

Indeksy reaktywności chemicznej w termodynamicznym rozszerzeniu teorii funkcjonałów gęstości spinowej i jej granicy zero temperaturowej

Alimohammad Malek

Promotor Prof. dr. hab. Andrzej Holas
Promotor pomocniczy Dr. Robert Balawender

Streszczenie pracy doktorskiej

Prezentowana rozprawa doktorska koncentruje się na dwóch tematykach: interpretacji pojęć (conceptual part) i jakości obliczeń (computational part), obie powiązane z rozszerzeniem temperaturowym (FT) teorii funkcjonałów gęstości (DFT). FT-DFT pozwala rozszerzyć stosowalność metody na układy z niecałkowitą liczbą elektronów i niecałkowitą liczbą spinową. Takie rozszerzenie jest istotne z dwóch powodów: gwarantuje, że wszystkie pochodne funkcjonalne funkcji stanu, a więc wszystkie potencjały, są poprawnie zdefiniowane w całej domenie oraz pozwala na opisywanie układu otwartego, który może wymieniać elektrony z otoczeniem.

W części konceptualnej, w sposób systematyczny wyprowadzono pełen zestaw funkcji odpowiedzi do trzeciego rzędu w ramach FT-DFT (otrzymane wyrażenia są poprawne dla dowolnej metody obliczeniowej chemii kwantowej). Wykorzystując otrzymane wyniki, rola klasycznych indeksów reaktywności: elektroujemności Mulliken'a i twardości Pearson'a-Parr'a (μ_{MP} i η_{PP}) została zbadana w układach spinowo niespolaryzowanych. Otrzymane wyniki rewidują tradycyjną interpretację twardości, jako drugiej pochodnej energii. Według nowej interpretacji, η_{PP} jest amplitudą temperaturowej domieszki (poprawki) do energii stanu podstawowego oraz regulatorem jej temperaturowego czynnika tłumiącego. W oparciu o te dwie wielkości, μ_{MP} i η_{PP} , otrzymano zestaw pochodnych względem temperatury (dokładniej odwrotności temperatury) oraz liczby elektronów, aż do trzeciego rzędu. W ostatniej części, wzorce nieciągłości pochodnych energii względem liczby elektronów i liczby spinowej zostały przedstawione i zbadane.

W części obliczeniowej, badano jakość funkcjonałów korelacyjno-wymiennych sprawdzając, na przykładzie kilku atomów, spełnienie czterech właściwości związanych z niecałkowitą ilością elektronów. W ostatnie części, badano jakość funkcji Fukui (FF) w zależności od użytej metody obliczeniowej i funkcjonału korelacyjno-wymiennego. Okazało się, że metoda różnic skończonych daje FF lepszej jakości niż metoda analityczna, co widać poprzez porównanie z FF otrzymaną przy pomocy pełnej metody oddziaływania konfiguracji (full CI). Dla dużej liczby cząsteczek, najlepsze wyniki otrzymano w przypadku funkcjonału PBE. W przypadkach atomów, odstępstwa od liniowości i stałości dla tego funkcjonału są znacznie większe niż w przypadku funkcjonałów CAM-B3LYP i rCAM-B3LYP.