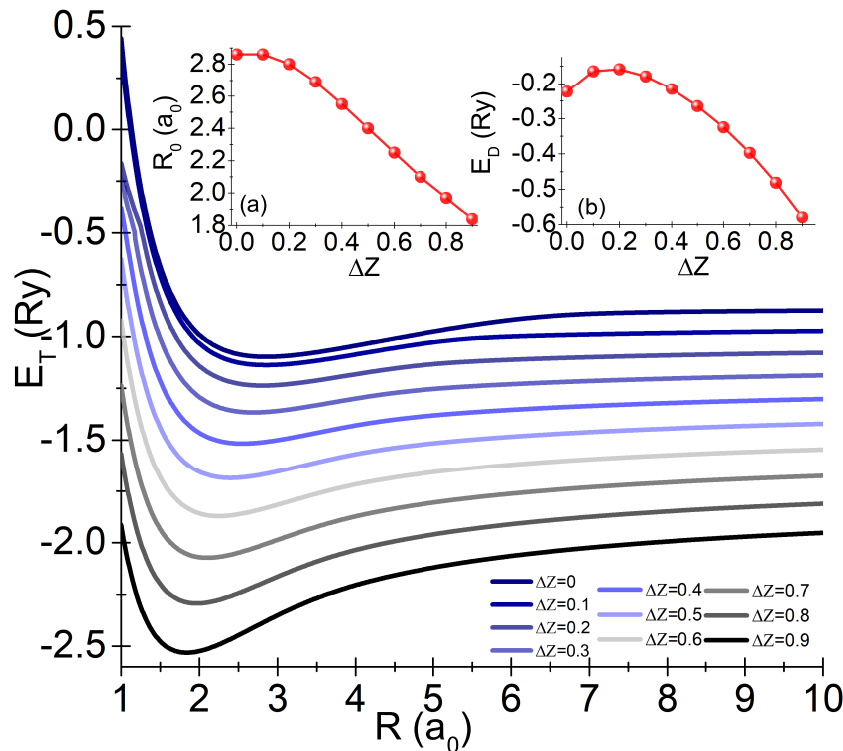
$$\begin{aligned} n_1 &= \left(\frac{e_2}{e_3} \right)^2, \\ n_2 &= \left(\frac{e_2 e_1^-}{e_4} \right)^2 = 1 - n_1, \\ n_{12} &= \frac{e_2^2 e_1^-}{e_3 e_4} = n_{21}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Identyczne wyniki można otrzymać dla przypadku spinu elektronowego zwróconego do dołu.

Tablica 2.1: Wartości parametrów hamiltonianu oraz obsadzenie węzłów j dla wybranych wartości ΔZ .

ΔZ	ε_{1_0} [Ry]	ε_{2_0} [Ry]	t_{12_0} [Ry]	t_{21_0} [Ry]	n_1	n_2	$n_{12} = n_{21}$
0	-1.5393	-1.5393	-0.257969	-0.257969	0.5	0.5	0.5
0.1	-1.68416	-1.39315	-0.259146	-0.258067	0.745972	0.254028	0.435313
0.2	-1.83909	-1.24525	-0.270709	-0.268424	0.87115	0.12885	0.335034
0.3	-2.00904	-1.08618	-0.292397	-0.288287	0.924195	0.0758051	0.264686
0.4	-2.19494	-0.908019	-0.322854	-0.31562	0.949019	0.0509811	0.219959
0.5	-2.39521	-0.70532	-0.360416	-0.348134	0.962394	0.0376063	0.190242
0.6	-2.60878	-0.474263	-0.404472	-0.384519	0.970489	0.0295114	0.169235

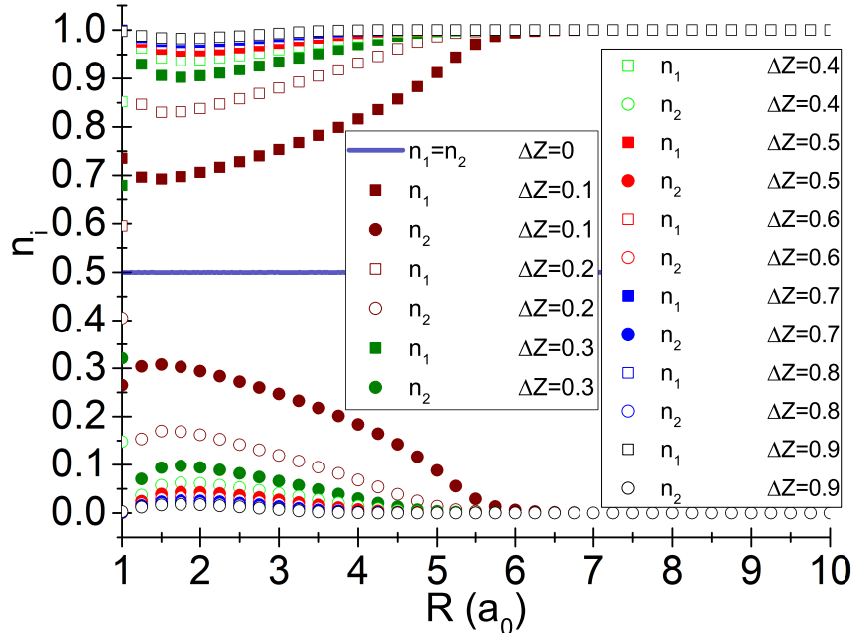
W kolejnej części zostanie omówiony stan fizyczny kationu XY^+ dla przypadku asymetrycznego rozkładu ładunkowego ($Z_1 \neq Z_2$). Na rysunku 2.4 został zaprezentowany wpływ rosnącej asymetrii ładunkowej rdzeni atomowych jonu XY^+ na postać funkcji $E_T(R)$.



Rysunek 2.4: Wpływ asymetrii ładunkowej rdzeni jąder atomowych na stan energetyczny jonu XY^+ . Na wstawkach wykreśliłam zależność R_0 oraz E_D od ΔZ .

Można zauważyć, że wraz ze wzrostem wartości parametru $\Delta Z = |Z_1 - Z_2|$ odległość równowagowa R_0 maleje (wstawka (a)). Energia dysocjacji E_D początkowo nieznacznie rośnie, a następnie maleje (wstawka (b)). Wartości równowagowe parametrów hamiltonianu elektronowego można prześledzić w tabeli 2.1. Na rysunku 2.3 wykreśliłam pełne przebiegi energii stanu molekularnego i całek przeskoku od R ($\Delta Z = 0.6$). Uzyskane rezultaty dowodzą, że asymetria ładunkowa rdzeni może wywoływać duże różnice w wartościach omawianych wielkości. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że zmiana kształtu funkcji $E_T(R)$ wywołana asymetrią rozkładu ładunku na rdzeniach powodować będzie zauważalną zmianę właściwości fononowych oraz wartości funkcji sprzężenia elektron-fonon [84].

Wpływ asymetrii ładunkowej rdzeni na obsadzenie węzłów jonu j został przedstawiony na rysunku 2.5. Wybrane wartości n_1 i n_2 zebrano w tabeli 2.1. Dla przypadku $Z_1 = Z_2$ obserwujemy identyczne prawdopodobieństwo znalezienia elektronu na jednym bądź drugim rdzeniu. Zgodnie z oczekiwaniami asymetria ładunkowa zwiększa obsadzenie rdzenia charakteryzującego się większą wartością Z_j .



Rysunek 2.5: Obsadzenie węzłów jonu XY^+ dla wzrastającej asymetrii ładunkowej rdzeni atomowych.

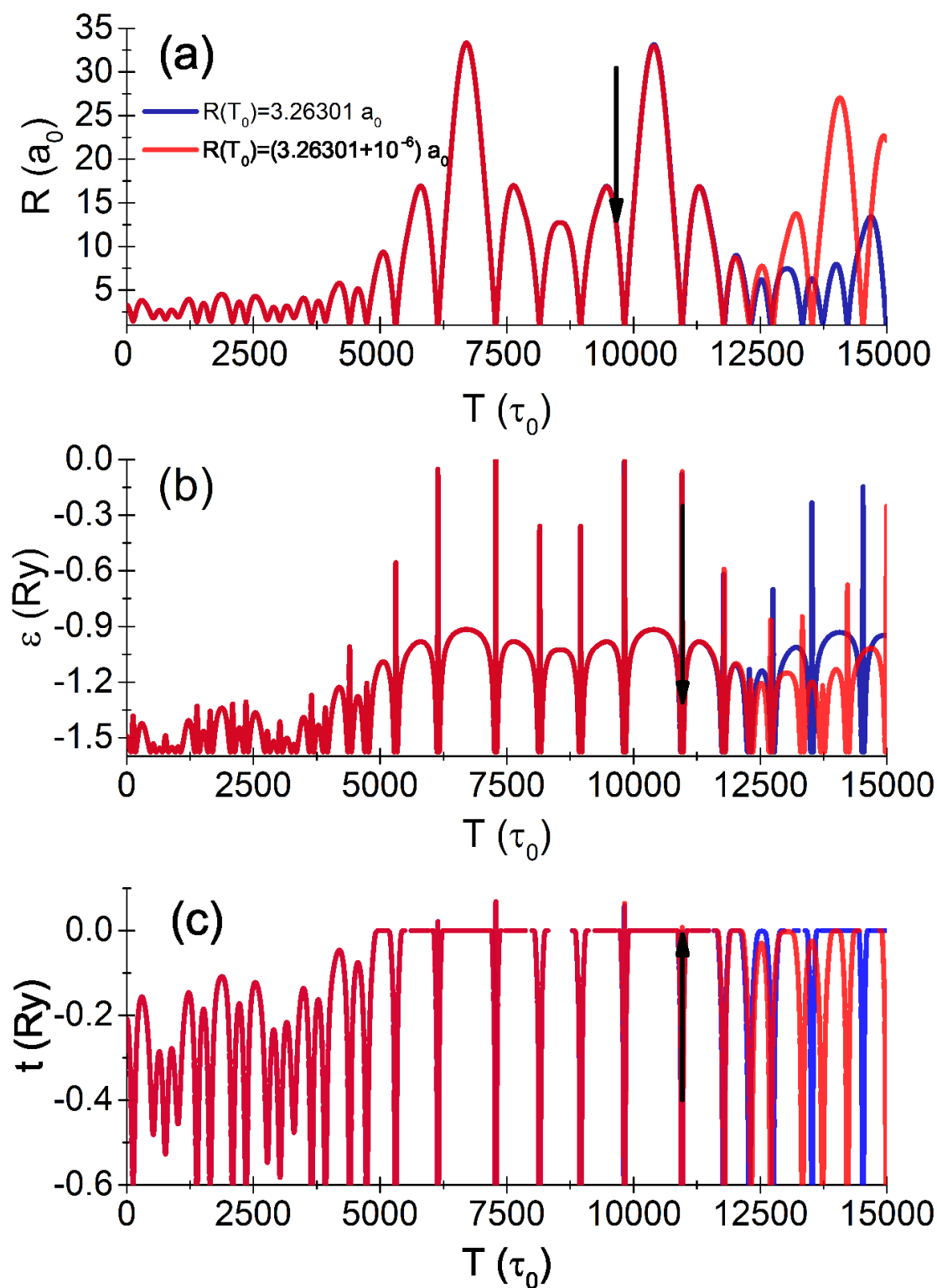
2.3 Ewolucja czasowa energii stanu molekularnego oraz całki przeskoku

Obliczona wariacyjnie zależność energii całkowitej E_T od odległości R modeluje efektywny potencjał oddziaływania między rdzeniami atomowymi kationu. Jeżeli dodatkowo na rdzenie działać będzie siła harmoniczna o amplitudzie A i częstotliwości Ω to równanie Newtona determinujące dynamikę rozpatrywanego układu przyjmie postać:

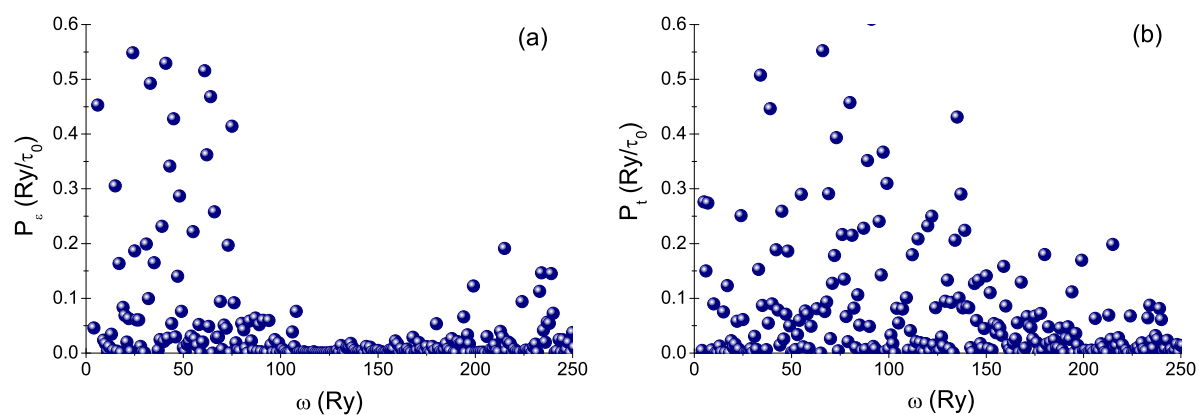
$$\mu \frac{d^2 R(T)}{dT^2} = - \left[\frac{dE_T(r)}{dr} \right]_{r=R(T)} - A |\cos(\Omega T)|, \quad (2.24)$$

gdzie wielkość $\mu = M_{C1}M_{C2}/(M_{C1} + M_{C2})$, oznacza masę zredukowaną rdzeni atomowych. Minimalną wartość μ otrzymałam dla kationu H_2^+ i wynosi ona 918.076336 (w jednostkach masy elektronu m_e). W bardziej skomplikowanych przypadkach masę danego rdzenia M_C można oszacować na podstawie wzoru: $M_C \sim (n_p + n_n) m_p$, gdzie n_p (n_n) oznacza liczbę protonów (neutronów) zawartych w danym rdzeniu, m_p to masa spoczynkowa protonu. Wkład od sumy mas elektronów wewnątrzrdzeniowych pominęłam, ponieważ $m_e \ll m_p$.

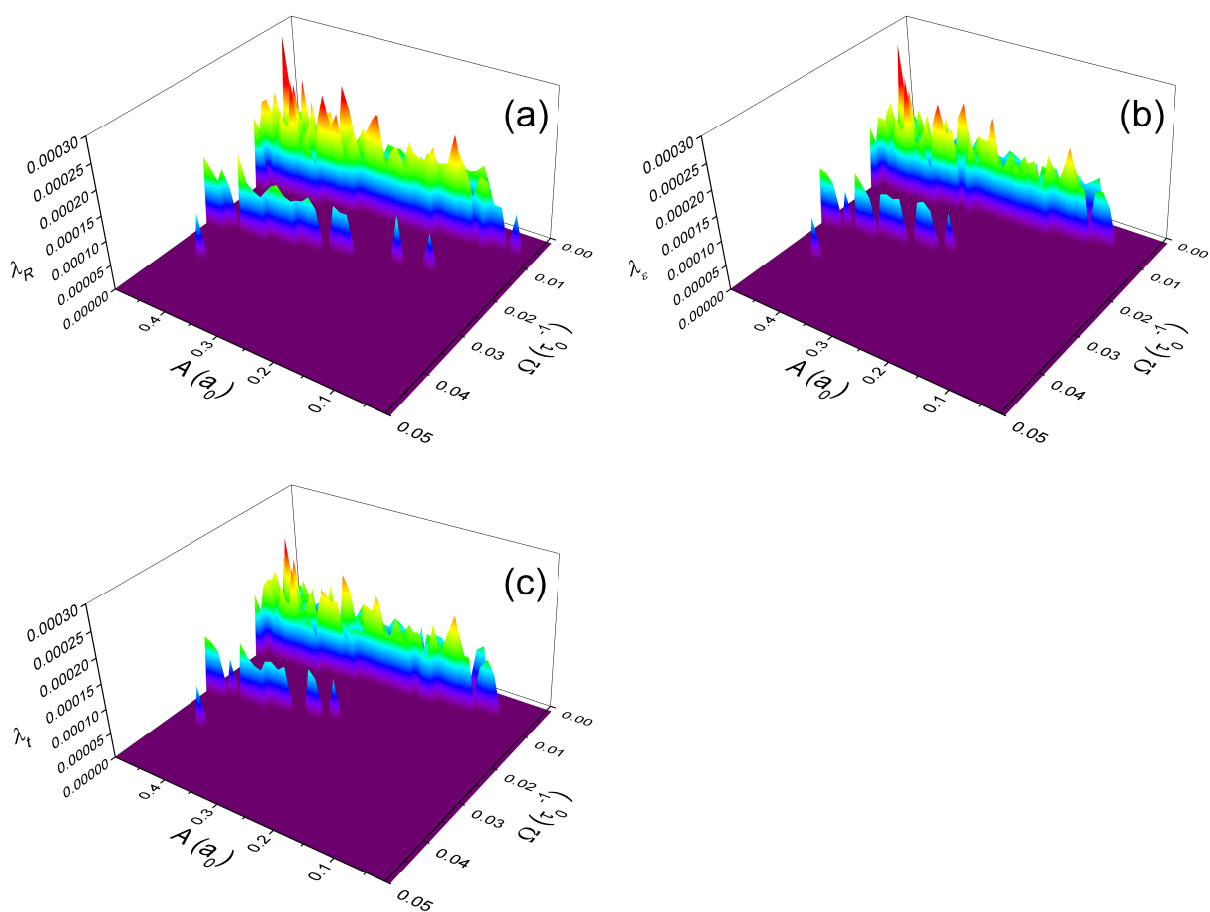
Należy zaznaczyć, że wzięłam pod uwagę tylko przypadek, gdy zewnętrzna siła harmoniczna rozciąga molekułę. Z tego powodu w równaniu (2.24) występuje symbol wartości bezwzględnej. Dla przypadku siły ściskającej nie przeprowadziłam analizy z uwagi na możliwość obrotu molekuły w kierunku prostopadłym do kierunku działania siły zewnętrznej. Istotną sprawą jest również fakt, że fundamentalne cechy dynamiki rdzeni atomowych (np.



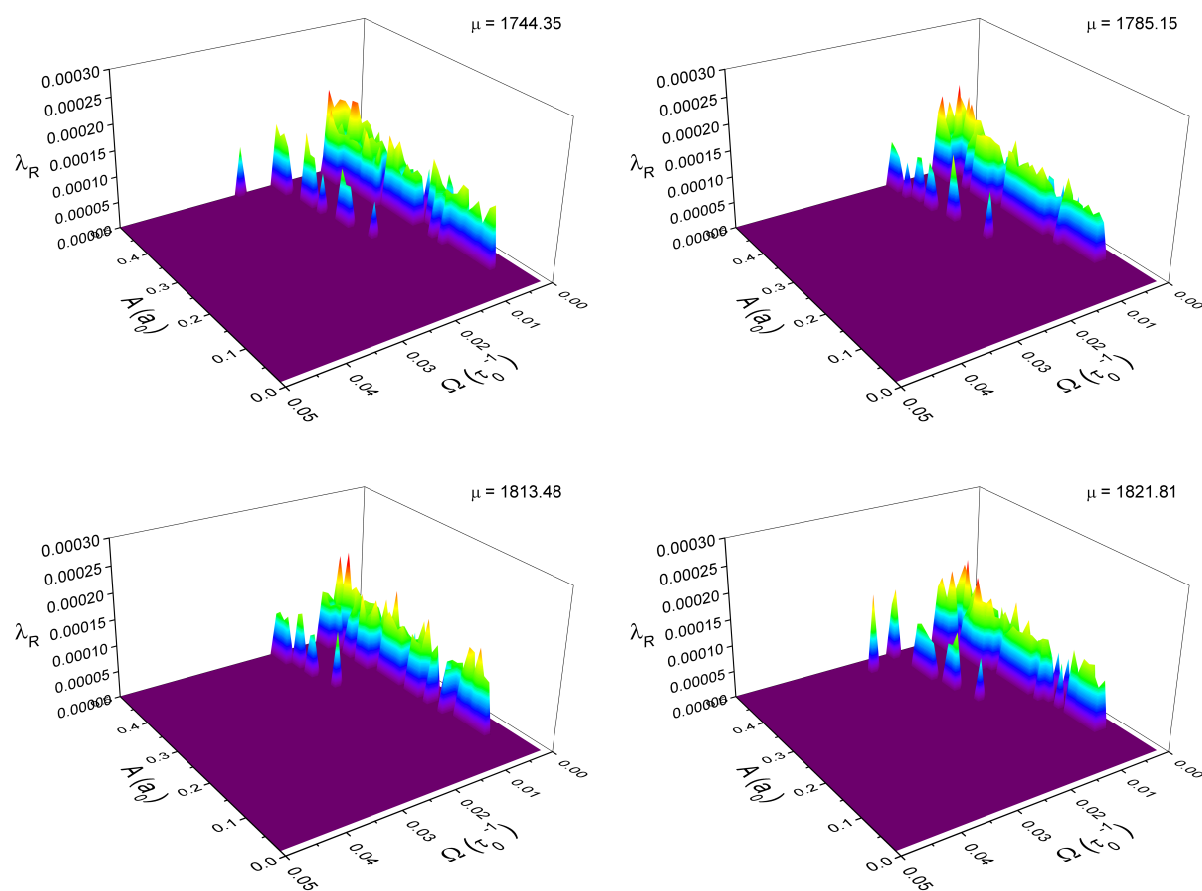
Rysunek 2.6: (a) Zależność czasowa odległości między rdzeniami atomowymi kationu X_2^+ dla dwóch początkowo bardzo bliskich trajektorii $R_1(T)$ i $R_2(T)$ oddalonych od siebie o $10^{-6} a_0$. Przyjęto następujące parametry siły wymuszającej: $A = 0.3 a_0$ oraz $\Omega = 0.06 \tau_0^{-1}$. Rysunki (b) i (c) - chaotyczna ewolucja energii stanu molekularnego oraz całki przekroczenia. Czarne strzałki wskazują wartość czasów Lapunowa.



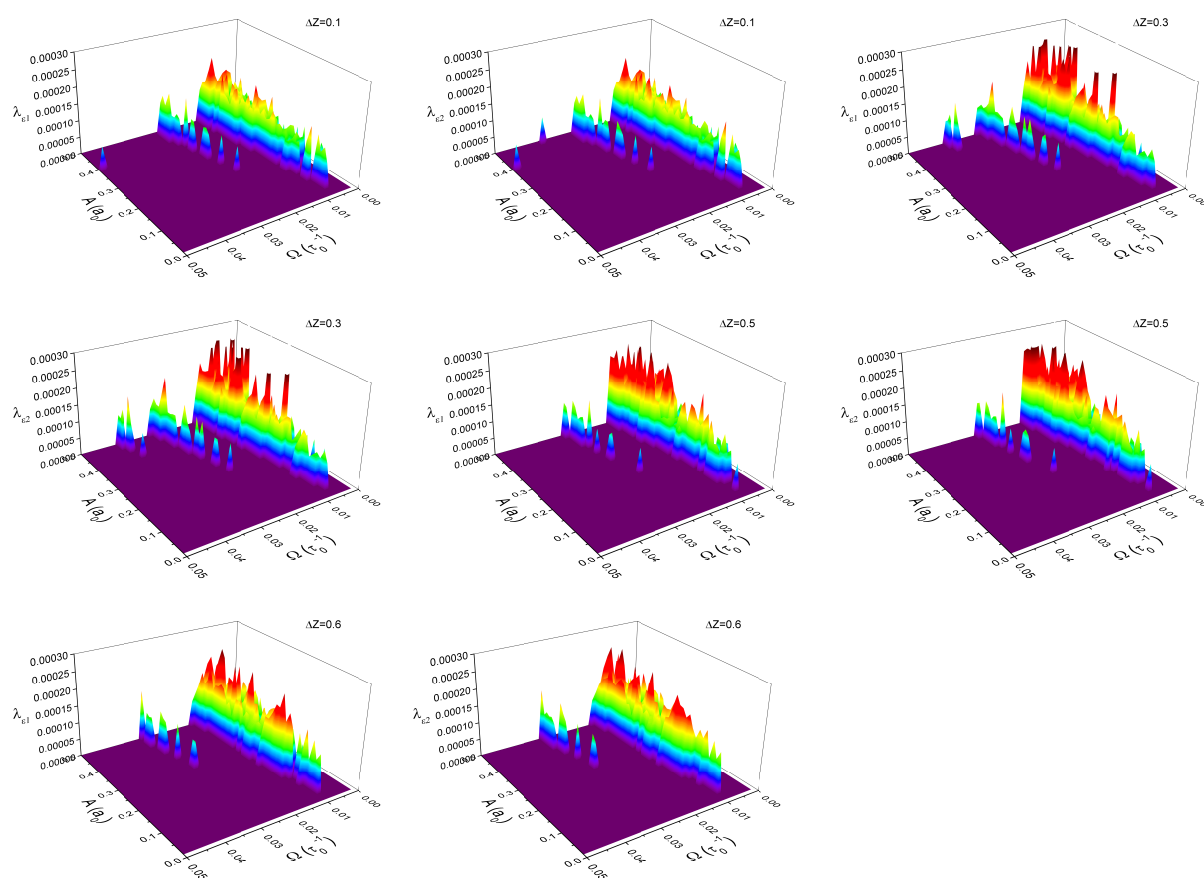
Rysunek 2.7: Widma mocy $P_\epsilon(\omega)$ oraz $P_t(\omega)$.



Rysunek 2.8: Wartości wykładników Lapunowa λ_R , λ_ϵ oraz λ_t w przestrzeni parametrów A - Ω . Przypadek kationu X_2^+ .



Rysunek 2.9: Wpływ zmiany masy rdzeni atomowych na wartości wykładnika Lapunowa λ_R . Przypadek kationów XY^+ .



Rysunek 2.10: Wpływ asymetrii ładunkowej rdzeni atomowych na wartości wykładników Lapunowa λ_{ϵ_1} oraz λ_{ϵ_2} . Przypadek kationów XY^+ .

chaotyczność) nie są związane z wartością bezwzględną nałożoną na siłę wymuszającą, lecz wynikają z silnej nieliniowości efektywnego potencjału międzyrdzeniowego [22, 10].

Dysponując obliczoną z pierwszych zasad postacią funkcji energii całkowitej $E_T(R)$ można rozwiązać równanie Newtona. Ze względu na fakt zainteresowania zachowaniami chaotycznymi molekuly na rysunku 2.6 (a) zamieściłam odpowiednio dobrane zależności odległości międzyrdzeniowej od czasu. W szczególności wzięłam pod uwagę dwie trajektorie $R_1(T)$ i $R_2(T)$, które w chwili początkowej różniły się o wartość $10^{-6} a_0$. Dodatkowo przyjąłam, że wartość czasu Lapunowa ($\mathcal{T}$) jest równa chwili, w której trajektorie oddaliły się od siebie na odległość $10^{-1} a_0$. Dla prezentowanego na rysunku 2.6 (a) przypadku $\mathcal{T}_R = 9664.4 \tau_0$. Należy zauważyć, że większą wartość czasu Lapunowa otrzymano dla zależności prędkości drgań od czasu: $\mathcal{T}_V = 14295.3 \tau_0$.

Zależność czasowa odległości międzyrdzeniowej wprost przenosi się na zależność czasową parametrów hamiltonianu elektronowego (energii stanu molekularnego ε oraz całki przeskoku t). Jest tak dlatego, że wielkości te wprost zależą od odległości R (patrz rysunek 2.2). Na rysunku 2.6 (b) i (c) zamieszczono zależność energii orbitalu molekularnego ε i całki przeskoku t od czasu. Wyznaczone przebiegi również wykazują zachowanie chaotyczne, które scharakteryzowane jest czasami Lapunowa: $\mathcal{T}_\varepsilon = 10973.2 \tau_0$ oraz $\mathcal{T}_t = 10973.2 \tau_0$. Wartości $\mathcal{T}_\varepsilon$ oraz $\mathcal{T}_t$ są bardzo zbliżone do wartości $\mathcal{T}_R$ co oznacza, że parametry te mogą być stosowane zamiennie do charakterystyki przebiegów chaotycznych energii stanu molekularnego oraz całki przeskoku.

Świadkiem chaosu oprócz czasu Lapunowa jest również struktura widma mocy: $P_x(\omega) = |\lim_{a \rightarrow +\infty} \int_0^a dT \exp(i\omega T) x(T)|^2$, gdzie $x = \varepsilon$ lub $x = t$. Rysunki 2.7 (a) i (b) prezentują uzyskane rezultaty. Widać szerokie rozmycie widma dowodzące bardzo dużej (modelowo nieskończenie dużej) liczby częstości obecnych w badanych sygnałach. Jest to charakterystyczna cecha funkcji zmieniających się w sposób chaotyczny (nieregularny i nieokresowy). Należy zwrócić uwagę, że dla ruchu quasi-okresowego, również bardzo złożonego, otrzymujemy dyskretne linie o określonych częstościach [22].

Globalną charakterystykę właściwości chaotycznych kationu X_2^+ prezentują rysunki 2.8 (a)-(b), na których zostały wykreślone wartości wykładników Lapunowa ($\lambda \sim 1/\mathcal{T}$) w zależności od amplitudy A i częstości Ω siły wymuszenia. Na podstawie rysunku 2.8 (a) można łatwo zauważyć, że podukład rdzeni atomowych jest w stanie chaotycznym tylko dla wybranych A i Ω . Wartości wykładnika λ_R odpowiadające stanowi chaotycznemu tworzą charakterystyczne "wyspy", przy czym szczególnie rozległą wyspę obserwujemy w zakresie niższych częstości wymuszenia. Obok na rysunku 2.8 (a) oraz (b) zilustrowano wartości wykładników Lapunowa λ_ε oraz λ_t . Zgodnie z oczekiwaniem diagramy są bardzo podobne do diagramu $\lambda_R(A, \Omega)$.

Zaprezentowany model pozwala również na analizę zachowań chaotycznych kationów typu XY^+ , gdzie wiązanie molekularne realizowane jest za pośrednictwem pojedynczego elektronu. Kationy te mogą się różnić od kationu X_2^+ wartością masy zredukowanej μ (np. HF, HCl, HBr, HI) i/lub wartością parametru $|\Delta Z|$. Na rysunkach 2.9 oraz 2.10 zapre-

zentowałam przykładowe diagramy wykładników Lapunowa w zależności od masy zredukowanej rdzeni lub parametru asymetrii ładunkowej. Uzyskane wyniki dowodzą, że rozpatrywana grupa kationów ma bardzo zbliżoną charakterystykę zachowań chaotycznych jak jony X_2^+ .

2.4 Dyskusja wyników

W zaprezentowanej części dysertacji, wyznaczyłam właściwości dynamiczne molekuł X_2^+ (H_2^+) oraz XY^+ (LiH^+ , $LiNa^+$) o symetrycznym i asymetrycznym rozkładzie ładunku. W przypadku gdy kationy pobudzane są do drgań przez harmoniczną siłę F , dla odpowiednio dobranych wartości amplitudy A oraz częstości Ω można zaobserwować chaotyczne zmiany odległości międzyrdzeniowej R . Należy podkreślić, że zachowania chaotyczne badanych układów wynikają z istnienia silnie nieliniowego potencjału międzyrdzeniowego a nie ze specyficznej postaci siły wymuszającej. Analiza globalna dynamiki układu rdzeni atomowych wykazała, że w przestrzeni parametrów A - Ω istnieją zwarte obszary wartości wykładnika Lapunowa λ_R związane z zachowaniami chaotycznymi badanych kationów. W szczególności, największa wyspa tworzy się dla niskich częstości wymuszenia.

Chaotyczne zmiany odległości międzyrdzeniowej bezpośrednio wywołują chaotyczną ewolucję elektronowych parametrów hamiltonianu ε i t . Należy podkreślić, że zmiana masy rdzenia lub rozkładu ładunku nie wpływa jakościowo na ogólną strukturę wykresów $\lambda_R(A, \Omega)$ czy $\lambda_x(A, \Omega)$, gdzie $x = \varepsilon$ lub $x = t$. Co więcej, można zaobserwować znaczne podobieństwo między $\lambda_R(A, \Omega)$ a $\lambda_x(A, \Omega)$.

Wyniki zaprezentowane w tej części pracy zostały uzyskane w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji przy użyciu metody wariacyjnej. Ta metoda analizy jest jedną z najbardziej odpowiednich. Świadczą o tym wyniki, które otrzymałam dla H_2^+ . Są one zgodne z rezultatami uzyskanymi przez Schaada i Hicksa [68]. Należy podkreślić, że omawianą metodą można z powodzeniem scharakteryzować bardziej złożone układy niż kationy jednoelektrowe. W szczególności dla cząsteczki wodoru i anionu wodoru uzyskałam: $R_0 = 1.41968 a_0$, ($E_0 = -2.323011$ Ry) i $R_0 = 3.476828 a_0$, ($E_0 = -1.947958$ Ry). W przypadku molekuly wodoru niniejsze wyniki w zgadzają się z danymi otrzymanymi przez Kołosa i Wolniewicza [66, 67]: $R_0 = 1.3984 a_0$ i $E_0 = -2.349$ Ry oraz rezultatami otrzymanymi przez Kądziaławę wraz z innymi autorami [9]: $R_0 = 1.43042 a_0$ i $E_0 = -2.29587$ Ry. Wartość E_0 obliczona za pomocą pakietu *Mopac* [85] różni się od wyników Kołosa i Wolniewicza o 12 %. Obliczenia wykonane za pomocą pakietu *Quantum Espresso* [86] generowały niedokładną wartość energii dysocjacji (~ 0.17 Ry, dla funkcjonu PBE). Dla jonu H_2^- dane literaturowe są rozbieżne. Wczesna publikacja Eyringa, Hirschfeldera i Taylora, korzystająca z techniki wiązania walencyjnego z dwoma parametrami wariacyjnymi, określiła stabilny stan podstawowy z minimum w $R_0 = 3.40151 a_0$ [87]. Te wyniki dobrze korelują z rezultatami obliczonymi przeze mnie ($R_0 = 3.476828 a_0$). Jednakże publikacja [88] sugeruje, że jon H_2^- nie jest stabilny, rozpadając się na H_2 i elektron.

Niemniej jednak prezentowany model zawiera pewne uproszczenia. W szczególności - używałam przybliżenie Borna Oppenheimera oraz potraktowałam jądro atomowe z wewnętrznymi powłokami elektronowymi jako rdzeń atomowy. Użycie przybliżenia Borna-Oppenheimera umożliwiło mi pominięcie efektów nieadiabatycznych [89]. Z drugiej strony przybliżenie rdzenia atomowego jest powszechnie stosowane w chemii kwantowej, umożliwiając uzyskanie prawidłowych wyników dla odpowiednio dobranej wartości Z . Należy wyraźnie podkreślić, że wyniki uzyskane poza przybliżeniem Borna-Oppenheimera i przybliżeniem rdzenia atomowego nie będą znacząco zmieniać rezultatów dotyczących ewolucji chaotycznej parametrów elektronowych ε i t . Jest tak dlatego, że nie doprowadzają one do liniowej zależności między energią całkowitą E_T a odległością R .

W mojej opinii uzyskane wyniki powinny szczególnie zainteresować badaczy zajmujących się analizą dynamiki otwartych systemów znajdujących się daleko od stanu równowagi, gdzie jednocześnie występują silne korelacje i efekty nieliniowe [90]. Dynamika nierównowagowa jest obecnie obiektem zainteresowań fizyki molekularnej (cząsteczki [84] lub nanoklastry Hubbarda [91]), fizyki ciała stałego [92, 93, 94], fizyki sieci optycznych [14] oraz transportu kwantowego [95, 96, 97]. We wszystkich przypadkach ze względu na wysoce nieliniowe potencjały międzyatomowe dla odpowiednio dobranych wzbudzeń zewnętrznych dynamika parametrów elektronowych hamiltonianu powinna być chaotyczna. Należy pamiętać, że obecnie takie badania można z powodzeniem przeprowadzić, ponieważ mamy bardzo zaawansowane narzędzia do analizy złożonej dynamiki układów kwantowych: dokładną diagonalizację [81, 9], podejście grupy renormalizacji macierzy gęstości [98, 99, 100], nierównowagową dynamikę teorii średniego pola [92, 101] i teorię całek po trajektoriach [102]. Co szczególnie ważne zasadniczo otrzymane wyniki można skonfrontować z wynikami eksperymentalnymi (czasowo-rozdzielony eksperyment spektroskopowy [103, 104, 105] oraz eksperymenty na ultrazimnych atomach uwięzionych w sieciach optycznych [14, 106]). Kolejnym ważnym punktem są kwestie stabilności molekularnej. Można zauważyć, że cząsteczka poddana zewnętrznemu wzbudzeniu, wykazująca chaotyczne zmiany odległości międzyatomowych będzie bardzo podatna na dysocjację [10]. Ten efekt można wyeliminować lub wzmocnić poprzez odpowiednią selekcję parametrów wzbudzenia.

Rozdział 3

Właściwości statystyczne układu molekuł wodoru

*W rozdziale określiłam entropię, energię wewnętrzną oraz ciepło właściwe układu złożonego z $M \geq 3$ molekuł wodoru. Obliczenia przeprowadziłam w ramach formalizmu nieekstensywnej statystyki zaproponowanej przez Constantino Tsallisa. Relacja pomiędzy parametrem M a indeksem entropii q określona jest wzorem $q = 1 + 1/M$, co wynika z faktu, że temperatura nanosystemu fluktuuje wokół temperatury zbiornika (Wilk oraz Włodarczyk, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2770 (2000)). Energię stanów elektronowych molekuly wodoru obliczyłam przy wykorzystaniu hamiltonianu Hubbarda, który w rozpatrywanym przypadku modeluje wszystkie dwuciałowe interakcje. Całki hamiltonianu Hubbarda obliczyłam przy wykorzystaniu metody wariacyjnej, gdzie funkcję Wanniera zamodelowałam orbitalami typu Slatera. W obliczeniach uwzględniłam energię pochodzącą z oscylacyjnych (harmonicznych lub anharmonicznych), rotacyjnych oraz translacyjnych stopni swobody. Dodatkowo zbadałam wpływ działania siły zewnętrznej oraz pola magnetycznego na parametry termodynamiczne układu. W każdym przypadku zauważalne odchylenia od wyników uzyskanych przy użyciu klasycznego formalizmu zaobserwowałam dla układu zawierającego $M < M_c \sim 10^3$ molekuł wodoru.*

3.1 Nieekstensywna fizyka statystyczna - uwagi wstępne

Nieekstensywna (pseudo-addytywna) statystyka została zaproponowana przez Constantino Tsallisa [107, 108, 109, 110]. Metodologia została opracowana w odpowiedzi na niezdolność standardowego podejścia (opartego na statystyce Boltzmann-Gibbsa-Shannona (BGS)) do opisanie systemów posiadających właściwości nieekstensywności, czyli na przykład układów, w których M -ciałowa entropia nie jest proporcjonalna do M . Dla przykładu nieekstensywne właściwości realizują się w układach d -wymiarowych, w których oddziaływania dalekiego zasięgu charakteryzują się energią potencjalną $\sim 1/r^\gamma$

($\gamma > 0$). Typowe przykłady fizyczne obejmują: niezjonizowany, atomowy wodór w wolnej przestrzeni lub układy grawitacyjne ($\gamma = 1$ i $d = 3$) [111, 112]. Należy zwrócić uwagę, że dla $\gamma \leq d$ standardowa funkcja rozkładu ma osobliwość w granicy dużych odległości. Nieekstensywność entropii jest także rozważana w systemach multifrakalnych [113], oraz w małoskalowych systemach charakteryzujących się fluktuacjami termicznymi lub rozpraszaniem energii [114].

Entropia w podejściu Tsallisa zdefiniowana jest wzorem [113, 115, 116]:

$$S_q = \frac{k_B}{q-1} \left(1 - \sum_j p_j^q \right) = -k_B \sum_j p_j^q \ln_q(p_j), \quad (3.1)$$

gdzie q reprezentuje indeks entropii, k_B to stała Boltzmanna, p_j - prawdopodobieństwo j -tej konfiguracji mikroskopowej. Prawdopodobieństwo p_j definiuje się jako:

$$p_j = \frac{\exp_q(-\beta' E_j)}{\sum_n \exp_q(-\beta' E_n)}. \quad (3.2)$$

q -logarytmiczna funkcja jest określona przez wyrażenie $\ln_q(x) = (x^{1-q} - 1) / (1 - q)$, podczas gdy $\exp_q(x) = [1 + (1 - q)x]^{1/(1-q)}$ oznacza funkcję q -eksponent, która jest funkcją odwrotną do q -logarytmu. Należy zauważyć, że funkcja $\exp_q$ jest rozwiązaniem równania różniczkowego $dy/dx = y^q$, gdzie $y(0) = 1$. Wielkość $\beta' = 1/k_B T'$ reprezentuje tzw. temperaturę pośrednią, która ma postać:

$$\beta' = \frac{\beta}{\sum_j p_j^q + (1 - q)\beta U_q}, \quad (3.3)$$

gdzie $\beta = 1/k_B T$. Należy zwrócić uwagę, że wielkość p_j oraz β' są wzajemnie zależne (równania (3.2) i (3.3)). Oznacza to, że te wielkości muszą zostać określone w sposób samouzgodniony. W tym przypadku użyłam metod numerycznych opracowanych do rozwiązania dyskretnych równań Eliashberga na osi urojonej [117].

Entropia Tsallisa jest wielkością, która w granicy $q \rightarrow 1$, redukuje się do analogicznej wielkości w statystyce BGS ($S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$). Warto również zwrócić uwagę na wyniki dotyczące stosowalności statystyk BGS i Tsallisa w stosunku do standardowej iteracji [118]: $p_{i+1} = p_i - K \sin(x_i)$, $x_{i+1} = x_i + p_{i+1}$, gdzie p_i oraz x_i obliczane są modulo 2π , natomiast K to parametr modelu. W pracy [118] pokazano, że nietrywialny rozpad ergodyczności i silne korelacje zwykle przesuwają system w obszar nierównowagowy, w którym statystyka BGS zawodzi, podczas gdy statystyka Tsallisa może być z powodzeniem stosowana dla szerokiej klasy przypadków.

Nieekstensywna natura entropii staje się oczywista, gdy zbadamy entropię podukładów A i B : ($p_{ij}(A+B) = p_i(A)p_j(B)$):

$$S_q(A+B) = S_q(A) + S_q(B) + (1-q) S_q(A) S_q(B). \quad (3.4)$$

W zależności od wartości q układ może wykazywać podekstensywność ($q > 1$) albo super-ekstensywność ($q < 1$). Pozostałe własności q -entropii są następujące: S_q jest nieujemna, ekstremalna oraz wklęsła (wypukła) jeśli $q > 0$ ($q < 0$). Entropia Tsallisa spełnia uogólnione twierdzenie H Boltzmanna [119, 120, 121] to jest $dS_q/dt \geq 0$ (≤ 0) jeżeli $q > 0$ ($q < 0$), gdzie t oznacza czas. q -statystyka generuje niezmienną postać dla wszystkich wielkości niezależnie od q (struktura transformacji Legendre'a [109, 110], twierdzenie Ehrenfesta oraz równanie von Neumanna [122, 123] jak również twierdzenie o wzajemności Onsagera). Spełnia relację dualności teorii informacji Jaynesa [122, 123], pozwala na uogólnienie równań Langevina i Fokkera-Plancka [124], statystyki kwantowej [125, 126] i twierdzenia fluktuacyjno-dysypacyjnego [127].

Fizyka nakłada dwa ograniczenia na układ: normalizację $\sum_j p_j = 1$ oraz zachowanie energii wewnętrznej:

$$U_q = \frac{\sum_j p_j^q E_j}{\sum_j p_j^q}. \quad (3.5)$$

Jednym z celów badań jest określenie granicy stosowalności konwencjonalnej statystyki Boltzmanna-Gibbsa-Shannona ($q = 1$) w układach składających się z niewielkiej liczby cząsteczek wodoru. W celu powiązania liczby cząstek M oraz indeksu q założono, że względna wariancja β' jest równa $1/M$ [128].

W tym celu w ramach teorii nieparametrycznej obliczyłam stany energii elektronowej pojedynczej cząsteczki wodoru. Uwzględniłam wszystkie oddziaływania dwuciałowe między elektronami, w których parametry hamiltonianu zmieniają się wraz z odległością międzyprotonową. Rozważyłam stany oscylacyjne (harmoniczne oraz anharmoniczne), rotacyjne i translacyjne cząsteczki wodoru. Dodatkowo uwzględniłam zarówno stałą siłę działającą na molekułę, jak również zewnętrzne pole magnetyczne.

W pracy założyłam, że temperatura T układu w małej skali oscyluje wokół temperatury T' zbiornika z powodu niewielkich wymiarów układu. Z matematycznego punktu widzenia E oznacza energię wewnętrzną małego systemu, który zanurzony jest w dużym zbiorniku o energii E' . Stąd rozkład BGS powinien zostać uśredniony po β [129, 128, 130, 131]:

$$\int_0^{+\infty} d\beta e^{-\beta E} f(\beta, \beta') = [1 - (1 - q) \beta' E]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (3.6)$$

gdzie $q = 1 + 1/M$, oraz:

$$f(\beta, \beta') = \frac{1}{\Gamma(M)} \left(\frac{M}{\beta'}\right)^M \beta^{M-1} \exp\left(-\frac{\beta}{\beta'}\right). \quad (3.7)$$

Równanie (3.6) jest prawdziwe dla dowolnej energii E , dlatego ma dużą użyteczność. Można je wyprowadzić z całkowitej reprezentacji funkcji gamma [129, 132]. Należy zauważyć, że funkcja $f(\beta, \beta')$ reprezentuje gęstość prawdopodobieństwa rozkładu χ^2 . Prawa strona równania (3.6) jest uogólnionym współczynnikiem Boltzmanna, który można uzyskać wyznaczając ekstremum S_q .

Innymi słowy, jeśli zostanie wzięty pod uwagę układ składający się z niewielkiej liczby cząsteczek wodoru, funkcja rozkładu Tsallisa jest konsekwencją całkowania po wszystkich możliwych fluktuacjach temperatury odwrotnej β , zakładając, że β jest zgodne z rozkładem χ^2 [128]. Warto zauważyć, że w granicy termodynamicznej (gdy liczba cząstek w układzie osiąga nieskończoność) rozważania związane z układem cząsteczek nieoddziałujących można przeprowadzić za pomocą rozkładu Boltzmanna wynikającego z zasady równego prawdopodobieństwa [133]. W dalszej części niniejszego rozdziału wszystkie wyznaczone wielkości termodynamiczne (entropia, energia całkowita i ciepło właściwe) będą zależne od M , a nie od q .

Zwracam uwagę, że zaprezentowane w pracy wyniki mogą mieć znaczenie dla szerokiego zbioru układów fizycznych, które składają się ze stosunkowo niewielkiej liczby elementów. Wyniki sugerują, że istnieje klasa układów, która istnieje między rodziną układów opisywaną bezpośrednio przez podstawowe równania ruchu (równanie Newtona lub Schrödingera) składającą się zazwyczaj z kilku elementów i rodziną układów, które opisywane są przy użyciu metod fizyki statystycznej - istnieje wyraźnie klasa skali "mezo", która wykazuje cechy zgodne z fizyką statystyczną. Należy zwrócić uwagę, że z punktu widzenia aktualnych trendów badawczych na szczególną uwagę zasługują elektronowe lub spinowe nanosystemy, które zwykle składają się z kilku do kilkuset komponentów [134, 135, 136, 130, 137, 138]. Istnieje również potrzeba weryfikacji aktualnie stosowanych metod obliczeniowych służących do wyznaczania właściwości termodynamicznych omawianych układów fizycznych, o czym świadczą wyniki uzyskane przy pomocy statystyki Tsallisa i BGS.

Należy podkreślić, że w prezentowanym rozdziale analizowany jest kanoniczny układ nieoddziałujących cząsteczek wodoru. W wielu innych sytuacjach konieczne jest rozważenie interakcji między składowymi badanego układu. Uwaga ta może wskazywać na istnienie nowych i interesujących ścieżek badawczych. W tym kontekście należy zwrócić uwagę na właściwości niskotemperaturowe wielu układów fizycznych. Właściwości obejmujące zagadnienia związane z termodynamiką stanów elektronowych w układach krystalicznych, gdzie statystyka Tsallisa jest używana do opisu kondensatów nadprzewodzących [139, 140, 141]. Równie interesujące są rozważania dotyczące układów spinowych [142, 143, 144], niejednorodnych układów magnetycznych [145, 146] lub kropek kwantowych [147]. Nie można też zapomnieć o kondensacji Bosego-Einsteina analizowanej w kontekście statystyki Tsallisa [148]. Jest to jednak przypadek, w którym nie bierze się pod uwagę interakcji między elementami układu oraz symetria funkcji falowej odgrywa fundamentalną rolę. Wreszcie najnowsze i interesujące publikacje, które uwzględniają statystykę Tsallisa, zajmują się takimi kwestiami, jak: konsekwencje nieliniowych sił oporu [149], q -uogólnione reprezentacja wielowymiarowej delty Diraca d i transformaty q -Fouriera [150], znaczenie wag Boltzmanna [151].

Obliczenia numeryczne związane ze statystyką Tsallisa zostały wykonane na podstawie algorytmu podanego przez Lima i Penna [152]. Wspomniany algorytm ma następującą

formę: (1) oblicz wielkości $y_j = [1 - (1 - q) \beta' E_j]$ dla wszystkich j , (2) jeśli $y_j < 0$, to $y_j = 0$ (warunek odcięcia) (3) oblicz funkcję rozkładu $Z_q = \sum_j y_j^{\frac{1}{1-q}}$, (4) określ $U_q(\beta')$ oraz inne wielkości termodynamiczne, (5) określ $\beta(\beta')$ z równania (3.3).

3.2 Opis *ab initio* molekuly wodoru

Entalpia elektronowo-protonowa molekuly wodoru (E_{ep}), poddanej oddziaływaniu siły zewnętrznej (F) może być wyrażona jako:

$$E_{ep} = E_e + E_p + E_F, \quad (3.8)$$

gdzie E_e to energia stanu elektronowego, E_p reprezentuje energię odpychania protonowego $E_p = 2/R$, gdzie R to dystans pomiędzy protonami. Ostatni składnik opisany jest wzorem $E_F = FR$. Z równania (3.8) można zrozumieć fizyczne znaczenie entalpii E_{ep} . Jest ona równa sumie energii wewnętrznej ($E_{in} = E_e + E_p$), która jest potrzebna by utworzyć cząsteczkę wodoru w próżni, i wielkość FR , która reprezentuje pracę wymaganą do skompresowania cząsteczki. Należy zwrócić uwagę, że poprzez jawne zdefiniowanie zależności $E_{ep}(R)$ można obliczyć udział energii E_{in} pochodzącej z ruchu oscylacyjnego i rotacyjnego układu protonowego (E_o oraz E_r). Dodatkowo cząsteczka ma trzy translacyjne stopnie swobody związane z energią E_t . Sposób obliczenia wartości E_o , E_r oraz E_t został opisany na końcu tego podrozdziału. Warto zwrócić uwagę na skalę wartości poszczególnych energii. Energię E_{ep} w stanie równowagi liczymy w Rydbergach, energia E_o w stanie podstawowym jest rzędu 10^{-2} Ry; różnica w energii E_r między stanem podstawowym a pierwszym stanem wzbudzonym wynosi w przybliżeniu 10^{-4} Ry. Stany translacyjne to jeszcze mniejsze wartości energii. Możliwość zastosowania klasycznych wzorów dla energii E_p i E_F w równaniu (3.8) opiera się na przybliżeniu Borna-Oppenheimera [65, 153]. Oznacza to, że w układzie pełną funkcję falową można wyrazić jako iloczyn funkcji podsystemu elektronowego (Φ) i protonowego (Ψ). Ponieważ masa protonu jest około 1800 razy większa od masy elektronu, wektor położenia protonu jest uwzględniony w funkcji Φ parametryczne. Z tego powodu równanie falowe dla Ψ zostało pominięte a energia E_p została obliczona klasycznie.

Energia elektronowa molekuly może zostać wyznaczona przy użyciu pełnego hamiltonianu Hubbarda ($\hat{H}$). W szczególności hamiltonian przyjmuje następującą postać:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} = & \varepsilon (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + t \sum_{\sigma} \left(\hat{c}_{1\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2\sigma} + \hat{c}_{2\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{1\sigma} \right) \\
& + U (\hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} + \hat{n}_{2\uparrow} \hat{n}_{2\downarrow}) + K \hat{n}_1 \hat{n}_2 \\
& - J \left(2 \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{2} \hat{n}_1 \hat{n}_2 \right) + J \left(\hat{c}_{1\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{1\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{2\downarrow} \hat{c}_{2\uparrow} + h.c. \right) \\
& + V \sum_{\sigma} \left[(\hat{n}_{1-\sigma} + \hat{n}_{2-\sigma}) \left(\hat{c}_{1\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2\sigma} + \hat{c}_{2\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{1\sigma} \right) \right] \\
& - 2h \left(\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z \right).
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Operator w równaniu (3.9) modeluje wszystkie międzyelektronowe interakcje w układzie dwuatomowym. W cząsteczkach z więcej niż dwoma atomami pojawiają się dodatkowe rodzaje interakcji, które nie są uwzględnione w równaniu (3.9). W rozważanym przypadku parametry hamiltonianu przyjmują postać:

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \int d^3\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \Phi_1(\mathbf{r}), \\
t &= \int d^3\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \Phi_2(\mathbf{r}), \\
U &= \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1^2(\mathbf{r}_2), \\
K &= \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_2^2(\mathbf{r}_2), \\
J &= \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_2), \\
V &= \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_2).
\end{aligned} \tag{3.10}$$

W całkach zebranych w równaniach (3.10) nie ma składników spinowych w funkcji falowej (χ_{γ}) ze względu na możliwość wyboru globalnej osi kwantyzacji spinu ($\chi_s^{\dagger} \chi_s = 1$). Symbol h w równaniu (3.9) jest energią związaną z przyłożonym polem magnetycznym.

Do obliczeń numerycznych wybrałam funkcję Wanniera postaci:

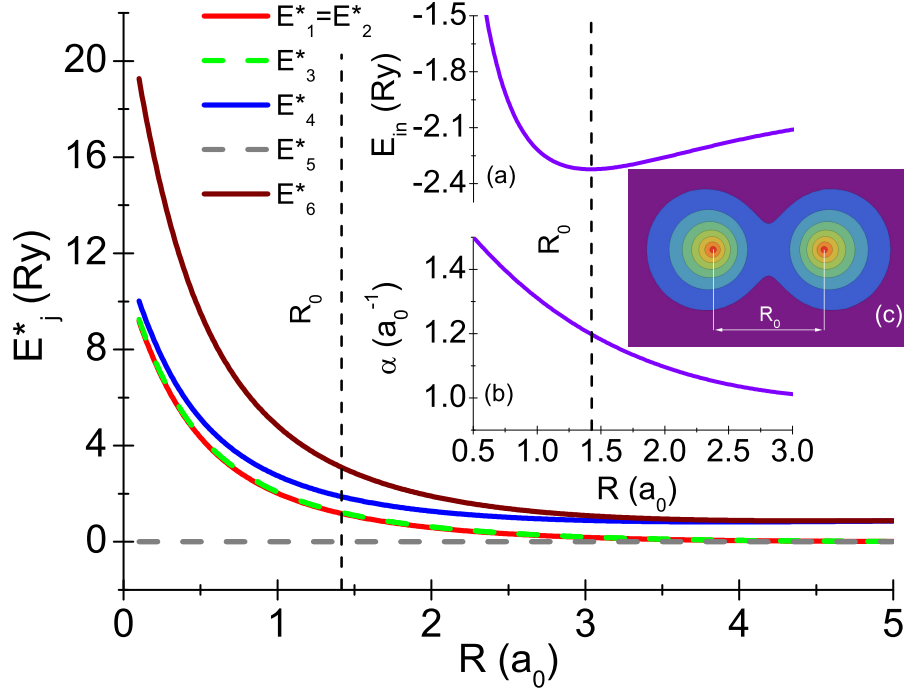
$$\Phi_j(\mathbf{r}) = A [\phi_j(\mathbf{r}) - B \phi_l(\mathbf{r})], \tag{3.11}$$

gdzie parametry zapewniające normalizację mają postać [9]:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - S^2}}{1 - S^2}}, \tag{3.12}$$

$$B = \frac{S}{1 + \sqrt{1 - S^2}}. \tag{3.13}$$

Całkę nakrywania S należy obliczyć przy wykorzystaniu wzoru $S = \int d^3\mathbf{r} \phi_1(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$,



Rysunek 3.1: Stany energetyczne molekuly wodoru ($E_j^* = E_j - E_5$) w funkcji odległości między protonami. W omawianym przypadku ($F = 0$ oraz $h = 0$). Stan trypletowy $|T, S_z\rangle$ z wartością $S_z = \pm 1$ jest podwójnie zdegenerowany: $E_1 = E_2$. Na podstawie wzorów (3.14) oraz (3.15) można zauważyć, że degeneracja $|T, S_z\rangle$ może być usunięta przez umieszczenie układu w zewnętrznym polu magnetycznym h . Dodatkowo, istnieje stan trypletowy z $S_z = 0$. Energia stanu (E_3) jest nieznacznie różna od E_1 i E_2 ze względu na fakt, że wartość całki wymiany J_0 jest bardzo mała względem wartości ε_0 oraz K_0 (równanie (3.16) oraz tabela 3.2). Na wstawkach: (a) energia E_{in} w funkcji odległości, (b) parametr wariacyjny orbitalu slaterowskiego α w funkcji odległości oraz (c) rozkład gęstości ładunku elektronowego w stanie równowagowym.

gdzie $1s$ orbital typu slaterowskiego można zapisać jako $\phi_j(\mathbf{r}) = \sqrt{\alpha^3/\pi} \exp[-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|]$, przy czym α nosi nazwę odwrotności rozmiaru orbity i jest parametrem wariacyjnym.

W pierwszym kroku przeprowadziłam analityczną diagonalizację hamiltonianu (3.9). W rezultacie otrzymałam następujące wzory na energie własne:

$$E_1 = -2h - J + K + 2\varepsilon, \quad (3.14)$$

$$E_2 = 2h - J + K + 2\varepsilon, \quad (3.15)$$

$$E_3 = J + K + 2\varepsilon, \quad (3.16)$$

$$E_4 = -J + U + 2\varepsilon, \quad (3.17)$$

$$E_5 = \frac{1}{2}(K + U + 4\varepsilon - \sqrt{N}), \quad (3.18)$$

$$E_6 = \frac{1}{2}(K + U + 4\varepsilon + \sqrt{N}), \quad (3.19)$$

gdzie $N = (U - K)^2 + 16(t + V)^2 + 4J(U - K + J)$.

Wibracyjne poziomy energetyczne można obliczyć wykorzystując zależność E_{ep} od R . W przybliżeniu harmonicznym potencjał jest dany przez:

$$V_H(R) = E_0 + \frac{1}{2}k_H(R - R_0)^2. \quad (3.20)$$

W powyższym $E_0 = E_{ep}(R_0)$ i $k_H = [d^2 E_{ep}(R)/dR^2]_{R=R_0}$, symbol R_0 reprezentuje odległość równowagową. Energia oscylatora kwantowego przyjmuje dobrze znaną postać:

$$E_o^H = \omega_0^H(n + 1/2), \quad (3.21)$$

gdzie: $\omega_0^H = \sqrt{k_H/m'}$ i $n = 0, 1, 2, \dots$. Symbol m' reprezentuje zredukowaną masę podsystemu protonowego: $m' = m_p/2 = 918.076336$ (m_p to masa protonu).

Harmoniczny opis poziomów wibracyjnych nie uwzględnia stanów bliskich dysocjacji. Dokładniejsze obliczenia są zwykle oparte na potencjale Morse'a (V_{Mo}), który jest dobrym przybliżeniem postaci krzywej energii. Należy zwrócić uwagę, że krzywa Morse'a przedstawia potencjał anharmoniczny. Dla $F = 0$ potencjał Morse'a można zapisać jako:

$$V_{Mo}(R) = E_0 + E_D[1 - \exp(-\alpha_{Mo}(R - R_0))]^2, \quad (3.22)$$

gdzie E_D to energia dysocjacji molekuly mierzona od wartości minimalnej. $V_{Mo}(R)$ i α_{Mo} reprezentuje miarę krzywizny potencjału. Stała k_{Mo} jest dana przez: $k_{Mo} = [d^2 V_{Mo}(R)/dR^2]_{R=R_0}$. Dodatkowo wprowadziłam energię Morse'a $\omega_0^{Mo} = \sqrt{k_{Mo}/m'}$. Poziomy energetyczne można obliczyć na podstawie wzoru:

$$E_o^{Mo} = \omega_0^{Mo}(n + 1/2) + ((\omega_0^{Mo})^2/4E_D)(n + 1/2)^2. \quad (3.23)$$

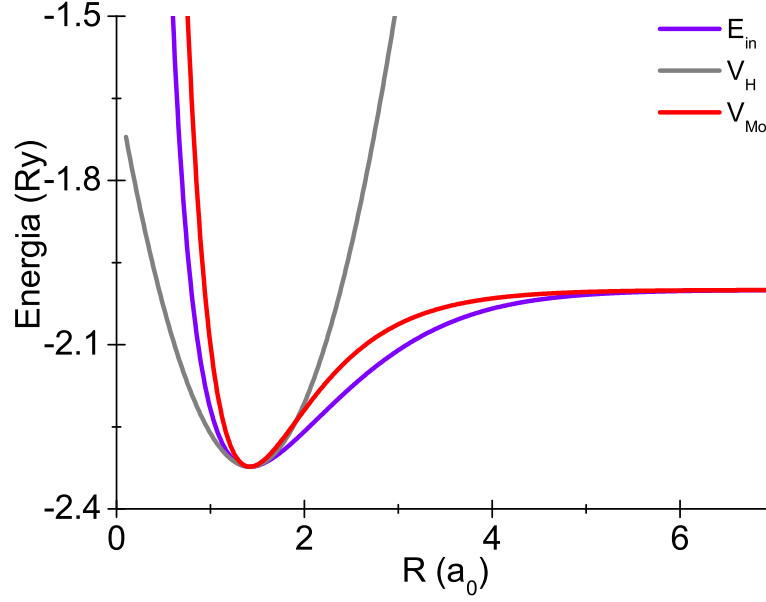
W przypadku $F > 0$, jakościowe zachowanie krzywej $E_{ep}(R)$ przedstawia następujący wzór:

$$V^+(R) = V_{Mo}(R) + \frac{E_D}{R}[1 - \exp(-2.5\alpha_{Mo}(R - R_0))]^2. \quad (3.24)$$

Założyłam $\omega_0^{Mo} = \sqrt{k_{Mo}^+/m'}$, gdzie stała k_{Mo}^+ powinna być obliczona przy użyciu wzoru: $k_{Mo}^+ = [d^2 V_{Mo}^+(R)/dR^2]_{R=R_0}$.

Energię rotacyjną molekuly wodoru należy obliczyć przy użyciu formuły:

$$E_r = B_0 l(l + 1), \quad (3.25)$$



Rysunek 3.2: Energia układu elektron-proton oraz potencjały V_H i V_{Mo} w zależności od odległości międzyjądrowej.

przy czym B_0 to stała rotacji: $B_0 = 1/m'R_0^2$ i $l = 0, 1, 2, \dots$. W niniejszym opisie założyłam, że oscylacje i rotacje stopnie swobody molekuly wodoru nie wpływają na siebie.

Energię translacyjną cząsteczki wodoru oszacowałam na podstawie wzoru:

$$E_t = \frac{k^2}{16m_p}, \quad (3.26)$$

gdzie $\mathbf{k} = (\pi k_x/L, \pi k_y/L, \pi k_z/L)$, $k_j = 1, 2, \dots$. Biorąc pod uwagę możliwości sprzętu komputerowego w obliczeniach numerycznych istnieje możliwość uwzględnienia 12.5×10^4 stanów translacyjnych, co daje $L_{\max} \sim 2 \times 10^3 a_0$. Oznacza to, że maksymalna długość boku rozważanej kostki wynosi około 100 nm.

Tablica 3.1: Odległość (R_0), parametr wariacyjny (α_0), energia stanu podstawowego (E_0) albo entalpia (H_0) jeśli $F \neq 0$, energie wibracyjne ($\omega_0^H, \omega_0^{Mo}$), i stała rotacyjna (B_0) dla przypadku równowagowego oraz różnych wartości F .

F (Ry/ a_0)	R_0 (a_0)	α_0 (a_0^{-1})	E_0 or H_0 (Ry)	ω_0^H (Ry)	ω_0^{Mo} (Ry)	B_0 (Ry)
0	1.419680	1.199205	-2.323011	0.027449	0.038240	0.000540
0.1	1.302372	1.226840	-2.187303	0.033599	0.051839	0.000642
0.2	1.219082	1.248111	-2.061430	0.038806	0.062157	0.000733
0.3	1.154596	1.265578	-1.942867	0.043456	0.071232	0.000817
0.4	1.102119	1.280465	-1.830113	0.047720	0.079905	0.000897
0.5	1.057994	1.293465	-1.722167	0.051699	0.088433	0.000973

W pierwszym kroku określiłam zależność energii elektronowej cząsteczki wodoru od

odległości międzyjądrowej. Przyjęłam konwencję, że poziom zerowej energii pokrywa się ze stanem najniższej energii ($E_{min} = E_5$). Wyniki przedstawiłam na rysunku 3.1, gdzie pionowa przerywana linia przedstawia odległość równowagową ($R_0 = 1.41968 a_0$), która odpowiada $\alpha_0 = 1.199205 a_0^{-1}$. Wpływ odległości międzyjądrowej R na energię całkowitą (E_{in}) został prześledzony na wstawce (a). Wstawka (b) opisuje wartości parametru wariacyjnego orbity, natomiast wstawka (c) przedstawia rozkład gęstości ładunku elektronowego ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \Phi_j^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r})$) molekuly wodoru dla $R = R_0$. Należy zauważyć, że otrzymane wyniki odwzorowują najbardziej zaawansowane obliczenia przedstawione w literaturze przedmiotu. Wyniki podane przez Kołosa i Wolniewicza mają postać $R_0 = 1.3984 a_0$ i $E_0 = -2.349 \text{ Ry}$ [66, 67]. W tym przypadku $R_0 = 1.41968 a_0$ oraz $E_0 = -2.323011 \text{ Ry}$. Bardzo podobne wyniki uzyskał również Kądzielawa *et al.* [9]: $R_0 = 1.43042 a_0$ i $E_0 = -2.29587 \text{ Ry}$. Fizyczne parametry cząsteczki wodoru można również obliczyć za pomocą oprogramowania dostępnego online, jednak uzyskane w ten sposób wyniki są mniej dokładne. Na przykład wartość E_0 uzyskana z pakietu oprogramowania Mopac [85] różni się od wyników Kołosa i Wolniewicza o 12 %. Dodatkowo na rysunku 3.2 wykreśliłam energię wewnętrzną biorąc pod uwagę zarówno przybliżenie harmoniczne, jak i potencjał Morse’a.

Tablica 3.2: Wartości równowagowe parametrów hamiltonianu $\hat{H}$ dla różnych wartości F .

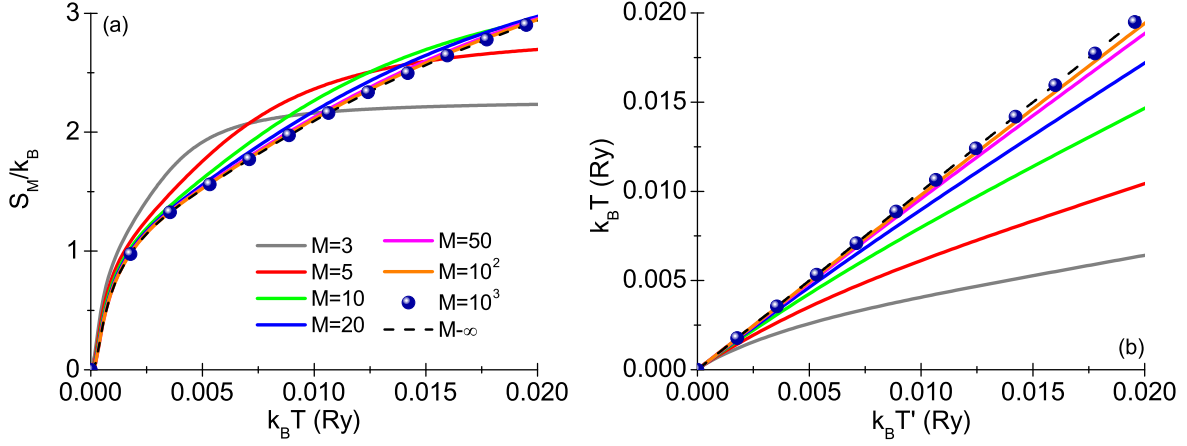
$F \text{ (Ry/a}_0\text{)}$	$\varepsilon_0 \text{ (Ry)}$	$t_0 \text{ (Ry)}$	$U_0 \text{ (Ry)}$	$K_0 \text{ (Ry)}$	$J_0 \text{ (Ry)}$	$V_0 \text{ (Ry)}$
0	-1.749493	-0.737679	1.661254	0.962045	0.022040	-0.011850
0.1	-1.738782	-0.834142	1.711008	1.005356	0.023190	-0.012134
0.2	-1.724986	-0.913237	1.749406	1.038483	0.024031	-0.012414
0.3	-1.709850	-0.981633	1.781021	1.065607	0.024694	-0.012685
0.4	-1.694103	-1.042553	1.808033	1.088691	0.025242	-0.012946
0.5	-1.678108	-1.097854	1.831676	1.108838	0.025708	-0.013198

3.3 Właściwości statystyczne

Pod pojęciem *termodynamika nieekstensywna* rozumie się gałąź fizyki opisującą zależność między wielkościami termodynamicznymi systemu fizycznego. Podstawowe potencjały termodynamiczne (entropia, energia wewnętrzna i energia swobodna ($U_q - TS_q$)) należy obliczyć za pomocą wzorów (3.1) oraz (3.5).

Początkowo rozważyłam "zamrożony" układ (odrzucając E_t) oraz taki, gdzie energia oscylacyjna obliczona została w przybliżeniu harmonicznym. Przyjęłam zakres energii cieplnej $k_B T$ od 0 do $\sim 0.02 \text{ Ry}$, odpowiadający temperaturze 3000 K (w każdym przypadku wartość T została obliczona przy użyciu równania (3.3)). Powyższe założenia oznaczają, że cząsteczka wodoru znajduje się w stanie podstawowym i ze względu na war-

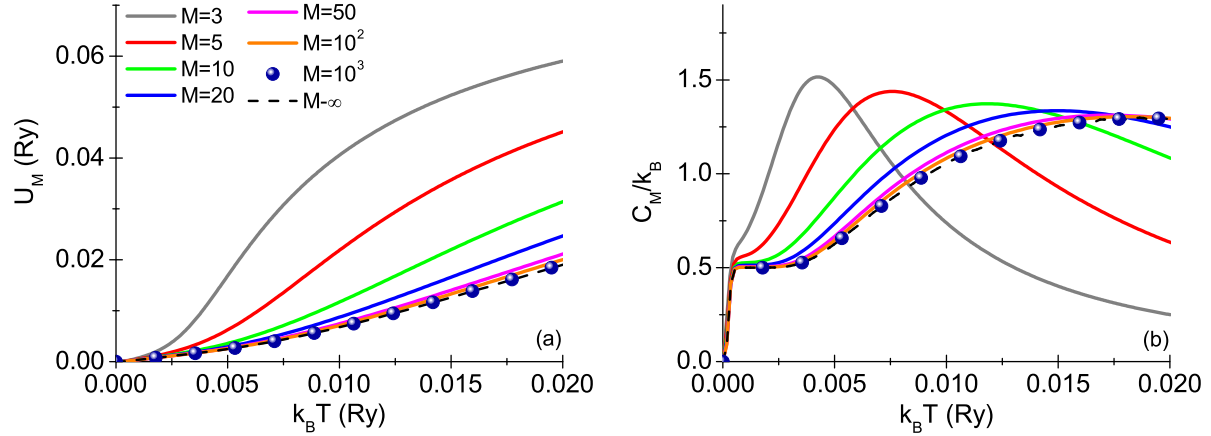
tość energii dysocjacji ($E_d = 0.323011$ Ry) ma co najwyżej 12 stanów oscylacyjnych i 24 stany rotacyjne. Oczywiście nie wszystkie kombinacje stanów oscylacyjnych i rotacyjnych zostaną zrealizowane fizycznie ($E_o + E_r < E_d$).



Rysunek 3.3: (a) Entropia na molekułę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M . (b) Zależność między temperaturami T oraz T' określona przy użyciu równania (3.3).

Wykres 3.3 (a) przedstawia wpływ temperatury na wartość entropii dla wybranych M . Można zauważyć, że krzywa entropii silnie zależy od liczby cząstek w układzie. W związku z tym pokazałam, że w przypadku gdy $M_c \sim 10^3$, różnice między wartościami S_{M_c} i $S_{+\infty}$ są małe w całym zakresie temperatur. Liczbowo oznacza to, że względna różnica $|S_{M_c} - S_{+\infty}|/S_{+\infty}$ jest mniejsza niż 10^{-3} . To samo kryterium zastosowałam do wszystkich innych przypadków rozważanych w niniejszym rozdziale. Z fizycznego punktu widzenia uzyskany wynik oznacza, że nieekstensywność entropii znika dość szybko wraz ze wzrostem liczby cząstek. Obserwacja związana jest z faktem, że maksymalną wartość entropii ($dS/dT \simeq 0$) dla niskich temperatur uzyskuje się przede wszystkim dla układu składającego się z małej liczby cząstek. Wynik ten jest zgodny z intuicyjnym rozumowaniem, które sugeruje, że zaburzenie narasta szybciej w małych układach. Wykres 3.3 (b) pokazuje zależność T (T'). Dla wszystkich analizowanych wartości M otrzymałam monotonicznie rosnące krzywe. Z fizycznego punktu widzenia wynik ten jest zarówno oczekiwany, jak i pożądany.

Wykres 3.4 (a) i (b) przedstawia krzywe energii wewnętrznej i ciepła właściwego ($C_M = \partial U_M / \partial T$). Uzyskane wyniki pokazują, że wartości U_M są najmniejsze w granicy termodynamicznej. W przypadku ciepła właściwego krzywe $C_M(T)$ mają bardziej skomplikowany przebieg niż krzywe energii wewnętrznej, jednakże poniżej wartości M_c odchylenia od przewidywań wynikających z klasycznej fizyki statystycznej są łatwo zauważalne. Wyniki przedstawione na wykresie 3.4 (b) wymagają dodatkowego komentarza. W szczególności należy zwrócić uwagę na kształt przebiegów ciepła właściwego dla niskich temperatur, na którym można zaobserwować charakterystyczny pik. Pojawienie się takiego piku spowodowane jest nieekstensywnością zastosowanej statystyki i kwantowym charakterem rozpatrywanego układu. Ta kwestia została szczegółowo omówiona w pracy [154].



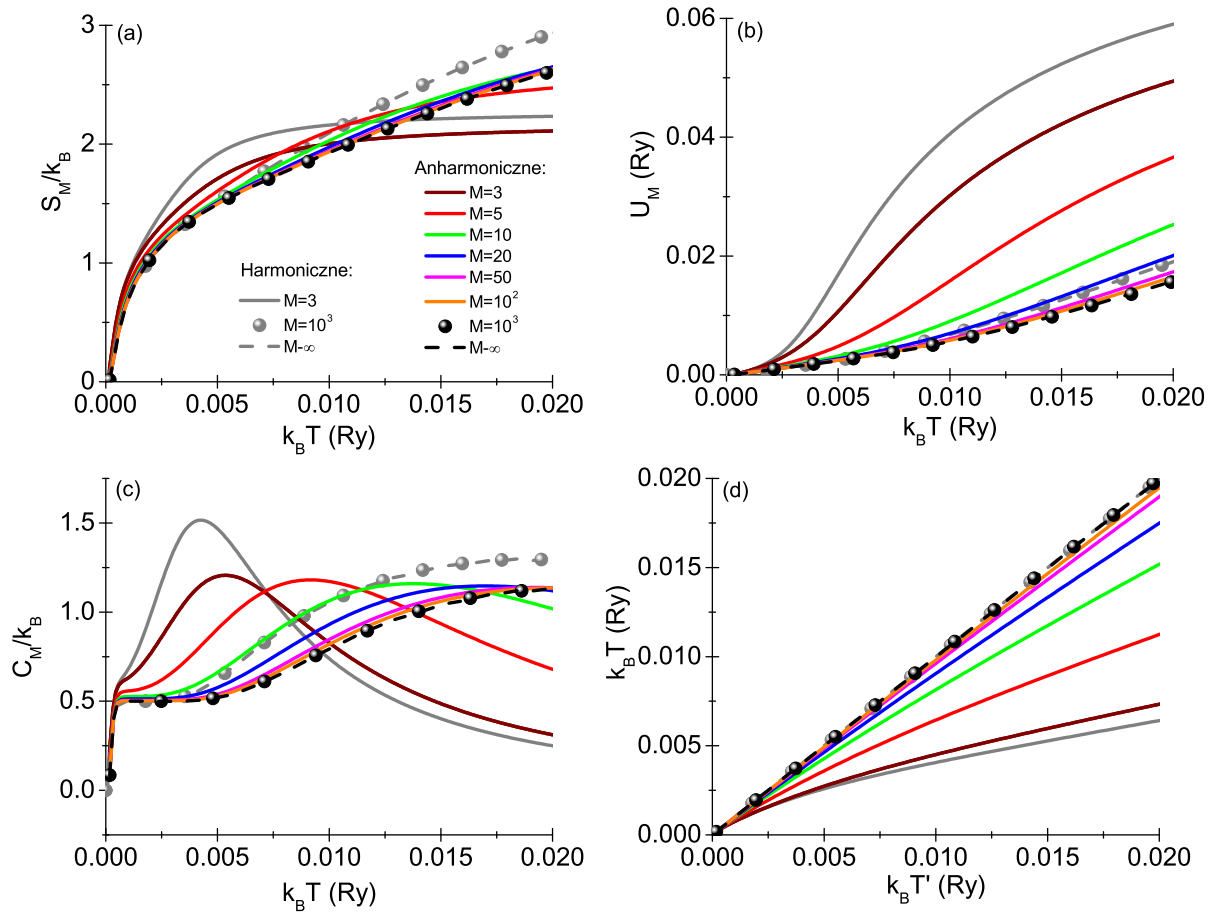
Rysunek 3.4: (a) Energia wewnętrzna oraz (b) ciepło właściwe na molekułę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M .

Na podstawie układu charakteryzującego się prostym widmem energii ($\varepsilon_n = An^2 + B$, gdzie $A > 0$ i B są dowolnymi liczbami rzeczywistymi, natomiast $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) można analitycznie wykazać, że w granicy klasycznej istnienie piku niskotemperaturowego dla funkcji $C_M(T)$ wynika z nieekstensywności użytej statystyki, przy czym maksimum jest wyższe i ma mniejszą szerokość dla większych wartości q (w badanym przypadku, gdy układ składa się z mniejszej liczby cząstek). Ponadto kwantowy charakter rozważanego układu prowadzi do znacznego poszerzenia piku i jego przesunięcia w kierunku wyższych temperatur. W rozważanym przypadku widmo energii ma skomplikowaną strukturę, dlatego nie można uzyskać odpowiednich wyników analitycznych. Jednakże wyniki są jakościowo zgodne z wynikami przedstawionymi w pracy [154]. Ten sam mechanizm prowadzi do pojawienia się piku dla funkcji $C_M(T)$ dla wszystkich przypadków.

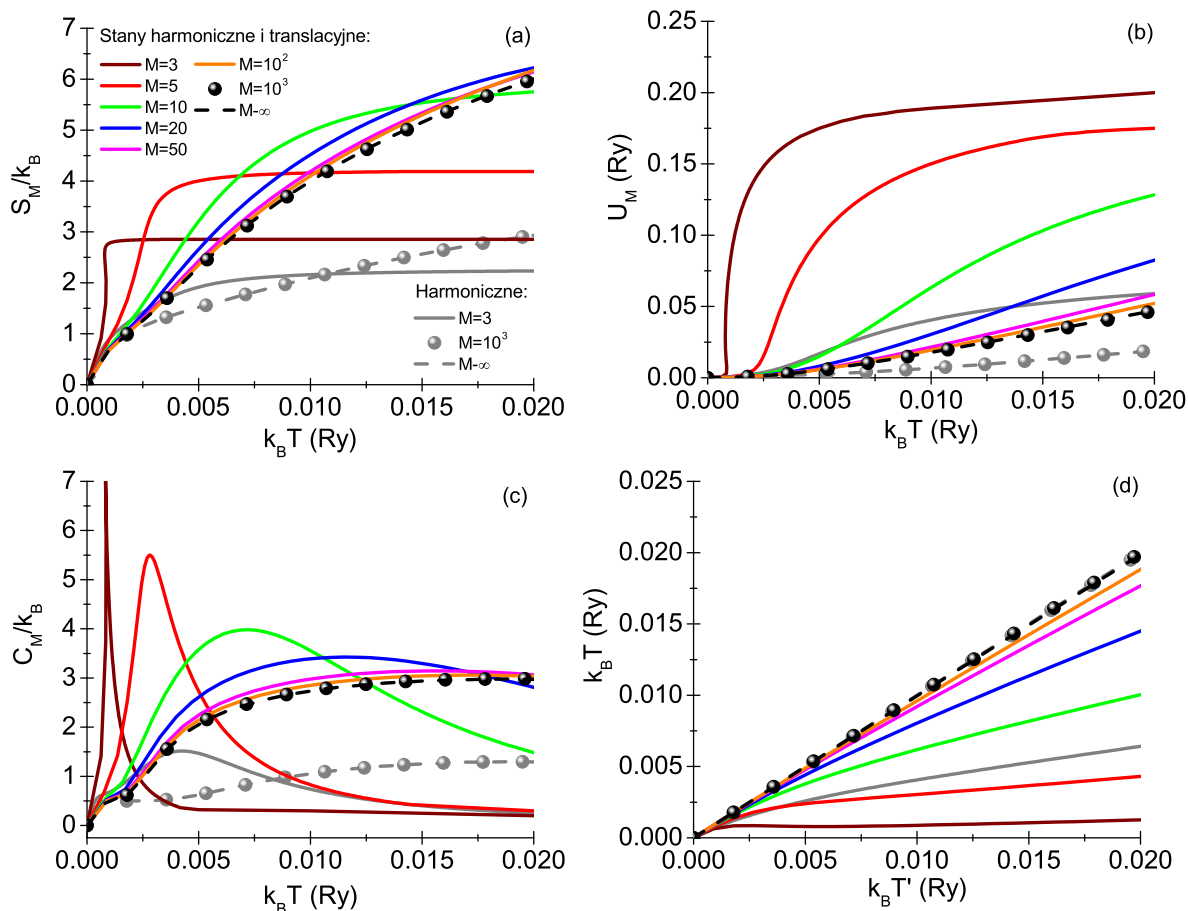
Powyżej przedstawiłam wyniki, które otrzymałam w przybliżeniu harmonicznym (równanie (3.21)). Można teraz zadać sobie pytanie, czy zmiana oscylacyjnych poziomów energii cząsteczki wodoru uzyskana w ramach podejścia anharmonicznego (równanie (3.23)) wpłynie w zauważalny sposób na nieekstensywność układu. Przykładowe wyniki dla entropii, energii wewnętrznej, ciepła właściwego i temperatury zebrałam na wykresie 3.5 (a)-(d). Można zauważyć, że w przypadku anharmonicznym parametr M_c nie zmienia wartości, jednak zgodnie z oczekiwaniami zmieniają się wartości obliczonych wielkości termodynamicznych. Wyniki te potwierdzają argument, że wartość parametru M_c charakteryzuje uniwersalną cechę małych układów statystycznych, jaką jest nieekstensywność. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, że wynik jest taki sam jak w przypadku anharmonicznym, biorąc pod uwagę zmianę poziomów rotacji cząsteczki wodoru wywołaną siłą odśrodkową (wtedy zamiast równania (3.25) należy użyć wzoru: $E_r = B_0 l(l+1) - B_1 l^2(l+1)^2 + B_2 l^3(l+1)^3$).

Zmiana wartości M_c nie została zaobserwowana również po uwzględnieniu translacyjnych stopni swobody. Otrzymane wyniki zebrano na wykresie 3.6.

Zdecydowałam się również na analogiczne obliczenia dla przypadku, w którym na każdą cząsteczkę działa obecnie siła zewnętrzna. Odnosząc się do wielkości E_F w równaniu (3.8),



Rysunek 3.5: Wartość entropii (a), energii wewnętrznej (b), ciepła właściwego (c) i temperatury (d) dla wybranych wartości M . Główne wyniki uzyskano biorąc pod uwagę anharmoniczność drgań cząsteczki wodoru. W tle umieszczono wyniki dla przypadku harmonicznego.



Rysunek 3.6: Wartość entropii (a), energii wewnętrznej (b), ciepła właściwego (c) i temperatury (d) dla wybranych wartości M . Głównie wyniki uzyskano dla przypadku harmonicznego, biorąc pod uwagę ~ 125000 stanów translacyjnych. W tle umieszczono wyniki dla przypadku harmonicznego, ignorując translacyjne stopnie swobody.

można zauważyć, że jest ona bezpośrednio związana z ciśnieniem wewnątrz komory zawierającej układ. Siła F mieszcząca się w zakresie od 0 do $0.5 \text{ Ry}/a_0$ powoduje zauważalne zmniejszenie odległości równowagowej cząsteczki wodoru. Siła ta zmniejsza również wartość entalpii równowagowego stanu podstawowego (H_0). Wybrane dane liczbowe zgromadziłam w tabelach 3.1 i 3.2.

Wykresy 3.7-3.9 przedstawiają entropię, energię wewnętrzną i ciepło właściwe jako funkcję temperatury dla wybranych wartości zarówno F jak i M . Uzyskane wyniki dowodzą, że rosnąca siła F widocznie zmienia wartość funkcji termodynamicznych, jednak przyjęta wartość M_c pozostaje niezmienną.

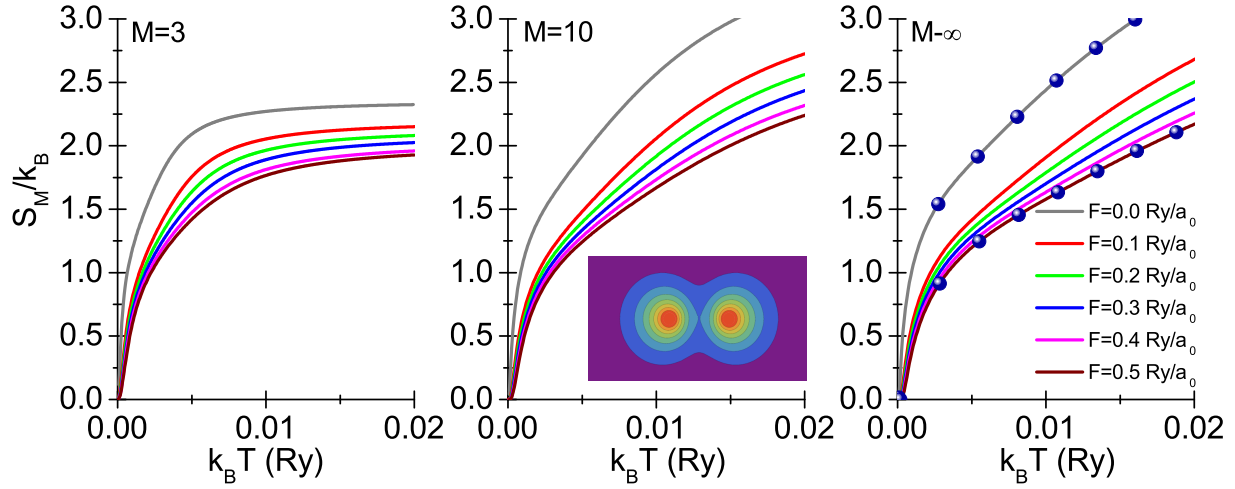
Wykresy 3.10 (a)-(d) przedstawiają wyniki otrzymane dla przypadku maksymalnej wartości siły ($F = 0.5 \text{ Ry}/a_0$), dodatkowo uwzględniając translacyjne stopnie swobody. Po analizie zgromadzonych wyników ponownie można zauważyć brak zmian w M_c .

Na koniec należy zwrócić uwagę, że oprócz siły F działającej na cząsteczkę wodoru, dodatkowe zewnętrzne zakłócenie może być związane z zewnętrznym polem magnetycznym h . W takich przypadkach ani wartość M_c , ani wartości parametrów termodynamicznych S_M , U_M i C_M nie ulegną zmianie. Wynik ten można łatwo zrozumieć, jeśli weźmie się pod uwagę, że dla pól magnetycznych mniejszych niż $h_c = \frac{1}{4} (K - U - 2J + \sqrt{N}) = 0.586399 \text{ Ry}$ (wartość pola powodująca degenerację elektronowego stanu podstawowego ($E_5 = E_1$)), tylko jeden poziom energetyczny jest fizycznie dostępny w drabince energii (E_1). Z tego powodu wszystkie dane zawarte w niniejszej pracy zostały przygotowane dla przypadku $h = 0$.

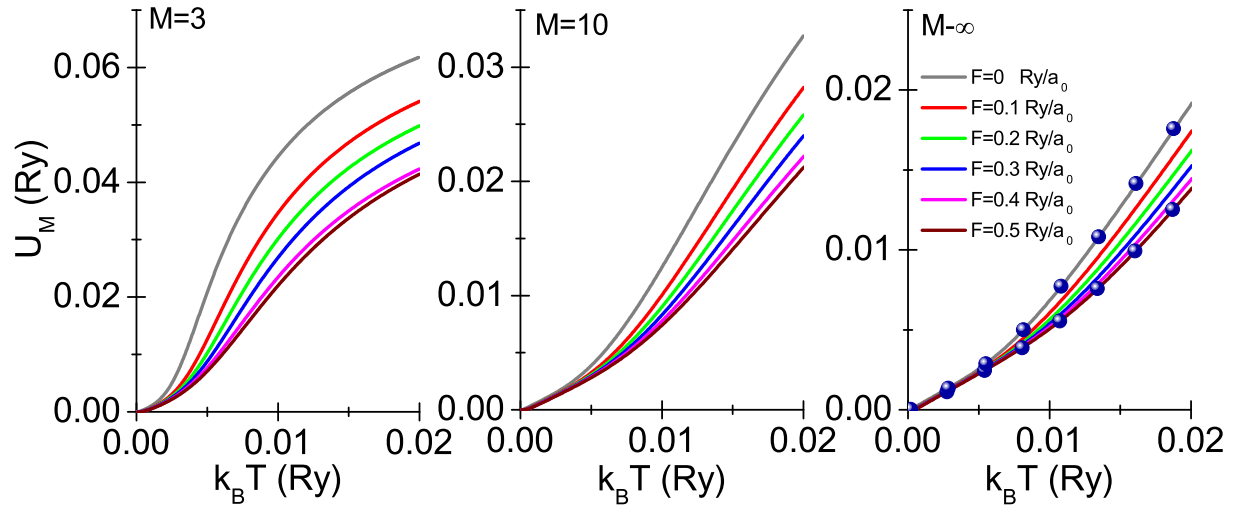
3.4 Dyskusja wyników

Przeprowadzona analiza wykazała, że w układach składających się z cząsteczek wodoru można zaobserwować znaczne odchylenie od przewidywań klasycznej fizyki statystycznej, w przypadku gdy układ składa się z mniej niż tysiąca molekuł ($M_c \sim 10^3$). Fizycznie sugeruje to, że wartość M_c wyznacza uniwersalną granicę między nieekstensywną fizyką statystyczną Tsallisa a teorią Boltzmanna-Gibbsa-Shannona, przynajmniej w rozważanej rodzinie układów. Świadczą o tym wyniki uzyskane dla przypadków drgań harmonicznym i anharmonicznym cząsteczki wodoru. Dodatkowo sprawdziłam, że M_c nie zmienia się, gdy uwzględnione zostaną poziomy energii rotacyjnej lub gdy uwzględni się translacyjne stopnie swobody. Co ważne wartość M_c nie zmienia się, gdy zewnętrzna stała siła oddziałuje na cząsteczkę, lub gdy cząsteczka znajduje się w zewnętrznym polu magnetycznym.

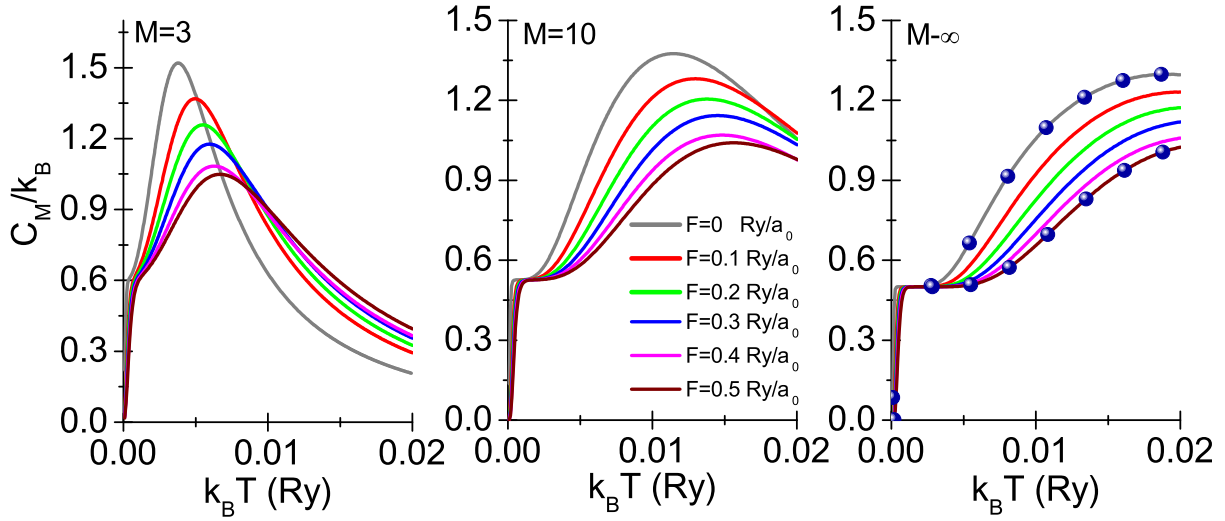
Przedstawione wyniki powinny szczególnie zainteresować osoby zajmujące się opisywaniem właściwości termodynamicznych nanoukładów, które z definicji są małymi obiektami statystycznymi. W szczególności należy zwrócić uwagę na kwestię komputera kwantowego, w którym podstawowym elementem umożliwiającym przechowywanie kubitów byłaby cząsteczka wodoru [155]. Dodatkowo jednym z ciekawszych kierunków badań nad nieekstensywną fizyką jest badanie interakcji między cząstkami. Wymaga to jednak uogól-



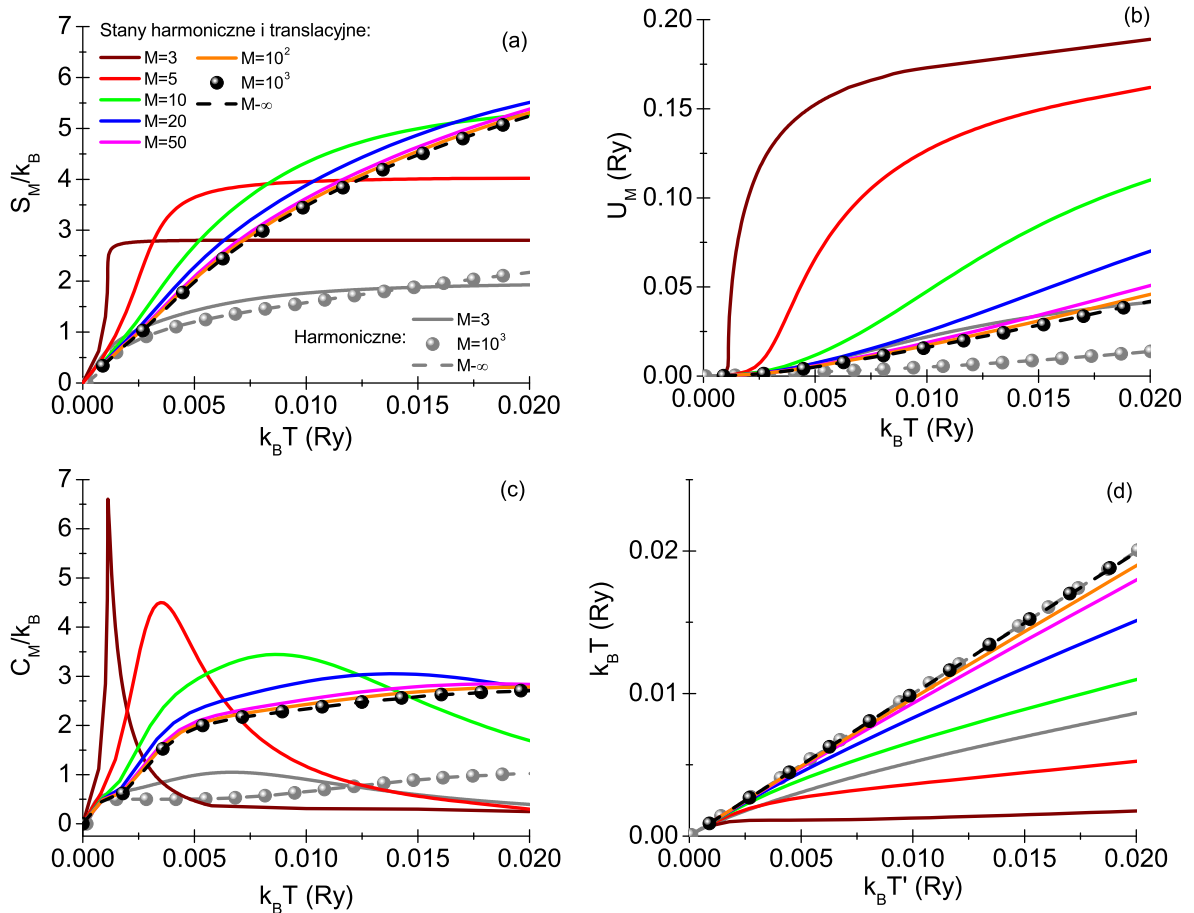
Rysunek 3.7: (a)-(c) Entropia na molekułę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M i F . Podrysunek (c) kropki oznaczają wyniki otrzymane dla $M = 10^3$. Wstawka w podrysunku (b) przedstawia rozkład gęstości ładunku elektronowego w stanie równowagi $F = 0.5 \text{ Ry}/a_0$.



Rysunek 3.8: (a)-(c) Energia wewnętrzna na molekułę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M i F . Na wykresie 8. (c) kropki oznaczają wyniki otrzymane dla $M = 10^3$.



Rysunek 3.9: (a)-(c) Ciepło właściwe na molekułę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M i F . Na wykresie 9. (c) kropki oznaczają wyniki uzyskane dla $M = 10^3$.



Rysunek 3.10: Entropia (a), energia wewnętrzna (b), ciepło właściwe (c) oraz temperatura (d) dla wybranych wartości M oraz $F = 0.5 \text{ Ry}/a_0$. Główne wyniki (przód) zostały obliczone przy użyciu przybliżenia harmonicznego i zawierają ~ 125000 stanów translacyjnych. W tle wyniki dla przypadku harmonicznego, bez translacyjnych stopni swobody.

nienia nieekstensywnego formalizmu zgodnie ze schematami przedstawionymi w pracach [156, 157].

Rozdział 4

Właściwości elektronowe mostka wodorowego w nanozłączach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi

W rozdziale wyznaczyłam właściwości elektronowe mostka wodorowego w nanozłączach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi. Wzięłam pod uwagę nanozłącza, w których odległość między atomami wodoru w mostku zbliżona jest do odległości w swobodnej molekułe wodoru, co umożliwia dyskusję przypadków mostka słabo i silnie oddziałującego z kotwicami. Wykazałam, że odpowiednio silny przepływ przez nanozłącze modelowany w schemacie zbalansowanego zysku i straty energii, prowadzi do redukcji liczby elektronowych stanów mostka. Początkowo liczba stanów spada z sześciu do czterech, przy czym znikają stany o najwyższych energiach. Efekt ten związany jest z łamaniem symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu podukładu elektronowego mostka. Dla skrajnie wysokich wartości energii charakteryzującej przepływ mostek ulega rozpadowi ($F < 0$) lub jego stabilność zapewniona jest tylko przez kotwice nanozłącza ($F > 0$). W ostatnim przypadku struktura energetyczna mostka charakteryzuje się czterema poziomami energetycznymi położonymi bardzo blisko siebie.

4.1 Podstawowe pojęcia przydatne w analizie właściwości transportowych

W rozdziale omawiam najprostszy model w ramach którego można zdefiniować pojęcia umożliwiające charakterystykę właściwości transportowych układu.

Podczas badań kontaktów w gazie elektronowym heterostruktury $GaAs/AlGaAs$ B.J. van Wees et al. stwierdził, że zmiany przewodnictwa następują w skwantowanych krokach $\frac{e^2}{2h}$ [158]. Tym samym odkryto nowy efekt kwantowy, który z czasem zaczęto określać

kwantem przewodności. Definiuje się go jako:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}, \quad (4.1)$$

gdzie e to ładunek elementarny, natomiast h jest stałą Plancka. Pojawia się on podczas pomiaru przewodności kwantowego kontaktu punktowego. Jest kluczowym składnikiem wzoru Landauera, który mówi o tym, że przewodność przewodnika w nanoskali jest sumą wszystkich możliwości transmisji, jakie ma elektron podczas propagacji z energią równą potencjałowi chemicznemu $E = \mu$. Formuła znana jako wzór Landauera dla macierzy rozpraszania niezależnej od energii ma następującą formę [159]:

$$G(\mu) = G_0 \sum_n T_n(\mu), \quad (4.2)$$

gdzie T_n to wartości własne transmisji kanałów.

W najprostszym przypadku wzór na kwant przewodnictwa można wyprowadzić korzystając z przykładu jednowymiarowego przewodu, który łączy adiabatycznie dwa rezerwuary o potencjałach μ_1 i μ_2 . Gęstość stanów wynosi: $\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{2}{hv}$, gdzie czynnik 2 pochodzi z degeneracji spinu elektronu, h jest stałą Plancka, natomiast v to prędkość elektronu. Napięcie wynosi:

$$V = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{e}, \quad (4.3)$$

zaś gęstość prądu to:

$$j = -ev(\mu_1 - \mu_2) \frac{dn}{d\varepsilon}. \quad (4.4)$$

Daje to skwantowaną przewodność:

$$G_0 = \frac{I}{V} = \frac{j}{V} = \frac{2e^2}{h}. \quad (4.5)$$

4.2 Uwagi wstępne

Badania właściwości fizycznych nanozłącz prowadzone są od wielu lat, przede wszystkim z myślą o ich możliwych zastosowaniach technologicznych [160, 161, 162]. Należy zwrócić uwagę, że z punktu widzenia elektroniki molekuly mogą pełnić między innymi takie funkcje jak przełączniki [163, 164, 165] czy prostowniki [166].

Pierwszą publikacją dotyczącą złącza opartego na mostku wodorowym (najprostszym możliwym mostku) oraz kotwicach platynowych była praca napisana w roku 2002 przez Smita *et al.* [167]. Stwierdzono w niej, że pojedyncza molekula wodoru może tworzyć mostek pomiędzy elektrodami (4.2 K). W przeciwieństwie do nanozłącz opartych na molekułach organicznych [168, 169, 170], mostki wodorowe mają niemal idealną konduktancję jednej jednostki kwantowej ($G_0 = 2e^2/h$), przenoszonej przez jeden kanał. Uzyskany rezultat był sporym zaskoczeniem z uwagi na fakt, że konfiguracja zamkniętej powłoki H_2

jest związana ze znaczną przerwą pomiędzy stanami wiążącym i antywiązącym, w wyniku czego molekula wodoru raczej wydawała się być idealnym kandydatem na mostek izolacyjny. Należy dodatkowo zauważyć, że wysoka konduktancja w nanozłączu Pt-H₂-Pt została niezależnie potwierdzona przez pomiary szumu w pracy [171].

W roku 2002 badania od strony teoretycznej nad zagadnieniem przewodnictwa w nanozłączu Pt-H₂-Pt przeprowadził Heurich *et al.* [172]. W pracy wzięto pod uwagę nanozłącze o następujących parametrach: $R_0^{\text{Pt-H}} = 3.514898 a_0$ oraz $R_0^{\text{H}_2} = 1.511779 a_0$, gdzie $R_0^{\text{Pt-H}}$ oznacza odległość między skrajnym atomem kotwicy platynowej i najbliższym mu atomem mostka wodorowego, $R_0^{\text{H}_2}$ to odległość między atomami w mostku wodorowym. Zaproponowano, że przewodnictwo nanozłącza wynika z silnej hybrydyzacji pomiędzy stanem wiążącym molekuli i pasmem d kotwic platynowych. Dodatkowo z uwagi na symetrię orbitali molekularnych H₂ filtruje tylko jeden z kanałów przewodzących Pt. Autorzy pracy [172] zwrócili uwagę, że efekt ten jest dobrze znany w kontekście propagacji światła w kryształach fotonicznych [173, 174] i propagacji dźwięku w strukturach periodycznych [173].

W roku 2004 zagadnienie transportu elektronowego w nanozłączu o kotwicach platynowych badane było przez Gracia *et al.* [175]. Autorzy odrzucili wnioski wysunięte przez Smita, Heuricha i pozostałych autorów [167, 172], skłaniając się do poglądu, że wysokie przewodnictwo w nanozłączu nie jest związane z molekularnym H₂ lecz układem Pt₂H₂, gdzie molekularny wodór dysocjuje. Ich hipotezę potwierdza analiza wibracyjna z pierwszych zasad, której wyniki wydają się być zgodne z rezultatami eksperymentalnymi [176].

W roku 2005 zagadnienie transportu w nanozłączu Pt-H₂-Pt analizowane było przez Thygesen *et al.* [179]. Wzięto pod uwagę układ scharakteryzowany parametrami: $R_0^{\text{Pt-H}} = 3.3259248 a_0$ oraz $R_0^{\text{H}_2} = 1.889724 a_0$. Przeprowadzone obliczenia z pierwszych zasad wykazały, że funkcja transmisji ma szerokie plateau z $T \simeq 1$ w oknie energii 4 eV wokół poziomu Fermiego i wskazuje na istnienie pojedynczego, wytrzymałego kanału przewodności z niemal idealną transmisją. Dodatkowo dokładna analiza funkcji Wanniera pokazała, że H₂ stan wiążący nie jest zaangażowany w transport i że plateau tworzy się z powodu silnej hybrydyzacji między stanem antywiązącym H₂ platynowych wiązań wokół poziomu Fermiego. Odnosząc się do zaprezentowanych powyżej wyników łatwo można zauważyć, że zaproponowano kilka mechanizmów przewodnictwa w złączu Pt-H₂-Pt, które wydają się wzajemnie wykluczać. Sytuację komplikuje dodatkowo fakt, że na obecnym poziomie technologicznym bardzo trudno uzyskać powtarzalne wyniki eksperymentalne [180]. Złącze Pt-H₂-Pt można więc w dalszym ciągu traktować jako układ do sprawdzania efektów przybliżeń w modelowaniu analitycznym oraz numerycznym.

W kolejnej pracy [177] z roku 2004 Barnett *et al.* przedstawili wyniki obliczeń DFT dotyczące interakcji molekuli wodoru zawieszanej na złotych kotwicach atomowego drutu. Autorzy zwrócili uwagę, że molekula wodoru może adsorbować drut dysocjacyjnie lub molekularnie, w zależności od stanu rozciągnięcia drutu. Następnie wykazano, że adsorpcja dysocjacyjna „wyłącza” przewodnictwo nanozłącza. Z drugiej strony molekularna adsorpcja „mostkująca” indukuje wzrost przewodnictwa bardzo naprężonego drutu. W pracy roz-

Tablica 4.1: Odległość mostka wodorowego ($R_0^{\text{H}_2}$) oraz odległość równowagowa pomiędzy najbliższymi atomami kotwic ($R_0^{\text{X-X}}$). Dane pochodzą z prac: (a) Barnett *et al.* [177], (b) Heurich *et al.* [172], (c) Motta *et al.* [178], and (d) Thygesen *et al.* [179]. Dodatkowo podano wartości siły (F) wywieranej na mostek wodorowy przez metaliczne kotwice (obliczenia własne). W celach orientacyjnych: (A) dane dla swobodnej molekuly wodoru, oraz (B) rozpad molekuly wodoru. Gwiazdką zaznaczone zostały przypadki, dla których określone zostały parametry stanu fizycznego mostka wodorowego.

System	$R_0^{\text{H}_2}$ [a_0]	$R_0^{\text{X-X}}$ [a_0]	F [Ry/ a_0]
$\text{H}_2^{(A)}$	$R_0 = 1.419680$	-	0
Au-H ₂ -Au *	1.473985 ^(a)	10.620249 ^(a)	-0.034231 ^(e)
Pt-H ₂ -Pt *	1.511779 ^(b)	9.448620 ^(b)	-0.054495 ^(e)
Au-H ₂ -Au	1.568471 ^(a)	9.410826 ^(a)	-0.080222 ^(e)
Ni-H ₂ -Ni *	1.662957 ^(a)	brak danych	-0.112840 ^(e)
Au-H ₂ -Au	1.73546 ^(a)	8.503758 ^(a)	-0.131602 ^(e)
Cu-H ₂ -Cu *	1.795238 ^(c)	22.487716 ^(c)	-0.142267 ^(e)
Pt-H ₂ -Pt *	1.889724 ^(d)	brak danych	-0.154834 ^(e)
$\text{H}_2^{(B)}$	$R_D = 2.131025$	-	-0.166273 ^(e)

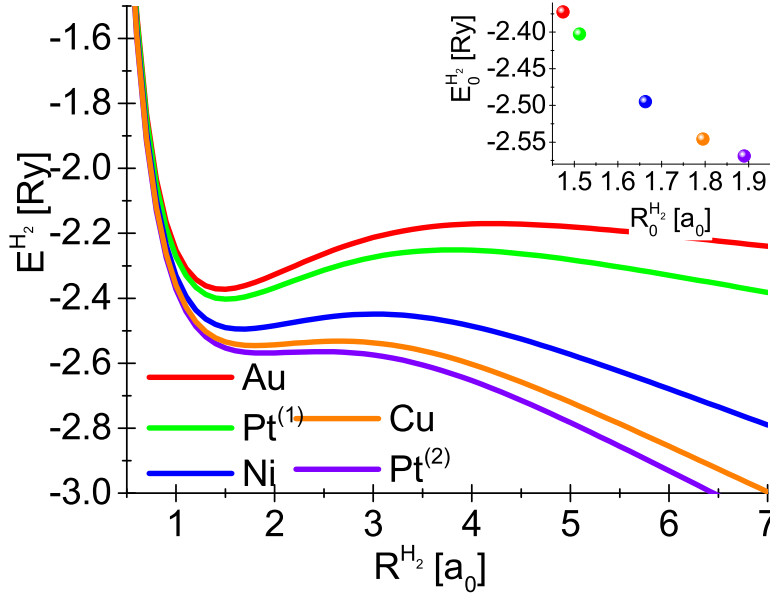
ważany był również przypadek gdy mostek wodorowy przywrócił częściową przewodność w zerwanym złotym złączu, z cząsteczką wodoru działającą jako środek „spawalniczy”.

W tym samym roku co publikacja Barnetta ukazała się eksperymentalna praca opisująca przewodnictwo nanozłącza Pd-H₂-Pd (Csonka *et al.*) [181]. Nanokontakty zostały wytworzone przy użyciu techniki mechanicznie kontrolowanego łamania złącza w środowisku kriogenicznym. Zaobserwowano dwie atomowe konfiguracje związane z wodorem, które mają konduktancję $\sim 0.5 G_0$ oraz $\sim 1 G_0$. Na podstawie pomiaru spektrum wibracyjnego z molekułami H₂, D₂, oraz HD autorzy wywnioskowali, że konfiguracja mostka wodorowego równoległego do osi złącza związana jest z konduktancją na poziomie $\sim 0.5 G_0$. W przypadku gdy mostek wodorowy zwrócony jest prostopadle do osi nanozłącza (tworzy się układ Pd₂H₂) obserwuje się konduktancję wynoszącą $\sim 1 G_0$. Uzyskane w pracy [181] rezultaty potwierdzają mechanizm przewodnictwa opisany dla złącza Pt-H₂-Pt przez Gracia *et al.* [175]. Jakkolwiek należy zdawać sobie sprawę, że złącze palladowe ma istotnie różne właściwości fizyko-chemiczne w stosunku do złącza platynowego. W szczególności, wodór bardzo łatwo rozpuszcza się w palladzie w przeciwieństwie do platyny, gdzie jest on odnajdywany tylko na powierzchni.

W roku 2013 interesujące wyniki teoretyczne dla układu Cu-H₂-Cu otrzymał Motta *et al.* [178]. Autorzy analizowali przypadek złącza o parametrach geometrycznych wynoszących odpowiednio $R_0^{\text{Cu}-\text{Cu}} = 22.4878 a_0$ oraz $R_0^{\text{H}_2} = 1.79524 a_0$. Wyniki wskazują na występowanie dwóch reżimów charakteryzujących się wysoką ($\sim 1 G_0$) oraz niską ($\sim 0.2 G_0$) wartością konduktancji. Obserwowany eksperymentalnie stan niskiego przewodnictwa jest wstępnie przypisany asymetrycznemu miejscu adsorpcji przy krótkich odległościach kotwicy, podczas gdy przy większych odległościach kotwica-kotwica cząsteczka wodoru jest współosiowa i znajduje się wewnątrz złącza.

W 2017 roku ukazała się publikacja Li *et al.* [182] dotycząca właściwości nanozłącz wykonanych z niklu i wodoru. W pracy stwierdzono, że złącza niklowe zmostkowane molekułą wodoru ($R_0^{\text{H}_2} = 1.662957 a_0$) mają konduktancję $\sim 0.7 G_0$. Oszacowana wartość konduktancji wynikała z hybrydyzacji antywiążącego stanu molekuły H₂ oraz orbitali 3d pobliskich atomów niklu. Zwrócono uwagę, że złącze niklowe zmostkowane dwoma pojedynczymi atomami wodoru charakteryzują się konduktancją wynoszącą około $\sim 1 G_0$, która jest słabo spolaryzowana spinowo. Rezultat ten w zasadzie potwierdza mechanizm wysokiego przewodnictwa zaproponowany dla złącza Pt-H₂-Pt przez Gracia *et al.* [175].

W tabeli 4.1 w celu lepszego rozeznania się w poruszanych w rozdziale zagadnieniach zebrałam dostępne dane literaturowe dla analizowanych złącz z mostkiem wodorowym. Układy scharakteryzowane zostały przez podanie wartości odległości równowagowej między atomami wodoru w mostku $R_0^{\text{H}_2}$ oraz odległości między najbliższymi atomami metalu w układzie kotwic $R_0^{\text{X}-\text{X}}$. Obliczyłam jaką siłę F wywierają kotwice na mostek wodorowy. Symbole R_0 i R_D oznaczają odpowiednio odległość równowagową pomiędzy atomami wodoru w swobodnej molekułe wodoru oraz odległość, przy której dochodzi do rozpadu swobodnej molekuły wodoru, gdy działa na nią stała zewnętrzna siła F . Dodatkowo określiłam



Rysunek 4.1: (a) Energia całkowita mostka wodorowego E_T^{H2} w funkcji odległości między atomami mostka R^{H2} . (b) Wartości energii stanu podstawowego $E_{T0}^{H2} = E_T^{H2}(R_0^{H2})$.

stan fizyczny mostka wodorowego, w przypadku gdy w układzie nie ma przepływu. Rysunek 4.1 przedstawia zależność energii całkowitej mostka wodorowego (E^{H2}) od odległości między atomami wodoru dla wybranych wartości siły F wywieranej przez kotwice na mostek. Można łatwo zauważyć, że sam mostek wodorowy jest w stanie metastabilnym, ale jest stabilizowany przez kotwice nanozłącza. Wszystkie wartości F w tabeli 4.1 są ujemne, co fizycznie oznacza, że mostek jest rozciągany przez układ kotwic. Warto zauważyć, że siły wywierane przez kotwice na mostek nie są na tyle duże, aby istotnie zmienić wartość energii stanu podstawowego mostka E_{T0}^{H2} (wstawka na wykresie 4.1).

Na rysunku 4.1 (a) zaprezentowałam zależność energii całkowitej mostka (E_T^{H2}) od odległości między atomami wodoru R^{H2} , przy czym z tabeli 4.1 wybrałam tylko niektóre wartości siły F wywieranej przez kotwice na mostek. Łatwo można zauważyć, że mostek wodorowy może się rozpaść, gdyż znajduje się on w stanie metastabilnym. Efekt ten związany jest z faktem, że wszystkie wartości siły F występujące w tabeli 4.1 są ujemne, co fizycznie oznacza rozrywanie mostka przez układ kotwic. Należy zwrócić jednak uwagę, że siły wywierane przez kotwice na mostek nie są na tyle duże by zasadniczo zmienić wartość energii stanu podstawowego mostka E_{T0}^{H2} (rysunek 4.1 (b)).

Celem badań podjętych w tej części pracy jest przeprowadzenie analizy właściwości fizycznych mostka wodorowego w przypadku, gdy w nanozłączu obecny jest niezerowy przepływ elektronowy. W szczególności, wyznaczona zostanie struktura elektronowa mostka. Uzyskane rezultaty mogą okazać się przydatne dla osób zajmujących się analizą mechanizmów przewodnictwa w nanozłączach. Po raz pierwszy zostanie omówiony efekt redukcji stanów elektronowych mostka wodorowego wynikający z łamania symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu elektronowego mostka, który indukowany jest niezerowym przepływem elektrono-

wym. Efekt ten powinien być brany pod uwagę przy projektowaniu nanozłącz o założonych parametrach.

Rezultaty powinny również zainteresować badaczy związanych z wykorzystaniem nanozłącz do kontrolowania nieklasycznego stanu elektronowego występującego na mostku wodorowym, który jest bardzo słabo związanym z kotwicami. Stany takie (między innymi stan Bella [183]) są szczególnie interesujące z punktu widzenia współczesnej technologii kwantowej [184] oraz mają fundamentalne znaczenie w dziedzinie informatyki kwantowej [185, 155]. W przypadku nanozłącza o mostku wodorowym, ze względu na prostotę rozpatrywanego układu, można podać ścisłą charakterystykę nieklasycznego stanu elektronowego mostka, w tym na podstawie zaprezentowanego przez nas schematu określić czas jego dekoherencji [84]. Niebagatelne znaczenie ma również fakt, że nieklasyczny stan elektronowy tworzy się w układzie, który potencjalnie jest łatwo skalowalny, co w zasadzie umożliwia projektowanie rejestrów wielokubitowych.

Obliczenia wielkości fizycznych danego nanozłącza (kotwice platynowe, złote lub miedziane) zostaną przeprowadzone w ramach teorii DFT [15, 186, 86, 187]. Parametry fizyczne mostka wodorowego w przypadku niezerowego przepływu zostaną obliczone w schemacie zbalansowanego zysku i straty energetycznej [188, 189, 190, 191, 192, 193, 194], w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji [83, 156], przy wykorzystaniu metody wariacyjnej [81, 9, 5].

4.3 Modelowanie nanozłącz wodorowych o kotwicach platynowych, złotych oraz miedzianych

W badaniach wzięłam pod uwagę nanozłącza o kotwicach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi. Obliczenia z pierwszych zasad przeprowadziłam w ramach metody DFT, używając metody płaskich fal zaimplementowanej w pakiecie Quantum Espresso [86, 187]. Do aproksymacji gęstości elektronowej użyłam uogólnionego przybliżenia gradientu zgodnie z podejściem Perdew-Burke-Ernzerhof. Całkowitą konwergencję energii uzyskałam dla odcięcia energii kinetycznej funkcji falowych 50 Ry oraz odcięcia energii kinetycznej dla gęstości ładunku i potencjału 500 Ry. Próbowanie strefy Brillouina zostało wykonane na $8 \times 8 \times 8$ $\mathbf{k}$ -punktowej siatce dla ostatniego przebiegu, początkowe serie dla zgrubnego określenia zależności odległości kotwice-wodór zostały wykonane na $2 \times 2 \times 2$ $\mathbf{k}$ -punktowej siatce. Kryterium zbieżności całkowitej energii dla relaksacji kotwic oraz dokładniejszych obliczeń ustawiono na 10^{-6} Ry. Dodatkowo kryterium zbieżności dla sił podczas minimalizacji jonowej ustawiono dla 10^{-5} Ry. Kryterium to jest spełnione gdy wszystkie składowe wszystkich sił są mniejsze niż powyższa wartość.

Strukturę krystaliczną kotwic zaprojektowano w taki sposób, aby ich budowa geometryczna jak najwierniej odwzorowywała strukturę kryształu objętościowego. Dodatkowo nałożone zostały następujące ograniczenia na budowę kotwic: (i) na ostrzu kotwicy występuje pojedynczy atom tak, aby w głównej mierze on oddziaływał z mostkiem wodorowym,

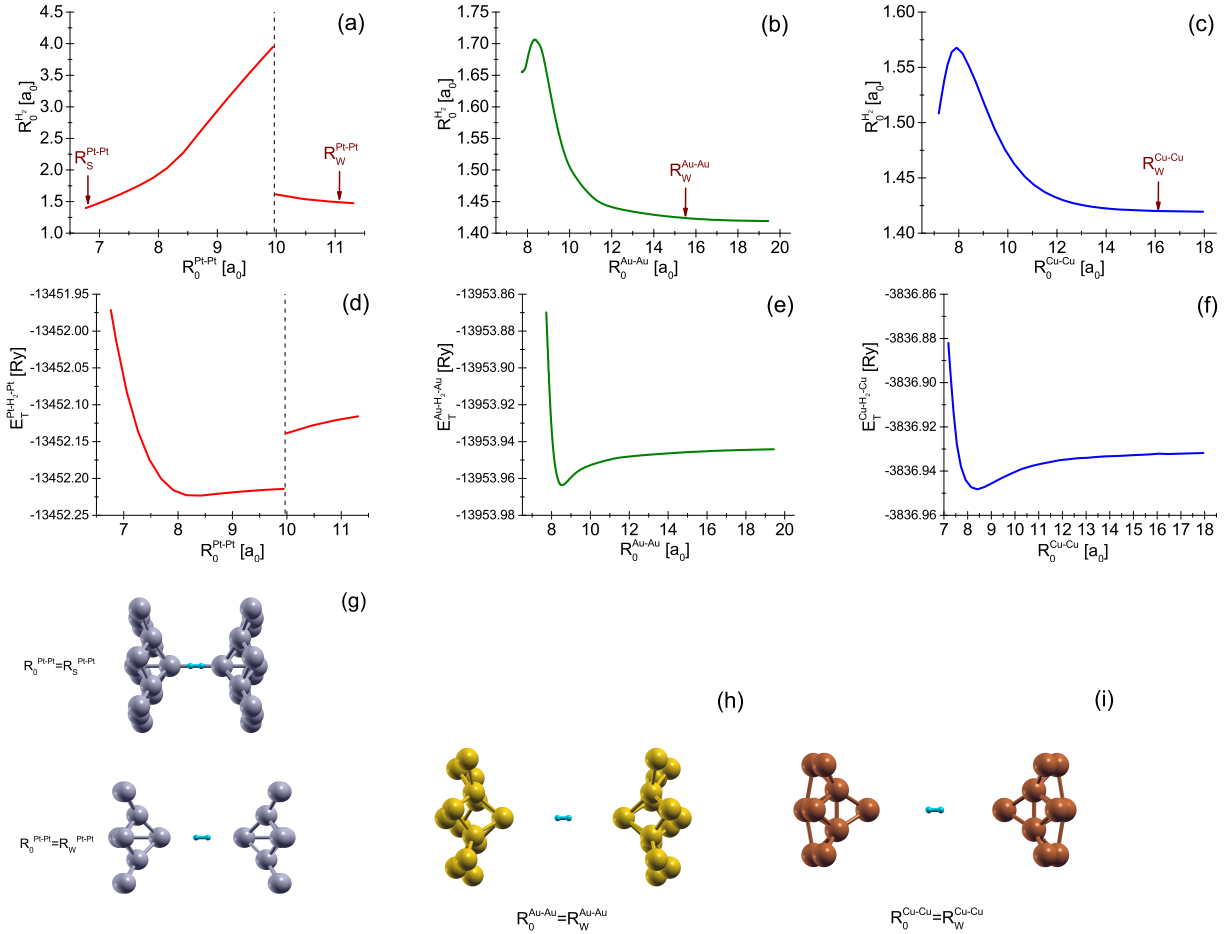
(ii) liczba atomów w kotwicy powinna być jak najmniejsza, aby zminimalizować złożoność układu (dziewięć atomów na kotwicę).

Istnienie dalszej, znacznie większej części elektrody, sąsiadującej z każdą kotwicą, symulowano ustalając pozycje atomów kotwicy najbardziej oddległych od mostka wodorowego. Oznacza to, że tylko pięć atomów każdej kotwicy, czyli tych znajdujących się bliżej mostka wodorowego, mogło zostać zrelaksowanych. Dwie przeciwległe kotwice zostały początkowo zrelaksowane, a mostek wodorowy umieszczony w geometrycznym środku w stosunku do kotwic. Początkową długość mostka wodorowego ustalono na $R^{\text{H}_2} = R_0$, a początkową odległość między punktami przeciwległych końcówek ustawiono na wartość zróżnicowaną w zależności od zastosowanego materiału elektrody. W kolejnym kroku całe nanozłącze zostało rozluźnione.

W celu określenia zależności odległości równowagowej atomów w mostku wodorowym $R_0^{\text{H}_2}$ od odległości między punktami mostka wodorowego $R_0^{\text{X-X}}$ zostało przeprowadzonych wiele symulacji komputerowych. Dla każdego typu elektrod stopniowo zwiększałam odległość między kotwicami (początkowo co $0.377945 a_0$ ($0.2 \text{ \AA}$), a następnie co $1.889725 a_0$ ($1 \text{ \AA}$)). Wyniki zaprezentowałam na rysunkach 4.2 (a)-(c), uzupełniając je zależnością energii całkowitej nanozłącza $E_T^{\text{X-H}_2-\text{X}}$ od $R_0^{\text{X-X}}$ (patrz rysunki 4.2 (d)-(f)). Zilustrowałam również graficzną reprezentację otrzymanych konfiguracji atomowych rozważanych układów.

W przypadku nanokontaktu z kotwicami platynowymi odległość $R_0^{\text{Pt-Pt}}$ zwiększałam od $6.765403 a_0$ do 11.31004 . Taki wzrost początkowo powoduje znaczne zwiększenie długości wiązania w mostku wodorowym. Wynika to z faktu, że wiązania chemiczne występujące między atomami platyny i wodoru są mocniejsze niż wiązanie międzywodorowe. Skokowa zmiana właściwości nanokontaktu zachodzi przy odległości $R_0^{\text{Pt-Pt}}$ wynoszącej $9.991354 a_0$. Układ przechodzi wtedy do stanu słabo oddziałujących ze sobą części (dwie kotwice oraz prawie swobodna molekula H_2). Dalsze zwiększanie odległości $R_0^{\text{Pt-Pt}}$ prowadzi do odtworzenia przez $R_0^{\text{H}_2}$ wartości R_0 . W nanozłączu o kotwicach platynowych przy warunku $R_0^{\text{H}_2} \sim R_0$ można realizować dwa wyraźne różne stany mostka wodorowego pokazane na rysunku 4.2 (g)). Pierwszy stan reprezentuje przypadek mostka silnie (S) oddziałującego z kotwicami platynowymi ($R_S^{\text{H}_2} = 1.398567 a_0$ oraz $R_{0S}^{\text{Pt-Pt}} = 6.794243 a_0$), natomiast drugi stan mostka wodorowego bardzo słabo (W) oddziałującego z resztą układu ($R_W^{\text{H}_2} = 1.523824 a_0$ oraz $R_{0W}^{\text{Pt-Pt}} = 11.087079 a_0$). Różnica pomiędzy wartościami energii całkowitej stanu S i W wynosi $E_T^{\text{SW}} = 0.133342 \text{ Ry}$.

W wypadku nanokontaktu o kotwicach wykonanych ze złota odległości między kotwicami zmieniałam w zakresie od $7.726523 a_0$ do $19.442824 a_0$, rozszerzając tym samym zakres podany w pracy Barneta et al. [177]. Zmniejszanie odległości między elektrodami poniżej wartości $R_0^{\text{Au-Au}} = 8.346542 a_0$ powodowało ciągły wzrost energii całkowitej układu, łamiąc w ten sposób kryterium najniższej energii (patrz rysunek 4.2 (e)). Dla najmniejszej rozważanej odległości $R_0^{\text{Au-Au}}$ odległość między wodorami wynosiła $1.655022 a_0$, była więc wyraźnie większa niż odległość R_0 . Podczas rozsuwania kotwic początkowo na-



Rysunek 4.2: Zależność odległości między atomami wodoru $R_0^{H_2}$ (a)-(c) oraz energii całkowitej $E_T^{X-H_2-X}$ układów mostek-kotwice (d)-(f) od odległości międzyatomowej R_0^{X-X} dla $X = \text{Pt}, \text{Au}$ oraz Cu . (g)-(h) Konfiguracja atomowa układów uzyskana dla przypadków $R_0^{H_2} \sim R_0$. Dane numeryczne wykorzystane do sporządzenia wykresów znajdują się w Dodatku A.

stępowało zwiększanie się odległości międzywodorowej w mostku (maksimum $R_0^{\text{H}_2}$ wyniosło 1.708501 a_0 dla $R_0^{\text{Au}-\text{Au}} = 8.346542 a_0$). Następnie zaobserwowano ciągle zmniejszanie się odległości $R_0^{\text{H}_2}$, co spowodowane było słabnięciem wiązań kotwice-mostek. Uzyskane rezultaty dowodzą, że w nanozłączu o kotwicach ze złota, przy warunku $R_0^{\text{H}_2} \sim R_0$, można zrealizować jedynie stan fizyczny mostka słabo oddziałującego z kotwicami. Stan ten ma następującą charakterystykę: $R_W^{\text{H}_2} = 1.420515 a_0$ oraz $R_W^{\text{Au}-\text{Au}} = 15.488403 a_0$.

Trzecim analizowanym układem było złącze z kotwicami miedzianymi, dla którego odległość między kotwicami zmieniała się w zakresie od 7.188036 a_0 do 17.948300 a_0 . Zależności opisujące zarówno odległość $R_0^{\text{H}_2}$ między atomami wodoru, jak i całkowitą energię $E_T^{\text{Cu}-\text{H}_2-\text{Cu}}$ układu most-kotwica jako funkcje odległości międzyatomowej $R_0^{\text{Cu}-\text{Cu}}$ przyjmują taki sam charakter jak dla nanozłącza ze złotymi kotwicami (porównaj rysunek 4.2 c i 4.2 f). Najniższą energię zaobserwowano dla $R_0^{\text{Cu}-\text{Cu}} = 8.406032 a_0$. Podczas dalszego zwiększania odległości między kotwicami obserwuje się systematyczny spadek odległości $R_0^{\text{H}_2}$, spowodowany osłabieniem wiązań mostek-kotwica. W przypadku nanozłącza z miedzianymi kotwicami znalazłam możliwy stan równowagi odpowiadający odległościom: $R_W^{\text{H}_2} = 1.420032 a_0$ oraz $R_W^{\text{Cu}-\text{Cu}} = 16.068335 a_0$.

Tabele 4.2 -4.4 zawierają wartości parametrów opisujących rozważane układy mostek wodorowy-kotwice. Wyniki zostały otrzymane przy użyciu metody DFT.

Tablica 4.2: Parametry mostka wodorowego - układ z kotwicami platynowymi.

$R_0^{\text{Pt-Pt}} \text{ (a}_0\text{)}$	$R_0^{\text{H}_2} \text{ (a}_0\text{)}$	$E_{\text{T}}^{\text{Pt-H}_2\text{-Pt}} \text{ (Ry)}$
6.765403	1.396178	-13451.971564
6.862876	1.429632	-13452.013427
7.059821	1.501503	-13452.083073
7.262933	1.578991	-13452.136042
7.473813	1.665854	-13452.174485
7.688960	1.762106	-13452.200456
7.914631	1.879145	-13452.215905
8.149523	2.030806	-13452.222735
8.423779	2.275618	-13452.223146
8.773128	2.679421	-13452.220453
9.163844	3.122650	-13452.217758
9.560583	3.551513	-13452.215714
9.943064	3.948918	-13452.214181
9.991354	1.615264	-13452.138615
10.46213	1.540764	-13452.128246
10.89436	1.500807	-13452.120943
11.31004	1.475099	-13452.115735

Tablica 4.3: Parametry mostka wodorowego - układ z kotwicami złotymi.

$R_0^{\text{Au-Au}} \text{ (a}_0\text{)}$	$R_0^{\text{H}_2} \text{ (a}_0\text{)}$	$E_{\text{T}}^{\text{Au-H}_2\text{-Au}} \text{ (Ry)}$
7.726523	1.655022	-13953.869857
7.899433	1.658235	-13953.915339
7.993352	1.676565	-13953.932672
8.095586	1.689793	-13953.946028
8.204056	1.701887	-13953.955577
8.346542	1.708501	-13953.961452
8.461815	1.702454	-13953.963949
8.658724	1.696218	-13953.963405
8.910814	1.654266	-13953.960359
9.287625	1.584724	-13953.956349
9.745884	1.521607	-13953.953712
10.184111	1.491372	-13953.952010
11.034866	1.456034	-13953.949501
11.851417	1.438459	-13953.947978
15.662616	1.420885	-13953.944990
19.442824	1.419184	-13953.944130

Tablica 4.4: Parametry mostka wodorowego - układ z kotwicami miedzianymi.

$R_0^{\text{Cu-Cu}} \text{ (a}_0\text{)}$	$R_0^{\text{H}_2} \text{ (a}_0\text{)}$	$E_T^{\text{Cu-H}_2\text{-Cu}} \text{ (Ry)}$
7.188036	1.508322	-3836.882023
7.265054	1.519626	-3836.893973
7.405210	1.537704	-3836.913524
7.545050	1.552498	-3836.927983
7.717742	1.563967	-3836.937998
7.915307	1.567781	-3836.943990
8.145592	1.562885	-3836.947250
8.406032	1.551543	-3836.948225
8.694621	1.536788	-3836.947262
9.061077	1.515791	-3836.945246
9.469320	1.493923	-3836.942943
9.872873	1.475924	-3836.940957
10.268131	1.462455	-3836.939082
10.694642	1.451093	-3836.937708
11.078633	1.443475	-3836.936763
11.499541	1.437208	-3836.935867
11.888362	1.432919	-3836.935061
12.269600	1.429700	-3836.934664
12.636300	1.427300	-3836.934163
13.062200	1.425300	-3836.933999
13.426200	1.423900	-3836.933605
13.785100	1.422900	-3836.933340
14.201300	1.422000	-3836.933227
14.572700	1.421400	-3836.933039
14.948700	1.421000	-3836.932812
15.328400	1.420600	-3836.932631
15.694600	1.420300	-3836.932420
16.068300	1.420000	-3836.932138
16.448300	1.419900	-3836.932277
17.948300	1.419400	-3836.931821

4.4 Wpływ zbalansowanego przepływu na właściwości fizyczne mostków wodorowych

W dalszej części pracy przeanalizuję wpływ zbalansowanego przepływu przez mostek wodorowy na jego właściwości fizyczne. Wymagane obliczenia przeprowadziłam w ramach niehermitowskiej mechaniki kwantowej [188, 189, 190, 191, 192, 193, 195] opierając się na metodzie wariacyjnej [9]. Poniżej omówione zostały najistotniejsze elementy formalizmu.

4.4.1 Formalizm

W pierwszym kroku zdefiniuję entalpię mostka wodorowego dla danej wartości parametru γ :

$$\mathcal{H}^\gamma = E_e^\gamma + E_p + E_F. \quad (4.6)$$

Symbol E_e^γ reprezentuje energię stanu elektronowego. Wielkość $E_p = 2/R^{\text{H}_2}$ to energia odpychania protonowego. Odległość R^{H_2} wyznacza odległość między protonami w mostku wodorowym: $R^{\text{H}_2} = |\mathbf{R}^{\text{H}_2}|$. Ostatni wkład $E_F = FR^{\text{H}_2}$ związany jest z siłą z jaką kotwice wywierają na mostek w przypadku braku przepływu ($\gamma = 0$).

Energie stanów elektronowych mostka wodorowego zostały obliczone przy użyciu Hamiltonianu Hubbarda [6, 196]. W rozpatrywanym przypadku uwzględniono wszystkie oddziaływania dwuciałowe [9, 5]:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_e^\gamma &= \varepsilon (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + t \sum_{\sigma} \left(\hat{c}_{1\sigma}^\dagger \hat{c}_{2\sigma} + \hat{c}_{2\sigma}^\dagger \hat{c}_{1\sigma} \right) \\ &+ U (\hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} + \hat{n}_{2\uparrow} \hat{n}_{2\downarrow}) + K \hat{n}_1 \hat{n}_2 - J \left(2\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{2} \hat{n}_1 \hat{n}_2 \right) + J \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow} \hat{c}_{2\uparrow} + h.c. \right) \\ &+ V \sum_{\sigma} \left[(\hat{n}_{1-\sigma} + \hat{n}_{2-\sigma}) \left(\hat{c}_{1\sigma}^\dagger \hat{c}_{2\sigma} + \hat{c}_{2\sigma}^\dagger \hat{c}_{1\sigma} \right) \right] + i\gamma (\hat{n}_1 - \hat{n}_2). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Parametry hamiltonianu zostały zdefiniowane przez następujące całki:

$$\varepsilon = \int d^3\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\text{H}_2}|} \right] \Phi_1(\mathbf{r}), \quad (4.8)$$

$$t = \int d^3\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\text{H}_2}|} \right] \Phi_2(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

$$U = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1^2(\mathbf{r}_2), \quad (4.10)$$

$$K = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_2^2(\mathbf{r}_2), \quad (4.11)$$

$$J = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_2), \quad (4.12)$$

$$V = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_2). \quad (4.13)$$

Omawiany formalizm posiada jeden parametr wariacyjny oznaczony jako α . Wartość α należy obliczyć minimalizując entalpię H^γ przy zadanej wartości parametru γ oraz siły F . Analityczna diagonalizacja operatora $\hat{\mathcal{H}}_e^\gamma$ w reprezentacji macierzowej prowadzi do uzyskania wzorów na energie stanów elektronowych o formułach:

$$[E_e^\gamma]_{j=1} = -J + K + 2\varepsilon, \quad (4.14)$$

$$[E_e^\gamma]_{j=2} = -J + K + 2\varepsilon, \quad (4.15)$$

$$[E_e^\gamma]_{j=3} = J + K + 2\varepsilon, \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} [E_e^\gamma]_{j=4} = & \frac{1}{3}(-J + K + 2U + [-4J^2 + 2J(K - U) - (K - U)^2 \\ & + 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)]/[-8J^3 + 6J^2(K - U) + 3J((K - U)^2 \\ & + 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)) - (K - U)((K - U)^2 + 18((t + V)^2 + 2\gamma^2)) \\ & + \frac{1}{2}\sqrt{A - B}]^{\frac{1}{3}} - [-8J^3 + 6J^2(K - U) + 3J((K - U)^2 + 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)) \\ & - (K - U)((K - U)^2 + 18((t + V)^2 + 2\gamma^2)) + \frac{1}{2}\sqrt{A - B}]^{\frac{1}{3}} + 6\varepsilon), \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} [E_e^\gamma]_{j=5} = & \frac{1}{12}([2(1 + i\sqrt{3})(4J^2 + (K - U)^2 + 2J(-K + U) \\ & + 12(t + V - \gamma)(t + V + \gamma))]/[-8J^3 + 6J^2(K - U) + 3J((K - U)^2 \\ & + 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)) - (K - U)((K - U)^2 + 18((t + V)^2 + 2\gamma^2)) \\ & + \frac{1}{2}\sqrt{A - B}]^{\frac{1}{3}} + 2(1 - i\sqrt{3})[-8J^3 + 6J^2(K - U) \\ & + 3J((K - U)^2 + 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)) - (K - U)((K - U)^2 \\ & + 18((t + V)^2 + 2\gamma^2)) + \frac{1}{2}\sqrt{A - B}]^{\frac{1}{3}} + 4(-J + K + 2U + 6\varepsilon)), \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned}
[E_e^\gamma]_{j=6} &= \frac{1}{12}([2(1 - i\sqrt{3})(4J^2 + (K - U)^2 + 2J(-K + U) \\
&+ 12(t + V - \gamma)(t + V + \gamma))]/[-8J^3 + 6J^2(K - U) + 3J((K - U)^2 \\
&+ 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)) - (K - U)((K - U)^2 + 18((t + V)^2 + 2\gamma^2)) + \frac{1}{2}\sqrt{A - B}]^{\frac{1}{3}} \\
&+ 2(1 + i\sqrt{3})[-8J^3 + 6J^2(K - U) + 3J((K - U)^2 + 12(-(t + V)^2 + \gamma^2)) \\
&- (K - U)((K - U)^2 + 18((t + V)^2 + 2\gamma^2)) + \frac{1}{2}\sqrt{A - B}]^{\frac{1}{3}} \\
&+ 4(-J + K + 2U + 6\epsilon)),
\end{aligned} \tag{4.19}$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
A &= 4[(2J + K - U)[(J - K + U)(4J - K + U) + 18(t + V)^2] \\
&- 36(J - K + U)\gamma^2]^2
\end{aligned} \tag{4.20}$$

oraz

$$B = 4[4J^2 + (K - U)^2 + 2J(-K + U) + 12(t + V - \gamma)(t + V + \gamma)]^3. \tag{4.21}$$

4.4.2 Struktura energetyczna mostków wodorowanych - łamanie symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu podukładu elektronowego

W pierwszym kroku dobrałam wartości siły F w równaniu (4.6), tak aby odtworzyć odległości między atomami wodoru w mostkach rozpatrywanych w rozdziale (wartości uprzednio wyznaczone przy pomocy metody DFT). Wyniki numeryczne zebrano w tabeli 4.5. Dla złącza Pt-H₂-Pt^(S) siła przyjmuje wartość dodatnią co prowadzi do kompresji mostka. Dla pozostałych przypadków siła jest ujemna (osłabia wewnętrzne wiązanie chemiczne mostka). Należy podkreślić, że przypadek skompresowanego mostka wodorowego jest interesujący z punktu widzenia dużych wartości przepływu, co zostanie szczegółowo omówione w dalszej części sekcji.

Przed przystąpieniem do szczegółowej analizy struktury energetycznej mostków wodorowych należy zwrócić uwagę na ważny fakt. W przypadku braku przepływu ($\gamma = 0$) układy elektronowe mostków są silnie skorelowane. Można się o tym łatwo przekonać porównując z sobą wartości równowagowe energii odpychania kulombowskiego U_0 oraz K_0 z całą przeskoku t_0 (patrz tabela 4.6). Ponadto widać, że całka Heisenberga J_0 oraz energia skorelowanego przeskoku V_0 przyjmują małe wartości w stosunku do U_0 i K_0 . Nie zostaną one jednak pominięte w rozważaniach, gdyż prowadziłyby to do niefizycznego skrócenia odległości między atomami wodoru w mostkach.

Na rysunkach 4.3 - 4.6 zaprezentowałam strukturę stanów elektronowych mostków wodorowych ($E_j^{\text{H}_2}$) w zależności od wartości parametru γ modelującego przepływ. Można zauważyć, że wzrost wartości parametru γ powoduje zauważalny wzrost wartości ener-

Tablica 4.5: Wartości siły F , dla których odtwarzamy odległości równowagowe pomiędzy atomami wodoru $R_0^{\text{H}_2}$ w mostkach. Odległości zostały uprzednio wyznaczone przy pomocy metody DFT. Dodatkowo podajemy również odległości pomiędzy najbliższymi atomami kotwic $R_0^{\text{X-X}}$.

Układ	$R_0^{\text{H}_2}$ [a_0]	$R_0^{\text{X-X}}$ [a_0]	F [Ry/ a_0]
Pt-H ₂ -Pt ^(S)	1.398567	6.794243	0.015150
Pt-H ₂ -Pt ^(W)	1.523824	11.087079	-0.060406
Au-H ₂ -Au	1.420515	15.488403	-0.000576
Cu-H ₂ -Cu	1.420032	16.068335	-0.000438

Tablica 4.6: Wartości parametrów energetycznych hamiltonianu Hubbarda opisującego mostki wodorowe. Przypadek braku przepływu ($\gamma = 0$).

	Pt-H ₂ -Pt ^(S)	Pt-H ₂ -Pt ^(W)	Au-H ₂ -Au	Cu-H ₂ -Cu
ε_0 [Ry]	-1.748301	-1.752445	-1.749511	-1.749511
t_0 [Ry]	-0.752775	-0.666705	-0.737437	-0.737437
U_0 [Ry]	1.669265	1.622397	1.661125	1.661125
K_0 [Ry]	0.969054	0.927823	0.961932	0.961932
J_0 [Ry]	0.022037	0.021088	0.022037	0.022037
V_0 [Ry]	-0.011891	-0.011692	-0.011850	-0.011850

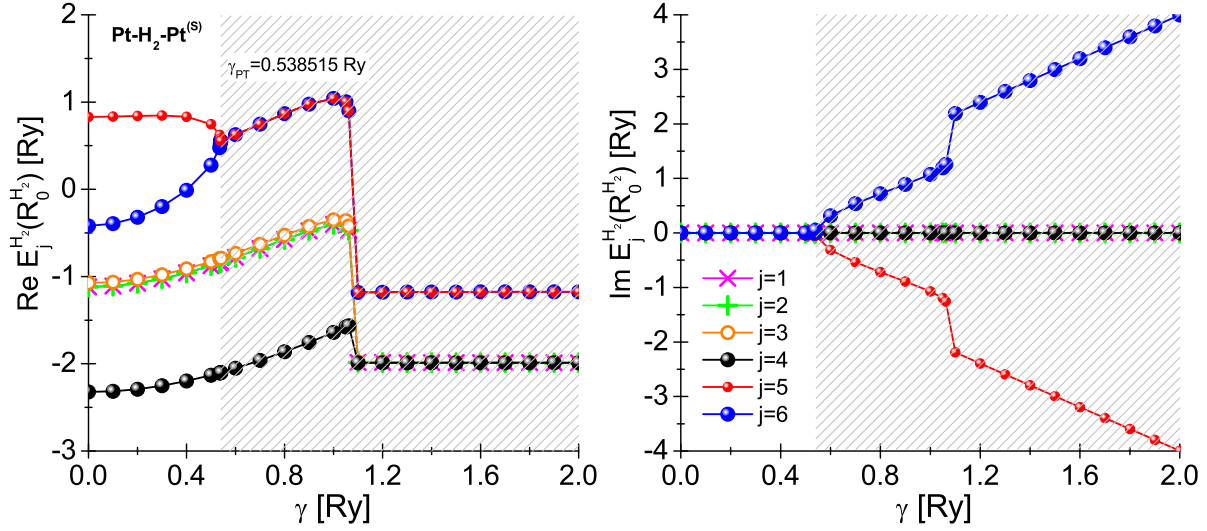
gii stanu podstawowego $E_0^{\text{H}_2} = E_{j=4}^{\text{H}_2}$. Powyżej charakterystycznej wartości $\gamma_{\mathcal{PT}}$ dochodzi do złamania symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu Hubbarda. W szczególności otrzymano: $\gamma_{\mathcal{PT}}^{\text{Pt}^{(\text{S})}} = 0.538515$ Ry, $\gamma_{\mathcal{PT}}^{\text{Pt}^{(\text{W})}} = 0.443185$ Ry, $\gamma_{\mathcal{PT}}^{\text{Au}} = 0.520190$ Ry oraz $\gamma_{\mathcal{PT}}^{\text{Cu}} = 0.520355$ Ry. Należy zauważyć, że łamanie symetrii $\mathcal{PT}$ manifestuje się poprzez redukcję liczby dozwolonych stanów energetycznych w danym mostku wodorowym. Liczba elektronowych stanów energetycznych mostka spada z sześciu do czterech, przy czym znikają stany o najwyższych wartościach energii.

Dla $\gamma > \gamma_{\mathcal{PT}}$ ewolucja stanów energetycznych mostka wyraźnie zależy od znaku siły F . W przypadku nanozłącza Pt-H₂-Pt^(S), czyli dla $F > 0$, przemodelowanie struktury elektronowej mostka następuje dla wartości krytycznej $\gamma_{\mathcal{D}}^{\text{Pt}^{(\text{S})}} = 1.062554$ Ry, prowadzącej do pojawienia się poziomów energii o bardzo podobnych wartościach. Efekt ten nie wynika z pogłębionego łamania symetrii $\gamma_{\mathcal{PT}}$, gdyż nie obserwujemy wzrostu liczby "energii o wartościach zespolonych", ale jest związany z faktem, że metastabilny stan nanozłącza przechodzi w stan stabilny. W przypadku nanozłącza, w którym końcówki wywierają ujemną (tj. rozciągającą) siłę na mostek wodorowy, wzrost parametru γ ponad wartość $\gamma_{\mathcal{PT}}$ powoduje wzrost wartości $E_{j=4}^{\text{H}_2}$, a ostatecznie zniszczenie mostka wodorowego następuje przy pewnej krytycznej wartości γ (brak nowej stabilnej pozycji równowagi atomów w mostku). Krytyczne wartości parametru γ dla rozciągniętych nanozłączy są następujące: $\gamma_{\mathcal{D}}^{\text{Pt}^{(\text{W})}} = 0.824876$ Ry, $\gamma_{\mathcal{D}}^{\text{Au}} = 1.023171$ Ry i $\gamma_{\mathcal{D}}^{\text{Cu}} = 0.927783$ Ry.

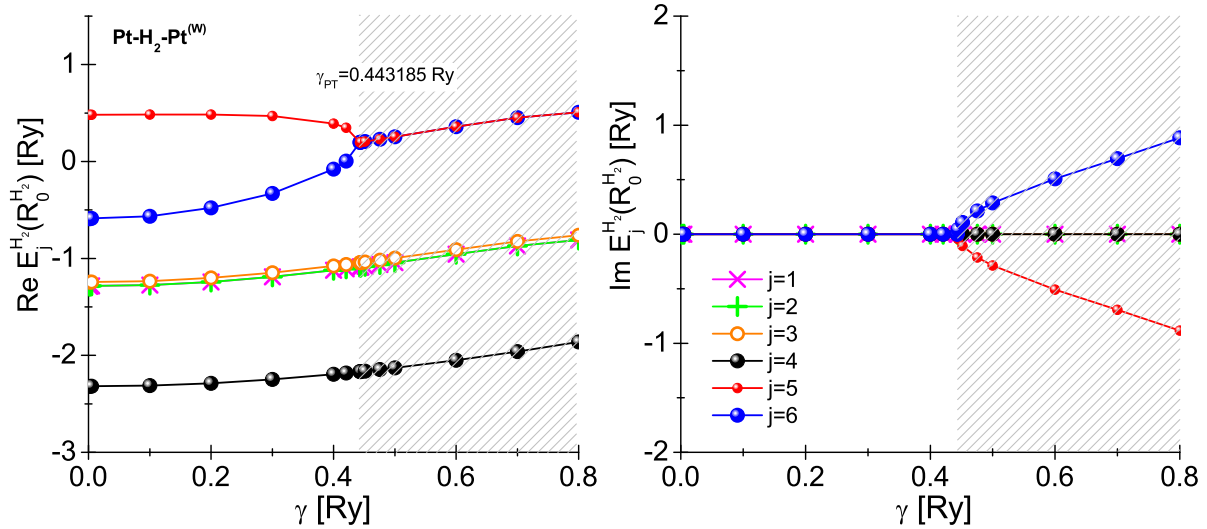
Kompletna struktura energetyczna mostka wodorowego jest zaprezentowana na rysunkach 4.7 - 4.10. Pierwszy zestaw krzywych przedstawia energie stanów elektronowych w funkcji długości mostka wodorowego przy braku przepływu, zarówno dla stanów wzbudzonych, jak i dla stanu podstawowego. Tej ostatniej towarzyszy rodzina krzywych znalezionych dla kilku wybranych wartości parametru γ charakteryzującego przepływ zrównoważony. Wstawki (a) na powyższych rysunkach pokazują energie dysocjacji mostków wodorowych w rozpatrywanych układach w funkcji parametru przepływu zrównoważonego γ . Jednocześnie wskazują, że dla każdego z tych układów istnieje pewna graniczna wartość przepływu ($\gamma_{\mathcal{PT}}$), do której energia stanu podstawowego mostka obliczony dla $R_0^{\text{H}_2}$ odpowiada stanowi metastabilnemu, natomiast powyżej tej wartości mostek wchodzi w zakres stanów stabilnych. Dla γ przekraczających $\gamma_{\mathcal{D}}$ występują dwie możliwe ścieżki ewolucji systemu. W przypadku $F > 0$, czyli dla nanozłącza Pt-H₂-Pt^(S), stan energetyczny układu przeskakuje do nowego globalnego minimum, natomiast w przypadku $F < 0$, czyli dla wszystkich innych rozważanych układów, mostek wodorowy ulega dezintegracji. Na wstawkach (b) znajdują się odległości równowagowe mostka wodorowego (odpowiadające staną stabilnym i metastabilnym) w funkcji parametru γ .

4.5 Podsumowanie i dyskusja wyników

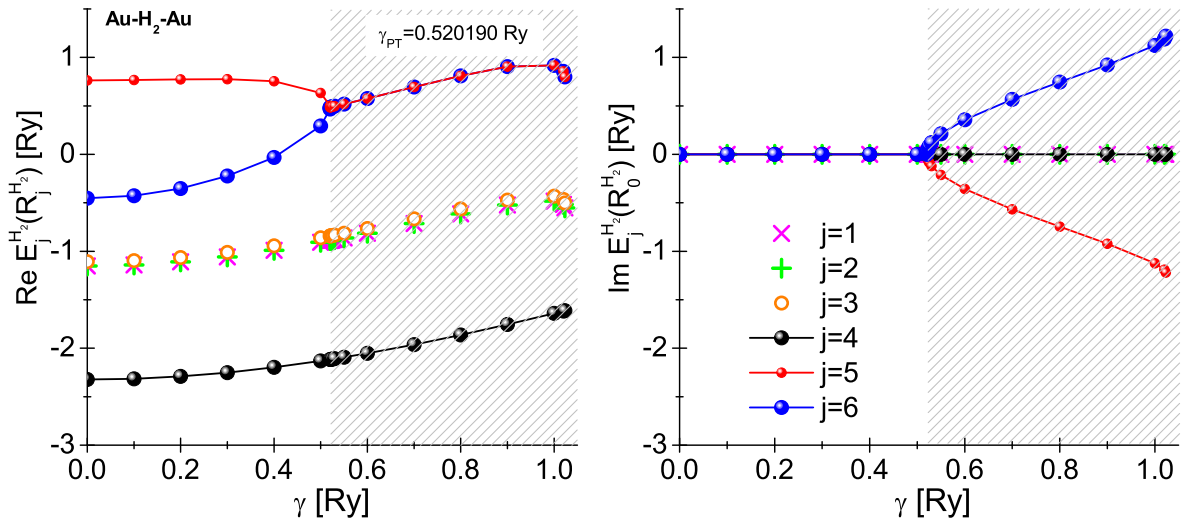
Właściwości fizyczne nanozłącz składających się z mostka wodorowego H₂ i kotwic metalowych wykonanych z platyny, złota lub miedzi zostały wymodelowane metodą DFT.



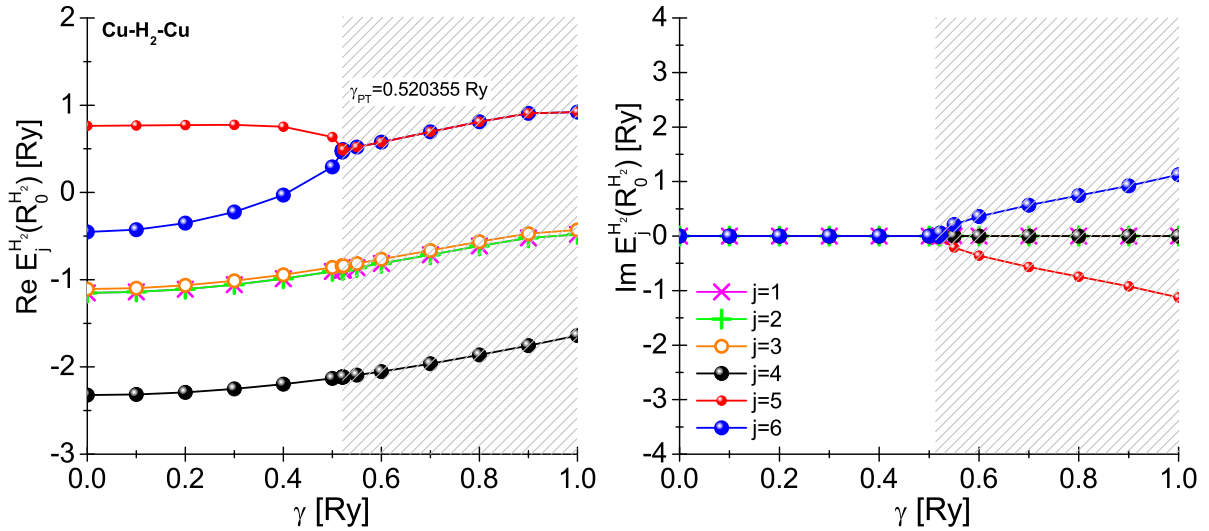
Rysunek 4.3: Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami platynowymi ($F = 0.015150 \text{ Ry}/a_0$). Obszar zakreskowany odpowiada wartości parametru γ , dla których dochodzi do łamania symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu elektronowego mostka.



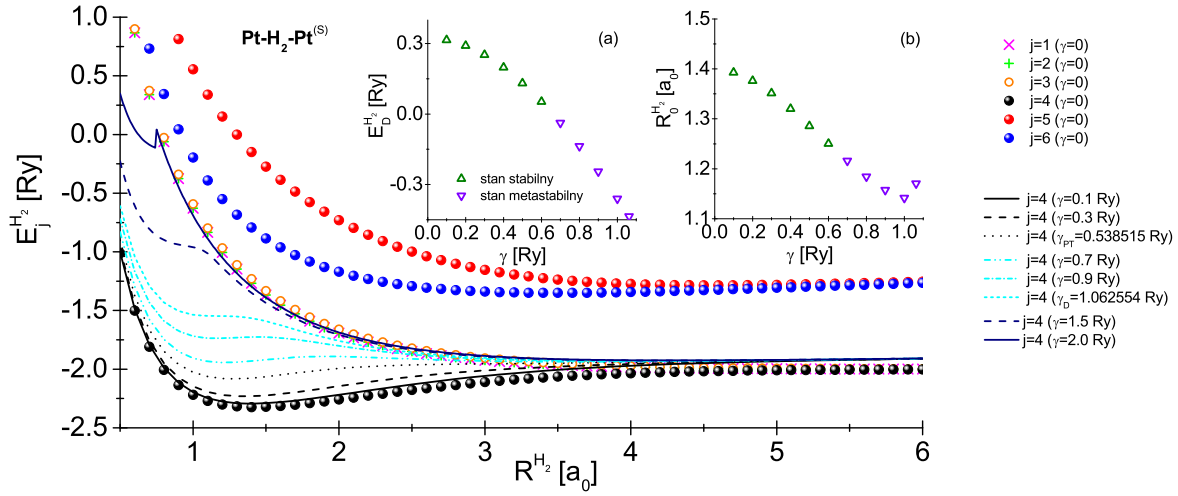
Rysunek 4.4: Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami platynowymi ($F = -0.060406 \text{ Ry}/a_0$).



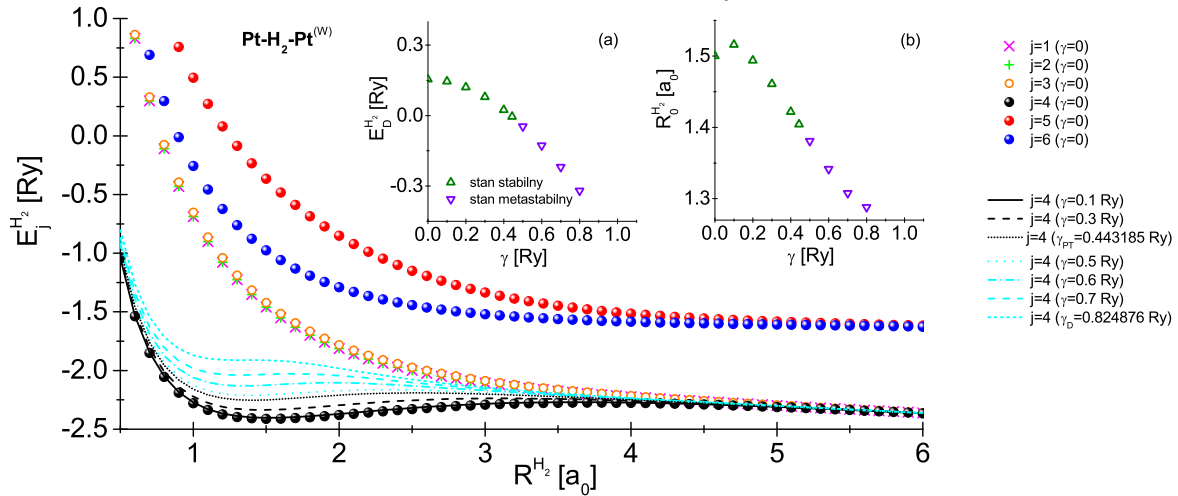
Rysunek 4.5: Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami wykonanymi ze złota ($F = -0.000576$ Ry/ a_0).



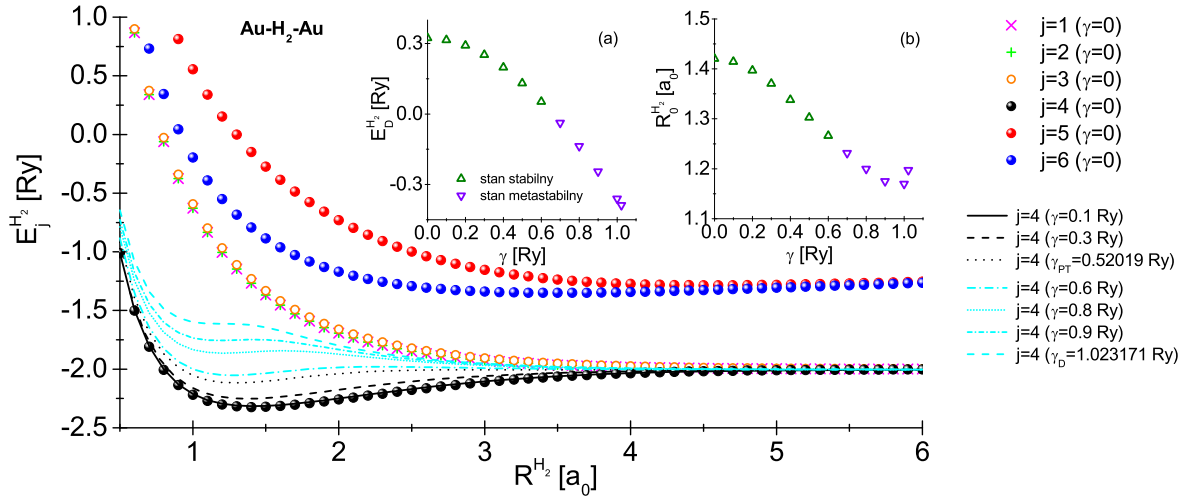
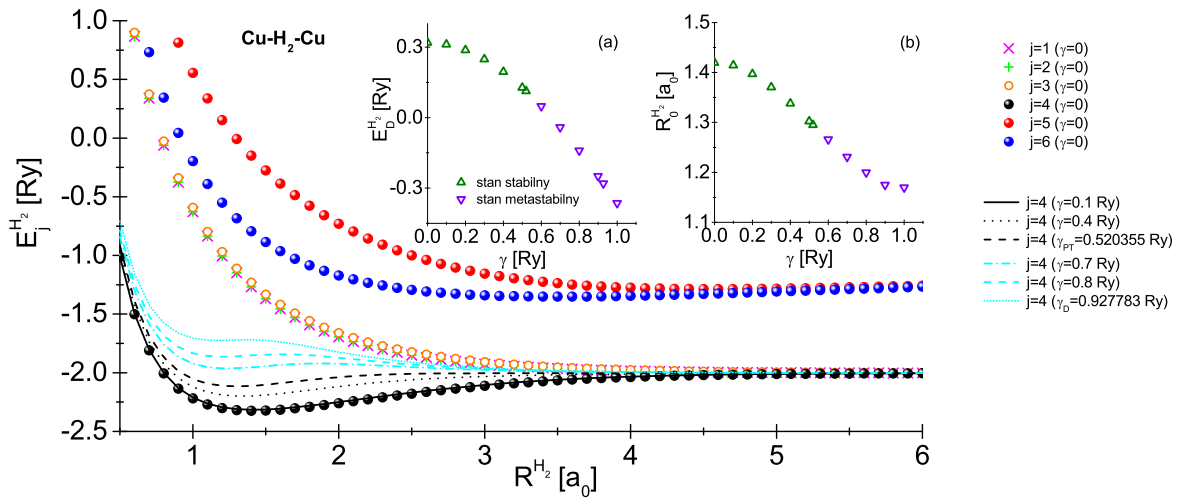
Rysunek 4.6: Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami wykonanymi z miedzi ($F = -0.000438$ Ry/ a_0).



Rysunek 4.7: Energia stanu podstawowego $E_{T0}^{\text{H}_2} = E_{j=4}^{\text{H}_2}$ oraz energie stanów wzbudzonych ($E_j^{\text{H}_2}$, gdzie $j \in \{1, 2, 3, 5, 6\}$) mostka wodorowego w złączu $\text{Pt-H}_2\text{-Pt}^{(\text{S})}$. Dodatkowo zaprezentowaliśmy wpływ parametru γ na energię stanu podstawowego $E_{T0}^{\text{H}_2}$. Na wstawce (a) energia $E_D^{\text{H}_2}$ w funkcji parametru γ . Na wstawce (b) wpływ parametru γ na odległość $R_0^{\text{H}_2}$.



Rysunek 4.8: Wyniki dla złączu $\text{Pt-H}_2\text{-Pt}^{(\text{W})}$.

Rysunek 4.9: Wyniki dla złącza Au-H₂-Au.Rysunek 4.10: Wyniki dla złącza Cu-H₂-Cu.

Wybrałam odległość między kotwicami w taki sposób, aby odległość między protonami w mostku była zbliżona do ich odległości w wolnej cząsteczce wodoru.

Wpływ kotwic na stan fizyczny mostka wodorowego został uwzględniony poprzez odpowiedni dobór wartości siły F we wzorze entalpii. Zastosowałam pełny hamiltonian Hubbarda, aby uwzględnić wszystkie oddziaływania dwuciałowe w mostku wodorowym. Parametry hamiltonianu Hubbarda wyznaczyłam w sposób wariacyjny, z funkcją Wanniera skonstruowaną na podstawie orbitali typu $1s$ Slatera.

Pokazałam, że przepływ elektronów przez nanozłącze może prowadzić do zmniejszenia liczby dozwolonych stanów elektronowych w mostku wodorowym. Wraz ze wzrostem parametru γ liczba stanów elektronowych w mostku spada z sześciu do czterech. Efekt ten jest związany z łamaniem symetrii $\mathcal{PT}$ elektronowego hamiltonianu mostka. Dla $F < 0$ most załamuje się przy odpowiednio wysokich wartościach γ , natomiast dla działającej na mostek siły $F > 0$ struktura energetyczna jest odtwarzana krokowo przy określonej wartości γ i przybiera postać charakteryzującą się bardzo blisko położonymi poziomami energii.

Warto wspomnieć, że przy projektowaniu nanozłączy należy uwzględnić zjawisko zmniejszania się liczby stanów elektronowych w mostku wodorowym związane z przepływem zrównoważonym, zwłaszcza gdy zamierza się wyznaczyć przewodność złącza. Należy pamiętać, że zmniejszenie liczby stanów elektronowych w mostku może prowadzić do zmniejszenia liczby kanałów odpowiedzialnych za transfer elektronów, a tym samym do zmniejszenia przewodnictwa złącza.

Podsumowanie

W rozprawie przeanalizowałam właściwości fizyczne molekuly dwuatomowej przy wykorzystaniu metody *ab initio*. Stany własne molekuly oraz odpowiadające im wektory własne określiłam przy pomocy hamiltonianu Hubbarda. Zależność całek hamiltonianu Hubbarda od odległości między protonami obliczyłam w sposób wariacyjny w ramach formalizmu drugiego kwantowania, przy czym funkcję Wanniera powiązałam z orbitalami typu Slatera lub przy pomocy orbitali gaussowskich. Skupiłam się na określeniu właściwości dynamicznych, statystycznych oraz interakcji molekuly z otoczeniem. Do badań wybrałam molekulę dwuatomową, ponieważ reprezentuje ona możliwie najprostszy, nietrywialny układ fizyczny, który można opisać bardzo dokładnie.

Oddziaływanie molekuly z otoczeniem poprzez wymuszenie harmoniczne o amplitudzie A i częstotliwości Ω przeanalizowałam przy wykorzystaniu jonów, które mogły składać się z dwóch takich samych ($X^+ - H_2^+$) lub różnych (X i Y , np. LiH^+) atomów, przy czym jądra atomów wraz z elektronami powłok wewnętrznych potraktowałam jako rdzenie atomowe o efektywnym ładunku Z_1 i Z_2 , gdzie $Z_1 + Z_2 = +2$ (w jednostkach atomowych). W jonach wiązanie realizowane było za pośrednictwem pojedynczego elektronu. Stan podstawowy wyznaczyłam w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji, gdzie funkcję Wanniera odtworzyłam przy pomocy orbitali gaussowskich. Kationy zostały pobudzone do drgań przez siłę F . Zaobserwowałam, że dla odpowiednio dobranego wymuszenia, pojawia się chaotyczna zmiana odległości międzyrdzeniowej R , w szczególności przy niskich częstotliwościach wymuszenia. Jednocześnie zmiana rozkładu ładunkowego rdzeni kationów czy masy tych rdzeni nie wpływa jakościowo na wartość wykładników Lapunowa w przestrzeni parametrów $A - \Omega$.

Aby przeanalizować właściwości statystyczne układu molekul wodoru wykorzystałam model rozrzedzonego gazu molekularnego. Dodatkowo na system mogła wpływać zewnętrzna siła o stałej wartości lub pole magnetyczne. Ponownie stan podstawowy molekuly wyznaczyłam w sposób wariacyjny, jednak w tym przypadku funkcję Wanniera odtworzyłam przy pomocy orbitali typu Slatera. Stany energetyczne molekuly wodoru oraz odpowiadające im wektory własne określiłam przy pomocy hamiltonianu Hubbarda zawierającego wszystkie dwuciałowe oddziaływania. Podczas obliczania energii uwzględniłam wkład pochodzący z oscylacyjnych (harmonicznych i anharmonicznych), rotacyjnych i translacyjnych stopni swobody. Określiłam entropię, energię całkowitą i ciepło właściwe

układów zawierających $M \geq 3$ molekuly. Obliczenia wykonałam przy wykorzystaniu nieekstensywnej statystyki, która została zaproponowana przez Constantino Tsallisa. Zauważyłam, że zarówno przy działaniu siły zewnętrznej oraz pola magnetycznego, jak również bez zewnętrznego wpływu na układ, zauważalne odchylenia od wyników uzyskanych przy użyciu klasycznego formalizmu obserwuję dla układu zawierającego $M < M_c \sim 10^3$ molekuł.

W czwartym rozdziale pracy dokładnie przeanalizowałam właściwości elektronowe mostka wodorowego w molekularnych złączach o elektrodach metalicznych. Uznałam, że dobrym operatorem do opisu układu elektronowego mostka jest niehermitowski hamiltonian niezmienniczy względem symetrii $\mathcal{PT}$. Wykorzystanie takiego hamiltonianu umożliwiło mi analizę wpływu elektrod na właściwości fizyczne mostka. W tej części pracy określiłam wartości siły działającej na molekułę w złączu, dla której możliwe jest odtworzenie odległości równowagowej pomiędzy atomami wodoru w mostkach a następnie wartości parametrów energetycznych hamiltonianu Hubbarda opisującego mostki wodorowe w przypadku braku przepływu oraz w obecności zrównoważonego przepływu. Szczegółowe obliczenia wykonałam dla mostków w nanozłączach wykonanych z platyny, złota oraz miedzi, które wcześniej zostały wymodelowane przy użyciu metody DFT.

Bibliografia

- [1] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem I. *Annalen der Physik* **79**, 361 (1926).
- [2] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem II. *Annalen der Physik* **79**, 489 (1926).
- [3] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem III. *Annalen der Physik* **80**, 734 (1926).
- [4] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem IV. *Annalen der Physik* **81**, 109 (1926).
- [5] J. Spałek. *Wstęp do fizyki materii skondensowanej* (PWN, 2015).
- [6] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London A* **276**, 238 (1963).
- [7] M. C. Gutzwiller. Effects of correlation on the ferromagnetism of transition metals. *Physical Review Letters* **10**, 159 (1963).
- [8] J. Kanamori. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. *Progress of Theoretical Physics* **30**, 275 (1963).
- [9] A. P. Kądziaława, A. Bielas, M. Acquarone, A. Biborski, M. M. Maśka, J. Spałek. H₂ and (H₂)₂ molecules with an ab initio optimization of wave functions in correlated state: electron-proton couplings and intermolecular microscopic parameters. *New Journal of Physics* **16**, 123022 (2014).
- [10] M. W. Jarosik, R. Szczęśniak, A. P. Durajski, J. K. Kalaga, W. Leoński. Influence of external extrusion on stability of hydrogen molecule and its chaotic behavior. *Chaos* **28**(1), 013126 (2018).
- [11] F. Gebhard. *The Mott metal-insulator transition: models and methods* (Springer, New York, 1997).
- [12] P. Fazekas. *Lecture notes on electron correlation and magnetism* (Word Scientific, Singapore-River Edge, 1999).
- [13] P. Fulde. *Correlated electrons in quantum matter* (Word Scientific, Singapore-Hackensack, 2012).

-
- [14] I. Bloch, J. Dalibard, W. Zwerger. Many-body physics with ultracold gases. *Reviews of Modern Physics* **80**, 885 (2008).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [16] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2717 (2002).
- [17] H. Poincare. *Les Methodes Nouvelles de la Mecanique Celeste* (Gauthier-Villars, Paris, 1892).
- [18] L. Garrido. *Dynamical Systems and Chaos, Lecture Notes in Physics 179* (Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1982).
- [19] E. L. Lorenz. Deterministic nonperiodic flow. *Journal of the Atmospheric Sciences* **20**, 130 (1963).
- [20] I. R. Epstein, K. Kustin, P. de Kepper, M. Orban. Oscillating Chemical Reactions. *Scientific American* **248**, 96 (1983).
- [21] P. Collet, J. P. Eckmann. *Iterated Maps of the Interval in Dynamical Systems* (Birkhauser, Boston, 1980).
- [22] H. G. Schuster, W. Just. *Deterministic chaos: an introduction* (Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 1984).
- [23] H. Bai-Lin. *Chaos* (World Scientific, Singapore, 1984).
- [24] P. Cvitanovic. *Universality in Chaos* (A reprint selection, Adam Hilger, Bristol, 1984).
- [25] A. Einstein. Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **19**, 82 (1917).
- [26] M. V. Berry. *Chaotic Behaviour of Deterministic Systems, Les Houches Summer Schol 1981* (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [27] G. Casati. *Evolution of Order and Chaos* (Springer, Heidelberg-New York, 1982).
- [28] G. M. Zaslavsky. Stochasticity in Quantum Systems. *Physics Reports* **80**, 157 (1981).
- [29] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society of London* **117**, 610 (1928).
- [30] W. Greiner. *Relativistic Quantum Mechanics: wave equations* (Springer, 2000).
- [31] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation. *Proceedings of the Royal Society of London* **114**, 243 (1927).
- [32] E. Fermi. Quantum Theory of Radiation. *Reviews of Modern Physics* **4**, 87 (1932).
- [33] J. H. Hannay, M. V. Berry. Quantization of Linear Maps on a Torus, Fresnel Dif-

- fraction by a Periodic Grating. *Physica D* **1**, 267 (1980).
- [34] G. Casati, B. V. Chirikov, F. M. Izraelev, J. Ford. *Stochastic Behaviour in Classical and Quantum Hamiltonian Systems, Lecture Notes in Physics 93* (Springer, Heidelberg-New York, 1977).
- [35] S. W. McDonald, A. N. Kaufman. Spectrum and Eigenfunction for a Hamiltonian with Stochastic Trajectories. *Physical Review Letters* **42**, 1189 (1979).
- [36] M. Courtney, H. Jiao, N. Spellmeyer, D. Kleppner, J. Gao, J. B. Delos. Closed Orbit Bifurcations in Continuum Stark Spectra. *Physical Review Letters* **27**, 1538 (1995).
- [37] M. Courtney, N. Spellmeyer, H. Jiao, D. Kleppner. Classical, semiclassical, and quantum dynamics of lithium in an electric field. *Physical Review A* **51**, 3604 (1995).
- [38] H. J. Stockmann. *Quantum Chaos* (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [39] F. Haake. *Quantum Signatures of Chaos* (Springer, 2018).
- [40] M. Courtney, D. Kleppner. Core-induced chaos in diamagnetic lithium. *Physical Review A* **53**, 178 (1996).
- [41] S. Heusler, S. Muller, A. Altland, P. Braun, F. Haake. Periodic-Orbit Theory of Level Correlations. *Physical Review Letters* **98**, 044103 (2007).
- [42] G. E. Mitchell, A. Richter, H. A. Weidenmuller. Random matrices and chaos in nuclear physics: Nuclear reactions. *Reviews of Modern Physics* **82**, 2845 (2010).
- [43] T. Grass, B. Julia-Diaz, M. Kuś, M. Lewenstein. Quantum Chaos in SU(3) Models with Trapped Ions. *Physical Review Letters* **111**, 090404 (2013).
- [44] A. Frisch, M. Mark, K. Aikawa, F. Ferlaino, J. L. Bohn, C. Makrides, A. Petrov, S. Kotochigova. Quantum chaos in ultracold collisions of gas-phase erbium atoms. *Nature* **507**, 475 (2014).
- [45] R. Riser, V. A. Osipov, E. Kanzieper. Power Spectrum of Long Eigenlevel Sequences in Quantum Chaotic Systems. *Physical Review Letters* **118**, 204101 (2017).
- [46] M. V. Berry, M. Tabor. Level clustering in the regular spectrum. *Proceedings of the Royal Society A* **356**, 375 (1977).
- [47] F. J. Dyson. Statistical Theory of the Energy Levels of Complex Systems. III. *Journal of Mathematical Physics* **3**, 140 (1962).
- [48] C. E. Porter. *Statistical Theories of Spectra: Fluctuations* (Academic Press: New York, 1965).
- [49] Bohigas, Giannoni, Schmit. Characterization of Chaotic Quantum Spectra and Universality of Level Fluctuation Laws. *Physical Review Letters* **52**, 1 (1984).
- [50] T. Guhr, A. Muller-Groeling, H. A. Wiedemuller. Random-matrix theories in quantum physics: common concepts. *Physics Reports* **299**, 189 (1998).

-
- [51] A. Relano, J. M. G. Gomez, R. A. Molina, J. Retamosa. Quantum Chaos and $1/f$ Noise. *Physical Review Letters* **89**, 244102 (2002).
- [52] M. Vogl, O. Pankratov, S. Shallcross. Semiclassics for matrix Hamiltonians: The Gutzwiller trace formula with applications to graphene-type systems. *Physical Review B* **96**, 035442 (2017).
- [53] H. Shen, P. Zhang, R. Fan, H. Zhai. Out-of-time-order correlation at a quantum phase transition. *Physical Review B* **96**, 054503 (2017).
- [54] K. Slagle, Z. Bi, Y. Z. You, C. Xu. Out-of-time-order correlation in marginal many-body localized systems. *Physical Review B* **95**, 165136 (2017).
- [55] A. Nahum, S. Vijay, J. Haah. Operator Spreading in Random Unitary Circuits. *Physical Review X* **8**, 021014 (2018).
- [56] T. Rakovszky, F. Pollmann, C. W. von Keyserlingk. Diffusive Hydrodynamics of Out-of-Time-Ordered Correlators with Charge Conservation. *Physical Review X* **8**, 031058 (2018).
- [57] S. Moudgalya, T. Devakul, C. W. von Keyserlingk, S. L. Sondhi. Operator spreading in quantum maps. *Physical Review B* **99**, 094312 (2019).
- [58] A. Lakshminarayan. Out-of-time-ordered correlator in the quantum baker's map and truncated unitary matrices. *Physical Review E* **99**, 012201 (2019).
- [59] J. Maldacena, S. H. Shenker, D. Stanford. A bound on chaos. *Journal of High Energy Physics* **2016**, 106 (2016).
- [60] E. B. Rozenbaum, S. Ganeshan, V. Galitski. Lyapunov Exponent and Out-of-Time-Ordered Correlator's Growth Rate in a Chaotic System. *Physical Review Letters* **118**, 086801 (2017).
- [61] A. I. Larkin, Y. N. Ovchinnikov. Quasiclassical Method in the Theory of Superconductivity. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **28**, 1200 (1969).
- [62] R. Fan, P. Zhang, H. Shen, H. Zhai. Out-of-time-order correlation for many-body localization. *Science Bulletin* **62**, 707 (2017).
- [63] C. W. von Keyserlingk, T. Rakovszky, F. Pollmann, S. L. Sondhi. Operator Hydrodynamics, OTOCs, and Entanglement Growth in Systems without Conservation Laws. *Physical Review X* **8**, 021013 (2018).
- [64] X. Chen, T. Zhou, D. A. Huse, E. Fradkin. Out-of-time-order correlations in many-body localized and thermal phases. *Annalen der Physik* **529**, 1600332 (2017).
- [65] M. Born, R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [66] W. Kołos, L. Wolniewicz. Accurate Adiabatic Treatment of the Ground State of the Hydrogen Molecule. *Journal of Chemical Physics* **41**, 3663 (1964).

- [67] W. Kołos, L. Wolniewicz. Improved Theoretical Ground State Energy of the Hydrogen Molecule. *Journal of Chemical Physics* **49**, 404 (1968).
- [68] L. J. Schaad, W. V. Hicks. Equilibrium Bond Length in H_2^+ . *The Journal of Chemical Physics* **53**, 851 (1970).
- [69] T. A. Claxton, R. E. Overill, M. C. R. Symons. Possible Structures for C_2H_6^+ and B_2H_6 E.S.R. Evidence and UHF Calculations. *Molecular Physics* **27**, 701 (1974).
- [70] R. L. Hudson, F. Williams. Electron Spin Resonance Spectrum of Trimethyl Borate ($[(\text{MeO})_3\text{B} \cdot \text{B}(\text{OMe})_3]$). A Novel σ Radical with a One-Electron Bond. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 7714 (1977).
- [71] T. Shida, H. Kubodera, Y. Egawa. Confirmation of the Cation Radicals of Hexamethylethane and Hexamethyldisilane by ESR and Other Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **79**, 179 (1981).
- [72] J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbai. An Intramolecular BoronBoron One-Electron σ -Bond. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 9054 (2000).
- [73] H. Klusik, A. Berndt. A Boron-Boron One-Electron -Bond. *Angewandte Chemie International Edition* **20**, 870 (1981).
- [74] C. W. Chiu, F. P. Gabbai. Structural Changes Accompanying the Stepwise Population of a B-C Bond. *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 6878 (2007).
- [75] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Meezailles, L. Ricard, F. Mathy, P. L. Floch. Formation of a Phosphorus-Phosphorus Bond by Successive One-Electron Reductions of a Two-Phosphinines-Containing Macrocyclic: Crystal Structures, EPR, and DFT Investigations. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 6654 (2001).
- [76] H. Olivares-Pilon, D. Baye, A. V. Turbinder, J. C. L. Vieyra. One-electron atomic-molecular ions containing lithium in a strong magnetic field. *Journal of Physics B* **44**, 065702 (2010).
- [77] M. E. Moret, L. Zhang, J. C. Peters. A Polar CopperBoron One-Electron σ -Bond. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 3792 (2013).
- [78] D. W. O. de Sousa, M. A. C. Nascimento. Are One-Electron Bonds Any Different from Standard Two-Electron Covalent Bonds? *Accounts of Chemical Research* **50**, 2264 (2017).
- [79] W. Alexandrow. Das Wasserstoffmolekölion und die Undulationsmechanik. *Annalen der Physik* **81**, 603 (1926).
- [80] A. H. Wilson. Societies and Academies. *Nature* **121**, 304 (1928).
- [81] M. Acquarone, J. R. Iglesias, M. A. Gusmao, C. Noce, A. Romano. Electronic and phononic states of the Holstein-Hubbard dimer of variable length. *Physical Review*

- B* **58**, 7626 (1998).
- [82] E. A. Drzazga, R. Szcześniak, I. A. Domagalska, A. P. Durajski, M. Kostrzewa. Non-parametric application of Tsallis statistics to systems consisting of M hydrogen molecules. *Physica A* **1**, 518 (2019).
- [83] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics* (McGraw-HILL Book Company, 1949).
- [84] I. A. Wrona, M. W. Jarosik, R. Szcześniak, K. A. Szewczyk, M. K. Stala, W. Leoński. Interaction of the hydrogen molecule with the environment: stability of the system and the $\mathcal{PT}$ symmetry breaking. *Scientific Reports* **10**, 215 (2020).
- [85] openmopac.net (2012).
- [86] S. Baroni, et al. Quantum Espresso. URL <http://www.quantum-espresso.org>.
- [87] H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor. The Theoretical Treatment of Chemical Reactions Produced by Ionization Processes Part I. The Ortho-Para Hydrogen Conversion by Alpha-Particles. *The Journal of Chemical Physics* **4**, 479 (1936).
- [88] H. S. Taylor, F. E. Harris. Potential Curve for the $^2\Sigma_u^+$ State of H_2^- . *The Journal of Chemical Physics* **39**, 1012 (1963).
- [89] M. Born, H. Kun. *Dynamical theory of crystal lattice* (Oxford University Press, 1954).
- [90] K. Balzer, S. Hermanns, M. Bonitz. The generalized Kadanoff-Baym ansatz. Computing nonlinear response properties of finite systems. *Journal of Physics: Conference Series* **427**, 012006 (2013).
- [91] S. Hermanns, N. Schlunzen, M. Bonitz. Hubbard nanoclusters far from equilibrium. *Physical Review B* **90**, 125111 (2014).
- [92] M. Eckstein, M. Kollar, P. Werner. Thermalization after an Interaction Quench in the Hubbard Model. *Physical Review Letters* **103**, 056403 (2009).
- [93] M. Eckstein, M. Kollar, P. Werner. Interaction quench in the Hubbard model: Relaxation of the spectral function and the optical conductivity. *Physical Review B* **81**, 115131 (2010).
- [94] M. Moeckel, S. Kehrein. Crossover from adiabatic to sudden interaction quenches in the Hubbard model: prethermalization and non-equilibrium dynamics. *New Journal of Physics* **12**, 055016 (2010).
- [95] A. M. Uimonen, E. Khosravi, A. Stan, G. Stefanucci, S. Kurth, R. van Leeuwen, E. K. U. Gross. Comparative study of many-body perturbation theory and time-dependent density functional theory in the out-of-equilibrium Anderson model. *Physical Review B* **84**, 115103 (2011).
- [96] E. Khosravi, A. M. Uimonen, A. Stan, G. Stefanucci, S. Kurth, R. van Leeuwen, E. K. U. Gross. Correlation effects in bistability at the nanoscale: Steady state and

- beyond. *Physical Review B* **85**, 075103 (2012).
- [97] S. Latini, E. Perfetto, A. M. Uimonen, R. van Leeuwen, G. Stefanucci. Charge dynamics in molecular junctions: Nonequilibrium Green's function approach made fast. *Physical Review B* **89**, 075306 (2014).
- [98] S. R. White. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Physical Review Letters* **69**, 2863 (1992).
- [99] D. M. Kennes, C. Karrasch. Extending the range of real time density matrix renormalization group simulations. *Computer Physics Communications* **200**, 37 (2016).
- [100] A. Mitra. Quantum quench dynamics. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **9**, 245 (2018).
- [101] N. Tsuji, P. Werner. Nonequilibrium dynamical mean-field theory based on weak-coupling perturbation expansions: Application to dynamical symmetry breaking in the Hubbard model. *Physical Review B* **88**, 165115 (2013).
- [102] S. Weiss, R. Hutz, D. Becker, J. Eckel, R. Egger, M. Thorwart. Iterative path integral summation for nonequilibrium quantum transport. *Physica Status Solidi B* **250**, 2298 (2013).
- [103] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, M. Kuwata-Gonokami. Ultrafast Optical Nonlinearity in the Quasi-One-Dimensional Mott Insulator Sr_2CuO_3 . *Physical Review Letters* **85**, 2204 (2000).
- [104] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. C. adn A. Georges, M. Wolf. Time Evolution of the Electronic Structure of $1T-TaS_2$ through the Insulator-Metal Transition. *Physical Review Letters* **97**, 067402 (2006).
- [105] S. Wall, et al. Quantum interference between charge excitation paths in a solid-state Mott insulator. *Nature Physics* **7**, 114 (2011).
- [106] U. Schneider, L. Hackermüller, S. Will, T. Best, I. Bloch, T. A. Costi, R. W. Helmes, D. Rasch, A. Rosch. Metallic and Insulating Phases of Repulsively Interacting Fermions in a 3D Optical Lattice. *Science* **322**, 1520 (2008).
- [107] C. Tsallis. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics* **52**, 479 (1988).
- [108] C. Tsallis, R. S. Mendes, A. A. R. Plastino. The role of constraints within generalized nonextensive statistics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **261**, 534 (1998).
- [109] E. M. F. Curado, C. Tsallis. Generalized statistical mechanics: connection with thermodynamics. *Journal of Physics A: Mathematical and General* **24**, L69 (1991).

-
- [110] E. M. F. Curado, C. Tsallis. Generalized statistical mechanics: connection with thermodynamics. *Journal of Physics A: Mathematical and General* **25**, 1019 (1992).
- [111] L. S. Lucena, L. R. da Silva, C. Tsallis. Departure from Boltzmann-Gibbs statistics makes the hydrogen-atom specific heat a computable quantity. *Physical Review E* **51**, 6247 (1995).
- [112] T. Padmanabhan. Statistical Mechanics of Gravitating Systems. *Physics Reports* **188**, 285 (1990).
- [113] C. Tsallis. Anomalous Distributions, Nonlinear Dynamics, and Nonextensivity. *Physica D* **193**, 3 (2004).
- [114] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland. Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms. *Physical Review Letters* **86**, 1191 (2001).
- [115] C. Tsallis, U. Tirnakli. Nonadditive entropy and nonextensive statistical mechanics Some central concepts and recent applications. *Journal of Physics: Conference Series* **201**, 012001 (2010).
- [116] G. L. F. and S. Martinez, A. Plastino. Equivalence of the four versions of Tsallis statistics. *JSTAT- Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **P04009**, 1742–5468 (2005).
- [117] R. Szczeniak. The Numerical Solution of the Imaginary-Axis Eliashberg Equations. *Acta Physica Polonica A* **109**, 179–186 (2006).
- [118] U. Tirnakli, E. P. Borges. The standard map: From Boltzmann-Gibbs statistics to Tsallis statistics. *Scientific Reports* **6**, 23644 (2016).
- [119] A. M. Mariz. On the Irreversible Nature of the Tsallis and Renyi Entropies. *Physics Letters A* **165**, 409 (1992).
- [120] J. D. Ramshaw. H-theorems for the Tsallis and Renyi entropies. *Physical Review A* **175**, 169 (1993).
- [121] J. D. Ramshaw. Irreversibility and Generalized Entropies. *Physics Letters A* **175**, 171 (1993).
- [122] A. R. Plastino, A. Plastino. Tsallis entropy, Ehrenfest theorem and information theory. *Physics Letters A* **177**, 177 (1993).
- [123] A. R. Plastino, A. Plastino. Dynamical aspects of Tsallis' entropy. *Physics Letters A* **202**, 438–448 (1994).
- [124] D. A. Stariolo. The Langevin and Fokker-Planck equations in the framework of a generalized statistical mechanics. *Physics Letters A* **185**, 262 (1994).
- [125] F. Buyukkili, D. Demirhan. A fractal approach to entropy and distribution functions. *Physics Letters A* **181**, 24 (1993).

-
- [126] F. Buyukkili, D. Demirhan, A. Gules. A statistical mechanical approach to generalized statistics of quantum and classical gases. *Physics Letters A* **197**, 209 (1995).
- [127] A. Chame, E. V. L. de Mello. The fluctuation-dissipation theorem in the framework of the Tsallis statistics. *Physics Letters A* **27**, 3663 (1994).
- [128] C. Beck. Non-additivity of Tsallis entropies and fluctuations of temperature. *Europhysics Letters* **57**, 329 (2002).
- [129] G. Wilk, Z. Włodarczyk. Interpretation of the Nonextensivity Parameter q in Some Applications of Tsallis Statistics and Levy Distributions. *Physical Review Letters* **84**, 2770 (2000).
- [130] A. K. Rajagopal, C. S. Pande, S. Abe. Nanothermodynamics - A generic approach to material properties at nanoscale. *arXiv:cond-mat/0403738 - Invited presentation at the Indo-US Workshop on "Nanoscale materials: From Science to Technology", Puri, India, April 5-8, 2004* (2004).
- [131] H. Hasegawa. Nonextensive Thermodynamics of a Cluster Consisting of M Hubbard Dimers ($M = 1, 2, 3$ and ∞). *Progress of Theoretical Physics Supplement* **162**, 70 (2006).
- [132] C. Beck. On the small-scale statistics of Lagrangian turbulence. *Physics Letters A* **287**, 240 (2001).
- [133] D. A. McQuarrie, J. D. Simon. *Physical Chemistry: A Molecular Approach* (University Science Books, 1997).
- [134] T. L. Hill. Perspective: Nanothermodynamics. *Nano Letters* **1(3)**, 111 (2001).
- [135] T. L. Hill. Extension of Nanothermodynamics to Include a One-Dimensional Surface Excess. *Nano Letters* **1(3)**, 159 (2001).
- [136] T. L. Hill. A Different Approach to Nanothermodynamics. *Nano Letters* **1(5)**, 273 (2001).
- [137] D. Szcześniak, A. Khater, Z. Bąk, R. Szcześniak, M. A. Ghantous. Quantum conductance of silicon-doped carbon wire nanojunctions. *Nanoscale Research Letters* **7**, 616 (2012).
- [138] A. Biborski, A. P. Kądziaława, A. Gorczyca-Goraj, E. Zipper, M. M. Maśka, J. Spałek. Dot-ring nanostructure: Rigorous analysis of many-electron effects. *Scientific Reports* **6**, 29887 (2016).
- [139] L. H. C. M. Nunes, E. V. L. de Mello. BCS Model in Tsallis Statistical Framework. *Physica A* **296**, 106 (2001).
- [140] L. H. C. M. Nunes, E. V. L. de Mello. Nonextensive thermodynamics applied to superconductivity. *Physica A* **305**, 340 (2002).
- [141] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado. Time evolution of interacting vortices

- under overdamped motion. *Physical Review E* **85**, 021146 (2012).
- [142] A. Cavallo, F. Cosenza, L. D. Cesare. Two-time Green function technique in Tsallis' classical statistical mechanics. *Physica A* **305**, 152 (2002).
- [143] F. D. Nobre, C. Tsallis. Classical infinite-range-interaction Heisenberg ferromagnetic model: Metastability and sensitivity to initial conditions. *Physical Review E* **68**, 036115 (2003).
- [144] A. Saguia, M. S. Sarandy. Nonadditive entropy for random quantum spin-S chains. *Physics Letters A* **374**, 3384 (2009).
- [145] M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira. Experimental determination of the non-extensive entropic parameter q . *Physical Review B* **73**, 092401 (2006).
- [146] M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira. Physical meaning and measurement of the entropic parameter q in an inhomogeneous magnetic systems. *The European Physical Journal B* **50**, 99 (2006).
- [147] R. Khordad, M. Sadeghzadeh, A. M. Jahan-abad. Effect of Magnetic Field on Internal Energy and Entropy of a Parabolic Cylindrical Quantum Dot. *Communications in Theoretical Physics* **59**, 655 (2013).
- [148] H. G. Miller, F. C. Khanna, R. Teshima, A. Plastino, A. Plastino. Generalized Thermostatistics and Bose-Einstein Condensation. *Physics Letters A* **359**, 357 (2006).
- [149] A. R. Plastino, R. S. Wedemann, E. M. F. Curado, F. D. Nobre, C. Tsallis. Nonlinear drag forces and the thermostatistics of overdamped motion. *Physical Review E* **98**, 012129 (2018).
- [150] G. Sicuro, C. Tsallis. q -generalized representation of the d -dimensional Dirac delta and q -Fourier transform. *Physics Letters A* **381**, 2583 (2017).
- [151] L. J. L. Cirto, A. Rodriguez, F. D. Nobre, C. Tsallis. Validity and failure of the Boltzmann weight. *Europhysics Letters* **123**, 30003 (2018).
- [152] A. R. Lima, T. J. P. Penna. Tsallis statistics with normalized q -expectation values is thermodynamically stable: illustrations. *Physica A* **265**, 221–226 (1999).
- [153] M. Born, V. A. Fock. Beweis des Adiabatenatzes. *Zeitschrift für Physik A* **51**, 165 (1928).
- [154] E. P. da Silva, C. Tsallis, E. M. F. Curado. Specific heat of a free particle in a generalized Boltzmann-Gibbs statistics. *Physica A* **199**, 137 (1993).
- [155] K. Setia, J. D. Whitfield. Bravyi-Kitaev Superfast simulation of electronic structure on a quantum computer. *The Journal of Chemical Physics* **148**, 164104 (2018).
- [156] A. L. Fetter, J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill Book Company, 1971).
- [157] K. Elk, W. Gasser. *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik*

- (Akademie - Verlag, 1979).
- [158] B. van Wees, H. van Houten, C. Beenakker, J. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, C. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters* **60**, 848 (1988).
- [159] Y. Nazarov, Y. Blanter. *Quantum Transport -Introduction to Nanoscience* (Cambridge University Press, 2009).
- [160] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour. Conductance of a Molecular Junction. *Science* **278**, 252 (1997).
- [161] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports* **377**, 81 (2003).
- [162] M. Tsutsui, M. Taniguchi. Single Molecule Electronics and Devices. *Sensors* **12**, 7259 (2012).
- [163] H. J. Gao, K. Sohlberg, Z. Q. Xue, H. Y. Chen, S. M. Hou, L. P. Ma, X. W. Fang, S. J. Pang, S. J. Pennycook. Reversible, Nanometer-Scale Conductance Transitions in an Organic Complex. *Physical Review Letters* **84**, 1780 (2000).
- [164] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, M. Raymo, F. Stoddart, J. Kuekes, S. Williams, J. R. Heath. Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates. *Science* **285**, 391 (1999).
- [165] M. A. Reed, J. Chen. Molecular random access memory cell. *Applied Physics Letters* **78**, 3735 (2001).
- [166] R. M. Metzger. Electrical Rectification by a Molecule: The Advent of Unimolecular Electronic Devices. *Acc. Chem. Res.* **32**, 950 (1999).
- [167] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, J. M. van Ruitenbeek. Measurement of the conductance of a hydrogen molecule. *Nature* **419**, 906 (2002).
- [168] N. D. Lang, P. Avouris. Electrical conductance of individual molecules. *Physical Review B* **64**, 125323 (2001).
- [169] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim. Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Physical Review B* **59**, 12505 (1999).
- [170] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen. Driving Current through Single Organic Molecules. *Physical Review Letters* **88**, 176804 (2002).
- [171] D. Djukic, J. M. van Ruitenbeek. Shot Noise Measurements on a Single Molecule. *Nano Lett.* **6**, 789 (2006).
- [172] J. C. adn J. Heurich, F. Pauly, W. Wenzel, G. Schoen. Theoretical description of the

- electrical conduction in atomic and molecular junctions. *Nanotechnology* **14**, R29 (2003).
- [173] W. M. Robertson, G. Arjavalingam, R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos. Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array. *Physical Review Letters* **68**, 2023 (1992).
- [174] T. F. Kraus, R. M. D. L. Rue, S. Brand. Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths. *Nature* **383**, 699 (1996).
- [175] Y. Gracia, J.J.Palacios, E. SanFabian, J. Verges, A.J.Perez-Jimenez, E. Louis. Electronic transport and vibrational modes in a small molecular bridge: H_2 in Pt nanocontacts. *Physical Review B* **69**, 041402 (2004).
- [176] R. H. M. Smit. *Ph. D. thesis* (University of Leiden, 2003).
- [177] R. N. Barnett, H. Hakkinen, A. G. Scherbakov, U. Landman. Hydrogen welding and hydrogen switches in a monatomic gold nanowire. *Nano Letters* **4**, 1845 (2004).
- [178] C. Motta, G. Fratesi, M. I. Trioni. Conductance calculation of hydrogen molecular junctions between Cu electrodes. *Physical Review B* **87**, 075415 (2013).
- [179] K. Thygesen, K. Jacobsen. Conduction mechanism in a molecular hydrogen contact. *Physical Review Letters* **94**, 036807 (2005).
- [180] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, F. Sankeya, L. Mooret, A. Moore, Gust, G. Harris, S. M. Lindsay. Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science* **294**, 571 (2001).
- [181] S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihaly. Conductance of Pd-H nanojunctions. *Physical Review Letters* **93**, 016802 (2004).
- [182] S. Li, Y.-Q. Xie, Y. Hu. Low conductance of the nickel atomic junctions in hydrogen atmosphere. *Frontiers of Physics* **12**, 127305 (2017).
- [183] M. Nielsen. *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, 2010).
- [184] W. Leoński, J. K. Kalaga, R. Szcześniak. *Quantum Information and Symmetry* (MDPI, 2020).
- [185] J. D. Whitfield, J. Biamonte, A. Aspuru-Guzik. Simulation of Electronic Structure Hamiltonians Using Quantum Computers. *Molecular Physics* **109**, 735 (2011).
- [186] W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [187] P. Giannozzi, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [188] C. M. Bender. Making sense of non-Hermitian Hamiltonians. *Report on Progress in*

- Physics* **70**, 947 (2007).
- [189] E. B. Davies. *Quantum Theory of Open Systems* (London: Academic Press, 1976).
- [190] H.-F. Breuer, F. Petruccione. *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, 2007).
- [191] D. Dast, D. Haag, H. Cartarius, G. Wunner. Quantum master equation with balanced gain and loss. *Physical Review A* **90**, 052120 (2014).
- [192] D. Dast, D. Haag, H. Cartarius, J. Main, G. Wunner. Bose-Einstein condensates with balanced gain and loss beyond mean-field theory. *Physical Review A* **94**, 053601 (2016).
- [193] M. Klett, H. Cartarius, D. Dast, J. Main, G. Wunner. Relation between PT - symmetry breaking and topologically nontrivial phases in the Su-Schrieffer-Heeger and Kitaev models. *Physical Review A* **95**, 053626 (2017).
- [194] D. Dast, D. Haag, H. Cartarius, J. Main, G. Wunner. Stationary states in the many-particle description of Bose-Einstein condensates with balanced gain and loss. *Physical Review A* **96**, 023625 (2017).
- [195] I. A. Wrona, M. W. Jarosik, R. Szczęśniak, K. A. Szewczyk, M. K. Stala, W. Leoński. Interaction of the hydrogen molecule with the environment: stability of the system and the $\mathcal{PT}$ symmetry breaking. *Scientific Reports* **10**, 215 (2020).
- [196] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. *Proceedings of the Royal Society of London A* **281**, 401 (1964).

Spis rysunków

2.1	Energia całkowita (E_T) dodatnio naładowanego jonu molekuly symetrycznej ładunkowo (X_2^+) w funkcji odległości międzyrdzeniowej R . Niebieska linia przedstawia wyniki dla obliczeń przy użyciu orbitali gaussowskich. Czerwona linia to wyniki uzyskane dla jonu H_2^+ przy czym użyłam orbitali typu Slatera. W tle rozkład ładunku elektronowego kationu w stanie równowagowym ($R = R_0$).	31
2.2	Zależność energii stanu molekularnego ε oraz całki przeskoku t od odległości międzyrdzeniowej R . Przypadek kationu X_2^+	32
2.3	Zależność energii stanów molekularnych ε_1 i ε_2 oraz całek przeskoku t_{12} i t_{21} od odległości międzyrdzeniowej R . (a) Przypadek kationu LiH^+ ($\Delta Z = 0,3$). (b) Przypadek kationu $LiNa^+$ ($\Delta Z = 0,9$).	33
2.4	Wpływ asymetrii ładunkowej rdzeni jąder atomowych na stan energetyczny jonu XY^+ . Na wstawkach wykreśliłam zależność R_0 oraz E_D od ΔZ	34
2.5	Obsadzenie węzłów jonu XY^+ dla wzrastającej asymetrii ładunkowej rdzeni atomowych.	35
2.6	(a) Zależność czasowa odległości między rdzeniami atomowymi kationu X_2^+ dla dwóch początkowo bardzo bliskich trajektorii $R_1(T)$ i $R_2(T)$ oddalonych od siebie o $10^{-6} a_0$. Przyjęto następujące parametry siły wymuszającej: $A = 0.3 a_0$ oraz $\Omega = 0.06 \tau_0^{-1}$. Rysunki (b) i (c) - chaotyczna ewolucja energii stanu molekularnego oraz całki przeskoku. Czarne strzałki wskazują wartość czasów Lapunowa.	36
2.7	Widma mocy $P_\varepsilon(\omega)$ oraz $P_t(\omega)$	37
2.8	Wartości wykładników Lapunowa λ_R , λ_ε oraz λ_t w przestrzeni parametrów A - Ω . Przypadek kationu X_2^+	37
2.9	Wpływ zmiany masy rdzeni atomowych na wartości wykładnika Lapunowa λ_R . Przypadek kationów XY^+	38
2.10	Wpływ asymetrii ładunkowej rdzeni atomowych na wartości wykładników Lapunowa λ_{ε_1} oraz λ_{ε_2} . Przypadek kationów XY^+	39

3.1	Stany energetyczne molekuly wodoru ($E_j^* = E_j - E_5$) w funkcji odległości między protonami. W omawianym przypadku ($F = 0$ oraz $h = 0$). Stan trypletowy $ T, S_z >$ z wartością $S_z = \pm 1$ jest podwójnie zdegenerowany: $E_1 = E_2$. Na podstawie wzorów (3.14) oraz (3.15) można zauważyć, że degeneracja $ T, S_z >$ może być usunięta przez umieszczenie układu w zewnętrznym polu magnetycznym h . Dodatkowo, istnieje stan trypletowy z $S_z = 0$. Energia stanu (E_3) jest nieznacznie różna od E_1 i E_2 ze względu na fakt, że wartość całki wymiany J_0 jest bardzo mała względem wartości ε_0 oraz K_0 (równanie (3.16) oraz tabela 3.2). Na wstawkach: (a) energia E_{in} w funkcji odległości, (b) parametr wariacyjny orbitalu slaterowskiego α w funkcji odległości oraz (c) rozkład gęstości ładunku elektronowego w stanie równowagowym.	49
3.2	Energia układu elektron-proton oraz potencjały V_H i V_{Mo} w zależności od odległości międzyjądrowej.	51
3.3	(a) Entropia na molekulę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M . (b) Zależność między temperaturami T oraz T' określona przy użyciu równania (3.3).	53
3.4	(a) Energia wewnętrzna oraz (b) ciepło właściwe na molekulę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M	54
3.5	Wartość entropii (a), energii wewnętrznej (b), ciepła właściwego (c) i temperatury (d) dla wybranych wartości M . Główne wyniki uzyskano biorąc pod uwagę anharmoniczność drgań cząsteczki wodoru. W tle umieszczono wyniki dla przypadku harmonicznego.	55
3.6	Wartość entropii (a), energii wewnętrznej (b), ciepła właściwego (c) i temperatury (d) dla wybranych wartości M . Główne wyniki uzyskano dla przypadku harmonicznego, biorąc pod uwagę ~ 125000 stanów translacyjnych. W tle umieszczono wyniki dla przypadku harmonicznego, ignorując translacyjne stopnie swobody.	56
3.7	(a)-(c) Entropia na molekulę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M i F . Podrysunek (c) kropki oznaczają wyniki otrzymane dla $M = 10^3$. Wstawka w podrysunku (b) przedstawia rozkład gęstości ładunku elektronowego w stanie równowagi $F = 0.5 \text{ Ry}/a_0$	58
3.8	(a)-(c) Energia wewnętrzna na molekulę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M i F . Na wykresie 8. (c) kropki oznaczają wyniki otrzymane dla $M = 10^3$	58
3.9	(a)-(c) Ciepło właściwe na molekulę wodoru w funkcji temperatury dla wybranych wartości M i F . Na wykresie 9. (c) kropki oznaczają wyniki uzyskane dla $M = 10^3$	59

3.10	Entropia (a), energia wewnętrzna (b), ciepło właściwe (c) oraz temperatura (d) dla wybranych wartości M oraz $F = 0.5 \text{ Ry/a}_0$. Głównie wyniki (przód) zostały obliczone przy użyciu przybliżenia harmonicznego i zawierają ~ 125000 stanów translacyjnych. W tle wyniki dla przypadku harmonicznego, bez translacyjnych stopni swobody.	59
4.1	(a) Energia całkowita mostka wodorowego $E_T^{\text{H}_2}$ w funkcji odległości między atomami mostka R^{H_2} . (b) Wartości energii stanu podstawowego $E_{T0}^{\text{H}_2} = E_T^{\text{H}_2}(R_0^{\text{H}_2})$	66
4.2	Zależność odległości między atomami wodoru $R_0^{\text{H}_2}$ (a)-(c) oraz energii całkowitej $E_T^{\text{X-H}_2-\text{X}}$ układów mostek-kotwice (d)-(f) od odległości międzyatomowej $R_0^{\text{X-X}}$ dla $X = \text{Pt}, \text{Au}$ oraz Cu . (g)-(h) Konfiguracja atomowa układów uzyskana dla przypadków $R_0^{\text{H}_2} \sim R_0$. Dane numeryczne wykorzystane do sporządzenia wykresów znajdują się w Dodatku A.	69
4.3	Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami platynowymi ($F = 0.015150 \text{ Ry/a}_0$). Obszar zakresowany odpowiada wartością parametru γ , dla których dochodzi do łamania symetrii $\mathcal{PT}$ hamiltonianu elektronowego mostka.	78
4.4	Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami platynowymi ($F = -0.060406 \text{ Ry/a}_0$).	78
4.5	Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami wykonanymi ze złota ($F = -0.000576 \text{ Ry/a}_0$).	79
4.6	Struktura poziomów energetycznych mostka wodorowego umieszczonego między kotwicami wykonanymi z miedzi ($F = -0.000438 \text{ Ry/a}_0$).	79
4.7	Energia stanu podstawowego $E_{T0}^{\text{H}_0} = E_{j=4}^{\text{H}_2}$ oraz energie stanów wzbudzonych ($E_j^{\text{H}_2}$, gdzie $j \in \{1,2,3,5,6\}$) mostka wodorowego w złączu $\text{Pt-H}_2\text{-Pt}^{(\text{S})}$. Dodatkowo zaprezentowaliśmy wpływ parametru γ na energię stanu podstawowego $E_{T0}^{\text{H}_2}$. Na wstawce (a) energia $E_D^{\text{H}_2}$ w funkcji parametru γ . Na wstawce (b) wpływ parametru γ na odległość $R_0^{\text{H}_2}$	80
4.8	Wyniki dla złącza $\text{Pt-H}_2\text{-Pt}^{(\text{W})}$	80
4.9	Wyniki dla złącza $\text{Au-H}_2\text{-Au}$	81
4.10	Wyniki dla złącza $\text{Cu-H}_2\text{-Cu}$	81