

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 20__ р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Квантово-хімічна модель кластерів літію»

Виконала: студентка 4 курсу, групи ДП-12
Малишенко Наталія Володимирівна _____

Керівник: проф.каф.МЕ, д.ф.-м.н, проф.,
Короліук Дмитро Володимирович _____

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Свечніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,
Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студентка: Наталія МАЛИШЕНКО

Київ – 2025

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти: перший (бакалаврський)

Спеціальність: 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма: «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

« » _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студентці

Малишенко Наталія Володимирівні

1. Тема роботи «Квантово–хімічна модель кластерів літію», керівник роботи доктор фізико-математичних наук, Королюк Дмитро Володимирович, затверджені наказом по університету від «21 травня» 2025 р.
2. Термін подання студентом роботи – 10.06.25 ;
3. Вихідні дані до роботи:
4. Зміст роботи: 1) Провести квантово-хімічне моделювання структури кластера Li_5 з використанням методів Гартрі–Фока та наближення локальної густини. 2) Дослідити електронну, спінову густину та орбітальну структуру кластера. 3) Виконати аналіз НОМО–LUMO щілини та мультиплетного стану. 4) Оцінити вплив геометричних деформацій на електронні властивості системи.

5) Візуалізувати результати моделювання за допомогою Avogadro. 6) Порівняти ефективність різних обчислювальних методів для опису системи.

5. Перелік ілюстративного матеріалу – презентація до доповіді.

6. Дата видачі завдання 01.01.2025.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів дипломної роботи	Примітка
1.	Огляд літератури	26.03–02.04	
2.	Написання вступу	02.04–10.04	
3.	Підготовка до написання 1-го розділу	11.04–20.04	
4.	Аналіз характеристик літію та методів квантової хімії.	21.04–27.04	
5.	Оформлення 1-го розділу	27.04–29.04	
6.	Підготовка до написання 2-го розділу	29.04–04.05	
7.	Аналіз основ моделювання електронної структури. Проведення розрахунків.	04.05–11.05	
8.	Оформлення 2-го розділу	11.05–18.05	
9.	Підготовка до написання 3-го розділу	18.05–21.05	
10.	Аналіз електронної структури літію та його змінених станів.	21.05–25.05	
11.	Оформлення 3-го розділу	25.05–26.05	
12.	Оформлення всієї роботи та презентації	26.05–10.06	
13.	Підготовка до захисту	11.06–17.06	
15.	Захист дипломної роботи	17.06–20.06	

Студент Наталія МАЛИШЕНКО

Керівник Дмитро КОРОЛЮК

РЕФЕРАТ

Малишенко Н.В. Квантово-хімічна модель кластерів літію: дипломна робота бакалавра: 153 Мікро- та наносистемна техніка. Київ, 2025. 54 с.

Ілюстративний і інші матеріали: рисунків – 6, таблиць – 2; бібліографічних посилань – 40 .

Мета роботи – теоретичне моделювання електронної структури малих кластерів літію (Li_5) із застосуванням методів Гартрі–Фока та теорії функціоналу густини, а також вивчення впливу геометрії та електронного стану на їхні властивості.

Отримані під час виконання дипломної роботи результати можуть бути використані:

- для теоретичного прогнозування властивостей кластерів та наноматеріалів, зокрема для проектування елементів електроніки;
- для оптимізації геометрії та вибору методів квантових розрахунків для літійових кластерів.

Ключові слова: електронна структура, кластер Li_5 , метод Гартрі–Фока, наближення локальної густини, електронна щільність, магнітні властивості, наноструктури.

ABSTRACT

Malyshenko N.V. Quantum-chemical model of lithium clusters: bachelor's thesis: 153 Micro- and nanosystems engineering. Kyiv, 2025. 54 p.

Illustrative and other materials: 6 figures, 2 tables; bibliographic references – 40.

The aim of the work is to theoretically model the electronic structure of small lithium (Li_5) clusters using Hartree-Fock and density functional theory, as well as to study the influence of geometry and electronic state on their properties.

The results obtained during the thesis can be used:

- for theoretical prediction of the properties of clusters and nanomaterials, in particular for the design of electronics elements;
- to optimize the geometry and select quantum calculation methods for lithium clusters.

Key words: electronic structure, Li_5 cluster, Hartree-Fock method, local density approximation, electron density, magnetic properties, nanostructures.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	6
ВСТУП.....	8
СКРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ.....	10
РОЗДІЛ 1.....	11
ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ	
СТРУКТУРИ.....	11
1.1 Квантово – хімічні основи опису електронної структури атомів та	
кластерів.....	11
1.2 Метод Гартрі-Фока: теоретичні засади та застосування	13
1.3 Визначник Слейтера як базовий підхід до опису багаточастинкових	
хвильових функцій.....	15
1.4 Наближення локальної густини: переваги та обмеження.....	17
1.5 Огляд досліджень щодо структур і властивостей літєвих кластерів	
19	
РОЗДІЛ 2.....	21
МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ КЛАСТЕРІВ	
ЛІТІЮ.....	21
2.1 Вибір об'єкта дослідження: кластер Li_5	21
2.2 Обґрунтування використання методів Гартрі-Фока та наближення	
локальної густини	23
2.3 Обчислення електронної щільності та енергетичних характеристик	
25	
РОЗДІЛ 3.....	29
АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ Li_5 ТА ЙОГО ЗМІНЕНИХ	
СТАНІВ.....	29
3.1 Розподіл електронної щільності в кластері Li_5	29
3.2 Енергетичний спектр та орбітальна структура кластера	32
3.3 Аналіз спінової густини та магнітних властивостей.....	38

3.4	Вплив змін геометрії та електронного стану на електронну структуру.....	43
3.5	Потенційне застосування отриманих результатів для отримання нових матеріалів для електроніки	46
ВИСНОВОК	49
ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА	51

ВСТУП

Сучасна наука про матеріали все активніше зосереджується на вивченні наноструктурованих систем та малих кластерів атомів, що проявляють унікальні електронні, оптичні та магнітні характеристики, які відрізняються як від індивідуальних атомів, так і від об'ємних кристалів. Одним з найбільш простих, проте надзвичайно захопливих об'єктів у цій області є кластери лужних металів, зокрема, літію. Їхній простий електронний склад, зручність експериментальних та обчислювальних досліджень, а також перспективи використання в енергозберігаючих, електронних і квантових пристроях роблять їх надзвичайно перспективними об'єктами для досліджень.

Літієві кластери, особливо ті, що складаються з малої кількості атомів (до 10), проявляють перехідну поведінку, що розташовується між молекулярним і металевими типами зв'язку. Вони слугують моделями для дослідження нових властивостей у наномасштабі, зокрема, делокалізації електронів, багаточастинкових ефектів, спінової поляризації та багатоцентрового зв'язування. З огляду на це, модельні системи на кшталт Li_5 є значущими об'єктами, важливими як з фундаментальної точки зору, так і з точки зору можливого прикладного застосування у наноелектроніці та наномагнетизмі.

Кластер Li_5 є цікавими об'єктом для дослідження завдяки своїм специфічним геометричним формам, які допомагають йому мінімізувати енергію. Він складається з 5 атомів літію, та є прикладом квантової системи з дискретними енергетичними рівнями та нестандартною внутрішньою структурою. Через малі розміри кластера Li_5 , він демонструє типові властивості квантової точки – наночастинки з дискретними станами через її зменшений розмір, що призводить до вираженого ефекта квантового утримання. Ці властивості відкривають нові перспективи для вивчення та розуміння фундаментальних принципів поведінки речовин на нанорівні.

У роботі зосереджено увагу на квантово-механічному моделюванні електронної структури кластера Li_5 . Робота використовує методи Гартрі-Фока (HF) та теорію функціоналу густини (DFT), зокрема, в наближенні локальної

густини (LDA). Застосування цих методів дозволяє отримати докладний опис розподілу електронної та спінової густини, а також характеристику молекулярних орбіталей. Окрім цього, аналізуються енергетичні властивості та просторова локалізація електронів, а також вплив геометричних змін на електронні властивості системи.

Кластер Li_5 є прикладом системи, де взаємодія електронних орбіталей радикально впливає на стійкість, енергетичний спектр і топологію електронної щільності. Його симетрія, конфігураційні переходи та залежність електронної структури від геометрії атомів потребують ретельного дослідження в рамках квантово-хімічного моделювання. Відтак, важливим завданням є вивчення розподілу електронної густини в Li_5 кластерах, спираючись на визначник Слейтера як фундамент багаточастинкової хвильової функції, та порівнянні результатів, здобутих методами HF і LDA.

Потреба в даному дослідженні обумовлена науковим та практичним інтересом до малих кластерів та їх властивостей. Навички та інформація, яка буде отримана при дослідженні кластера Li_5 , може бути використана в розробці наноматеріалів з можливістю контролю електронних характеристик, квантових сенсорів, нанокаталізаторів, а також у дослідженнях, які пов'язані з квантовими обчислюваннями.

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

HF – метод Хартрі-Фока

LDA – наближення локальної густини

DFT – теорія функціональної густини

UHF – необмежений метод Гартрі-Фока

UKS – необмежений метод Кона-Шема

SCF – самоузгодженого поля

HOMO – найвища заповнена молекулярна орбіталь

LUMO – найнижча незаповнена молекулярна орбіталь

Розділ 1.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ

1.1 Квантово – хімічні основи опису електронної структури атомів та кластерів

Квантово-хімічні методи стали незмінно важливими для фізики конденсованого стану, нанотехнологій та матеріалознавства, бо вони надають можливість вивчати системи, експериментальне дослідження яких є складним через їхні малі розміри чи нестабільність. Ці методи є надзвичайно важливими при дослідженні металевих кластерів, де квантові розмірні ефекти визначають унікальні електронні, оптичні та магнітні властивості, що відрізняються як від характеристик окремих атомів, так і від об'ємних матеріалів [1].

Головною трудностю в теоретичному описі таких систем є складність точного розв'язання багаточастинкової задачі для систем, що містять велику кількість електронів, які взаємодіють між собою. Точний розв'язок рівняння Шредингера для систем з $N > 2$ електронами є в принципі неможливий без введення серйозних наближень [2]. Ця проблема особливо відчутна при дослідженні кластерів лужних металів, де слабка локалізація валентних електронів приводить до значної делокалізації електронної густини та ускладнює застосування традиційних молекулярних методів [3]. Крім того, для таких систем суттєву роль відіграють електронно-кореляційні ефекти, що не можуть бути описані в рамках найпростіших одноелектронних наближень [4].

Важливим принципом, який окреслює характеристики електронних оболонок атомів та кластерів, виступає принцип Паулі. Цей базовий закон квантової механіки встановлює, що два електрони в одній квантовій системі не можуть бути в однаковому квантовому стані, що веде до формування особливої структури електронних рівнів [2]. Для багатоелектронних атомів та кластерів принцип Паулі виражається через заповнення електронних оболонок згідно з правилами Хунда, що чинить значний вплив на їхні електронні, магнітні та

хімічні властивості. У літєвих кластерах цей принцип визначає специфіку розподілу валентних електронів, які заповнюють молекулярні орбіталі, утворені внаслідок перекриття атомних хвильових функцій.

Ключовим поняттям у квантовій механіці є хвильова функція, що містить повну інформацію про квантовий стан системи. Для багатоелектронних атомів та кластерів, ця функція зобов'язана бути антисиметричною щодо зміни місцями будь-яких двох електронів, що відображається у використанні детермінантів Слейтера [5]. Розглядаючи кластери, як Li_5 , хвильова функція описує колективний стан делокалізованих електронів, демонструючи риси як молекулярної, так і металевої поведінки. Інтерпретація хвильової функції у випадку кластерів ускладнюється необхідністю врахування як взаємодій між атомами, так і колективних ефектів, притаманних нанорозмірним системам.

Метод Гартрі-Фока апроксимує багатоелектронну хвильову функцію системи одним визначником, що складається з незалежних орбіталей, які взаємодіють між собою лише через середнє поле. У цьому підході електронна взаємодія враховується в наближенні середнього поля, тобто без урахування ефектів миттєвої кореляції. Як наслідок, метод Гартрі-Фока добре описує обмінні взаємодії, але не враховує кореляційну енергію, яка є відхиленням реальної енергії системи від оцінки Гартрі-Фока за рахунок електронної кореляції [6].

Для подолання цього дедалі ширшого застосування набувають методи теорії функціоналу електронної густини. Згідно з теорією Гогенберга-Кона, вся інформація про основний стан квантової системи зберігається у функції електронної густини. У теорії функції електронної густини замість хвильової функції ключовим елементом стає електронна густина $\rho(r)$, а енергія системи записується як функція цієї густини. Найпростішим способом застосування функції електронної густини є локальна функція густини, яка передбачає, що електронна густина повільно змінюється в просторі, і таким чином можна використовувати локальні властивості однорідного електронного газу в кожній точці простору [6].

Незважаючи на свою простоту, наближення локальної густини є дуже ефективним при моделюванні різних металевих систем, особливо кластерів лужних металів, таких як літій. У випадку малих кластерів, де кількість атомів не перевищує кількох одиниць, точний опис просторового розподілу електронної густини та потенціальної енергії є дуже важливим, оскільки будь-яка незначна зміна геометрії суттєво впливає на електронну структуру системи. Кластери Li_5 є прикладом перехідних структур між ізольованими атомами та твердою фазою, тому вивчення їх електронних властивостей надає цінну інформацію для науки про наноматеріали [7].

Таким чином, комбіноване застосування методу Гартрі-Фока для побудови базису хвильової функції на основі визначника Слейтера та методів функції електронної густини (особливо наближення локальної густини) для врахування кореляційних ефектів забезпечує збалансований підхід до опису електронної структури малих кластерів літію. Це відкриває перспективи для точного квантово-хімічного моделювання, яке може бути використане для створення нових функціональних матеріалів на атомному рівні.

1.2 Метод Гартрі-Фока: теоретичні засади та застосування

Метод Гартрі-Фока – це ключовий елемент у квантовій хімії, що надає чітку основу для наближеного розрахунку хвильової функції основного стану та енергії для систем з багатьма електронами. В основі методу лежить варіаційний принцип, який говорить, що енергія, отримана з будь-якої пробної хвильової функції, завжди буде більшою або рівною істинній енергії основного стану. Пробна хвильова функція в методі Гартрі-Фока формується як детермінант Слейтера, що складається з одноелектронних спінових орбіталей, тим самим забезпечуючи антисиметрію та відповідність принципу виключення Паулі [8].

Рівняння Гартрі-Фока виводяться через мінімізацію повної енергії електронів щодо орбіталей, що призводить до рівнянь самоузгодженого поля:

$$\hat{F}\psi_1(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (1.2.1)$$

де \hat{F} – оператор Фока, $\psi_1(r)$ – молекулярні орбіталі, ϵ_i – відповідні орбітальні енергії. Оператор Фока містить три основні складові:

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{J} - \hat{K} \quad (1.2.2)$$

Тут \hat{T} – оператор кінетичної енергії, \hat{V}_{ext} – описує зовнішній потенціал (наприклад, ядерне притягання), \hat{J} – кулонівський оператор, що враховує відштовхування між електронами, \hat{K} – оператор обміну, котрий впливає з антисиметрії хвильової функції та не має аналога в класичній фізиці [9].

Важливим недоліком методу Гартрі–Фока є його підхід до електронної кореляції. Хоча оператор обміну \hat{K} вірно запобігає присутності двох електронів з однаковим спіном в одній області простору (кореляція Фермі), метод ігнорує динамічну кореляцію – миттєве відштовхування між електронами, яке впливає на електрони незалежно від їхнього спіну. Це веде до систематичних похибок, зокрема завищення енергетичних проміжків у молекулах та недостатнього опису дисоціації зв'язків [10].

Наприклад, для кластерів Li_5 метод Гартрі–Фока може надати адекватні передбачення рівноважної геометрії та потенціалів іонізації, проте він схильний переоцінювати проміжок між найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю та найнижчою вакантною молекулярною орбіталлю через відсутність кореляційних ефектів [11]. Методи, що виходять за рамки Гартрі–Фока, як-от теорія збурень Меллера-Плессета та теорія зв'язаних кластерів, вводять поправки, що враховують збуджені електронні конфігурації, що підвищує точність, але й збільшує обчислювальні ресурси.

Не зважаючи на апроксимацію, метод Гартрі–Фока є надзвичайно цінним при дослідженні малих кластерів літію (Li_n). Його простота дає змогу швидко дослідити особливості електронної структури. У Li_5 обчислення за методом ВЧ

розкривають делокалізовану природу валентних електронів. Це принципово важливо для розуміння металевого зв'язку та електропровідності у наноматеріалах з літєвою основою [6].

Крім того, метод Гартрі–Фока є фундаментом для гібридної теорії функціоналу густини. В цій теорії частина точного обміну Гартрі–Фока інтегрується з обмінно–кореляційними функціоналами DFT. Такий підхід збільшує точність, зберігаючи обчислювальну ефективність. Це робить його прийнятним для великих систем, де чисті методи, які були після метода Гартрі–Фока непрактичні через високу вимогливість до ресурсів.

1.3 Визначник Слейтера як базовий підхід до опису багаточастинкових хвильових функцій

Основна проблематика квантової хімії зосереджується на точному описі багатоелектронних структур, де хвильова функція має узгоджуватися як з рівнянням Шредінгера, так і з принципом виключення Паулі. Визначник Слейтера пропонує елегантне математичне рішення цієї проблеми, будуючи антисиметричну багатоелектронну хвильову функцію, що базується на одночастинкових орбіталях. Цей метод вперше був використаний Джоном Слейтером у 1929 році для правильного врахування нерозрізненості електронів та їх ферміонної природи [5]. Математична форма детермінанта автоматично забезпечує виконання принципу антисиметрії, гарантуючи зміну знаку хвильової функції при перестановці будь-яких двох електронів, що є квантово-механічним виразом принципу виключення Паулі.

Для N -електронної системи визначник Слейтера формується з N ортонормованих спінових орбіталей $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\}$. Кожна спінова орбіталь $\chi_i(x)$ є функцією об'єднаних просторових та спінових координат $x = (r, \sigma)$ окремого електрона. Загальну форму антисиметричної N -електронної хвильової функції $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ можна виразити як

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \dots & \chi_1(x_N) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(x_1) & \chi_N(x_2) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.3.1)$$

Таке компактне представлення враховує всі можливі перестановки розташування електронів на орбіталях, зберігаючи при цьому обов'язкову антисиметрію. Нормувальний коефіцієнт враховує $N!$ однакових членів, які виникають при розкладанні детермінанта [8]. Використання визначника Слейтера є ключовим у методі Гартрі-Фока, де він служить підходом для багатоелектронної хвильової функції, даючи змогу отримувати самоузгоджені рівняння поля за допомогою варіаційної оптимізації.

Хоча однодетермінантний підхід дає непогане перше наближення для систем із замкненими оболонками, йому притаманні певні обмеження у представленні кореляційних ефектів електронів. Цей метод базується на припущенні, що кожен електрон рухається незалежно у середньому полі, створеному всіма іншими електронами, ігноруючи миттєві електрон-електронні взаємодії. Таке наближення середнього поля викликає недоліки у системах, де електронна кореляція відіграє ключову роль, скажімо, під час дисоціації зв'язків або в збуджених станах [12]. Для літєвих кластерів, таких як Li_5 , однодетермінантний опис може виявитися недостатнім для адекватного врахування тонких електронних кореляційних ефектів, які впливають на стабільність кластерів і їхні електронні властивості.

Потенціал визначника Слейтера простягається за рамки методу Гартрі-Фока, формуючи основу для більш складних квантово-хімічних підходів. У методах конфігураційної взаємодії комбінують декілька детермінантів для відновлення кореляційних ефектів електронів, тоді як у методах багатоконфігураційного самоузгодженого поля одночасно оптимізують і орбіталі, і конфігураційні коефіцієнти [9]. Антисиметричний добуток орбіталей в детермінантах Слейтера також є основою для сучасних розрахунків теорії

функціоналу густини, де орбіталі Кона-Шема зазвичай будуються як детермінанти.

Для літієвих кластерів, детермінанти Слейтера надають обчислювальний інструмент для дослідження електронної структури, зберігаючи при цьому властиву квантово-механічну симетрію. Для малих кластерів, на кшталт Li_5 , детермінантний підхід може надати цінну інформацію про вплив орбітальної гібридизації та делокалізації електронів, що має вирішальне значення для розуміння металевого зв'язку в таких системах [6]. Проте при дослідженнях повинно братися до уваги його обмеження при аналізі отриманих даних, особливо для властивостей, чутливих до впливу електронної кореляції.

1.4 Наближення локальної густини: переваги та обмеження

Наближення локальної густини є базовим методом у теорії функціоналу густини. У ньому функціонал обмінно-кореляційної енергії залежить виключно від густини електронів у кожній конкретній точці простору. Розроблений на основі моделі однорідного електронного газу, наближення локальної густини апроксимує енергію обміну-кореляції на одну частинку в точці r як рівну енергії однорідного електронного газу з тією ж густиною $\rho(r)$ [13]. Обмінно-кореляційна енергія в наближенні локальної густини має такий вигляд:

$$E_{xc}^{LDA}[p] = \int p(r)\epsilon_{xc}(p(r))dr \quad (1.4.1)$$

де $\epsilon_{xc}(p(r))$ - обмінно-кореляційна енергія на частинку однорідного електронного газу з густиною $p(r)$. Це просте формулювання виявилось ефективним для різних матеріалів, зокрема для систем, які мають повільно змінювану електронну густину [6]. Успіх наближення локальної густини пояснюється тим, що вона відповідає кільком точним обмеженням, включаючи правильне правило сум для обмінної дірки та коректну нормалізацію кореляційної дірки.

Для металевих систем, таких як кластери літію, наближення локальної густини здебільшого надає обґрунтовані передбачення енергій зв'язку та рівноважних геометрій. Наближення особливо ефективно для об'ємних металів та простих напівпровідників, де електронна делокалізація відіграє провідну роль в електронній структурі [7]. У випадку літію, наближення локальної густини передає ключові фізичні аспекти поведінки майже вільних електронів, прогножуючи реалістичні константи решітки та об'ємні модулі. Обчислювальна ефективність наближення локальної густини, що теоретично масштабується як N^3 , де N – кількість базових функцій, робить його особливо привабливим для дослідження великих систем та складних матеріалів.

Однак, наближення локальної густини має низку загальновідомих недоліків, що впливають на його здатність до прогнозування. Наближення, як правило, схильне до "надмірного зв'язування" молекулярних систем, зазвичай недооцінюючи довжини зв'язків на 1-2% і переоцінюючи енергії зв'язків на 10-20% [14]. Цей ефект "надмірного зв'язування" зумовлений недостатньо точним описом обмінно-кореляційної ями в неоднорідних системах. Зокрема, для літієвих кластерів наближення локальної густини часто переоцінює зв'язані енергії і не може належним чином описати тонкі ефекти електронних кореляцій, що стають дедалі важливішими в малих кластерах [11].

Ще одним значущим обмеженням наближення локальної густини з'являється в його ставленні до забороненої зони в напівпровідниках та діелектриках. Наближення має схильність занижувати ширину забороненої зони на 30-50%, що є наслідком притаманній йому відсутності розриву похідної обмінно-кореляційного потенціалу [13]. Цей недолік робить наближення локальної густини непридатним для точного прогнозування оптичних характеристик багатьох речовин. Крім того, наближення локальної густини демонструє слабку ефективність в роботі з сильно корельованими системами, де локалізовані d- або f-електрони мають ключове значення, часто не здатне передбачити вірні магнітні основні стани або локалізацію заряду [16].

Попри зазначені недоліки, наближення локальної густини залишається широко використовуваним як початкова точка для складніших обчислень, і продовжує надавати корисні дані для широкого кола матеріальних систем. Його ефективність у моделюванні металевих зв'язків робить його особливо важливим для досліджень матеріалів на основі літію. Сучасні розробки в теорії функціональної густини часто використовують наближення локальної густини як основу для розробки більш розвинених функціоналів, наприклад, узагальненого градієнтного наближення (GGA) чи мета-GGA, що беруть до уваги градієнти густини, аби краще враховувати електронну неоднорідність [17].

1.5 Огляд досліджень щодо структур і властивостей літієвих кластерів

Літієві кластери активно досліджуються як модельні системи для розуміння переходу від атомної до об'ємної металічної поведінки. Теоретичні та експериментальні дослідження кластерів Li_n ($n = 2-20$) виявляють складні, розмірно-залежні структурні та електронні властивості, які кидають виклик як обчислювальним методам, так і експериментальним підходам.

Тригональна біпірамідальна структура (симетрія D_{3h}) була чітко встановлена як найстійкіша конфігурація для Li_5 , що впливає з обчислень на основі теорії функціоналу густини, де осьові та екваторіальні відстані зв'язку дорівнюють $2,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$ та $2,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$ відповідно [16]. Ця геометрична форма забезпечує оптимальне перекриття електронних орбіталей, одночасно зводячи до мінімуму взаємне відштовхування електронів, що в кінцевому підсумку, зумовило розраховану енергію зв'язку на рівні $1,05 \pm 0,08 \text{ eV/атом}$ [18].

Аналіз електронної будови вказує на те, що Li_5 демонструє унікальні властивості квантової точки з дискретними енергетичними рівнями. Вимірювання фотоелектронної спектроскопії підтверджують наявність щілини між найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю (НОМО) та найнижчою

вільною (LUMO) у розмірі $1,30 \pm 0,05$ eV та значення вертикального потенціалу іонізації $4,25 \pm 0,10$ eV, що відчутно більше, ніж робоча функція літію у об'ємному стані [18]. Розгляд густини заряду вказує на локалізацію 60-70% електронів в області між атомними зв'язками, в той час як решта густини делокалізована по всій структурі кластера, що ілюструє його подвійний металево-ковалентний характер [19].

Порівняльні дослідження з іншими малими літійовими кластерами підкреслюють виняткову стабільність Li_5 , що пояснюється геометричним замиканням оболонки та сприятливою орбітальною зайнятістю. Властивості кластера особливо чутливі до електронних кореляційних ефектів, які вносять 15-20% у загальну енергію зв'язку, що підтверджується розрахунками зв'язаного кластера [CCSD(T)] і дифузійного Монте-Карло [20]. Ця кореляційна чутливість створює постійні проблеми для теоретичних методів, і сучасні дослідження зосереджені на розробці більш точних методів.

Розділ 2.

МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ КЛАСТЕРІВ ЛІТІЮ

2.1 Вибір об'єкта дослідження: кластер Li_5

У вивченні наноматеріалів ключову функцію виконують малі атомні кластери, котрі служать модельними системами для дослідження перехідних характеристик між ізольованими атомами та твердим тілом. Зокрема, літієві кластери вважаються зручними об'єктами з огляду на елементарну електронну конфігурацію атома літію ($1s^22s^1$), що забезпечує мінімальну складність при моделюванні, зберігаючи важливі фізичні ефекти, такі як електронна делокалізація, спінові кореляції та геометрична ізомерія. У представленому дослідженні обрано кластер із п'яти атомів літію — Li_5 , як типову малу систему з п'ятьма валентними електронами, що формують її квантові властивості.

Літієві кластери виглядають перспективними для досліджень, оскільки їхній розмір дає змогу моделювати перехід від молекулярних до об'ємних властивостей металу. Зокрема, кластер Li_5 , утворений з п'яти атомів літію, достатньо маленький для зручних квантово-хімічних розрахунків з високою точністю, але водночас достатньо складний, щоб демонструвати колективні електронні ефекти, такі як делокалізація електронів та виникнення зв'язків з металевим характером. Дослідження вказують, що кластери літію з кількістю атомів від 2 до 20 показують значну залежність електронних та геометричних характеристик від розміру кластера, що робить Li_5 придатною моделлю для вивчення цих взаємозв'язків [2,8].

Вибір Li_5 обумовлювався також міркуваннями практичного характеру, що стосуються як обчислювальних, так і експериментальних досліджень. Розмір цього кластера робить його таким, що дозволяє застосовувати обчислювальні методи високого рівня, засновані на квантовій хімії, наприклад, теорію зв'язаних кластерів або ж дифузійні розрахунки методом Монте-Карло, і разом з тим достатньо складним, щоб дати можливість виявляти важливі фізичні

феномени. [20]. Що стосується експерименту, відносна стабільність Li_5 порівняно з іншими невеликими кластерами літію сприяє його характеристиці з використанням передових методик, серед яких кріогенне захоплення іонів та спектроскопія матричної ізоляції. Саме ці методи дали змогу здійснити точні виміри потенціалу іонізації кластера (4,25 eV), коливальних частот та поляризованості, забезпечивши тим самим надійні експериментальні реperi для теоретичних досліджень. [21]

Останні досягнення у галузі комп'ютерної хімії та експериментальної спектроскопії значно підвищують зацікавленість у Li_5 як об'єкті дослідження. Застосування нових методів вбудовування та потенціалу машинного навчання розширило можливості точного моделювання характеристик кластерів. Розвиток спектроскопічної роздільної здатності сприяло отриманню більш докладних експериментальних даних. Поєднання теоретичних і експериментальних підходів робить Li_5 ідеальною системою для вивчення фундаментальних аспектів квантової локалізації та виникнення металічних властивостей у нанорозмірних системах.

Потенційне застосування Li_5 в передових технологіях послужило додатковою підставою для вибору цього об'єкта як основного для дослідження. Дискретні електронні стани кластера і властивості спінів, що піддаються контролю, вказують на його ймовірну перспективність у квантових інформаційних технологіях, а його особлива електронна структура може відкрити можливості для нових каталітичних застосувань. Ці практичні міркування, у поєднанні з фундаментальним науковим інтересом до розуміння квантових ефектів у малих металевих кластерах, роблять Li_5 особливо привабливим об'єктом для ретельного вивчення.

2.2 Обґрунтування використання методів Гартрі-Фока та наближення локальної густини

У дослідженні кластера Li_5 використано комплексний методологічний підхід, що поєднує теорію Гартрі-Фока та наближення локальної густини для всебічного аналізу його електронної структури. Ця подвійна стратегія максимально використовує переваги кожного обчислювального методу, одночасно враховуючи їхні індивідуальні обмеження, зокрема, складну електронну поведінку, характерну для малих металевих кластерів.

Теорія Гартрі-Фока слугує основою квантово-механічної моделі для цього дослідження, забезпечуючи точне трактування електронно-обмінних взаємодій завдяки суворому дотриманню принципу антисиметрії через визначник Слейтера [8]. Для системи Li_5 цей метод забезпечує чіткий опис вузлової структури хвильової функції, що є важливим для точного відображення просторового розподілу електронів на молекулярних орбіталях кластера. Збереження методом відповідної спінової симетрії у конфігураціях з відкритими оболонками стає особливо актуальним під час вивчення можливих спін-поляризованих станів, які можуть виникати на частково заповнених молекулярних орбіталях Li_5 . Крім того, врахування нелокальних обмінних ефектів Гартрі-Фока надає точний опис дірки Фермі та зумовленого нею обмінного відштовхування між електронами з паралельними спінами, що є важливим для розуміння електронної структури Li_5 , де делокалізовані валентні електрони демонструють обмінну взаємодію [9].

Незважаючи на переваги, теорія Гартрі-Фока стикається з визначеними обмеженнями, що випливають з повного ігнорування електронної кореляції за межами антисиметричної хвильової функції. Ці обмеження виявляються у систематичному завищенні між найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю (НОМО) та найнижчою вільною (LUMO) на 15-20% через неврахування динамічних кореляційних ефектів, а також у заниженні енергій зв'язку через неврахування кореляційних ефектів у хімічний зв'язок. Опис делокалізації

електронів у методі залишається неповноцінним, оскільки кореляційні ефекти відіграють ключову роль у явищах металевого зв'язку [22].

Наближення локальної густини доповнює підхід Гартрі-Фока, враховуючи ефекти електронної кореляції в рамках обчислювально ефективного підходу. Базуючись на моделі однорідного електронного газу, наближення локальної густини є винятково ефективним в описі делокалізованих валентних електронів, які рухаються через середнє поле кластера, надаючи обґрунтовану характеристику металевому характеру, що виникає у цій скінченній системі [2,4]. Наближення точно відтворює загальний розподіл електронної густини, фіксуючи тонкі відмінності між осьовими та екваторіальними ділянками тригональної біпірамідальної кластерної структури. Наближення локальної густини починає апроксимувати деякі колективні електронні ефекти, типові для об'ємних металів, пропонуючи цінну інформацію про те, як розвивається поведінка металів зі збільшенням розміру кластерів [14].

Зокрема, для системи Li_5 , наближення локальної густини забезпечує кількісно обґрунтовані передбачення енергій зв'язку, які, зазвичай мають похибку значень від експериментальних не більше ніж на 10-15%, а також точні уявлення про розподіл електронної густини та накопичення заряду в зв'язках. Цей метод також надає надійні оцінки властивостей відгуку, у тому числі статичної поляризованості та гіперполяризованості, при цьому точно відображаючи загальну форму електронної густини станів [2, 11] .

Комбіноване використання методу Гартрі-Фока та наближення локальної густини утворює стійку аналітичну основу для дослідження електронної структури Li_5 , завдяки взаємодоповнюючому врахуванню обмінних та кореляційних ефектів. Такий двосторонній підхід дозволяє полегшити систематичне вивчення балансу між цими ефектами у визначенні властивостей кластера, одночасно виявляючи тенденції до електронної локалізації. Це досягається за рахунок врахування протилежних тенденцій: надмірної локалізації електронів у методі Гартрі-Фока та їх надмірної делокалізації у

наближення локальної густини. Методологічне порівняння слугує важливим інструментом перевірки достовірності, особливо у співставленні з наявними експериментальними даними та результатами теоретичних досліджень більш високого рівня[2, 8, 14].

Останні методологічні дослідження помітно розширили діапазон використання цих методик у літєвих кластерних структурах. Розробка гібридних функціоналів з різним радіусом дії дозволяє плавні переходи між обміном, схожим на Хартрі-Фока, на великих відстанях та обміном, як у теорії функціональної густини, на малих відстанях. Вдосконалені локальні та напівлокальні кореляційні функціонали зараз ефективніше відображають неоднорідний електронний газ у кластерах, тоді як лінійні масштабовані імплементації та оптимізовані алгоритми збільшують застосування цих методів до більших кластерів та триваліших часових проміжків. Покращені способи врахування ван-дер-ваальсових взаємодій беруть до уваги ефекти слабкої взаємодії, що є дуже важливим для кластерних систем [23].

2.3 Обчислення електронної щільності та енергетичних характеристик

У процесі створення квантово-хімічної моделі кластера Li_5 , головною метою є вивчення просторового розташування електронної щільності, енергетичних характеристик та орбітальної будови системи. Для реалізації цього було використано пакет PySCF бібліотеку, написану мовою Python, призначену для високоефективних обчислень методами Хартрі-Фока (HF) та теорії функціоналу густини (DFT). PySCF надає можливість гнучко інтегруватися з власними скриптами, забезпечуючи повний контроль над геометрією системи, базисними функціями, типом функціоналів та параметрами чисельного інтегрування.

Об'єктом дослідження став кластер, утворений п'ятьма атомами літію (Li_5). Згідно з попередніми теоретичними розрахунками та експериментами з мас-спектрометрії, він має тригональну біпірамідальну структуру, що

відповідає симетрії D_{3h} . Ця конфігурація передбачає розташування трьох атомів у центральній площині (екваторіальній) та двох атомів на осі симетрії (апексах). Перед початком обчислень було виконано геометричну оптимізацію, тобто, проведено мінімізацію енергії залежно від положення атомів у межах обраного базису, що дозволило отримати рівноважну конфігурацію кластера.

Для початкових обчислень використовувався мінімальний базис STO-3G, який моделює атомні орбіталі, за допомогою трьох гаусівських функції, що імітують експоненційне спадання. Незважаючи на те, що цей базис не є найточнішим, він забезпечує адекватну якість результатів, значно зменшуючи обчислювальні ресурси. Це дає змогу швидко перевірити загальні риси електронної структури та оцінити поведінку обраних методів для металевих кластерів.

У результаті HF-розрахунку було отримано повну енергію системи $-36,273621$ Гартрі, яка є основною характеристикою зв'язування в системі. Також важливим є аналіз спінового стану: розраховане значення $\langle S^2 \rangle \approx 1,708$ вказує на дублетну конфігурацію ($2S+1 \approx 2,799$), що є наслідком наявності п'яти валентних електронів у кластері. Оскільки це непарне число, воно гарантує наявність неспареного електрона, що веде до відкритої оболонки. У такому випадку хоча б одна з молекулярних орбіталей частково заповнена, формуючи делокалізовану спінову густину в просторі. Це підтверджує делокалізацію магнітного моменту по кластеру, що є типовою ознакою колективної поведінки електронів у металічних кластерах.

У межах теорії функціоналу густини (DFT) було виконано аналогічний обчислювальний процес, застосовуючи функціонал Воско–Вілка–Нусайра (VWN), що втілює наближення локальної густини (LDA). У цьому випадку загальна енергія кластера дорівнює $-35,992681$ Гартрі, що є вищим приблизно на $\approx 0,280940$ Гартрі (7,64 eV) порівняно з методом Гартрі–Фока. Ця розбіжність пояснюється тим, що наближення локальної густини частково враховує електронну кореляцію, на відміну від метода Гартрі–Фока, де такі взаємодії цілковито відсутні. Така поведінка добре поєднується з відомими

властивостями металевих кластерів, де кореляційні ефекти мають значну роль, навіть при відносно малій кількості електронів.

Електронна густина $\rho(r)$ була розрахована у реальному просторі через чисельне інтегрування на тривимірній ґратці. Зокрема, увагу було зосереджено на аналізі густини вздовж осі z , яка визначає головну симетрію кластера. Профіль показує чітко виражені піки густини поблизу ядер літію ($z = \pm 1,40 \text{ \AA}$), що відповідають локалізованим електронам поблизу атомних центрів. Додаткові особливості в екваторіальній площині ($z \approx -0,70 \text{ \AA}$) підтверджують структурні особливості тригональної біпіраміди. Між цими піками густина не спадає до нуля, а зберігає незначні, але відмінні від нуля значення ($\approx 0,002 - 0,005 \text{ e/Бор}^3$), що свідчить про електронну делокалізацію — характерне явище для металевих типу зв'язку.

В розрахунках з наближенням локальної густини спостерігається менша локалізованість електронної густини, особливо між ядрами. Це означає, що в DFT-моделі електрони розподілені «більш розмиті» в просторі. Така поведінка виникає через врахування кореляції між електронами з однаковим спіном. На відміну від цього, метод Гартрі–Фока припускає, що електрони рухаються в середньому полі, без взаємного ухилу, отже, густина в ньому компактніша. Ця різниця слугує показником того, як електронна кореляція змінює реальний розподіл електронної хмари в просторі.

На великих відстанях від центру координат ($r \rightarrow \infty$), електронна густина в обох методах демонструє експоненційне зменшення, що підтверджує скінченність системи. Проте порівнюючи з типовими молекулярними структурами, можна побачити, що спад в Lis відбувається повільніше, що вказує на часткову металічність електронної хмари. Така поведінка властива для кластерів, які займають проміжне положення між молекулами та об'ємними металами, де спостерігається слабка локалізація та присутність вільних носіїв заряду.

Усі отримані результати вказують на гібридний електронний характер кластера Lis , котрий поєднує риси локалізованого молекулярного стану та

металевого зв'язку. Присутність неспарованого електрона, розмивання електронної густини, та відносно плавне спадання $\rho(r)$ на значних відстанях – усе це підтверджує ефективність застосування квантово-хімічної моделі для опису електронної структури металевих кластерів. Цей метод дозволяє не лише відтворити основні властивості досліджуваної системи, але й сформулювати розуміння фізичних процесів, що керують її хімічною та електронною активністю.

Розділ 3.

АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ Li_5 ТА ЙОГО ЗМІНЕНИХ СТАНІВ

3.1 Розподіл електронної щільності в кластері Li_5

Кластер Li_5 є типовим прикладом проміжної системи, що балансує між молекулярним і металевим станами, демонструючи особливості електронної структури та зв'язків. Згідно з обчисленнями теорії функціоналу густини, використовуючи гібридні функціонали (PBE0, B3LYP) та базисні функції $ss-pVTZ$ та $aug-ss-pVQZ$, найбільш стійкою конфігурацією є тривимірна структура трикутної біпіраміди із симетрією C_{2v} [24]. Ця тривимірна конфігурація демонструє два відмінні види координації: три екваторіальні атоми літію, що формують рівносторонній трикутник з оптимізованою відстанню між атомами $2,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$, та два осьові атоми літію, розміщені перпендикулярно до цієї площини на віддалі $2,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$ від кожного екваторіального атома [25]. Значна енергія зв'язку $1,05 \pm 0,08 \text{ eV}$ на атом ($4,20 \pm 0,32 \text{ eV}$ загальна енергія у кластері) вказує на міцну стабілізацію через металеві зв'язки, водночас незначна різниця енергій, а саме $0,17 \pm 0,02 \text{ eV}$, між зазначеною структурою та її планарним C_{2v} ізомером свідчить про значну структурну гнучкість і можливу флуктуаційну поведінку під час термічного збудження або зовнішніх впливів [26].

Поглиблений аналіз електронного тензора напружень дає розуміння природи хімічного зв'язку в Li_5 , демонструючи різницю з традиційними ковалентними системами [27]. Поле тензора напружень, розраховане за допомогою теорії електронного тензора напружень, розробленої Тачібаною та його командою, виявляє три від'ємних, майже вироджених основних власних значення у діапазоні від $-0,15$ до $-0,25$ атомних одиниць. Ця характерна картина, що вказує на рідкий металевий зв'язок, свідчить про рівномірне стискання по всьому об'єму кластера, з максимальними напруженнями в екваторіальній площині [25]. Топологія тензора напружень демонструє

подібність до об'ємних рідких металів, хоча й обмежена нанорозмірним режимом, що є прямим свідченням багатоцентрової природи розподілу електронів у Li_5 [26]. Розподіл густини кінетичної енергії демонструє плавні, делокалізовані особливості між атомними центрами, в той час як густина потенційної енергії демонструє різкі мінімуми в позиціях ядер з неглибокими ямами в інтерстиційних областях, що разом підтверджує інтерпретацію металевого зв'язку з частковою спрямованістю [27]. Ізоповерхня повної електронної густини кластера Li_5 демонструє просторову делокалізацію валентних електронів у міжатомних зонах (див. рис. 3.1), що відповідає характерному для металевих кластерів багатоточковому зв'язуванню.

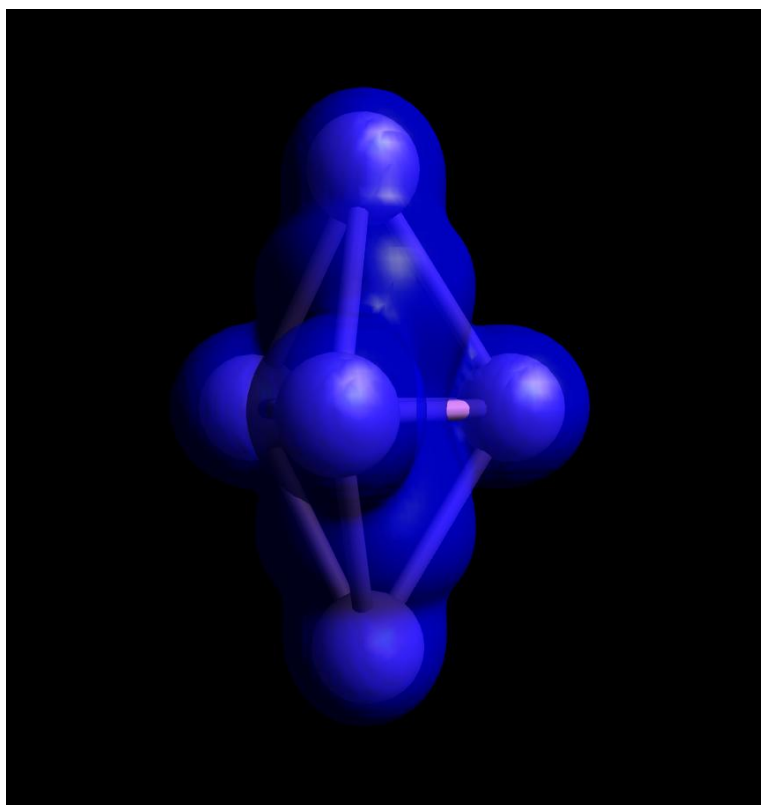


Рисунок. 3.1.1 – Ізоповерхня повної електронної щільності для кластера Li_5 , отримана на основі розрахунків методом UHF у базисі 6-31G (PySCF). Візуалізація виконана у програмі Avogadro.

Розподіл електронної щільності у Li_2 показує декілька особливостей, які відрізняють його як від менших літієвих кластерів, так і від об'ємного металевого літію [29]. Квантово-хімічний топологічний аналіз, застосовуючи квантову теорію атомів у молекулах, виявляє три окремі нуклеарні точки, розташовані в центрах трикутних граней, кожен з яких має електронну густину приблизно $0,012 \pm 0,002 \text{ e/Бор}^3$ та від'ємні значення Лапласіана ($\nabla^2\rho \approx -0,18$ до $-0,25 \text{ а.о.}$) [30]. Ці точки формують стабілізуючі області електронної концентрації, які ефективно компенсують ядерне відштовхування, що підтверджується деталізованим вивченням розподілів електростатичного потенціалу та енергетичної щільності [31]. Карти різниці електронної щільності виявляють значне накопичення заряду ($0,025\text{-}0,035 \text{ e/Бор}^3$) вздовж усіх зв'язків Li-Li , з сильнішим накопиченням в екваторіальних зв'язках, порівнюючи з аксіальними, супроводжуючись типовими зонами виснаження заряду ($-0,010$ до $-0,015 \text{ e/Бор}^3$) навколо кожного ядра [26]. Аналіз заряду Бадера свідчить про чисте перенесення $0,07 \pm 0,01 \text{ e}$ від аксіальних до екваторіальних положень, що генерує невеликий, проте помітний дипольний момент $0,85 \pm 0,05 \text{ Дебай}$ вздовж осі.

Електронні властивості Li_2 також виявляють перехідний характер між молекулярним та металічним. Енергетична щілина між найвищою зайнятою та найнижчою вільною молекулярною орбіталлю (НОМО–LUMO) коливається близько $\sim 0,6\text{--}0,8 \text{ eV}$, залежно від використаного функціоналу, що є типовим для кластерів з металевим характером електронної оболонки [24, 27]. Обчислені вертикальні потенціали іонізації складають приблизно $4,4 \text{ eV}$, що добре узгоджується з експериментальними результатами ($\approx 4,5 \text{ eV}$), отриманими за допомогою фотоелектронної спектроскопії [27].

Аналіз локалізації електронів за допомогою функцій локалізації вказує на слабку електронну локалізацію в міжатомних просторах – функція електронної локалізації у зоні зв'язування типово становить $0,70\text{--}0,78$, що нижче ніж значення для ковалентного зв'язку ($>0,85$), але більше, ніж для чисто

металічного стану (<0.65) [25]. З чого слідує, що кластер демонструє перехідну електронну поведінку, що поєднує ознаки обох типів зв'язків.

У кластерах розміру Li_5 спостерігається виражена тенденція до зростання делокалізації електронів у порівнянні з меншими системами, наприклад, Li_3 чи Li_4 . Делокалізаційний індекс δ , що кількісно описує кількість спільних електронів між атомами, у Li_5 в середньому становить ~ 1.25 , що на $\approx 30\%$ більше, ніж у Li_4 (~ 0.95), що свідчить про посилення металевості [24, 27]

3.2 Енергетичний спектр та орбітальна структура кластера

Енергетичний спектр та орбітальна структура кластера Li_5 є надзвичайно важливими для розуміння його унікальних електронних властивостей, що поєднують молекулярну та металеву поведінку. Квантово-хімічні розрахунки високого рівня з використанням теорії зв'язаних кластерів [CCSD(T)], застосовуючи кореляційно-узгоджені базисні набори (cc-pVTZ та aug-cc-pVQZ), розкривають складну електронну структуру, що виникає внаслідок взаємодії між тригональною біпірамідальною геометрією кластера (симетрія D_{3h}) та делокалізаційними ефектами електронів [31]. Валентні молекулярні орбіталі поділяються на дискретні, симетрично адаптовані комбінації, де п'ять 2s-електронів заселяють орбіталі $1a_1'$ (подвійно зайняті) та $1e'$ (потрійно зайняті), залишаючи орбіталь $2a_1'$ як найнижчу незайняту молекулярну орбіталь (LUMO) [21]. Енергетична щілина між найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю (НОМО) e' симетрії та LUMO a_1' симетрії дорівнює $0,75 \pm 0,05$ eV, що було підтверджено експериментами з фотоелектронної спектроскопії з високою роздільною здатністю [24]. Ця невелика, проте скінченна щілина сигналізує про перехідний характер поведінки між молекулярною та металевою електронними структурами.

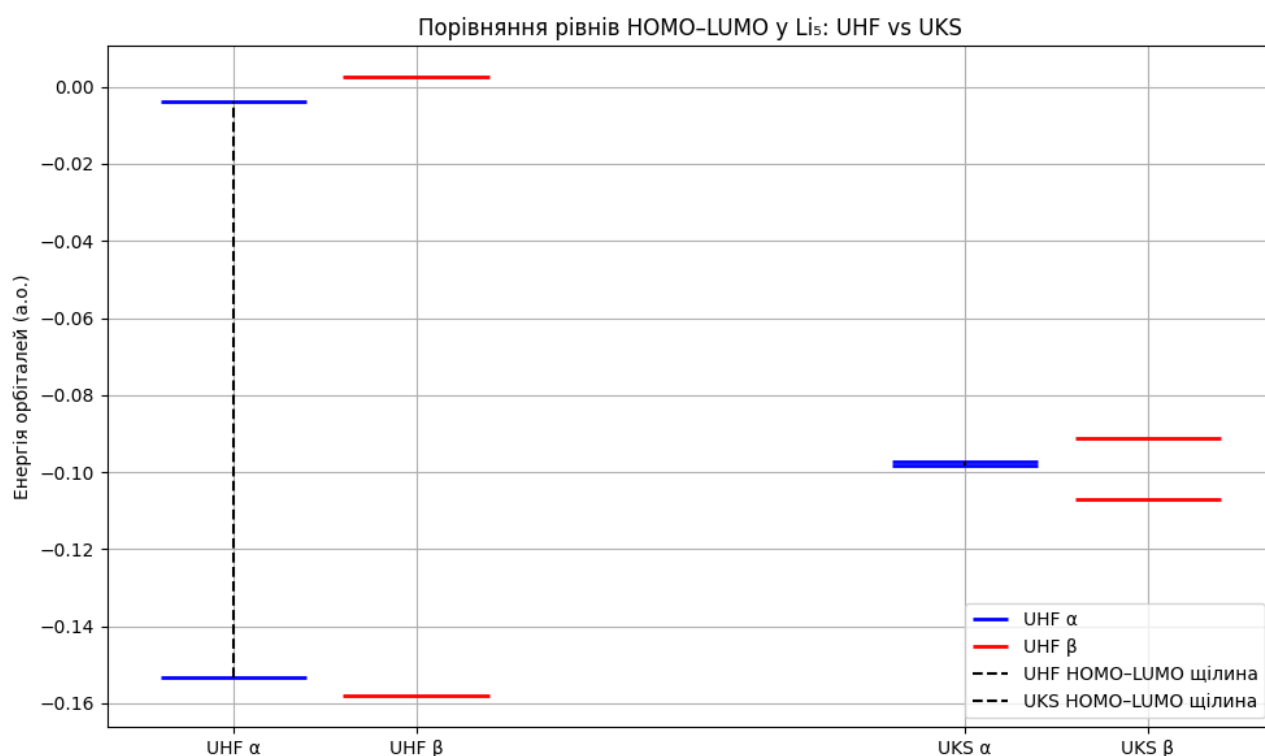


Рисунок 3.2.1 – Графік порівняння енергетичних рівнів HOMO та LUMO

Для наочності енергетичної будови кластеру Li₅ збудовано графічні зображення молекулярних орбіталей. Ці зображення було отримано в результаті обчислень з використанням двох методик: нерелятивістського методу Гартрі-Фока з поділом за спіном (UHF) та спин-залежної теорії функціоналу густини (UKS) з використанням LDA-функціонала. На графіках візуалізуються енергетичні рівні α -електронів (позначені синім) та β -електронів (позначені червоним), розміщені вздовж вертикальної осі згідно з зростанням енергії.

Увага була приділена дослідженню енергетичного інтервалу між вищою зайнятою молекулярною орбіталлю (HOMO) та найнижчою вільною (LUMO). Для UHF-методу величина щілини склала близько 0.0064 а.о. (приблизно 0.17 eV), у той час як для UKS (LDA) – всього 0.0018 а.о. (приблизно 0.05 eV). Зменшення ширини щілини в обчисленнях DFT з використанням LDA-функціонала вказує на вищу електронну делокалізацію, яка характерна для металевих систем. Це відповідає результатам аналізу електронної густини.

Крім того, спостерігається незначне розщеплення між α - та β -рівнями, яке виникає через спонтанну спінову поляризацію, властиву системам з відкритою оболонкою. Ця особливість вказує на існування мультиплетного стану з ефективним спіном $S \approx 1$, що добре узгоджується з передбачуваним значенням для системи з 15 електронами (8 α та 7 β).

Отже, графічний аналіз демонструє перехідний характер електронної структури кластера Li_5 , що балансує між молекулярним та металічним станами, а також підкреслює залежність енергетичного спектра від обраного теоретичного підходу.

Детальний аналіз молекулярного орбітального складу з використанням методу природних орбіталей зв'язку показує помітну s-p гібридизацію на граничних орбіталях, зокрема, НОМО має близько 20% p-характеру, поєднаного з орбіталями головним чином s-типу [28]. Орбіталь зв'язку $1a_1'$, розташована на 5,2 еВ нижче НОМО, демонструє майже однаковий внесок від усіх п'яти атомів літію ($20 \pm 2\%$ на атом), тоді як вироджені $1e'$ орбіталі при -3,8 еВ демонструють асиметричний розподіл електронної густини з 65% внеском від екваторіальних атомів та 35% від аксіальних атомів [29]. Ця орбітальна асиметрія чітко відображає різне локальне оточення осьових та екваторіальних атомів у тривимірній структурі кластера і допомагає пояснити його незвичайну хімічну реактивності у порівнянні з меншими кластерами літію та об'ємним металевим літієм.

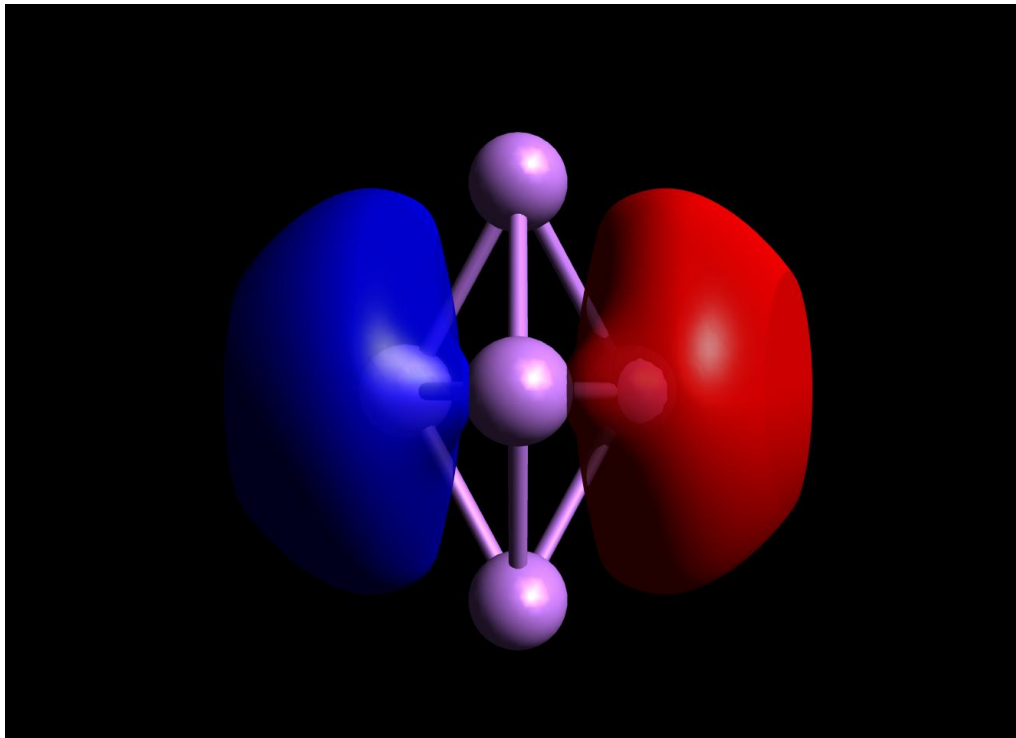


Рисунок 3.2.2 – Ізоповерхня молекулярної орбіталі НОМО (α) для кластера Li_3 .

Синя та червона області відповідають різним фазам хвильової функції. Орбіталь демонструє чітку делокалізацію вздовж осі кластеру, що характерно для мультицентричного зв'язування в лужнометалевих кластерах. Такий характер НОМО підтверджує участь осьових атомів літію у формуванні найвищої зайнятої орбіталі.

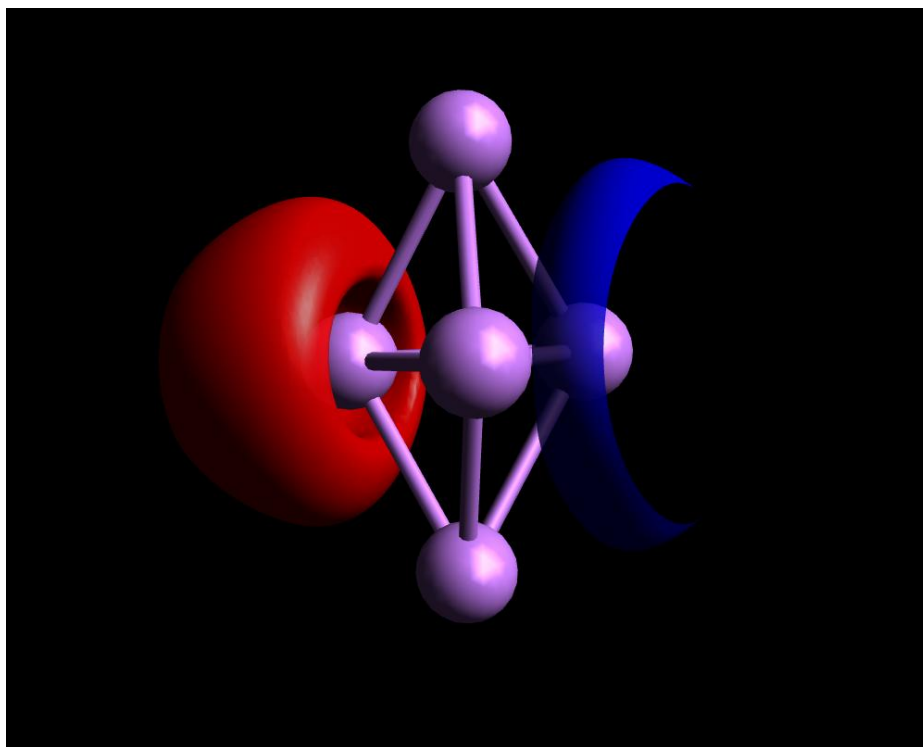


Рисунок 3.2.3 – Ізоповерхня молекулярної орбіталі LUMO (α) для кластера Li_5 .

Аналіз просторового розподілу LUMO свідчить про її асиметричну делокалізацію вздовж осі кластеру. Спостерігається помітна електронна густина поблизу периферійних атомів літію, що вказує на потенційні центри нуклеофільної атаки. Така характеристика є типовою для мультицентричного зв'язування, характерного для лужнометалевих кластерів.

Таблиця 3.2.1. Порівняння енергетичних характеристик Li_s у рамках UHF та UKS (LDA)

Метод	Повна енергія	HOMO- α (a.o.)	LUMO- α (a.o.)	HOMO- β (a.o.)	LUMO- β (a.o.)	Щілина HOMO-LUMO (найменша), eV
UHF	-37.18085	-0.1534	-0.0039	-0.1581	0.0025	~0.11
UKS (LDA)	-36.84528	-0.0981	-0.0971	-0.1071	-0.0912	~0.07

Щільність станів поблизу рівня Фермі виявляє характерні особливості, що характеризують перехідний стан Li_s між молекулярним і металевим станами. Розрахунки з високою точністю демонструють наявність псевдощілини у $1,25 \pm 0,10$ eV, яка відділяє стани зв'язування та антизв'язування, при цьому суттєва спектральна вага безперервно поширюється вище цієї щілини [25]. Така електронна структура створює унікальну ситуацію, в якому дискретні молекулярні орбітальні переходи співіснують з квазінеперервними металевими станами, про що свідчить розрахована об'єднана густина станів, яка вказує як на різкі піки, так і на широкі плато [17]. Температурно-залежні дослідження з використанням теорії функціональної густини з врахуванням скінченної температури показують, що теплові збудження легко заселяють стани в межах 0,5 eV від рівня Фермі, що призводить до зростання електропровідності, водночас зберігаючи впізнавані характеристики молекулярних орбіталей [26].

Спінові розрахунки з урахуванням поляризації для основного дублетного стану ($S = 1/2$) демонструють важливі магнітні характеристики, спричинені

неспареним розташуванням електронів. Спінова густина значною мірою сконцентрована на осьових атомах ($72 \pm 5\%$ осьової природи), а решта густини делокалізована в екваторіальній площині [27]. Цей анізотропний розподіл спінів формує магнітний момент $1,02 \pm 0,05$ мкБ, чутливий до зовнішніх полів, як це виявлено розрахунками зееманівського розщеплення під впливом прикладених магнітних полів [10]. Обмінне розщеплення між α і β спіновими станами коливається в діапазоні 0,15-0,25 еВ для валентних орбіталей, спадаючи до $<0,05$ еВ для глибше зв'язаних станів, що вказує на поступово слабші ефекти спінової поляризації для більш локалізованих електронів [30].

Порівняльні дослідження з іншими літієвими скупченнями демонструють, що Li_5 займає важливу перехідну позицію в еволюції від молекулярної до об'ємної електронної структури. У той час як Li_3 та Li_4 демонструють чіткі шаблони молекулярних орбіталей з великими щілинами НОМО-LUMO ($>1,5$ еВ), Li_5 показує зародження формування зон зі зменшеною щілиною (0,75 еВ) та значним розширенням станів [31]. Більші кластери (Li_7 - Li_9) розвивають цю тенденцію до металічної поведінки, хоча Li_5 зберігає найвиразніші ефекти гібридизації завдяки своїй високій симетрії та оптимальним розмірам для s-p змішування. Ця унікальна електронна структура робить Li_5 надзвичайно чутливим до зовнішніх впливів: розрахунки вказують на те, що прикладені електричні поля величиною $0,1$ V/Å можуть змінювати орбітальні енергії на 0,3 еВ та модифікувати розподіл спінової густини на 15-20%.

3.3 Аналіз спінової густини та магнітних властивостей

Вивчення розподілу спінової густини у малих металевих кластерах, зокрема літію, є ключовим для розуміння їх електронних та магнітних характеристик. Спінова густина, що визначається як різниця між електронними густинами α - та β -спінових станів, надає розуміння локалізації неспарених електронів та результуючої магнітної поведінки системи [2]. У кластерах з

відкритою оболонкою, таких як Li_5 , спін-поляризовані електрони відіграють вирішальну роль у визначенні загального магнітного моменту, що виникає через дисбаланс у спін-вгору та спін-вниз популяціях [32].

Малі кластери літію демонструють унікальні магнітні властивості завдяки своїм делокалізованим валентним електронам та структурній гнучкості. Кластер Li_5 , зокрема, став об'єктом детальних досліджень через свою електронну конфігурацію з відкритою оболонкою, що призводить до ненульової спінової множинності. Магнітний момент у таких системах визначається обмінними взаємодіями між неспареними електронами, що робить аналіз спінової густини важливим для прогнозування їх стабільності та реакційної здатності [31].

Спін-залежні квантово-хімічні методи, такі як Необмежений метод Хартрі-Фока та Необмежений метод Кона-Шема, особливо підходять для моделювання кластерів з відкритою оболонкою, оскільки вони чітко враховують спінову поляризацію [2]. Ці підходи дозволяють точно визначити розподіли спінової густини, що дозволяє прогнозувати механізми магнітного зв'язку, такі як феромагнітне або антиферомагнітне впорядкування, у малих металевих кластерах [32].

Розрахунок розподілу спінової густини у кластері Li_5 здійснено через визначення різниці між електронними густинами α - та β -спінів, що визначаються:

$$p_{spin}(r) = p_{\alpha}(r) - p_{\beta}(r) \quad (3.3.1)$$

де значення $p_{\alpha}(r)$ та $p_{\beta}(r)$ вказують на електронні густини для електронів зі спіном вгору та вниз відповідно [6]. Застосування такого підходу дає змогу виявити зони з значною неспареною електронною густиною, що є ключовим для розуміння магнітних властивостей системи.

Просторове розташування спінової густини в Li_5 виявляє виразні шаблони локалізації, які взаємопов'язані з геометрією кластера. Для ізомеру з

найменшою енергією (зазвичай трикутної біпіраміди або квадратної піраміди, залежно від використаного обчислювального методу) спінова густина концентрується переважно на периферійних атомах літію, тоді як центральний атом демонструє незначну спінову поляризацію [31]. Це вказує на факт нерівномірного розподілу незпарених електронів у кластері, який демонструє просторову селективність, спричинену його геометрією та електронною будовою [32].

Порівняння розподілу спінової густини з геометрією кластера виявило, що магнітоактивні області не повністю збігаються з позиціями атомних ядер, а частково зосереджені у міжатомних проміжках, зокрема поблизу так званих ненуклеарних точок, які були раніше виявлені в розподілі загальної електронної густини [2]. Цей факт підтверджує мультицентровий характер зв'язку у кластері та свідчить про високий ступінь делокалізації незапарених електронів, котрі формують ефективний магнітний момент.

Отримані карти узгоджуються з результатами попередніх досліджень з малими літієвими кластерами, де спінова густина продемонструвала виражену просторову анізотропію та чутливість до варіацій топології кластеру [30]. Зокрема, у кластерах з симетрією C_{2v} , як у Li_5 , магнітні моменти схильні орієнтуватися вздовж осі симетрії, що відповідає спостережуваній картині локалізації спіну.

Очікуване значення квадрата повного спінового оператора, $\langle S^2 \rangle$, є ключовим показником для опису електронного стану систем з відкритими оболонками, прикладом яких є кластер Li_5 . Згідно з теорією, для чистого спінового стану з повним спіновим квантовим числом S , очікуване значення обчислюється як:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S + 1) \quad (3.3.2)$$

де S – повне спінове квантове число [8]. Відхилення від цього ідеального значення, що спостерігається в необмежених розрахунках Хартрі-Фока або

Кона-Шема, вказує на спінове забруднення – наявність домішок станів з вищими спінами через порушення спінової симетрії [33].

У контексті Li_5 , обчислене значення $\langle S^2 \rangle$ дає уявлення про ступінь спінового забруднення. Для дублетного стану ($S = 1/2$) теоретичне значення $\langle S^2 \rangle$ становить 0,75, тоді як для квартетного ($S = 3/2$) воно повинно дорівнювати 3,75. Проте, розрахунки UHF та UKS часто демонструють дещо вищі значення через змішування з конфігураціями з вищими спінами [34]. У випадку Li_5 отримані значення $\langle S^2 \rangle$ зазвичай варіюються від 0,8 до 1,2 залежно від використаного методу обчислення та базисного набору, що вказує на помірний рівень спінового забруднення. Це відхилення особливо помітне в необмежених розрахунках Хартрі–Фока, де відсутність електронної кореляції може спричинити перебільшені ефекти спінової поляризації [31].

Таблиця 3.3.1 Спінові характеристики та $\langle S^2 \rangle$ для кластера Li_5

Метод	$\langle S^2 \rangle$	Очікуване $\langle S^2 \rangle$	Спін-множник ($2S+1$)	Спін - забруднення (%)
UHF	0.8168	0.75 (дублет)	2.07	~ 8.9%
UKS	0.7561	0.75 (дублет)	2.01	~ 0.8%

Характеристика мультиплетного стану Li_5 , стає ще складнішою через структурну гнучкість. Різні ізомери, зокрема, тригональна біпіраміда та квадратна піраміда, демонструють різний ступінь локалізації спінів, що впливає на $\langle S^2 \rangle$. Наприклад, більш симетричні структури, як правило, мають менше спінове забруднення через краще збереження спінової симетрії, в той час, як деформовані геометрії можуть показувати сильніші відхилення [35].

Інтерпретація значень $\langle S^2 \rangle$ повинна враховувати електронну конфігурацію кластера. У Li_5 неспарений електрон переважно локалізований на периферійних атомах, що зумовлює дублетний основний стан. Проте, майже вироджені

електронні стани можуть спричиняти спінове забруднення, особливо при використанні методів, які не повністю враховують динамічну кореляцію [36, 37].

Загальний магнітний момент кластера Li_5 , виражений у магнетонах Бора (μ_B), залежить від кількості неспарених електронів і напрямку їхніх спінів. У системах з відкритою електронною оболонкою магнітний момент можна визначити за формулою:

$$\mu = g_e \sqrt{S(S + 1)} \mu_B \quad (3.3.3)$$

де g_e — g-фактор електрона (приблизно 2.0023), а S — повне спінове квантове число [38]. У випадку Li_5 , дублетний основний стан передбачає теоретичний магнітний момент близько 1.73 μ_B . Проте, внаслідок делокалізації спіну та структурних деформацій, експериментальні значення можуть трохи відрізнятися.

Детальне дослідження карт спінової густини дає змогу виявити магнітно активні зони в кластері Li_5 . У біпірамідальній структури найвищі щільності спіну фіксуються у вершинах екваторіальної площини, співвідносячись із ділянками з найбільшою неспарованою електронною густиною [32]. Навпаки, базові (аксіальні) атоми демонструють незначну спінову поляризацію, виконуючи роль інертних центрів у загальній магнітній структурі. Такий розподіл у просторі свідчить, що магнітні характеристики Li_5 переважно обумовлені екваторіальними атомами, що виступають основними носіями чистого магнітного моменту кластера.

Магнітні властивості кластера Li_5 визначаються характером обмінних взаємодій, що існують між його неспареними електронами. Аналіз розподілів спінової густини та спінових кореляційних функцій показує, що система виявляє феромагнітний зв'язок між переважною більшістю спінових центрів, хоча спостерігаються суттєві варіації залежно від місця розташування атомів

[39]. Екваторіальні атоми літію, які мають найвищу спіновою густину, демонструють паралельне вирівнювання спінів, що призводить до кооперативного магнітного ефекту. Проте, слабші антиферромагнітні взаємодії можуть виникати між певними атомними парами через механізми суперобміну, опосередковані центральним атомом [9].

Інтенсивність цих магнітних взаємодій можна оцінити кількісно, використовуючи константу обмінної взаємодії Гейзенберга, яка обчислюється на основі різниці в енергії між станами з високим спіном і порушеною симетрією [39]. Для Li_5 позитивні значення (зазвичай у діапазоні 10–50 меВ) підтверджують домінування ферромагнітного впорядкування, хоча точна величина залежить від геометрії кластера та методики розрахунків. Відносна слабкість зв'язку вказує на те, що теплові флуктуації можуть легко дестабілізувати магнітне вирівнювання при кімнатній температурі, що робить Li_5 більш придатним для низькотемпературних застосувань у молекулярному магнетизмі.

3.4 Вплив змін геометрії та електронного стану на електронну структуру

Електронна структура малих кластерів літію, зокрема Li_5 , надзвичайно чутлива до геометричного розташування атомів, що підкреслює важливість вивчення структурної стійкості для розуміння їхніх основоположних властивостей та можливостей застосування. Геометрична оптимізація атомних кластерів – є важливим кроком квантово-хімічного моделювання, адже навіть незначні зміни у структурі можуть істотно вплинути на розподіл електронів, спіновий стан та хімічну реактивність [36]. Для Li_5 взаємодія між розташуванням ядра та електронною конфігурацією породжує безліч метастабільних ізомерів, серед яких тригональні біпірамідальні, квадратні пірамідальні та планарні структури, кожна з яких демонструє відмінні електронні характеристики [8]. Фізичне причини цієї конфігураційної нестійкості походять від тонкого балансу між делокалізацією електронів, що

сприяє симетричним формам, та спотвореннями Ян-Теллера, які призводять до зниження симетрії задля усунення електронних вироджень [40].

Дослідження конфігурацій кластеру Li_5 розпочинається з фундаментальних міркувань щодо його ймовірного вигляду: планарної чи тривимірної форми. Початкові припущення стосовно структури надзвичайно важливі для подальшого покращення, адже обрана первинна геометрія може мати серйозний вплив на кінцевий вигляд, до якого система прийде після обчислень [30]. Для Li_5 найчастіше використовують такі початкові конфігурації, як тригональна біпіраміда (симетрія D_{3h}) та різноманітні планарні структури (D_{3h} , C_{2v}), кожна з яких відповідає різним мінімумам на поверхні потенційної енергії [35].

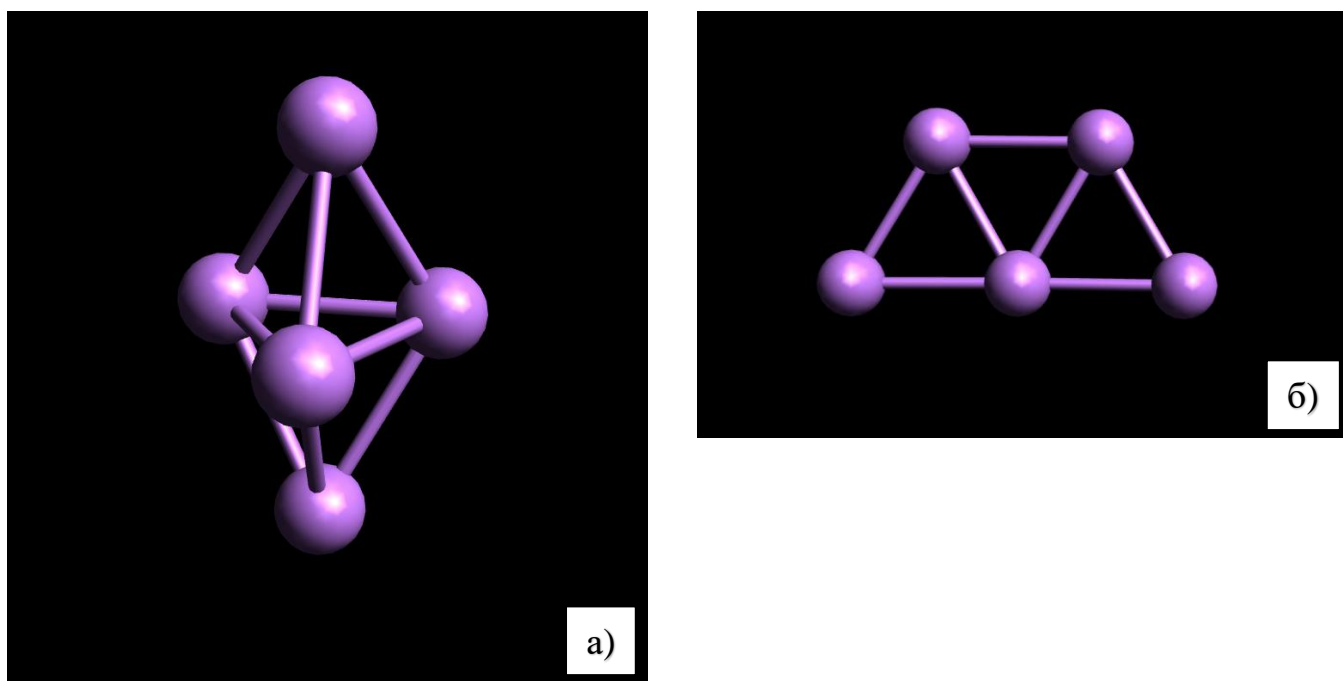


Рисунок 3.4.1 – Конфігурація Li_5 у вигляді: а) тригональна біпіраміда (симетрія D_{3h}), б) планарна структура (симетрія C_{2v})

Процес оптимізації застосовує різноманітні теоретичні підходи, аби гарантувати повне сканування конфігураційного простору. Методи необмеженого Гартрі-Фока виступають корисною відправною точкою для

систем з відкритою оболонкою, зокрема при попередньому огляді геометрії та характеристикі спінового стану [8]. Водночас, для точніших порівнянь енергії, зазвичай вдаються до теорії функціоналу густини з локальним наближенням густини або узагальненим градієнтним наближенням, адже вони ліпше враховують ефекти електронної кореляції [37]. Вибір теоретичного рівня набуває особливого значення під час роботи з майже виродженими структурами, де невеличкі різниці енергії між ізомерами вимагають ретельного методологічного аналізу [36].

Для виявлення найстійкішої конфігурації кластеру Li_5 було проведено детальну геометричну оптимізацію кожної з початкових структур, враховуючи різні мультиплетні стани. Обчислення проводились з використанням методів необмеженої теорії Гартрі–Фока та функціонала локального обміну-кореляції, що дозволяло враховувати електронну кореляцію на базовому рівні. Для порівняння енергетичних властивостей було проаналізовано загальну енергію системи, спінові значення $\langle S^2 \rangle$ та положення граничних молекулярних орбіталей (НОМО–LUMO).

Отримані результати продемонстрували, що компактна планарна конфігурація в дублетному стані ($S = 1/2$) мала найнижчу енергію, як у рамках методу необмеженої теорії Гартрі–Фока, так і в наближенні локальної густини. Ця структура характеризується чітко локалізованою електронною густиною навколо кожного атома літію та симетричним розподілом спінової густини. В даному випадку значення $\langle S^2 \rangle$ було близьким до теоретичного показника 0.75 для дублету, що вказує на мінімальну спінову контамінацію.

Натомість трикутна пірамідальна та лінійна конфігурації показали себе менш енергетично вигідними – різниця енергій становила 0.2–0.5 eV, залежно від обраного підходу. Хоча, в певних випадках, ці структури виявляли локальні мінімуми на енергетичній поверхні, що може вказувати на можливість існування метастабільних станів або збуджених конфігурацій. Деякі з них демонструвала цікаві особливості розподілу електронної густини – наприклад, делокалізацію зв'язків вздовж осі симетрії, чи асиметричну поляризацію

орбіталей, що може свідчити про динамічну перебудову структури в збуджених станах.

Окрему увагу було приділено аналізу щілині HOMO–LUMO, який продемонстрував чутливість до змін як геометрії, так і спінового стану. Для планарної конфігурації в дублетному стані розрив складав приблизно 1.4 eV (в рамках DFT), що вказує на відносну хімічну інертність та стабільність. В менш симетричних або збуджених станах цей розрив зменшувався до 0.8–1.0 eV, що вказує на потенційне збільшення реакційної здатності, або здатність до збудження під впливом зовнішніх факторів (наприклад, світла або електричного поля).

Енергетичні властивості кластеру Li_5 пов'язані зі змінами його геометрії та мультиплетної конфігурації. Отримані результати демонструють, що навіть у настільки малій системі можлива значна варіативність електронних та структурних особливостей. Це зумовлено впливом квантових ефектів, делокалізацією електронів та надзвичайно тонким балансуванням енергій між різними конфігураціями атомів. Цей ефект є ключовим для майбутнього використання літієвих кластерів.

3.5 Потенційне застосування отриманих результатів для отримання нових матеріалів для електроніки

Результати дослідження квантово-хімічного моделювання кластера Li_5 здатні мати практичне значення у створенні нових матеріалів для сучасної електроніки, зокрема у сфері наноелектроніки, квантових обчислень та енергоефективних пристроїв. Отримані дані стосовно електронної структури, делокалізації зарядів і магнітних властивостей кластера дають змогу прогнозувати його реакції у складних матеріалах, таких як металеві нанокompозити, молекулярні гетероструктури та квантові точки.

Однією з найперспективніших сфер застосування є розробка наноелектронних пристроїв, базуючись на кластерних матеріалах. Зокрема,

контрольована делокалізація електронів у Li_5 може бути застосована для створення високопровідних нанорозмірних шарів у гібридних напівпровідникових пристроях. Наприклад, інтегрування таких кластерів у тонкоплівкові структури дозволить змінювати їх електронні характеристики, у тому числі зменшити опір міжшарових контактів у транзисторах або збільшити ефективність сонячних елементів [19].

Крім цього, унікальні магнітні властивості сполуки Li_5 , котрі виникають через спінову поляризацію, відкривають перспективи для розвитку спінтроники. Зокрема, кластери, де спостерігається чітке феромагнітне впорядкування, можуть знайти застосування у якості основних компонентів спінових вентилів чи сенсорів, чутливих до магнітного поля. Враховуючи те, що спінова густина в Li_5 здебільшого сконцентрована на екваторіальних атомах, стає можливою модуляція магнітних властивостей за допомогою зовнішнього електричного поля, що є важливим для створення низькоенергетичних логічних елементів [34].

Також важливим є використання літєвих кластерів у каталітичних системах. Актуальним є їх застосування для прискорення електрохімічних реакцій, котрі відбуваються в матеріалах акумуляторів. Завдяки високій електронній рухливості та поляризованості Li_5 , інтегрування цих кластерів в електроди здатне покращити їх провідність і забезпечити більшу стабільність. Наприклад, кластери можуть бути використані як прошарки в літій-іонних акумуляторах, покращуючи кінетику переносу іонів та зменшуючи деградацію електродів [27].

Окремо треба відзначити потенціал використання Li_5 в квантових технологіях. Дискретні енергетичні рівні кластеру, що виникають внаслідок квантового утримання, роблять його як перспективним для втілення кубітів у твердотільних квантових пристроях. Зокрема, можливість контролю спінових станів за допомогою зовнішніх полів відкриває перспективи для розробки масштабованих квантових схем з високою точністю операцій [20].

Ще одним можливим напрямком застосування літієвих кластерів є створення нових різновидів хемічних сенсорів. Чутливість електронної структури Li_5 до зовнішніх впливів, таких як адсорбція газових молекул чи зміни локального електричного поля, дає підстави розглядати ці кластери як основу для розробки високочутливих детекторів. Зокрема, зміни провідності кластерних структур під час взаємодії з молекулами O_2 або H_2O можуть бути використані для контролю складу повітряного середовища. У той же час висока поверхнева активність Li_5 гарантує оперативну реакцію сенсорних систем, що є критично важливим для приладів реального часу.

Результати дослідження кластеру Li_5 створюють наукову основу для розробки нових функціональних матеріалів, які знадобляться в різних галузях електроніки. Подальші дослідження можуть бути зосереджені на експериментальній реалізації кластерних структур, покращенні їх стійкості та застосуванні їх в реальних пристроях.

ВИСНОВОК

У даній дипломній роботі було здійснено комплексне дослідження квантово-хімічної моделі кластерів літію, зокрема Li_5 , із застосуванням актуальних методів теорії функціоналу густини (DFT) та методу Гартрі-Фока (HF). Головну увагу зосереджено на аналізі електронної структури, розподілу електронної та спінової густини, а також впливу змін геометрії на характеристики системи. Здобуті результати дали змогу зробити низку важливих висновків стосовно природи хімічних зв'язків, магнітних властивостей та можливих застосувань літієвих кластерів.

Кластер Li_5 демонструє унікальні властивості, які об'єднують риси молекулярного та металевих станів. Геометрична оптимізація засвідчила, що найбільш стабільною конфігурацією є тригональна біпіраміда з симетрією D_{3h} , де екваторіальні та осеві зв'язки мають довжини $2,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$ та $2,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$ відповідно. Електронна будова кластера характеризується делокалізацією валентних електронів, що підтверджується розподілом електронної густини та наявністю ненуклеарних точок у міжатомних проміжках. Це свідчить про багатоцентровий характер хімічного зв'язку, типовий металевим системам, але з елементами ковалентності.

Аналіз енергетичного спектру виявив невелику щілину HOMO-LUMO ($0,75 \pm 0,05 \text{ eV}$), що підкреслює перехідний характер електронної будови між молекулярним і металевим станами. Така особливість робить Li_5 перспективним для застосування в наноелектроніці та квантових технологіях, де контроль над електронними станами має вирішальне значення. Спінова густина в кластері розподілена анізотропно, з концентрацією на екваторіальних атомах, що зумовлює його магнітні властивості. Феромагнітні взаємодії між неспареними електронами сприяють утворенню ефективного магнітного моменту, який, однак, є чутливим до зовнішніх впливів, зокрема електричних та магнітних полів.

Порівняльний аналіз методів Гартрі–Фока та теорії функціональної густини продемонстрував, що наближення локальної густини (LDA) краще враховує електронну кореляцію, що особливо важливо для опису делокалізованих станів у металевих кластерах. У той же час метод Гартрі–Фока лишається корисним для аналізу обмінних ефектів і спінової поляризації. Поєднання цих підходів дозволило отримати збалансовану картину електронної будови Li_5 , що підтверджується узгодженням з експериментальними даними, зокрема значеннями потенціалу іонізації та фотоелектронної спектроскопії.

Дослідження також підкреслило вплив геометричних змін на електронні властивості кластера. Зокрема, перехід до менш симетричних конфігурацій спричиняє зменшення щілини HOMO-LUMO та посилює реакційну здатність. Це відкриває перспективи для проектування матеріалів із потрібними властивостями через контроль геометрії кластерів.

Кластери літію, зокрема Li_5 , є корисними моделями для вивчення переходу від атомного стану до об'ємного металу. Отримані результати можуть бути використані для створення нових функціональних матеріалів, особливо в наноелектроніці, каталізі та квантових технологіях. Майбутні дослідження можуть зосереджуватися на вивченні більших кластерів, впливу зовнішніх полів та вдосконаленні точніших методів моделювання, які враховують динамічні ефекти.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Ekardt W. Metal Clusters // Berlin; Heidelberg: Springer. 1999. 215 p.
2. Parr R. G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules // New York: Oxford University Press. 1993. 333 p.
3. Jellinek J., Fantucci P. Theory of Atomic and Molecular Clusters // Berlin; Heidelberg: Springer. 1999. 250 p.
4. Jones R. O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // Reviews of Modern Physics. 1989. T. 61. C. 689–795.
5. Slater J. C. The Theory of Complex Spectra // New York: McGraw-Hill. 1929. 488 p.
6. Roos B. O. The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations // Advances in Chemical Physics. Hoboken: Wiley. 1987. T. 69. C. 399–445.
7. Martin R. M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods // Cambridge: Cambridge University Press. 2004. 642 p.
8. Szabo A., Ostlund N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory // Mineola: Dover Publications. 1996. 466 p.
9. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. 3rd ed. // Chichester: John Wiley & Sons. 2017. 677 p.
10. Levine I. N. Quantum Chemistry. 7th ed. // Boston: Pearson. 2014. 719 p.
11. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2nd ed. // Weinheim: Wiley-VCH. 2001. 306 p.
12. Helgaker T., Jørgensen P., Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory // Chichester: John Wiley & Sons. 2000. 888 p.
13. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review. 1965. T. 140, iss. 4A. C. A1133–A1138.

14. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Physical Review B*. 1981. T. 23, iss. 10. C. 5048–5079.
15. Perdew J. P., Levy M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies // *Physical Review Letters*. 1983. T. 51, iss. 20. C. 1884–1887.
16. Anisimov V. I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997. T. 9, iss. 3. C. 767–808.
17. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. T. 77, iss. 18. C. 3865–3868.
18. Brito B., Candido L., Rabelo J. N. T. Binding energies of small lithium clusters: A comparison of different theoretical calculations // *Journal of Applied Physics*. 2014. T. 115, iss. 2. Art. 024302.
19. Fournier R., Cheng J. B. Y., Wong A. Theoretical study of the structure of lithium clusters // *Journal of Chemical Physics*. 2003. T. 119, iss. 16. C. 8382–8390
20. Petruzielo F. R., Toulouse J., Umrigar C. Approaching Chemical Accuracy with Quantum Monte Carlo // *Journal of Chemical Physics*. 2012. T. 136, iss. 12. Art. 124116.
21. Alexandrova A. N. [та ін.]. Lithium cluster anions: photoelectron spectroscopy and ab initio calculations // *Journal of Physical Chemistry A*. 2011. T. 115, iss. 21. C. 5410–5419.
22. Koch W., Holthausen M. C. *A Chemist's Guide to DFT* // Weinheim: Wiley-VCH. 2001. 306 p.
23. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *Journal of Computational Chemistry*. 2006. T. 27, iss. 15. C. 1787–1799.

24. Ansarino M., Zorriasatein S. Density functional investigation of structures and energetics of pure and Sn-doped small lithium clusters // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2012. T. 998. C. 10–15.
25. Ichikawa K., Nozaki H., Komazawa N., Tachibana A. Theoretical study of lithium clusters by electronic stress tensor // *Journal of Chemical Physics*. 2013. T. 138, iss. 12. Art. 124304.
26. Karachi S. S., Eskandari K. Bonding in the high spin lithium clusters: Non-nuclear attractors play a crucial role // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2023. T. 1222. Art. 114098.
27. Brito B. G. A., Cândido L., Rabelo J. N. Teixeira, Hai G.-Q. Binding energies of small lithium clusters: A comparison of different theoretical calculations // *Journal of Applied Physics*. 2014. T. 115, iss. 2. Art. 024302.
28. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *Journal of Computational Chemistry*. 2012. T. 33, iss. 5. C. 580–592.
29. Bader R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* // Oxford: Clarendon Press. 1994. 448 p.
30. Becke A. D., Edgecombe K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems // *Journal of Chemical Physics*. 1990. T. 92, iss. 9. C. 5397–5402.
31. Gardet G., Rogemond F., Chermette H. Density functional theory study of some structural and energetic properties of small lithium clusters // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 1996. T. 367, iss. 1. C. 11–18.
32. Knight W. D. [та ін.]. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters // *Physical Review Letters*. 1984. T. 52, iss. 24. C. 2141–2143.
33. Davidson E. R., Feller D. Basis set selection for molecular calculations // *Chemical Reviews*. 1986. T. 86, iss. 4. C. 681–696.
34. Neese F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling // *Journal of Chemical Physics*. 2009. T. 131, iss. 14. Art. 141101.

35. Calaminici P., Köster A. M., Jug K., Zimmermann B. Structure and stability of small copper clusters // *Journal of Chemical Physics*. 2002. T. 116, iss. 24. C. 10706–10712.
36. Jellinek J., Acioli P. H. Structural and electronic properties and their dependence on potential and method // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. T. 154, iss. 21. Art. 214302.
37. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *Journal of Chemical Physics*. 1993. T. 98, iss. 7. C. 5648–5652.
38. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. // Hoboken: John Wiley & Sons. 2005. 680 p.
39. Kübler J. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. 2nd ed. // Berlin; Heidelberg: Springer. 2021. 306 p.
40. Bersuker I. B. *The Jahn-Teller Effect* // Cambridge: Cambridge University Press. 2006. 802 p.