

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Kraków, październik 2004

Raport Nr 1949/PS

**Własności tlenku glinu na podstawie
obliczeń komputerowych**

Zbigniew Łodziana

Rozprawa habilitacyjna – Habilitation Thesis

Rodzicom

Abstract

The following dissertation is a collection of six original papers concerning *ab initio* studies of aluminum oxide (alumina). Alumina is one of the most important substrates in catalysis.

The properties of the α - Al_2O_3 (corundum) surface are considered with respect to surface stoichiometry and surrounding environment. It is shown, based on quantum mechanical calculations, that the interaction of the oxide surface with metals (Pd and Cu) strongly depends on the local surface stoichiometry, and that linear defects interact with metal significantly more strongly. A model of the (0001) corundum surface in a water environment is formulated and the surface phase diagram with respect to temperature and partial pressure of water vapor is presented. The mutual stability of α and θ Al_2O_3 is investigated, leading to the conclusion that corundum is always more stable in the crystalline form below the melting temperature. Calculations supported by experimental data allow us to formulate a new perspective on the understanding of the stability of the high surface area θ - Al_2O_3 as a porous phase thermodynamic ground state, when the surface is covered by water.

The included papers are preceded by an introduction to the properties and applications of aluminum oxide and a short critical review of density functional theory, the method used in the presented work.

Abstrakt

Poniższa rozprawa jest zbiorem sześciu prac oryginalnych dotyczących teoretycznego badania własności tlenku glinu metodą *ab initio*. Tlenek glinu jest jednym z najważniejszych materiałów służących jako podłoże w układach katalitycznych.

Rozważane są własności powierzchni α -Al₂O₃ (korundu) ze względu na ich stechiometrię jak również warunki fizyczne, w których tlenek się znajduje. Pokazano drogą obliczeń kwantowo-mechanicznych, że oddziaływanie powierzchni tlenku z metalami (Pd oraz Cu) bardzo silnie zależy od lokalnych własności powierzchni oraz, że występujące na powierzchni defekty liniowe wykazują znacznie silniejsze oddziaływanie z metalem. Sformułowano model opisujący zachowanie powierzchni (0001) korundu w atmosferze zawierającej wodę przy pomocy którego wyznaczono diagram fazowy tej powierzchni w zależności od ciśnienia parcjalego wody i temperatury. Przeanalizowano wzajemną stabilność faz α oraz θ Al₂O₃ pokazując, że w formie krystalicznej faza korundu jest zawsze stabilna poniżej temperatury topnienia. Przedstawiono obliczenia, poparte danymi eksperymentalnymi, które pozwoliły sformułować nowe rozumienie stabilności fazy θ -Al₂O₃ o dużej powierzchni właściwej jako termodynamicznego stanu podstawowego porowatej struktury, której powierzchnia pokryta jest grupami wodorotlenowymi.

Przedstawione prace poprzedzone są wprowadzeniem w tematykę związaną z własnościami i zastosowaniem tlenku glinu oraz krytycznym przedstawieniem teorii funkcjonału gęstości jako metody użytej do obliczeń.

1	Słowo wstępne	2
2	Tlenki metali	4
2.1	Fizyka powierzchni tlenków metali	4
2.2	Teoretyczny opis tlenków metali	6
2.3	Eksperymentalne metody badania powierzchni tlenków metali	6
2.4	Przykłady zastosowania i ciekawych własności tlenków metali	6
2.5	Tlenki jako podkład aktywnych nano-cząsteczek metalu	7
3	Tlenek glinu	9
3.1	Termiczny rozkład bemitu	10
3.2	Produkty rozkładu bemitu	10
3.2.1	Faza α tlenku glinu	11
3.2.2	Faza κ tlenku glinu	11
3.2.3	Faza θ tlenku glinu	12
3.2.4	Fazy przejściowe tlenku glinu o strukturze spinelu	12
3.3	Porowatość tlenków metali w funkcji temperatury	13
3.4	Cienkie warstwy tlenku glinu na stopach NiAl	14
4	Powierzchnia tlenku glinu	15
4.1	Klasyfikacja powierzchni tlenków metali	16
4.2	Modelowa powierzchnia (0001) α -Al ₂ O ₃	18
4.3	Teoretyczny opis powierzchni (0001) α -Al ₂ O ₃	20
4.4	Dygresja na temat energii powierzchniowej	21
4.5	Oddziaływanie powierzchni z metalami	22
4.6	Stabilność fazy krystalicznej Al ₂ O ₃	23
4.7	Powierzchnia fazy przejściowej Al ₂ O ₃	23
5	Podsumowanie i perspektywy	27
6	Wykaz skrótów	29
	Podziękowania	30
7	Literatura	31
8	Dodatek	42
8.1	Podstawowy formalizm mechaniki kwantowej	42
8.2	Teoria funkcjonału gęstości	43
8.2.1	Funkcjonał korelacyjno-wymienny	45
8.2.2	Przybliżenie lokalnej gęstości elektronów (LDA)	46
8.2.3	Spin elektronów (LSDA)	46
8.2.4	Gradient gęstości ładunku (GGA)	46
8.2.5	Meta-GGA	47
8.2.6	Funkcjonały mieszane	47
8.3	Funkcje bazowe	48
8.4	Pseudopotencjały	49
8.4.1	Pseudopotencjały zachowujące normę	50
8.4.2	Miękkie pseudopotencjały	50
8.4.3	PAW	50
8.5	Implementacja	51
8.6	Problemy DFT	51
8.6.1	Metoda LDA+U	51
8.6.2	Oddziaływanie Van der Waalsa	52
8.6.3	Samoodziaływanie elektronów	52
8.6.4	Załamaniem się przybliżenia adiabaticznego	52
8.7	Wyjście poza stan podstawowy sieci krystalicznej	53
8.8	Opis powierzchni	53
9	Prace oryginalne	54

1 Słowo wstępne.

Wiek XX przyniósł poznanie atomowej budowy materii, co zaowocowało rozwojem nowych dziedzin ludzkiej działalności takich jak: biologia molekularna, inżynieria materiałowa czy chemia syntetyczna bezpośrednio związana z farmaceutyką. Szalony postęp w tych dziedzinach, który dokonał się na przełomie ostatnich lat sprawił, iż zatarła się granica pomiędzy badaniami czysto naukowymi, a tym co od lat uchodziło za domenę inżynierii. Takie osiągnięcia jak wyznaczanie ludzkiego genomu, synteza cząsteczek chemicznych o prawie dowolnym kształcie i składzie, obserwacje atomowej struktury powierzchni przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego, manipulacja pojedynczymi atomami są już praktyką codzienną, choć jeszcze kilkanaście lat temu wydawały się nieosiągalne.

Rozwój w wymienionych dziedzinach byłby niemożliwy bez odkryć fizyki dokonanych w początkach XX wieku, szczególnie odkrycia kwantowego opisu materii. Niebagatelną konsekwencją odkrycia elektronowej struktury materii był rozwój technik elektronicznych i obliczeniowych. To on w dużej mierze, umożliwił postęp w sferze nowych technik eksperymentalnych i komputerowych.

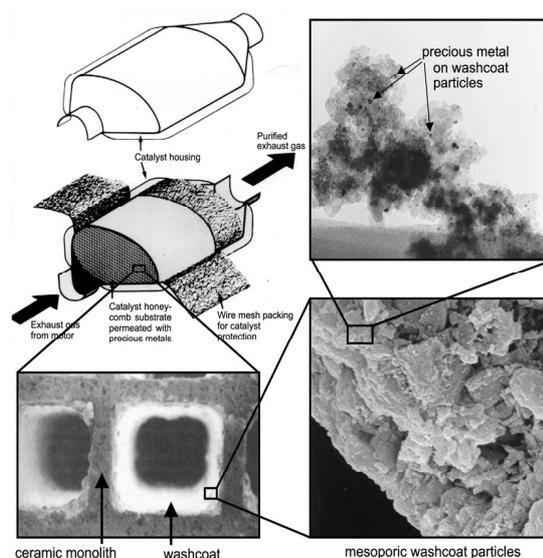
W tym kontekście, na przełomie wieków, fizyka (stosowana) stanęła przed nowymi wyzwaniami związanymi przede wszystkim z gwałtowną potrzebą rozwoju technologii na poziomie molekularnym, a nawet atomowym, które są nadzieją społeczeństw na dalszy rozwój. Można śmiało powiedzieć, że tutaj przebiega granica pomiędzy nauką czy badaniami podstawowymi, a technologią prowadzącą wprost do wykorzystania wyników badań. Badania podstawowe są nadal centralnym punktem zainteresowania fizyki XXI wieku, jednak coraz bardziej są one stymulowane potrzebami technologicznymi.

Jedną z bardzo ważnych dziedzin obszaru badań atomowej struktury materii wymienimy zagadnienia związane z katalizą chemiczną, gdzie poprzez dogłębne zrozumienie zjawisk kryjących się za najprostszymi reakcjami chemicznymi próbuje się tworzyć układy o własnościach skrojonych precyzyjnie, tak by otrzymać maksymalną wydajność i selektywność określonych reakcji chemicznych. To zaś wiąże się z inżynierią materiałową, która próbuje tworzyć nowe materiały o nieznanych dotychczas własnościach ściśle dopasowanych do stawianych im zastosowań. Biologia molekularna jest też bliska zagadnieniom katalizy, w tym przypadku zachodzących w organizmach żywych. Przykład ten pokazuje, jak niewyraźna jest obecnie klasyczna granica pomiędzy chemią, biologią i fizyką.

Inne przykłady przenikania fizyki i inżynierii to zagadnienia związane z poszukiwaniem nowych alternatywnych źródeł energii, gdzie wiele problemów, takich jak magazynowanie wodoru, optymalizacja działania ogniw paliwowych, stworzenie wydajnych, tanich układów zdolnych przekształcać energię słoneczną na taką, która jest łatwa do wykorzystania w gospodarce czeka na swoje rozwiązanie. Rozszyfrowanie tych i wielu innych problemów nie jest możliwe bez dogłębnego zrozumienia podstawowych praw przyrody rządzących światem atomowym.

Aby możliwy był postęp techniczny, konieczne jest prowadzenie badań, a w tym przypadku niebagatelnym problemem są ich koszty, szczególnie wysokie gdy idzie o poznanie materii na poziomie atomowym. Inną barierę stanowią także ograniczenia metod badawczych, które nie mogą prowadzić do głębszego poznania atomowej struktury niektórych materiałów z przyczyn czysto fizycznych. Należy tu wymienić badanie tlenków metali – materiałów ceramicznych o niezerowej przerwie energetycznej (izolatorów). Obrazowanie powierzchni czy ogólnie badanie ich struktury atomowej nie jest możliwe tradycyjnymi metodami mikroskopii elektronowej, czy mikroskopii tunelowej (ze względu na brak obsadzenia stanów elektronowych na powierzchni Fermiego). Pomimo, że ciągle pojawiają się obiecujące próby w chwili obecnej bardzo trudno jest otrzymywać jednoznacznie interpretowalne wyniki eksperymentalne w tym przypadku. Właśnie ten obszar badawczy jest terenem gdzie metody teoretyczne znajdują szerokie zastosowanie i są praktycznie nieodzowne do poprawnej interpretacji wyników eksperymentalnych.

Posłużmy się konkretnym przykładem, który jest przedstawiony na rysunku 1-1. Jest to schemat urządzenia zwanego katalizatorem, które znajduje się w każdym nowoczesnym



Rysunek 1-1 Schemat katalizatora samochodowego. Kolejne powiększenia pokazują złożoną strukturę urządzenia. (Zaczerpnięte z: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 1997)

samochodzie. Kolejne powiększenia pokazują jego złożoną budowę. Składa się on z konstrukcji w kształcie plastra miodu, na którą naniesiony jest materiał porowaty służący za podkład nano-cząsteczkom metalu (rutenu, palladu itp.), który jest aktywnym katalizatorem. Materiałem porowatym jest bardzo często tlenek glinu, który posiada powierzchnię właściwą rzędu $100 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ i jest stabilny w takiej postaci nawet w temperaturach rzędu 1000 stopni Celsjusza. Opracowanie nowych, bardziej wydajnych konstrukcji tego urządzenia obecnie oparte jest o metodę prób i błędów, gdyż brak nam podstawowej wiedzy na temat własności materiałów w skali nanometrów – prawy górny róg rysunku 1-1.

Pomimo kilkudziesięciu lat intensywnych badań nad jego własnościami materiał ten jest ciągle substancją bardzo tajemniczą. Z jednej strony istnieje jako materiał bardzo porowaty, z drugiej tworzy bardzo twarde monokryształy (jest drugim po diamencie najtwardszym znanym minerałem ziemskim) i używany jest jako trwała powłoka ochronna. Szerokie spektrum jego własności i brak fundamentalnej wiedzy na temat jego własności mikroskopowych sprawiły, że został on wybrany jako temat niniejszej pracy. Autor próbuje odpowiedzieć na pytania: dlaczego powierzchnia właściwa tego tlenku jest stabilna w wysokich temperaturach podczas gdy inne tlenki, na przykład tlenek cyrkonu ulegają w nich spiekaniu tracąc własności porowate? Jakie są własności powierzchni i interfejsów Al_2O_3 ? Jak wygląda wzajemna stabilność różnych faz tego materiału?

Zbiór poniższych prac wpisuje się w zakres poznania tajemnic atomowej budowy materii przy pomocy nowoczesnych metod teoretycznych, gdyż autor posługuje się metodą funkcyjonału gęstości elektronów. Autor nie ogranicza się tylko do badania i przewidywania własności Al_2O_3 ale gdzie tylko jest to możliwe szuka kontaktu z weryfikacją eksperymentalną, wręcz podporządkowując jej swoje poszukiwania. Prezentowana praca jest zbiorem sześciu prac oryginalnych powstałych w latach 2001 – 2004, poprzedzonych obszernym wstępem do problemów leżących u podstaw badań Al_2O_3 . Metoda funkcyjonału gęstości i praktyczne jej wykorzystanie została opisana w dodatku.

2 Tlenki metali

Kataliza chemiczna jest procesem modyfikującym w pożądanym sposobie przebieg reakcji chemicznych. Tym samym produkt reakcji może być otrzymany bardziej wydajnie, jednocześnie reakcja chemiczna może być bardziej selektywna [CHO03, SAM94].

Przykładem procesu katalitycznego może być utlenienie tlenku węgla: $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$, w obecności rutenu [CHO03, SCH01]. Przebieg tej reakcji można podzielić na pojedyncze „kroki” reakcji:

- Adsorpcję i dysocjację tlenu na powierzchni metalu;
- Adsorpcję tlenku węgla na powierzchni metalu;
- Syntezę dwutlenku węgla w postaci zaadsorbowanej;
- Desorpcję CO_2 .

W określonych warunkach termodynamicznych reakcja posiada optymalną wydajność, jednak oczywistym jest, że wydajność ta ograniczona jest dostępnością powierzchni metalu. Proces można zoptymalizować używając zamiast powierzchni monokryształu rutenu jego nano-cząstek. W tym przypadku muszą one znajdować się na jakimś podkładzie, tym lepszym, im większą powierzchnię właściwą posiada. Jednym z najczęściej stosowanych podkładów jest tlenek glinu, a to ze względu na fakt, że posiada on powierzchnię rzędu 100-300 m²/g, będąc jednocześnie bardzo stabilnym w funkcji temperatury [WEF87]. Często jego rola nie ogranicza się tylko do bycia podkładem ale sam jest aktywnym elementem reakcji chemicznej. Jak ważnym jest ten materiał niech świadczy fakt, że światowa produkcja tlenku glinu od lat utrzymuje się na poziomie 30-100 milionów ton rocznie [WEF87]. Niemniej ważnym z punktu widzenia społecznego jest wartość ekonomiczna przemysłu opartego o procesy katalityczne, która wynosi około 100 miliardów dolarów rocznie [CHO03].

Fakty te sprawiają, że procesy katalityczne od lat znajdują się w centrum zainteresowań badawczych i to zarówno tych będących badaniami podstawowymi [SCH01] jak i badań przemysłowych [CHO03].

Na początku XXI wieku nasze zrozumienie na poziomie atomowym zjawisk kryjących się za procesami katalitycznymi jest ciągle niedoskonałe. Wiele już osiągnięto (np. zrozumienie podstawowych mechanizmów rządzących syntezą amoniaku [STO85]), jednak ilość niewiadomych jest ogromna. Największe sukcesy osiągnięto w zrozumieniu roli metali jako katalizatorów oraz w poznaniu poszczególnych etapów reakcji [SCH01]. Rozwój technik komputerowych spowodował, że zaczęto również zwracać uwagę na materiały będące podkładem badając wzajemny wpływ podłoża i aktywnego chemicznie metalu. Materiałami podkładowymi są najczęściej tlenki metali, na których skupiona zostanie uwaga w następnych paragrafach.

2.1 Fizyka powierzchni tlenków metali

Związki chemiczne zawierające tlen, zwane dalej tlenkami, charakteryzują się różnorodnością własności fizyko-chemicznych. Występują one w postaci stałej (MgO) jak i gazowej (CO_2), jako kryształy mogą posiadać bardzo prostą strukturę (MgO) ale istnieją też dużo bardziej skomplikowane formy jak oliwiny ($MgSiO_4$), czy syntetycznie otrzymywane materiały nadprzewodzące (YBaCuO). Bogactwo strukturalne tlenków idzie w parze z różnorodnością ich własności elektronowych i magnetycznych. I tak, oprócz doskonałych izolatorów (Al_2O_3) tlenki mogą również charakteryzować się przewodnictwem elektrycznym (Fe_3O_4) [WAL02, GAR04]. Najczęściej są paramagnetykami, jednak różnorodne struktury magnetyczne nie są obce tlenkom metali przejściowych [SOH02, MIL98, JIN94].

Związki zawierające tlen są podstawowym składnikiem skorupy ziemskiej [EBR] (występują najczęściej w postaci krzemianów, czy związków glinu). I tak wszelkiego rodzaju gliny, składają się z tlenków, w których strukturę krystaliczną dodatkowo wbudowana jest woda, tlenkami są różnego rodzaju rudy metali oraz minerały występujące głęboko w skorupie ziemskiej. Jako składniki skorupy ziemskiej tlenki metali są przedmiotem zainteresowania geofizyki. Na przykład poznanie budowy czy dynamiki płaszcza ziemskiego wymaga znajomości struktury, własności elastycznych tlenków metali takich jak na przykład oliwiny, w wysokich temperaturach i ciśnieniach. Badania geofizyczne w tym kierunku prowadzone są bardzo intensywnie, na dowód niech posłużą przykłady wyznaczenia nowych wysokociśnieniowych form oliwinów [MAK04, ITA04, OGA04]. W tej dziedzinie fizyka teoretyczna odnosi znaczące sukcesy, ponieważ eksperymentalne badanie własności materiałów poddanych wysokim ciśnieniom (rzędu 100 GPa, panującym na głębokości 20-50 km) i ekstremalnym temperaturom jest bardzo kosztowne i skomplikowane.

Związki, zawierające w swojej strukturze tlen, są również ciekawe z powodu wielorakich zastosowań, na przykład: w katalizie chemicznej [FRE02], mikroelektronice [GEU00, PAR01], medycynie [TOM04], wykorzystywane jako powłoki ochronne [RUP01] i w wielu innych dziedzinach.

Niestety, nasza znajomość własności tlenków jest dużo gorsza od znajomości metali [NOG01]. Dotyczy to zarówno struktury krystalicznej, elektronowej czy magnetycznej, ale szczególnie widoczne jest w przypadku powierzchni, których różnorodność sprawia, że proste przeniesienie koncepcji znanych z opisu metali nie znajduje tu szerszego zastosowania [NOG01].

Bogactwo własności tlenków metali wynika z jonowo-kowalencyjnego charakteru wiązania pomiędzy kationem metalu i anionem tlenu [NOG01]. Elektrony walencyjne wykazują tendencje do lokalizacji (orbitale d metali przejściowych), jednocześnie będąc zdelocalizowane w wyniku hybrydyzacji z orbitalem p tlenu. Dodając do tego częste istnienie kilku stopni utlenienia metalu otrzymujemy układy trudne do opisu teoretycznego i badań eksperymentalnych.

Być może z powodu potencjalnych zastosowań technologicznych, być może ze względu na ciągły brak podstawowej wiedzy, zainteresowanie tlenkami staje się coraz większe. W ostatnich latach pojawiło się kilka spektakularnych sukcesów związanych z badaniem tlenków metali. W roku 1986 odkryto nadprzewodniki wysokotemperaturowe [BED88], co zostało uhonorowane przyznaniem w roku 1987 nagrody Nobla J. G. Bednorzowi i K. A. Müllerowi. Odkrycie nadprzewodników wysokotemperaturowych miało wielki wpływ na zwiększenie zainteresowania tlenkami metali. Mniej więcej w tym czasie odkryto efekt wielkiej magnetorezystancji [JIN92, HEL93, MIL98]. W ostatnich latach przewidziano teoretycznie istnienie nowej fazy stałego dwutlenku węgla (CO_2) o strukturze α -kwarcu i wiązaniu kowalencyjnym [IOT98, SER99] (w przeciwieństwie do kubicznych kryształów molekularnego α - CO_2 , znanych od lat). Odkrycie to zostało potwierdzone eksperymentalnie [IOT98] i wzbudza ciągle zainteresowanie, gdyż ta nowa forma CO_2 jest substancją bardzo twardą.

Fizyka powierzchni tlenków metali stanowi odrębną dziedzinę, która zaczęła rozwijać się stosunkowo niedawno. Jej rozwój nastąpił dopiero po opracowaniu eksperymentalnych metod preparatyki i charakterystyki powierzchni, czyli mniej więcej w ostatnich 30 latach. Duże zapóźnienie fizyki powierzchni tlenków metali w stosunku do analogicznej dziedziny fizyki metali i półprzewodników, wynika przede wszystkim z trudności eksperymentalnych badań nad materiałami posiadającymi przerwę energetyczną. Ulegają one naładowaniu elektrostatycznemu podczas badań z użyciem elektronów – podstawowym narzędziem badawczym powierzchni na poziomie atomowym, co bardzo utrudnia, o ile nie uniemożliwia ich poznanie.

Badanie powierzchni stanowi dodatkowe wyzwanie, gdyż powierzchnia jest układem o zredukowanym wymiarze, co wiąże się z modyfikacją struktury atomowej i elektronowej. Atomy powierzchniowe posiadają mniejszą liczbę sąsiadów niż te wewnątrz kryształu, co sprawia, że podczas relaksacji często zmienia się ich położenie w strukturze krystalograficznej, jak również ich wzajemne wiązanie z atomami wewnątrz kryształu.

2.2 Teoretyczny opis tlenków metali

Najprostszymi modelami struktur jonowych tlenków metali są modele oparte na oddziaływaniu Coulombowskim pomiędzy atomami [ASC76]. Stosunkowo dobrze opisują one własności strukturalne, nie dają jednak odpowiedzi na pytania dotyczące struktury elektronowej. Często struktura elektronowa i krystaliczna wzajemnie się determinują przez co obraz tlenków jako układu ładunków punktowych się załamuje.

Rozwój metod półempirycznych, takich jak przybliżenie ciasnego wiązania, metod opartych na formalizmie Hartree-Focka, czy metod funkcjonału gęstości dały wgląd na wzajemny wpływ struktury krystalicznej i elektronowej tlenków ale też otworzyły drogę do wielu nowych pytań. W roku 2004 nie istnieje uniwersalna metoda pozwalająca opisać układy silnie skorelowanych elektronów, czy zachowanie własności elektronowych w stanie wzbudzonym. Dokładny opis metod i problemów związanych z teoretycznym opisem materiałów ceramicznych nie leży w zakresie tej pracy, zainteresowany czytelnik może skorzystać z doskonałej pracy przeglądowej [NOG01]. Metoda funkcjonału gęstości, która została użyta w poniższej pracy jest opisana w dodatku.

2.3 Eksperymentalne metody badania powierzchni tlenków metali

Metody badania tlenków metali, a szczególnie ich powierzchni możemy podzielić na: metody spektroskopowe, metody mikroskopowe oraz metody dyfrakcyjne. Wymieńmy najistotniejsze obecnie metody: badania struktury elektronowej: XPS, AES, EXAFS; badania struktury: XRD, dyfrakcja neutronów, LEED; mikroskopia elektronowa TEM (metoda ma bardzo ograniczone zastosowanie ze względu na gromadzenie się ładunków elektrycznych na badanej substancji [HAN02]), STM (ograniczone zastosowanie metody wynika z istnienia przerwy energetycznej i braku tunelowania elektronów, jednakże cienkie warstwy tlenków mogą być analizowane tą metodą [HAN99]), AFM – stosunkowo niedawno pojawiła się możliwość badania struktury atomowej tą metodą w tak zwanym trybie rezonansowym (modzie dynamicznym) [WER03, BAR01]. Ważną metodą jest również spektroskopia promieni podczerwonych (IR).

Wszystkie metody opisane są w doskonałej monografii A. Olesia [OLE83] lub pracy [FRE02], do których odsyłamy zainteresowanego szczegółami czytelnika. W tym miejscu warto zauważyć, że badania powierzchni wykonywane są często w komorach ultrawysokiej próżni (UHV), co nie zawsze odpowiada warunkom rzeczywistym, w jakich znajdują się interesujące nas materiały. Stąd interpretacja i przeniesienie wyników otrzymanych w warunkach UHV do rzeczywistych wymaga rozważań.

2.4 Przykłady zastosowania i ciekawych własności tlenków metali

Zamieszczone poniżej trzy przykłady ilustrują tezę jak ciekawymi substancjami są tlenki metali i to nie tylko z powodu słabej wiedzy na ich temat ale przede wszystkim z punktu widzenia ich zastosowań.

Tlenek tytanu (TiO_2) jest związkiem występującym w kilku postaciach strukturalnych: w fazie rutyłu, anatazu i brukitu [RAN02]. Ciekawą własnością tego związku jest jego aktywność foto-chemiczna [BAK02]. Związek ten jest silnym utleniaczem, rozkładającym związki organiczne pod wpływem promieniowania ultrafioletowego [FUJ75,

MAT04, SHA02]. To sprawia, że znajduje on zastosowanie w powłokach samoczyszczących. Ten sam proces znajduje zastosowanie w niszczeniu toksycznych substancji czy bakterii. Praktyczne zastosowanie pokazuje jak ważnym jest badanie tego tlenku, tym bardziej, że nieznaną jest przyczyna dla której TiO_2 jest aktywnym utleniaczem, nie wiadomo również, dlaczego faza anatazu wykazuje silniejsze od innych faz właściwości w tym kierunku.

Ciekawym tlenkiem jest również AMnO_3 (gdzie A: La, lub inny metal ziemi rzadkiej), dzięki któremu odkryto tak zwany efekt „colossal magnetoresistance” [HEL93, JIN94]. Wykorzystanie efektu wielkiej magnetorezystancji spowodowało ogromny postęp w konstrukcji magnetycznych nośników informacji (dysków twardych, których pojemność wzrosła o dwa rzędy wielkości w ciągu kilku lat), dalszy postęp jest spodziewany właśnie w oparciu o efekty odkryte w LaMnO_3 . Związki oparte o tlenki manganu wykazują bardzo silne oddziaływanie wzajemne elektronów oraz elektronów z fononami. Wielkość tego oddziaływania dodatkowo może być „regulowana” składem chemicznym, temperaturą czy polem magnetycznym. To sprawia, że potencjał badawczy kryjący się w tlenkach jest ogromny, tym bardziej, że większość zagadnień związanych z korelacjami elektronowo-fononowymi jest słabo poznana.

Ostatnim przykładem niech będzie tlenek glinu (Al_2O_3) – materiał, który znalazł zastosowanie jako doskonały podkład katalityczny. Bez niego rozwój nowoczesnej motoryzacji jest nie do pomyślenia, gdyż reakcja odsiarczania z frakcji ropy naftowej (HDS) opiera się na układach wykorzystujących Al_2O_3 jako podkład [TOP96]. Tlenek ten, znajduje również zastosowanie w wielu katalizatorach samochodowych, czy narzędziach w których wykorzystuje się jego dużą twardość. Dokładne zrozumienie jego własności wydaje się niezbędne do poprawy efektywności wymienionych układów, tym samym do eliminacji zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Ciekawostką jest fakt, że Al_2O_3 jest jednym z 20 materiałów (jedynym tlenkiem metalu) dopuszczonych do stosowania wewnątrz organizmu ludzkiego [TOM04], zyskując na znaczeniu w ortopedii. Prezentowana praca jest poświęcona badaniom właściwości tego tlenku.

2.5 Tlenki jako podkład aktywnych nano-cząsteczek metalu

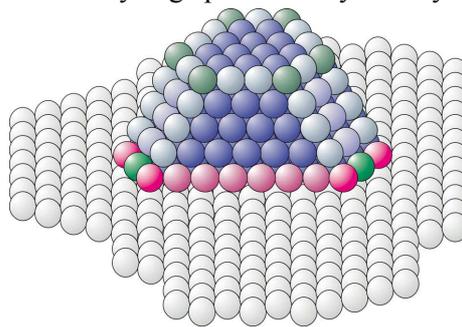
Duże sukcesy osiągnięte w badaniach aktywnych nano-cząsteczek metalu spowodowały coraz większe zainteresowanie rolą jaką spełnia tlenek metalu, na którym metal się znajduje. Schemat katalitycznie aktywnej cząstki metalu umieszczonej na podłożu przedstawiony jest na rysunku 2-1.

W przedstawionym układzie rodzaj i charakter interfejsu metal/tlenek są najistotniejszymi pytaniami pozostającymi bez odpowiedzi. Odkrycie przez Harutę [HAR97] dużej aktywności nano-cząsteczek złota jako materiału katalizującego utlenianie tlenku węgla dało pierwszy impuls do badań w tym kierunku. Nie wiadomo czy podkład spełnia jakąś aktywną rolę modyfikując właściwości nano-cząstek metalu, a jeśli spełnia – to jaką? [LOP02, HAR97, VAL98]. Nie wiadomo czy właściwości tlenku są modyfikowane obecnością nano-cząstek na jego powierzchni. Bez odpowiedzi na te pytania wgląd w elementarne kroki reakcji chemicznych, takich jak powstawanie czy rozpad wiązań atomowych jest niemożliwy.

Kształt nano-cząstek metalu zależny jest od energii ich oddziaływania z podłożem. Wiadomo, że modyfikacja powierzchni tlenków, na przykład poprzez pokrycie ich wodą lub innymi zanieczyszczeniami, zmienia wzrost cząstek metalu, powodując nawet tworzenie się mono-warstwy [FRE02]. Wiadomo, że defekty powierzchni (stopnie) są odpowiedzialne za wiele ciekawych własności metali [FRE02], nie jest jednak jasne jak defekty powierzchni tlenków modyfikują ich oddziaływanie z zaadsorbowanym metalem.

Innym problemem jest zrozumienie mechanizmu powstawania nano-cząsteczek, co być może pozwoli kontrolować strukturę cząstek metalu, tym samym kontrolę ich własności. Do tego niezbędny jest wgląd w elementarne procesy, takie jak dyfuzja atomów metalu na powierzchni tlenku czy migracja całych nano-cząstek. Kwestie te są dobrze rozumiane w

przypadku powierzchni metali [ERT99] jednak i tutaj zrozumienie powierzchni tlenku pozostaje w tyle. Głębsze poznanie wymaga podstawowych danych eksperymentalnych, które



Rysunek 2-1. Schemat cząsteczki metalu (ciemne sfery) na podkładzie (białe sfery). Różne odcienie szarości wskazują na własności atomów metalu, zależne od ich liczby koordynacyjnej. Na podstawie [FRE02]

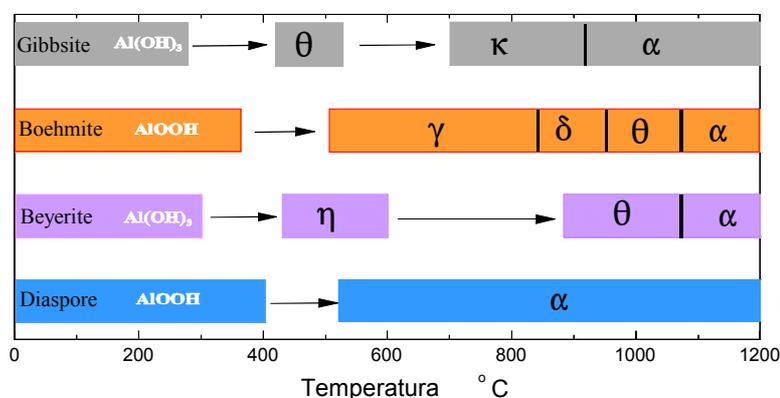
pozwolą na stworzenie adekwatnych modeli. Tego typu badania są rozwijającą się nową dziedziną wiedzy.

3 Tlenek glinu

Po raz pierwszy tlenek glinu (Al_2O_3) został opisany przez Grevilla'a w 1798 roku i nazwany korundem. Jednak już wcześniej znane były minerały glinu, głównie w postaci wodorotlenków glinu, gdyż Al_2O_3 występuje w skorupie ziemskiej jako składnik minerałów – boksytów (bauxite) i forma w jakiej się tam znajduje jest wodorotlenkiem - mieszaniną Al_2O_3 oraz wody. W rezultacie tego istnieje wiele odmian wodorotlenków Al_2O_3 , a tlenek glinu w postaci czystej jest substancją rzadką. Wodorotlenki glinu są substancjami azeotropowymi, tzn. ich rozpuszczalność w wodzie zależy od stopnia kwasowości wody i dla pH rzędu 7 uwodniony tlenek glinu w wodzie nie rozpuszcza się. Dużą rozpuszczalność wykazuje natomiast dla $\text{pH} < 5$ oraz $\text{pH} > 9$. To sprawia, że wodorotlenki glinu występują często pod postacią zeli, gdzie znajdują zastosowanie między innymi w medycynie jako substancje silnie neutralizujące kwasy.

Jednoznaczna identyfikacja uwodnionych związków glinu nastąpiła dopiero w XIX wieku, zaś ich struktura atomowa została zbadana zaraz po odkryciu promieni Rentgena [PAU25]. Różnorodność struktur wodorotlenków glinu spowodowała duże zamieszanie w nazewnictwie, co doprowadziło w 1957 roku do zwołania sympozjum mającego na celu ujednoczenie ich nomenklatury. Jego rezultatem jest obecne nazewnictwo: Gibbsyt: $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$; bajeryt: $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$; nordstrandit: $\text{Al}(\text{OH})_3$; bemit: $\gamma\text{-AlOOH}$; diaspor: $\alpha\text{-AlOOH}$; korund: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

W wysokich temperaturach wodorotlenki ulegają rozkładowi na wodę i tlenek glinu. Jest to przedstawione schematycznie na rysunku 3-1. Jak widać na przedstawionym schemacie stabilna faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, z jednym wyjątkiem, powstaje tylko w wysokich temperaturach i jej powstanie poprzedzone jest istnieniem tak zwanych faz przejściowych.

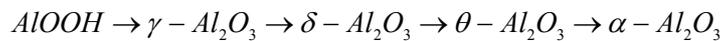


Rysunek 3-1. Schemat dekompozycji wodorotlenków glinu w funkcji temperatury.

Z punktu widzenia zastosowań technologicznych bardzo istotne są fazy przejściowe tlenku glinu – za sprawą ich dość niezwykłych własności fizyko-chemicznych. Formy przejściowe, czyli fazy γ , δ , η i $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, powstające w wyniku prażenia wodorotlenków są materiałami porowatymi posiadającymi powierzchnię rzędu $50\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$, co czyni je bardzo interesującymi dla przemysłu chemicznego, a szczególnie katalizy. Służą one jako nośnik, podkład dla substancji czynnych (np. metali takich jak pallad, rod, ruten, itp.). Zainteresowanie przemysłowe idzie w parze z zainteresowaniem badawczym zmierzającym do poznania ich struktury i zrozumienia ich własności. Poniżej przyjrzymy się bliżej najistotniejszym faktom związanym z powstawaniem i własnościami Al_2O_3 .

3.1 Termiczny rozkład bemitu

Skupmy się na następującym procesie rozkładu bemitu:



Bemit posiada strukturę w symetrii Cmc₂, składającą się z warstw Al oraz tlenu przedzielonych grupami wodorotlenowymi [COR85]. Warstwy ułożone są wzdłuż płaszczyzn (a,c). Pod wpływem wysokiej temperatury wbudowana w sieć krystalograficzną woda uwalnia się i powstaje tlenek glinu. Powstałe w ten sposób fazy γ , δ i θ -Al₂O₃ są fazami przejściowymi posiadającymi strukturę zdefektowanego spinelu (fazy γ , δ) lub strukturę monokliniczną (faza θ) [ZHO91, WOL01]. Stabilna faza α -Al₂O₃ posiada strukturę romboedryczną [WEF87]. Przedstawiona kolejność występowania faz przejściowych jest funkcją temperatury, a obserwowane zmiany strukturalne nie poddają się klasycznemu opisowi przejść fazowych. Standardowo ze wzrostem temperatury pojawiać się powinny fazy o coraz większej symetrii. Tutaj najwyższą symetrię mają fazy pojawiające się na początku i wraz ze wzrostem temperatury symetria ta zostaje zredukowana do monoklinicznej, by powrócić do wyższej symetrii romboedrycznej stabilnej fazy α -Al₂O₃. Co więcej, przemiany te są nieodwracalne, to znaczy obniżanie temperatury nie powoduje powrotu do form istniejących w temperaturach niższych. Sam ten fakt czyni tlenek glinu ciekawym z czysto poznawczego punktu widzenia. Jednakże to nie wszystko, gdyż obserwowane zmiany struktury Al₂O₃ nie są jednoznacznie określone w funkcji temperatury i żadna z faz (poza korundem), nie występuje w postaci czystej – zawsze mamy do czynienia ze współistnieniem dwóch lub więcej faz. Zrozumienie mechanizmu kryjącego się za tymi zmianami być może pozwoli na modyfikację Al₂O₃ taką, by podnieść lub obniżyć temperaturę zmian strukturalnych. A to jest centralnym punktem zainteresowań przemysłowych.

Powyższe fakty dowodzą, że stosunkowo nieskomplikowana substancja może leżeć w centrum zainteresowań zarówno badań podstawowych jak i dziedzin czysto aplikacyjnych. Właśnie ten fakt zdecydował, że tlenek glinu jest przedmiotem niniejszej pracy.

3.2 Produkty rozkładu bemitu

Badania faz przejściowych Al₂O₃ trwają od kilkudziesięciu lat, a mimo tego wiele pytań dotyczących ich powstawania, struktury, stechiometrii czy własności fizykochemicznych nie znajduje ciągle jednoznacznych odpowiedzi. Ogólnie zrozumienie Al₂O₃ na poziomie atomowym jest słabe [WOL01].

Po ponad pięćdziesięcioletniej debacie przyjmuje się, iż fazy γ i δ -Al₂O₃ posiadają kubiczną strukturę spinelu. Spinel magnezowy – MgAl₂O₄ (grupa przestrzenna Fd-3m) posiada inną stechiometrię niż tlenek glinu, co natychmiast sugeruje, iż Al₂O₃ w tej formie musi posiadać wakanse w podsieci kationów. Jest to wstęp do serii kontrowersji dotyczących struktury faz przejściowych, gdyż pojawiają się pytania: w jakich pozycjach węzłowych znajdują się wakanse? Czy glin znajduje się w pozycjach węzłowych czy międzywęzłowych spinelu? Czy w strukturę „wbudowany” jest wodór? Są to pytania podstawowe, jednak czy najważniejsze – chyba nie, gdyż pamiętamy, że fazy przejściowe są porowate posiadając dużą powierzchnię właściwą na gram. To właśnie powierzchnia jest tym, co interesuje nas najbardziej i pytania o jej strukturę, własności, skład są najistotniejszymi pytaniami, jakie należy zadać mówiąc o fazach przejściowych tlenku glinu.

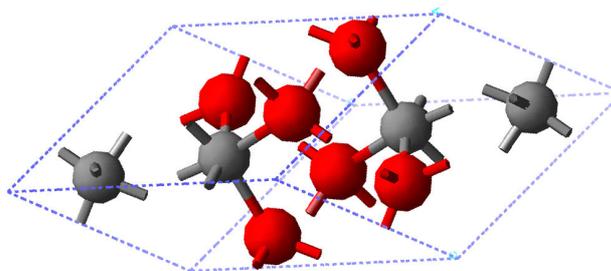
Wiadomo, że domieszkowanie tlenu glinu takimi metalami jak lantan, bar czy stront wpływa na temperaturową stabilność powierzchni, zazwyczaj podnosząc ją o 100-150°C. Mechanizm stabilizacji jest nieznan, choć sama stabilizacja jest przedmiotem wielu prac badawczych [CHU94, KUM96, ARA96] i patentów [PAT]. Pierwsze próby wyjaśnienia (na poziomie atomowym) wpływu domieszkowania na stabilność faz przejściowych pojawiły się w roku 2004 [WAN04] i sugerują, że stabilizacja związana jest z adsorpcją lantanu na powierzchni, nie zaś na wbudowaniu domieszki w strukturę krystalograficzną.

3.2.1 Faza α tlenku glinu

Termodynamicznie najbardziej stabilną fazą tlenku glinu jest α - Al_2O_3 , zwana również korundem lub szafirem. Dwie ostatnie są to nazwy zwyczajowe opisujące monokrystaliczną formę Al_2O_3 zawierającą domieszki nadające jej charakterystyczne zabarwienie. I tak niebieskawe zabarwienie szafiru wynika ze śladowych ilości jonów Fe^{3+} oraz Ti, 2-3% Cr_2O_3 w strukturze tlenku nadaje mu charakterystyczne czerwone zabarwienie, kolor żółty związany jest z zawartością jonów Ni, zaś kolor zielony jest rezultatem domieszek takich metali jak V, Mo, jonów Fe^{2+} .

α - Al_2O_3 posiada strukturę hcp podsięci tlenowej. Kationy glinu rozmieszczone są w węzłach o koordynacji oktaedrycznej. Występowanie tylko oktaedrycznych jonów Al wyróżnia korund spośród wszystkich faz Al_2O_3 , w których występują też kationy tetraedryczne. Schemat trygonalnej komórki prymitywnej w symetrii R-3c korundu przedstawiony jest na rysunku 3-2.

Struktura składa się z płaszczyzn tlenu rozdzielonych płaszczyznami glinu. Struktura korundu jest bardzo dokładnie wyznaczona [PAU25, LEE85], a wyniki teoretyczne [WOL01,



Rysunek 3-2. Schemat komórki prymitywnej α - Al_2O_3 . Czerwone (ciemne) sfery reprezentują tlen, szare (jaśniejsze) odpowiadają kationom glinu.

RUB03, GOM03] zgadzają się z dokładnością kilku procent z eksperymentem. Struktura elektronowa korundu jest stosunkowo prosta, gdyż jest on doskonałym izolatorem, posiadającym przerwę energetyczną rzędu 8.8eV [FRE94, FRE98, RUB03]. Dobrze znane są własności optyczne korundu, zarówno od strony eksperymentalnej jak i teoretycznej [FRE98, MO98, HOL99].

Teoretyczny opis tego materiału jest dobrym przykładem współczesnych możliwości obliczeniowych [BOE97] poprzez swoją zgodność z eksperymentem. Warto również wspomnieć, że teoretycznie przewidziane wysokociśnieniowe fazy tlenku glinu znalazły potwierdzenie eksperymentalnie [THO96, FUN97, LIN04]. Sukcesy w opisie teoretycznym Al_2O_3 stały się możliwe dopiero przy użyciu kwantowego opisu atomów. Modele oparte o potencjały empiryczne nie odniosły sukcesów opisując tlenek glinu, a to z powodu różnych własności kationów okta- i tetraedrycznych. O słabości tego podejścia niech świadczy fakt, że struktura o najniższej energii posiada symetrię $Ia3$, gdy jest wyznaczona metodami empirycznymi. Obiecującą próbą jest podejście zaproponowane w pracy [ZHA04].

Duże sukcesy w teoretycznym opisie korundu sprawiają, że Al_2O_3 jest doskonałym materiałem do badania metodami teoretycznymi opartymi o kwantowy opis materii.

3.2.2 Faza κ tlenku glinu

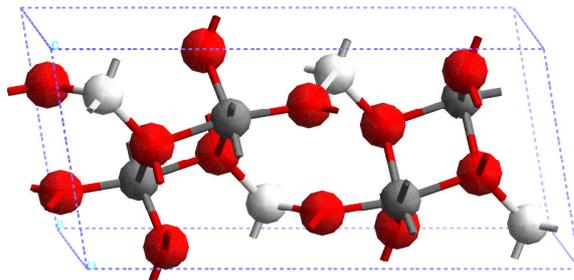
Jest to forma Al_2O_3 występująca w przyrodzie stosunkowo rzadko, jednak syntetycznie otrzymywane powłoki korundowe w procesie CVD (Chemical vapor deposition)

krystalizują w tej fazie [RUP01]. κ - Al_2O_3 posiada podsić tlenową w strukturze zbliżonej do hcp, podobnie jak korund, jednak kationy glinu rozmieszczone są zarówno w węzłach oktaedrycznych (75%) jak i tetraedrycznych (25%). Badania tej fazy Al_2O_3 są doskonałym przykładem tego jak metody teoretyczne uzupełniają eksperyment. Przez długie lata sądzono, że κ - Al_2O_3 krystalizuje w strukturze $\text{P6}_3\text{mc}$. Dopiero teoretyczne obliczenia wykonane w grupie prof. B. Lundqvista potwierdzone eksperymentalnie, wykazały, że faza κ - Al_2O_3 posiada strukturę $\text{Pna}2_1$ [YOU99]. Dokładny opis problemów i własności fazy κ - Al_2O_3 zainteresowany czytelnik znajdzie w pracach [YOU97, YOU99, YOU99a, RUB01].

3.2.3 Faza θ tlenku glinu

Al_2O_3 w fazie θ występuje zawsze w temperaturach rzędu 800-1000 stopni Celsjusza, przed pojawieniem się stabilnej fazy korundu. Faza ta posiada dobrze uporządkowaną podsić tlenową o strukturze kwazi-kubicznej centrowanej powierzchniowo (fcc) [ZHO91]. Kationy glinu rozmieszczone są w pozycjach tetraedrycznych (50%) oraz oktaedrycznych (50%). Struktura krystalograficzna fazy θ - Al_2O_3 należy do monoklinicznej grupy przestrzennej $\text{C}2/m$ i przedstawiona jest na rysunku 3-3. Jej symetria została wyznaczona z dużą dokładnością metodami dyfrakcyjnymi [ZHO91]. Teoretyczne obliczenia tej struktury krystalicznej bardzo dobrze zgadzają się z eksperymentem [MO98, WOL01, BOR94].

Struktura elektronowa fazy θ - Al_2O_3 jest podobna do struktury korundu, z tym, że jej przerwa energetyczna jest mniejsza niż w fazie α - Al_2O_3 i wynosi 4.6 eV [MO98]. Zróżnicowanie jonów Al sprawia, że posiadają różny ładunek efektywny: 1.95 e dla oktaedrycznego Al i 1.77 e dla tetraedrycznego.



Rysunek 3-3. Schemat komórki prymitywnej θ - Al_2O_3 . Czerwone (ciemne) sfery reprezentują tlen, szare odpowiadają oktaedrycznym kationom glinu, jasnoszare przedstawiają tetraedryczne Al.

3.2.4 Fazy przejściowe tlenku glinu o strukturze spinelu

Bardzo istotne z punktu widzenia technologicznego i jednocześnie najsłabiej poznane fazy γ , δ i η Al_2O_3 stanowią ważną podgrupę przejściowego Al_2O_3 , tworząc struktury o symetrii kwazi-kubicznej.

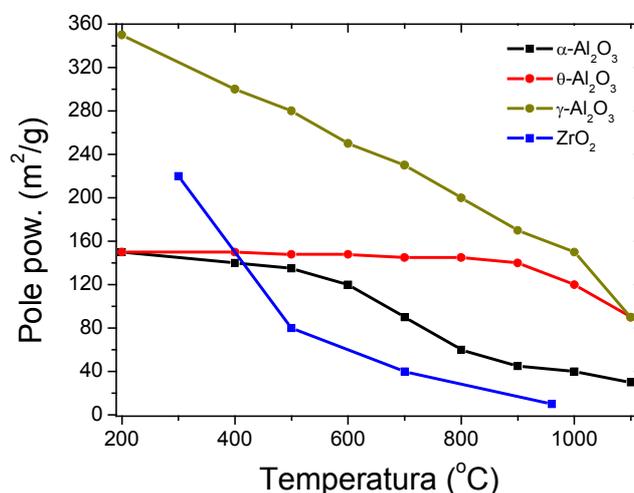
Spinel magnezowy MgAl_2O_4 krystalizuje w strukturze kubicznej. Jego struktura zawiera 33.3% kationów w pozycjach tetraedrycznych (T_d) oraz 66.6% w pozycjach oktaedrycznych (O_h). Biorąc pod uwagę różnicę stechiometrii fazy Al_2O_3 o strukturze spinelu mogą zawierać od 25% do 37.5% kationów T_d , w zależności od rozmieszczenia wakansów. W chwili obecnej zdania, co do preferencji obsadzenia wakansów są podzielone. Nie wchodząc zbyt głęboko w szczegóły możemy opinie podzielić na dwie grupy: z jednej strony przeważająca większość badaczy twierdzi, iż wakanse znajdują się głównie w węzłach oktaedrycznych (kationy Al mają tendencję do obsadzania węzłów tetraedrycznych), z drugiej strony istnieje znacząca grupa prac świadcząca za tezę dokładnie odwrotną.

Dodatkowe wątpliwości dotyczą istnienia wodoru wbudowanego w Al_2O_3 i znajdującego się w strukturze spinelu. Poprzez analogię do spinelu litowego LiAl_5O_8 wysunięto tezę, iż wodór jest wbudowany w sieć krystaliczną [SHO99]. Połączenie obu kontrowersji sprawia, że struktura kubicznych faz tlenku glinu jest obecnie nieznana na poziomie atomowym, choć istnieje wiele jej modeli [SHO99, WOL01, KRO01, PIN04].

Czytelnika zainteresowanego dokładnym poznaniem problemów dotyczących struktury krystalicznej kubicznych faz przejściowych Al_2O_3 odsyłam do pracy [WOL01]

3.3 Porowatość tlenków metali w funkcji temperatury

Większość materiałów ceramicznych stosunkowo łatwo można otrzymać w formie porowatej, o powierzchni właściwej powyżej $100\text{m}^2/\text{g}$. Jednak ze wzrostem temperatury ulegają one spiekaniu – tracąc cenną powierzchnię. Przykład temperaturowej utraty powierzchni przedstawiony jest na rysunku 3-4. Proces ten jest stosunkowo łatwy do wytłumaczenia, gdyż w wysokich temperaturach dyfuzja atomów powierzchniowych jest



Rysunek 3-4. Temperaturowa zależność aktywnej powierzchni tlenku glinu i cyrkonu.

większa, tym samym materiał porowaty dążąc do minimum energii swobodnej traci energetycznie niekorzystną formę porowatą, na korzyść fazy krystalicznej [RHO01]. Występowanie porowatych form tlenków metali jest powszechnie tłumaczone niższą energią powierzchniową faz o dużej powierzchni. Na przykład tlenek cyrkonu występuje w strukturze monoklinicznej ($P2_1/c$) i tetragonalnej ($P4_2/nmc$) (powyżej $T=2600\text{K}$ obserwowana jest też kubiczna forma ZrO_2 $Fm\bar{3}m$). Faza tetraedryczna jest obserwowana w formie o dużej powierzchni w niskich temperaturach (rysunek 3-4), podczas gdy faza monokliniczna jest stabilną formą krystaliczną aż do temperatury 1400K , gdzie występuje przejście fazowe do fazy tetragonalnej [GRA78]. Niskotemperaturowa stabilność fazy tetragonalnej jest powszechnie rozumiana jako wynik niższej energii powierzchniowej tej formy ZrO_2 [GRA78]. Utrata powierzchni ZrO_2 wraz z temperaturą jest widoczna na rysunku 3-4, widać na nim, że tlenek glinu zachowuje powierzchnię rzędu $100\text{m}^2/\text{g}$ aż do temperatur bliskich 1100°C .

Tabela 3-1 pokazuje jak zmienia się powierzchnia aktywna porowatych form Al_2O_3 , CrO_2 i ZrO_2 po wyżarzaniu w temperaturze 1000°C – różnica jest szczególnie widoczna dla krystalicznej formy Al_2O_3 .

Skład	Powierzchnia (m ² /g)	Powierzchnia [1000°C, 5h] (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	250-300	> 50 (1100°C, 3h)
γ -Al ₂ O ₃ krystaliczne	140-200	50-110 (1100°C, 3h)
θ -Al ₂ O ₃	80-110	> 50 (1100°C, 3h)
74% CeO ₂ + 24% ZrO ₂	> 100	15
20% CeO ₂ + 75% ZrO ₂	> 100	25

Tabela 3-1. Powierzchnia tlenków używanych w przemyśle motoryzacyjnym.

3.4 Cienkie warstwy tlenku glinu na stopach NiAl

Utlenienie powierzchni stopu NiAl prowadzi do powstania warstwy tlenku glinu o grubości rzędu 3-10 Å. Pomimo, że tak powstały tlenek jest różny od faz występujących w postaci krystalicznej, to jest on bardzo popularnym materiałem badawczym, a to przez łatwość jego wytwarzania i obróbki w warunkach UHV. Dodatkowym atutem badawczym tej formy tlenku glinu jest możliwość jego obrazowania przy pomocy STM – ze względu na tunelowanie elektronów podłoża metalowego przez cieką warstwę tlenku.

Struktura cienkiej warstwy Al₂O₃ przez wiele lat wzbudzała kontrowersje [KUL03, PAN02, JEN00] i dopiero niedawno została wyznaczona eksperymentalnie [STI04]. Cienkie warstwy Al₂O₃ posiadają heksagonalną podsieć tlenową, a kationy Al rozmieszczone są w równych proporcjach pomiędzy węzły tetra i oktaedryczne. Struktura wykazuje silną tendencję do tworzenia struktur domenowych.

4 Powierzchnia tlenku glinu

Poświęćmy teraz nieco uwagi problemom dotyczącym powierzchni Al_2O_3 . Wobec tylu pytań dotyczących struktury krystalicznej Al_2O_3 pytanie o jego powierzchnię może wydawać się beznadziejne. Sytuacja nie jest jednak taka zła. Istnieje wiele technik eksperymentalnych pozwalających badać powierzchnię nie wdając się w dywagacje dotyczące struktury krystalicznej.

Głównym pytaniem jest pytanie o występowanie powierzchni w porowatej formie tlenku glinu: które z powierzchni krystalograficznych i w jakim procencie są obecne w nanokrystalitach Al_2O_3 ? Spektroskopia promieni podczerwonych jest jedną z najpopularniejszych metod badania własności fizykochemicznych powierzchni, jednak interpretacje jej wyników wymagają szczegółowych modeli powierzchni. Te najważniejsze zostaną przedstawione poniżej.

Pierwsze eksperymenty dyfrakcji elektronów przyniosły sugestie, że powierzchnia (111) jest najbardziej reprezentatywna dla fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dodatkowym argumentem była największa gęstość atomowa tej powierzchni [LIP64]. Nieco później Peri [PER60, PER65, PER65a] zaproponował model, w którym wybrał powierzchnię (100) za najbardziej reprezentatywną dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Model ten został użyty do interpretacji eksperymentów grawimetrycznych oraz wyjaśnienia adsorpcji promieni podczerwonych. Ważnym założeniem tego modelu było przypisanie częstości drgań powierzchniowych grup OH liczbie anionów będących w bezpośrednim ich otoczeniu. Model Peri'ego posiada jednak poważne wady: zakłada, iż powierzchnia (100) jest jedyną możliwą terminacją tlenku glinu, czego konsekwencją jest obecność tylko kationów oktaedrycznych na powierzchni, to prowadzi do niemożności wprowadzenia chemicznego zróżnicowania (ze względu na własności kwasowo-zasadowe) kationów powierzchniowych; drugim ograniczeniem jest nieuwzględnienie zdefektowanej natury Al_2O_3 w strukturze spinelu.

Na początku lat siedemdziesiątych Tsyganenko i Filimonov [TSY73] badając korelacje częstości drgań grup OH na dużej liczbie tlenków metali doszli do wniosku, że liczba wszystkich sąsiadów danej grupy wodorotlenowej ma niewielki wpływ na jej własności wibracyjne, podczas gdy czynnikiem wyznaczającym tę częstość jest liczba kationów metalu będących w bezpośrednim kontakcie z grupą OH. Własności elektronowe tlenu dopuszczają trzy możliwe sytuacje: grupa OH jest przyczepiona do jednego, dwóch lub trzech kationów metalu. Powstanie wiązania metal-tlen zmniejsza częstość drgań własnych grupy OH, w konsekwencji obserwowane spektrum drgań powinno wykazywać zmniejszające się liczby falowe ze wzrostem liczby koordynacyjnej grup OH względem kationów metalu. Model ten stał się podstawą współczesnych poglądów na powierzchnię $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

W latach 70-tych Knözinger i Rastameny [KNO78] dokładnie przeanalizowali strukturę powierzchni spinelu o indeksach (100), (110) i (111), co okazało się wielkim sukcesem, gdyż podana przez nich notacja jest powszechnie używana do tej pory. I tak powierzchnia (100) posiada dokładnie jedną terminację (przy zachowanej stechiometrii), dla której oktaedryczne jony glinu są obecne na powierzchni. Stechiometryczna powierzchnia (110) posiada dwie możliwe kompozycje: (110)C dla której jony T_d oraz O_h występują w równych ilościach. Drugą możliwością jest powierzchnia (110)D posiadająca tylko oktaedryczne kationy glinu. Wreszcie powierzchnia (111) posiada również dwie możliwe struktury: może być zakończona jako (111)A posiadając $1/3$ jonów O_h oraz $2/3$ jonów T_d , oraz (111)B posiadająca tylko jony oktaedryczne. Na podstawie tej analizy autorzy wyróżnili pięć typów grup OH występujących na powierzchni, których częstość drgań zależy od liczby koordynacyjnej nie tylko grupy OH ale i przyległych do niej kationów. Występowanie tetraedrycznego i oktaedrycznego glinu na powierzchni prowadzi do rozczepienia widma częstości, podanego przez Tsyganenkę [TSY73]. W oparciu o ten model analiza widm IR doprowadziła do konkluzji, iż powierzchnia (111) posiada największą abudancję. Także i ten model posiada kilka istotnych

wad: nie uwzględnia relaksacji powierzchni, jej rekonstrukcji; nie uwzględnia występowania defektów w strukturze spinelu; rozpatruje tylko regularne powierzchnie o niskich indeksach (nie bierze pod uwagę stopni czy innych defektów liniowych).

Podejście Knözingera zostało dalej rozwinięte w pracy [TSY96]. Autorzy uwzględnili wpływ relaksacji oraz defektów powierzchni definiując 6 odrębnych grup wodorotlenowych dla powierzchni o dużej koncentracji grup OH [LEV97, LEV98].

Wpływ defektów sieci krystalicznej uwzględniony został w modelu zaproponowanym przez Buscę [BUS93], który modyfikuje wyniki modelu Knözingera. W szczególności proponuje on większe zróżnicowanie częstości drgań grupy OH na kationach Al^T i Al^O oraz powiązanie istnienia wakansów Al z poszerzeniem najwyższej częstości obserwowanej w widmie.

Oprócz spektroskopii promieniowania podczerwonego używano innych metod w celu wyznaczenia procentowego udziału różnych powierzchni w fazach przejściowych Al_2O_3 . Metody dyfrakcyjne, przede wszystkim metoda dyfrakcji promieni X, doprowadziły również do konkluzji, iż powierzchnia (111) struktury spinelu jest główną powierzchnią faz przejściowych tlenku glinu. Ważnym wynikiem tych badań jest fakt, że struktura powierzchni nie zmienia się pomimo przemian fazowych, jakim podlega Al_2O_3 ze wzrostem temperatury [ZHO91].

Innym sposobem określenia indeksu powierzchni występującej w fazie przejściowej była próba znalezienia mechanizmu przemiany bemitu w tlenek glinu. Mechanizm taki zaproponował Wilson [WIL79, WIL80]. Istotą tej analizy jest dyfuzja wody wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych (010) $AlOOH$ z jednoczesnym kolapsem podsieci tlenowej.

Wynikiem tego są następujące relacje pomiędzy strukturą $AlOOH$ i $\gamma-Al_2O_3$: $a_{AlOOH} \rightarrow \frac{1}{2}c_\gamma$;

$b_{AlOOH} \rightarrow 2d_{(110)\gamma}$; $c_{AlOOH} \rightarrow 2d_{(1-10)\gamma}$. Istotną cechą tego podejścia było założenie, że podczas powstawania $\gamma-Al_2O_3$ bardziej istotna jest stabilność uwodnionych niż czystych powierzchni tlenku. Rozumowanie to doprowadziło do wniosku, iż powierzchnia (110) jest najbardziej reprezentatywna dla fazy przejściowej Al_2O_3 . Eksperymenty dyfrakcji neutronów zdają się potwierdzać tę hipotezę. Barbaux [BEA81] pokazał, że 80% powierzchni to płaszczyzna (110), pozostałe to głównie (100). Wiele innych doświadczeń potwierdza ten obraz [NOT90], z tym, że stosunek pozostałych powierzchni zależy od historii materiału. W szczególności Guzman-Castillo pokazał, że większe krystality eksponują głównie płaszczyzny (110), podczas gdy powierzchnie (100) i (111) są istotne dla najmniejszych krystalitów i formy polimorficznej [GUZ01]. Badanie stabilności tlenku pokazało również największą stabilność temperaturową większych krystalitów [OKA00].

Bardzo miarodajnym źródłem informacji o mikrostrukturze faz przejściowych tlenku glinu są obrazy mikroskopii elektronowej. W pracy [SAK01] pokazano obraz krystalitu fazy przejściowej tlenku glinu z rozdzielczością atomową, co jest silnym argumentem za powierzchnią (110).

Inny problem dotyczy stechiometrii powierzchni. Wiadomo, że każda forma przejściowa posiada znaczną ilość grup wodorotlenowych (to one służą do identyfikacji powierzchni). Nie wiadomo jednak czy są to grupy OH zaadsorbowane na powierzchni, czy też powierzchnia jest jakąś formą wodorotlenku.

Przedstawione przykłady pokazują jak skomplikowanym problemem jest samo określenie typu powierzchni jaka występuje w fazie przejściowej Al_2O_3 , a przecież od tego zależą własności fizyko-chemiczne tego materiału.

4.1 Klasyfikacja powierzchni tlenków metali

Tradycyjnie tlenki metali opisuje się jako materiały składające się z ładunków punktowych przypisując atomom ładunki formalne, na przykład ładunek +3e kationom glinu i

–2e jonom tlenu składającym się na Al_2O_3 . Ładunki te oddziałują ze sobą, a energia ich oddziaływania elektrostatycznego, zwana energią Madelunga, wynosi: $E_M = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Q_i Q_j}{R_{ij}}$,

gdzie: Q_i, Q_j są wartościami ładunków punktowych, R_{ij} odległością pomiędzy jonami. Na energię kryształu składa się także krótkozasięgowe oddziaływanie odpychające, jednak dominującą rolę odgrywa potencjał elektrostatyczny. Najprostszym modelem oddziaływania odpychającego jest przybliżenie twardych sfer, a przy jego zastosowaniu stabilność struktury jonowej może być opisana prostymi regułami podanymi przez Paulinga [PAU60]:

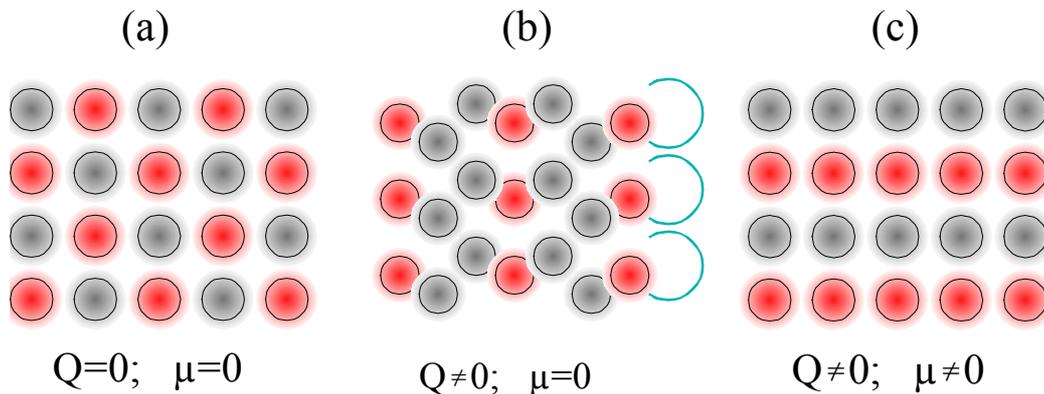
1. Wielościan, na którego wierzchołkach znajdują się aniony jest rozpięty wokół każdego kationu, odległość kation – anion zależy od ich promieni jonowych, zaś liczba koordynacyjna kationu zależy od stosunku promieni jonowych.
2. W stabilnej strukturze jonowej ładunek elektryczny każdego anionu jest równy (z przeciwnym znakiem) sumie wartości jego oddziaływania z przyległymi kationami.
3. Istnienie wspólnych krawędzi oraz ścian pomiędzy wielościanami rozpiętymi wokół kationów zmniejsza stabilność struktury. Efekt ten jest silniejszy dla kationów o dużej liczbie elektronów walencyjnych i niskiej liczbie koordynacyjnej.
4. W kryształach zawierających różne kationy, te z dużą liczbą elektronów walencyjnych i niskiej liczbie koordynacyjnej nie mają tendencji do dzielenia elementów wielościanu rozpiętego wokół nich pomiędzy sobą.
5. Ilość różnych pierwiastków tworzących kryształ dąży do minimum.

Z reguł tych wynika, iż tlenki metali tworzą struktury jak najprostsze oraz, że tetraedyczna koordynacja kationów jest stabilna jeśli stosunek promieni jonowych anionu i kationu jest większy od $k = \sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 \approx 0.23$. Otoczenie oktaedryczne jest stabilne dla $k = \sqrt{2} - 1 \approx 0.41$, wreszcie otoczenie kubiczne dla $k = \sqrt{3} - 1 \approx 0.73$. Stosunek promieni jonowych dla tlenku glinu wynosi $k = 0.41$ i jest na granicy stabilności oktaedrycznej i tetraedrycznej liczby koordynacyjnej.

Ten prosty model okazał się bardzo skutecznym opisem tlenków metali, w szczególności liczba koordynacyjna kationów przewidywana w tym modelu jest poprawna dla większości tlenków. Dał on również podstawę bardziej zaawansowanym modelom uwzględniającym liczbę koordynacyjną jonów, polaryzowalność elektronów walencyjnych, oddziaływanie z bliskimi sąsiadami itp. [NOG96, GAL92].

Równie proste reguły można zastosować do opisu powierzchni struktur jonowych. Reguły te, podane przez Taskera [TAS79], wprowadzono dla powierzchni tlenków o prostych strukturach krystalicznych. Podstawową jednostką w odniesieniu do powierzchni jest płaszczyzna do niej równoległa. W ten sposób możemy wyróżnić trzy rodzaje powierzchni:

1. Każda płaszczyzna atomowa równoległa do powierzchni jest elektrycznie obojętna ($Q=0$) tzn. ładunki kationów i anionów kompensują się w obrębie płaszczyzn (rysunek 4-1(a)).
2. Płaszczyzny atomowe nie są elektrycznie obojętne ($Q \neq 0$), jednak można wyróżnić element strukturalny w kryształach posiadający zerowy moment dipolowy ($\mu=0$) prostopadły do powierzchni. W ten sposób można stworzyć półnieskończoną strukturę zakończoną powierzchnią nie posiadającą momentu dipolowego prostopadłego do powierzchni. Formalnie możliwe jest to tylko wtedy, gdy neutralny element strukturalny posiada płaszczyznę symetrii zwierciadlanej – co ogranicza tę regułę do stosunkowo prostych struktur (rysunek 4-1(b)).
3. Płaszczyzny nie są elektrycznie obojętne ($Q \neq 0$) i nie można wyróżnić elementu strukturalnego posiadającego zerowy moment dipolowy ($\mu \neq 0$). Powierzchnie takie zwane są polarnymi i nie są stabilne ze względu na dalekozasięgowe oddziaływanie elektrostatyczne (rysunek 4-1(c)).



Rysunek 4-1. Schematyczne przedstawienie rozkładu anionów (czerwone sfery) i kationów (szare sfery) dla trzech typów powierzchni wyróżnionych przez Taskera [TAS79]. (a) powierzchnia typu 1; (b) powierzchnia typu 2; (c) powierzchnia typu 3.

Zestaw tych reguł zyskał duże uznanie i jest powszechnie używany jako prosty wyznacznik stabilności powierzchni. Zgodnie z tymi regułami najstabilniejsze powinny być powierzchnie typu 1. Powierzchnie typu 3 nie powinny w ogóle występować, co jest niezgodne z faktami eksperymentalnymi [NOG00]. Na przykład znane są stabilne powierzchnie (111) MgO [LAZ03] czy (0001) ZnO [STA03, WAN01]. Temu pozornemu paradoksowi poświęcono wiele uwagi, zwłaszcza w ostatnich latach, rozważając różnorakie formy stabilizacji powierzchni polarnych od ich rekonstrukcji [FIN04, STA03] poprzez zmianę struktury elektronowej i wynikającej z niej metalizacji [RUB02, WAN01] kończąc na stabilizacji powierzchni poprzez adsorpcję na przykład wodoru [STA03]. W przypadku rozpatrywania powierzchni tlenku glinu w pierwszej kolejności należy mieć na uwadze ich stabilność ze względu na dalekozasięgowe oddziaływanie elektrostatyczne.

Zastosowanie powyższej klasyfikacji traci nieco na znaczeniu w przypadku struktur bardziej skomplikowanych, nie posiadających płaszczyzn symetrii zwierciadlanej. Za przykład niech posłuży faza $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ o symetrii monoklinicznej, posiadająca jedną płaszczyznę symetrii zwierciadlanej równoległą do płaszczyzny (a,c). W tej sytuacji powierzchnie różne od (010) nie powinny być stabilne – co prawdą nie jest. Na potrzeby poniższej pracy reguły Taskera należy rozszerzyć na układy o niskiej symetrii, definiując moment dipolowy prostopadły do powierzchni:

$$\mu_d = \sum q_i \Delta r R_i = \sum_{i_L} \sum q_i \Delta r_i$$

gdzie q_i jest ładunkiem formalnym jonów, Δr jest grubością warstwy atomowej równoległej do powierzchni, R jest odległością od początku układu współrzędnych. Jeśli więc możliwym jest znalezienie okresu L dla którego moment dipolowy μ_d znika, to powierzchnia taka będzie niepolarna, pomimo nie posiadania płaszczyzny symetrii zwierciadlanej.

Podane powyżej proste reguły są dalekie od ścisłości, jednak ich znajomość pozwala bardzo praktycznie i prosto przewidzieć właściwości strukturalne, czy wybrać interesujące powierzchnie.

4.2 Modelowa powierzchnia (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Trudności poznawcze związane z powierzchnią faz przejściowych Al_2O_3 sprawiły, że modelową powierzchnią tego tlenku stała się powierzchnia (0001) fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ta najprostsza powierzchnia badana jest od lat, przez co uzyskano jej stosunkowo pełny opis, a jej struktura jest punktem odniesienia do badania innych powierzchni Al_2O_3 .

Płaszczyzny atomowe korundu układają się jak $\text{Al-O}_3\text{-Al-Al-O}_3\text{-Al-Al-O}_3\text{...}$ w kierunku z (gdy komórka elementarna jest przedstawiona w układzie heksagonalnym). Można więc, wyróżnić element strukturalny składający się z trzech płaszczyzn $\text{Al-O}_3\text{-Al}$ posiadający zerowy moment dipolowy i tworzący powierzchnię niepolarną należąca do drugiej kategorii w nomenklaturze Taskera. Nie jest to naturalna powierzchnia krystaliczna [KIT02], jednak może być łatwo otrzymana poprzez przecięcie monokryształu, a następnie jego oczyszczenie i wyprażenie. Badania eksperymentalne powierzchni (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ możemy podzielić na dwie grupy: badania w warunkach ultrawysokiej próżni oraz badania w warunkach zbliżonych do atmosferycznych. Jest to o tyle istotne, że charakterystyka tej powierzchni jest różna w zależności od warunków zewnętrznych.

W warunkach UHV obserwowane jest kilka rodzajów terminacji:

- Powierzchnia o strukturze (1×1) zakończona monowarstwą jonów glinu;
- Rekonstrukcja $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ zakończona podwójną warstwą jonów glinu;
- Rekonstrukcje $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$; $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$.

Ahn i Rabalais pokazali, że powierzchnia (1×1) ulega relaksacji takiej, że powierzchniowe atomy glinu zbliżają się o 63% w kierunku kryształu [AHN97, WAL00]. Ulega ona uwodnieniu w kontakcie z H_2O , co potwierdzają wszystkie eksperymenty przeprowadzone w warunkach UHV. Zaadsorbowana woda (czy atomy wodoru) jest trudna do usunięcia, nawet w temperaturach rzędu 1100°C [AHN97]. Inny obraz tej powierzchni (znajdującej się w warunkach odbiegających od idealnej UHV) przedstawili Toofan i Watson, którzy zasugerowali istnienie dwóch rodzajów domen na powierzchni zakończonej bądź warstwą tlenu, bądź glinu [TOO98], jednak przeprowadzony przez nich eksperyment nie był w stanie sprawdzić obecności wodoru na powierzchni.

Oddziaływanie powierzchni z wodą badano w warunkach próżniowych poddając powierzchnię kontrolowanej ekspozycji wody [LIU98, ELA98, NEL98]. Stwierdzono adsorpcję i dysocjację wody poniżej jej parcjnego ciśnienia 760 Pa, zaś powyżej tego ciśnienia powierzchnia ulegała całkowitej hydroksylacji, przechodząc w strukturę zbliżoną do gipsytu [LIU98]. W pracy [D] przedstawiony jest model termodynamiczny tego procesu.

Biorąc pod uwagę doskonale własności izolacyjne tlenku glinu dużym sukcesem było wyznaczenie atomowej struktury uwodnionej powierzchni (0001) Al_2O_3 w obecności wody i temperaturze 300 K [ENG00]. Za pomocą dyfrakcji promieni X pokazano, że powierzchnia ta zakończona jest podwójną warstwą atomów glinu, na której znajduje się półporządkowana warstwa grup OH, podczas gdy powierzchnia czysta zakończona jest pojedynczą warstwą kationów Al.

Kolejnym istotnym krokiem w rozwiązaniu zagadki powierzchni (0001) korundu było zobrazowanie atomowej struktury powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych [BAR01]. Wynik ten ostatecznie potwierdził istnienie wysokotemperaturowej rekonstrukcji $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$, dodatkowo pokazał istotną rolę jaką odgrywają defekty powierzchni w procesie oddziaływania z wodą.

Tak więc w normalnych warunkach atmosferycznych ($T=298\text{ K}$, $p=1\text{ atm}$) powierzchnia (1×1) jest zakończona warstwą grup wodorotlenowych i posiada strukturę pomiędzy tą charakterystyczną dla stechiometrycznej powierzchni Al_2O_3 i gipsytu ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Powierzchnia zrekonstruowana jest najczęściej stabilna ze względu na reakcję z wodą [JAR01].

Stosunkowo łatwe jest otrzymanie powierzchni (0001) w warunkach UHV, jednak zawsze pokryta ona jest różnego rodzaju stopniami [HEF97, PHA98]. Stopnie te mogą być podzielone na dwa rodzaje: tak zwane stopnie c/6 o wysokości 0.2 nm oraz te wynikłe niedoskonałości przecięcia powierzchni (zazwyczaj wyższe niż 3 nm). Wysokość stopni c/6 odpowiada odległości między płaszczyznami krystalograficznymi, nie posiadają one też

żadnej wyróżnionej orientacji krystalograficznej. Ani czyszczenie, ani obróbka powierzchni nie prowadzi do ich usunięcia. Obecność tych stopni jako defektów liniowych jest bardzo istotna dla własności interfejsu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{metal}$. W pracy [B] pokazano, że defekty liniowe są lokalnie wzbogacone w tlen.

4.3 Teoretyczny opis powierzchni (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Złożoność struktur powierzchni (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stanowi duże wyzwanie dla jej opisu teoretycznego. Próba tego opisu była przedmiotem intensywnych badań w latach 90-tych ubiegłego wieku. W tym czasie uwagę skupiano na powierzchni stechiometrycznej, często w oparciu o potencjały fenomenologiczne. Jak wcześniej wspomniano, potencjały te nie są dobre do modelowania tlenku glinu. Wystarczy wspomnieć, że przewidują one strukturę bixbyte (o symetrii $Ia3$) Al_2O_3 (nigdy nie obserwowaną!) jako stan podstawowy tego materiału. Dodanie oddziaływania kwadrupolowego, czy ogólnie polaryzowalności orbitali atomowych rozwiązuje częściowo ten problem, jednak opis powierzchni możliwy jest dopiero przy zastosowaniu specjalnych potencjałów rozwijanych w oparciu o modelowe obliczenia kwantowe dla różnych struktur tlenku glinu [ZHA04, WIL96].

Pomimo trudności pierwsze próby opisu powierzchni dały ciekawe wyniki: Mackrodt [MAC87] pokazał, że powierzchnia (0001) posiada niższą energię od powierzchni (10-10), co stoi w sprzeczności do wyniku Taskera [TAS84] sugerującego, że powierzchnia (10-12) jest najbardziej stabilna. Wynik Mackrodt'a przewidywał również dużą relaksację (-59%) atomów powierzchniowych. Kolejne prace oparte o formalizm Hartree-Fock'a potwierdziły dużą relaksację kationów powierzchniowych [CAU89]. Fenomenologiczne symulacje za pomocą dynamiki molekularnej dotyczyły zarówno modelu powierzchni korundu, jak i fazy gamma tlenku glinu. Te ciekawe wyniki pokazały ponownie, że powierzchnia (0001) jest najbardziej stabilna ale zasugerowano również, że energia powierzchniowa fazy przejściowej jest niższa od energii korundu [BLO93]. Pierwsze obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości ukazały się w 1993 roku [MAN93] i przewidywały, że najstabilniejszą powierzchnią jest (10-10), powierzchnia (0001) jest drugą z kolei. W roku 1999 zaprezentowano pierwsze obliczenia realistycznego układu zawierającego do 18 warstw atomowych. Pokazano, że powierzchnia (1×1) podlega relaksacji rozciągającej się głęboko w głąb materiału. Zmiany odległości międzyatomowych obserwowane są nawet 1 nm poniżej powierzchni [VER98].

Innym osiągnięciem tamtych czasów było pokazanie termodynamicznej drogi dysocjacji wody na powierzchni. Pokazano mianowicie, że cząsteczki wody ulegają dysocjacji, której bariera jest na tyle mała, że dysocjacja zachodzi spontanicznie w temperaturach pokojowych [HAS98].

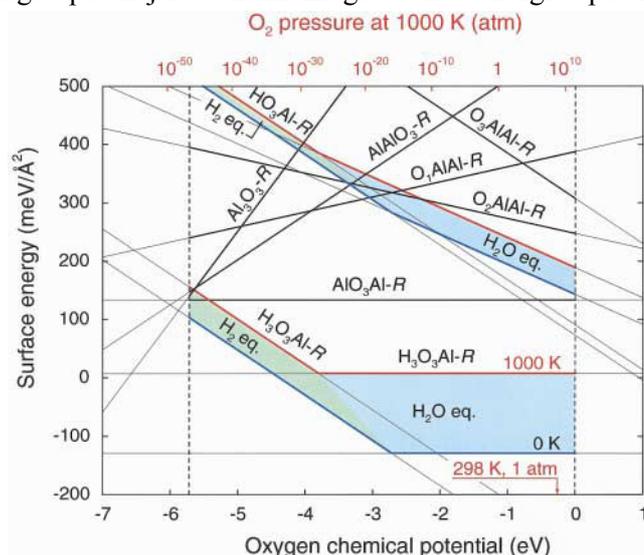
Na przełomie 1999 i 2000 roku ukazały się pierwsze prace uwzględniające wpływ środowiska chemicznego na stabilność powierzchni korundu [WAN00, FEL99, BAT99]. Prace te opisywały terminację tlenową, wakansy tlenowe w połączeniu z modelem termodynamicznym, który opisywał stabilność powierzchni w zależności od potencjału chemicznego tlenu i wody (jako środowiska, w którym znajduje się tlenek). To był przełom, gdyż pokazano, iż powierzchnia zakończona warstwą grup wodorotlenowych jest stabilniejsza od stechiometrycznej w warunkach zbliżonych do atmosferycznych. Wreszcie po wielu latach badań zaczęto rozumieć przepaść, która dzieli badania tego materiału w warunkach próżniowych i rzeczywistych.

Model termodynamiczny, który został użyty w wymienionych pracach [WAN00, FEL99, BAT99] opiera się na rozważaniach dotyczących równowagi termodynamicznej powierzchni tlenku będącej w kontakcie z wodą i tlenem. W ten sposób energia powierzchniowa może zostać zapisana jako:

$$E_S = (E_{Total} - TS_{Vib} - \sum N_i \mu_i(T, p)) / A$$

E_{Total} jest energią całkowitą stanu podstawowego tlenku z powierzchnią; S_{Vib} jest przyczynkiem do energii swobodnej pochodzącym od drgań atomowych; N_i jest liczbą

atomów danego pierwiastka i tworzących badany układ, wreszcie $\mu_i(T, p)$ jest potencjałem chemicznym pierwiastka i , a A polem powierzchni w superkomórce. Powyższe równanie uzupełnione odpowiednimi warunkami brzegowymi pozwala znaleźć warunki stabilności powierzchni o dowolnej stechiometrii. Wyniki takiego modelu przedstawia się zazwyczaj w postaci prostego diagramu (diagramu Ellinghama) stabilności danej fazy powierzchniowej [ATK02]. Przykładowy diagram przedstawiony jest na rysunku 4-2, gdzie widać, iż dla dostatecznie dużego potencjału chemicznego tlenu energia powierzchniowa korundu



Rysunek 4-2. Energia powierzchniowa tlenku glinu w funkcji potencjału chemicznego tlenu. Zaczerpnięte z pracy [WAN00].

pokrytego wodą spada poniżej energii powierzchni czystej. Oddziaływanie wody z powierzchnią korundu badane było również z chemicznego punktu widzenia [WIT98, SHA00].

Prace [A] i [B] rozważają strukturę powierzchni o różnych termiacjach oraz stopnie $c/6$ pokazując po raz pierwszy, że krawędzie stopni na powierzchni są wzbogacone w tlen. Praca [D] podaje rozszerzenie modelu termodynamicznego i sposób konstrukcji diagramu fazowego uwzględniającego w sposób ścisły energię swobodną drgań atomów i zmiany stechiometrii powierzchni. Z przedstawionego w niej modelu wynika jasno, że w ciśnieniu parcjalnemu tlenu powyżej 10^{-2} atm zachodzi na powierzchni zmiana jej struktury taka, że powyżej tego ciśnienia tworzy się na niej warstwa wodorotlenku. Niedawno wyniki dotyczące powierzchni (0001) α - Al_2O_3 przedstawione w pracy [D], zostały rozszerzone na inne powierzchnie korundu dając pełny obraz najbardziej stabilnych powierzchni korundu [PAR04].

4.4 Dygresja na temat energii powierzchniowej

Praca wymagana do stworzenia nowej powierzchni lub interfejsu wynosi: $dW = E_s dA$, dA jest elementem nowej powierzchni, E_s jest energią powierzchniową [SPA00]. Założeniem tego równania jest powstanie nowej powierzchni przy niezmiennym odkształceniu, tzn. nowa powierzchnia powstaje tylko poprzez zwiększenie liczby atomów na niej się znajdujących oraz założeniu, że odległości międzyatomowe nie zmieniają się na powierzchni. Jest to słuszne dla metali, półprzewodników jednak w przypadku tlenków najczęściej mamy do czynienia z różnego rodzaju rekonstrukcją czy relaksacją. W przypadkach, gdy na powierzchni występują odkształcenia, wprowadza się pojęcie naprężenia (napięcia)

powierzchniowego $f_{i,j} = \gamma \delta_{i,j} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{i,j}}$. W przypadku braku odkształceń energia

powierzchniowa i naprężenie powierzchniowe są tożsame. Formalnie prawdziwe jest to tylko dla cieczy.

W układzie zawierającym powierzchnię zmianę energii wewnętrznej możemy zapisać jako: $dU = TdS - PdV + \mu dN + \gamma dA + A \sum_{ij} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$, gdzie ostatni człon opisuje powiększenie

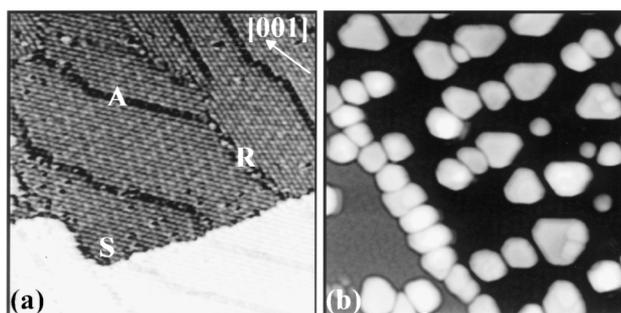
powierzchni na skutek odkształcenia. Ważnym wnioskiem z tego wyrażenia jest fakt, że energia powierzchniowa musi być dodatnia, inaczej materiał uległby degradacji.

Taka definicja jest powszechnie używana w odniesieniu do jednoskładnikowych modeli fenomenologicznych, polowych. Jednakże w warunkach rzeczywistych powierzchnie, szczególnie tlenków metali, nie są czyste lecz pokryte różnego rodzaju adsorbentami (wodą, węglem itp.). W takim przypadku definicję energii powierzchniowej należy rozszerzyć o możliwość adsorpcji, co jest przedmiotem opisanego modelu w poprzednim paragrafie termodynamicznego. Model ten rozpatruje układ złożony z dwóch lub więcej faz i ich równowaga termodynamiczna określa obserwowalną energię powierzchniową (apparent surface energy [NAV04]). Taka definicja wydaje się być bardziej odpowiednia dla układów rzeczywistych dla których nie można jednoznacznie stwierdzić, jaka jest stechiometria powierzchni.

4.5 Oddziaływanie powierzchni z metalami

Istnieją dwie główne strategie badania nano-cząsteczek metalu na powierzchni tlenków. Jedną jest nakładanie metalu na powierzchnię krystalicznego tlenku [FRE99]. Drugim sposobem jest badanie nano-cząsteczek metalu na cienkich warstwach tlenków, na przykład tlenku glinu na podłożu NiAl [FRE99, FRE02]. Obie metody mają swoje zalety i wady. Pierwsza jest bliższa warunkom rzeczywistym ale nie pozwala na obrazowanie mikroskopem STM (poza kilkoma wyjątkami np. TiO_2 , Fe_3O_4). Obrazowanie atomów jest możliwe na cienkich warstwach tlenków posiadających dużą przerwę energetyczną (jak Al_2O_3), dodatkowo łatwiejsza jest kontrola składu czy struktury powierzchni tlenku. Niestety nie jesteśmy w stanie odpowiedzieć na pytanie, jaka jest relacja pomiędzy własnościami cienkiej warstwy, a powierzchnią rzeczywistego kryształu. W chwili obecnej obie metody pozwalają na obrazowanie struktur nano-cząsteczek z atomową rozdzielczością [BAR01, HAN02].

Na rysunku 4-3 przedstawiony jest przykładowy obraz STM palladu na powierzchni cienkiej warstwy Al_2O_3 [HAN99]. Kształt cząstek Pd jest doskonale widoczny, widać też większą gęstość cząstek Pd na defekcie liniowym niż na tarasach. Pełne poznanie własności przedstawionego układu wymaga znajomości przede wszystkim energii oddziaływania Pd/ Al_2O_3 . Wiadomo, że obecność wody na powierzchni tlenku zmienia diametralnie



Rysunek 4-3. Obraz STM nano-cząstek palladu na cienkiej warstwie Al_2O_3 . (a) globalna topografia powierzchni; (b) białe obszary przedstawiają nano-cząstki Pd na powierzchni. Zaczerpnięte z pracy [HAN99].

zachowanie cząstek metalu [FRE02], których rozkład na powierzchni jest bardziej jednorodny, a same cząstki są znacznie mniejsze. Wysoka temperatura zwiększa dyfuzję cząstek na powierzchni, które gromadzą się na defektach liniowych. Na powierzchni uwodnionej nukleacja na defektach nie jest obserwowana, a cząstki są znacząco mniejsze tak, że nawet jest obserwowany wzrost płaskiej monowarstwy [FRE02, CHA02].

W pracach [A] i [B] przedstawiono pierwsze obliczenia energii adsorpcji Pd i Cu na różnego rodzaju defektach powierzchniowych (0001) α - Al_2O_3 . Kilka istotnych uwag w nich zawartych dotyczy znacznego zwiększenia energii adsorpcji na wszelkiego rodzaju defektach związanych ze zmianą stechiometrii, jak również bardzo słabego oddziaływania metalu z powierzchnią całkowicie pokrytą grupami OH. Defekty liniowe wzbogacone są w tlen, co wyjaśnia preferencję nukleacji na nich nano-cząstek Pd.

4.6 Stabilność fazy krystalicznej Al_2O_3

Yokokawa i Kleppa [YOK64] podali eksperymentalną wartość ciepła przemiany różnych faz tlenku glinu w stabilną fazę korundu. Ciepło to wynosi od $\Delta H = -5.6$ kcal/mol dla fazy γ - Al_2O_3 do $\Delta H = -2.7$ kcal/mol dla fazy δ - Al_2O_3 . Rozważania te zostały przeniesione na porowate fazy tlenku glinu przez McHale [MCH97, MCH97a], gdzie zasugerowano, iż faza Al_2O_3 o dużej powierzchni jest stabilna gdyż fazy przejściowe Al_2O_3 mają niższą energię powierzchniową. W ten sposób entalpia układu, uwzględniająca zarówno entalpię tworzenia kryształu jak i powierzchni jest niższa dla formy porowatej powyżej pewnej ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) powierzchni właściwej. Wyjaśnienie to skądinąd słuszne nie wyjaśnia do końca stabilności, gdyż energia monokryształu jest zawsze niższa od energii proszku, który powinien ulegać spiekaniu w wysokich temperaturach, a w przypadku tlenku glinu nie ulega.

Teoretyczne szacunki podają wartość ciepła przemiany dla fazy krystalicznej w stanie podstawowym równą około $\Delta H = -0.9$ kcal/mol [WOL01] (inne prace szacują $\Delta H = -16$ kcal/mol [WIL96] używając przybliżenia LDA, które jest nieadekwatne do opisu Al_2O_3).

Cai [CAI02] przedstawił pierwszą próbę mikroskopowego opisu przemiany fazowej fazy spinelu do fazy θ - Al_2O_3 , jednak przedstawiony w tej pracy mikroskopowy schemat przejścia fazowego jest wątpliwy, ze względu na bardzo dużą ($\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$) wartość drgań własnych kationów glinu wymaganą, by opisywana przemiana była zgodna z obserwacją.

W pracy [C] przedstawiono dokładne mikroskopowe obliczenia wzajemnej stabilności faz α i θ - Al_2O_3 . Pokazano, że w formie krystalicznej faza przejściowa nie jest stabilna poniżej temperatury topnienia korundu, sugerując energię powierzchniową jako odpowiedzialną za stabilizację tej fazy. Wyjaśnienie nadzwyczajnej stabilności fazy przejściowej znajduje się w pracy [E].

4.7 Powierzchnia fazy przejściowej Al_2O_3

Nieznajomość struktury fazy γ - Al_2O_3 sprawiła, że teoretyczne badanie powierzchni tej fazy ograniczało się początkowo do metod fenomenologicznych, które pozwalają modelować duże układy. I tak Błoński i Garofalini [BLO93] porównali stabilność powierzchni (100), (110) i (111) Al_2O_3 w fazie spinelu. Rozpatrzono układy składające się z kilkuset atomów i kilka struktur każdej z powierzchni, w zależności od rozkładu wakansów glinu. Wynik tych badań pokazał, że powierzchnia (100) posiada najniższą energię powierzchniową (0.79 J/m^2); terminacja (111) jest tylko trochę mniej stabilna (0.87 J/m^2), podczas gdy powierzchnia (110) jest wyraźnie mniej stabilna posiadając energię powierzchniową równą 1.21 J/m^2 . Co jest ciekawe to fakt, że energia powierzchniowa podana przez autorów jest niższa od energii powierzchniowej korundu. Wszystkie rozpatrywane powierzchnie podlegały dużej relaksacji, co prowadziło nawet do amorfizacji struktur powierzchniowych. Liczba koordynacyjna kationów glinu wzrasta w trakcie relaksacji tak, że obecność kationów tetraedrycznych jest rzadkością.

Inną pracą opisującą własności powierzchni fazy przejściowej tlenku glinu jest [GUN98]. Zgodnie z sugestią autorów powierzchnia (100) zakończona warstwą oktaedrycznego glinu jest stabilna, z tym, że podpowierzchniowe kationy migrują w kierunku powierzchni, co prowadzi do jej wzbogacenia w glin. Inaczej zachowuje się powierzchnia (110), na której kationy oktaedryczne są stabilne, zaś tetraedryczne Al migruje w głąb kryształu, zubażając powierzchnię w kationy Al. Kationy oktaedryczne na powierzchni (111) są również stabilne, podczas gdy kationy tetraedryczne migrują w głąb kryształu

(podpowierzchniowe) lub pozostają stabilne na powierzchni posiadając trzech sąsiadów tlenowych.

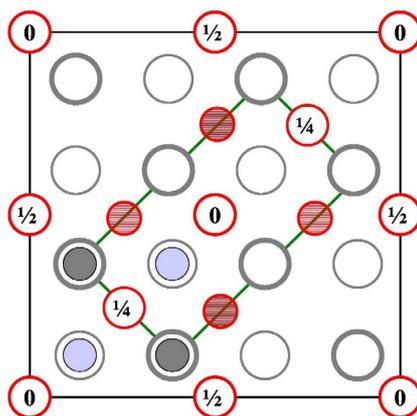
Dokładniejsze modele powierzchni oparte na obliczeniach kwantowych pojawiły się w roku 1999. Opierając się na modelu fazy γ - Al_2O_3 [SHO99a] zawierającym wodór wbudowany w sieć krystaliczną przedstawiono model powierzchni (110) tlenku glinu w fazie spinelu [SHO99]. Autorzy pokazali, że kationy posiadające trzech sąsiadów relaksują głęboko w strukturę kryształu, czemu towarzyszy zysk energii równy około 2 J/m^2 . Na tej podstawie zasugerowano mechanizm wyjaśniający brak kationów posiadających trzech sąsiadów na powierzchni, o czym świadczą eksperymenty [COS94].

Inne podejście zaproponowała francuska grupa [KRO01, DIG02, DIG04] – model fazy γ - Al_2O_3 oparli oni na prototypowej strukturze bemitu, rozwijając systematycznie model przemiany struktury do fazy γ - Al_2O_3 i wody. Mechanizm dehydratacji oparty został na modelu zaproponowanym przez Wilsona [WIL79, WIL80]. Należy podkreślić, że zaproponowany model, pomimo nieścisłości strukturalnych po raz pierwszy umożliwił teoretyczne badanie stabilności oraz własności powierzchni (100) i (110) Al_2O_3 w strukturze kubicznej [ARR04, DIG04].

Najnowszą propozycją badania powierzchni γ - Al_2O_3 jest praca [PIN04], gdzie struktura krystalograficzna po uwzględnieniu defektów została sklasyfikowana jako tetragonalna. Autorzy zbadali cztery różne termiancje (nie uwzględniając grup wodorotlenowych, które mogą znajdować się na powierzchni) konkludując, że najniższą energią powierzchniową $E_s \approx 1 \text{ J/m}^2$ posiadają płaszczyzny (111) oraz (001). Obie powierzchnie silnie relaksują.

Autor niniejszej rozprawy zaproponował alternatywne podejście: zamiast skupiać się na problemach struktury wakansów w spinelu można zająć się badaniem fazy monoklinicznej tlenku glinu. Wcześniej opisano strukturę tej fazy, jak również wspomniano o jej własnościach katalitycznych i powierzchni właściwej. Nie różnią się one od własności faz spinelu, dlatego wydaje się logicznym przeanalizowanie własności powierzchni tej formy tlenku glinu i na tej podstawie zrozumienie powierzchni nieznanej fazy spinelu.

Punktem wyjścia do tego rozumowania niech będzie fakt istnienia takiej samej podsięci tlenowej we wszystkich fazach przejściowych Al_2O_3 oraz występowanie kationów glinu w koordynacji tetra- i oktaedrycznej. Jeśli posłużyć się podsięcią tlenową jako odniesieniem obu struktur możemy znaleźć wzajemną relację pomiędzy orientacjami



Rysunek 4-4. Schemat podstawy komórki elementarnej fazy γ (większy kwadrat) i θ (mniejszy prostokąt) Al_2O_3 . Czerwone okręgi przedstawiają kationy Al, szare okręgi reprezentują aniony tlenu. Cyfry wewnątrz okręgów podają położenie atomów w komórce elementarnej względem kierunku prostopadłego do płaszczyzny rysunku.

krystalograficznymi faz γ i θ - Al_2O_3 . Jest to przedstawione na rysunku 4-4.

Widać, iż podstawa komórki elementarnej fazy monoklinicznej jest znacznie mniejsza od tej dla fazy spinelu oraz, że rozmieszczenie kationów jest różne. Nie stanowi to problemu, kiedy

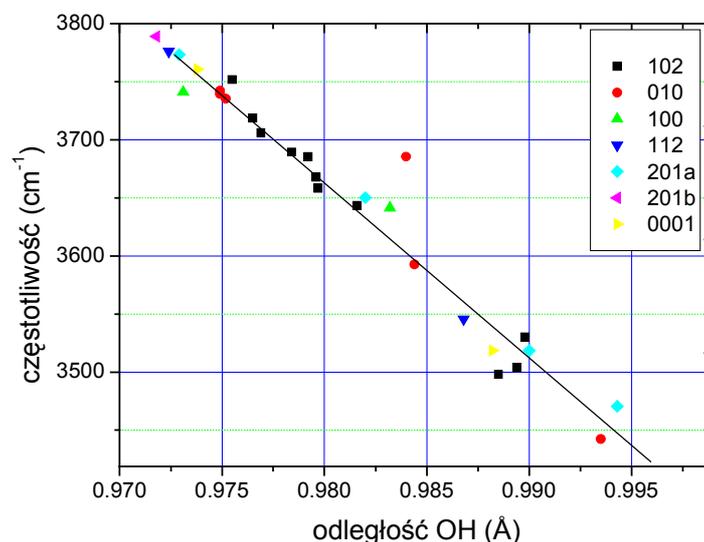
skupimy się na strukturze płaszczyzn atomowych równoległych do powierzchni. Typ powierzchni jest taki sam (ze względu na klasyfikację Taskera), gdy wybrać odpowiednie przecięcia kryształu monoklinicznego. W tabeli 4-1 przedstawione są wzajemne relacje pomiędzy obiema powierzchniami.

Kategoria Taskera	Powierzchnia spinelu	Powierzchnia $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Rozmiar (nm^2)	Gęstość atomowa	Gęstość kationow	Schemat powierzchni spinelu	Schemat powierzchni $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
2	(100)	(100)	0.1645	0.189	0.64		
2	(100)	(1-12)	0.4667	0.193	0.64		
1	(110)	(010)	0.6475	0.154	0.61		
1	(110)	(10-2)	0.6723	0.154	0.61		
2	(111)	(-201)	0.2080	0.198	0.49		
2	(111)	(-201)	0.2080	0.198	0.49		
2	-	(0001)		0.201	0.51		

Tabela 4-1 Parametry strukturalne rozpatrywanych powierzchni fazy $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ w odniesieniu do kubicznej fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rysunkach czerwone (większe) okręgi reprezentują tlen, Małe niebieskie (jaśniejsze) sfery przedstawiają Al w otoczeniu oktaedrycznym, ciemniejsze w tetraedrycznym.

Przedstawione parametry strukturalne pokazują doskonałą równowagę pomiędzy rozpatrywanymi powierzchniami, zarówno dotyczącą struktury atomowej jak również gęstości atomów na powierzchni. Wszystkie powierzchnie zostały sklasyfikowane według reguł Taskera i wybrane jako niepolarne. W przypadku powierzchni (100) rozpatrzono dwie terminacje, jedną zwyczajowo podawaną jako stabilną oraz terminację zawierającą kationy tetraedryczne na powierzchni. Ta ostatnia nie jest terminacją niepolarną, gdy rozpatrujemy strukturę bez defektów, jednak badania nad tlenkiem żelaza (Fe_3O_4 w strukturze odwróconego spinelu [F]) pokazały, że jest ona możliwa jeśli połowa kationów metalu jest nieobecna na

powierzchni. Dwie terminacje powierzchni (110) biorą pod uwagę różną orientację krystalograficzną, wynikającą z rozkładu kationów. I tak powierzchnia (010) posiada atomy ułożone na płaszczyznach równoległych do powierzchni (posiada płaszczyznę zwierciadlaną), podczas gdy powierzchnia (10-2) spełnia ten warunek w sposób przybliżony. Dwa rodzaje powierzchni typu (111) reprezentują różną liczbę koordynacyjną powierzchniowych kationów Al. Powierzchnia (0001) korundu przedstawiona jest jako układ odniesienia.



Rysunek 4-5. Zależność częstości drgań własnych grup OH w zależności od długości wiązania O-H dla różnych powierzchni fazy θ - Al_2O_3 . Rodzaj powierzchni oznaczony jest w prawym górnym rogu.

Tak skonstruowany model posłużył do obliczeń stabilności powierzchni fazy przejściowej tlenku glinu. Najważniejszy wynik przedstawiony został w pracy [E]. Dotyczy on termodynamicznej stabilności porowatej fazy przejściowej, której powierzchnia pokryta jest wodą. Przewidywania teoretyczne zostały potwierdzone eksperymentalnie obserwacją obecności wody na powierzchni tego tlenku nawet w temperaturze 1273 K.

Bardzo istotna z punktu widzenia eksperymentów jest informacja na temat częstości drgań grup OH na rozpatrywanych powierzchniach. Na rysunku 4-5. przedstawiono obliczone częstości drgań własnych grup wodorotlenowych w zależności od długości wiązania wodór – tlen. Widać, że istnieje liniowa korelacja pomiędzy tymi dwoma wielkościami. Widać też, że najwyższe częstości występują dla grup OH na powierzchniach typu (100) lub (111) i to niezależnie od ich otoczenia. Częstości grup OH na powierzchniach typu (110) leżą w środkowym obszarze, co dobrze koresponduje z wynikami IRS. Warto zauważyć, że najwyższe wyznaczone częstości należą do grup wodorotlenowych znajdujących się na powierzchniach o strukturze warstwowej, należących do drugiej grupy w klasyfikacji Taskera.

5 Podsumowanie i perspektywy

Tematyka pracy dotyczy badania własności tlenku glinu (Al_2O_3) metodami *ab initio*. Zrozumienie własności Al_2O_3 jest bardzo istotne, gdyż materiał ten jest jednym z najważniejszych używanych w przemyśle katalitycznym, poza tym jest wykorzystywany w medycynie, elektronice itd. Skomplikowana struktura krystalograficzna, bogactwo różnych form w jakich występuje Al_2O_3 jest powodem stosunkowo słabego zrozumienia jego własności na poziomie atomowym, pomimo osiemdziesięciu lat badań nad tą substancją. Problematyka poruszona w zamieszczonych pracach [A-F] została umieszczona w perspektywie obrazującej obecny (wrzesień 2004 roku) stan wiedzy na temat tlenku glinu oraz jego powszechnego zastosowania w nowoczesnej gospodarce, która w około 30% oparta jest o procesy związane z katalizą chemiczną [BEL03].

Pokazano, iż własności elektronowe (co jest równoznaczne aktywności chemicznej) powierzchni (0001) korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) silnie zależą od jej składu. Rozpatrzono najbardziej prawdopodobne stechiometrie: niepolarne zakończenie powierzchni, nadmiar oraz niedobór kationów Al, zdysocjowaną wodę zaadsorbowaną na powierzchni oraz zakończenie powierzchni grupami OH. Pokazano, że dla powierzchni stechiometrycznej energie adsorpcji jednej monowarstwy Cu i Pd są podobne ($\sim 0.9 \text{ J/m}^2$). Wszelkie odstępstwa od stechiometrii na powierzchni bardzo silnie modyfikują jej oddziaływanie metalem. I tak nadmiar kationów glinu zwiększa energię adsorpcji Pd pięciokrotnie, zaś ich niedomiar podwyższa energię adsorpcji Cu aż sześciokrotnie. Obecność wody na powierzchni powiększa przerwę energetyczną zmniejszając odpowiednio energię oddziaływania z zaadsorbowanymi metalami. Pokazano, że fizyczny mechanizm oddziaływania powierzchni tlenku z metalem zmienia się wraz ze zmianą stechiometrii od kowalencyjnego (dla nadmiaru kationów glinu) do silnie elektrostatycznego (niedobór jonów Al).

Rozpatrzono również wpływ defektów liniowych na oddziaływanie tej powierzchni z palladem. Jako defekty wybrano tak zwane stopnie c/6, które są obserwowane eksperymentalnie na powierzchni (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ niezależnie od sposobu preparatyki. Dla wybranych orientacji stopni pokazano, że ich brzegi zakończone są anionami tlenu, a gęstość stanów elektronowych przypomina tę dla powierzchni posiadającej niedobór kationów glinu. Sugeruje to zwiększoną reaktywność w obszarze stopni – co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi. Pokazano, że energia adsorpcji pojedynczych atomów Pd jak i klastrów dwóch i trzech atomów jest większa dla stopni, przy czym pojedyncze atomy adsorbowane są najsilniej. Zwrócono również uwagę, że pojedyncze atomy zaadsorbowane na tarasach silnie oddziałują ze sobą na dużą odległość, efektywnie zmniejszając energię adsorpcji ze wzrostem pokrycia powierzchni.

Wyjaśniono obserwacje eksperymentalne, że w typowych warunkach termodynamicznych najbardziej stabilna powierzchnia (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest pokryta grupami wodorotlenowymi. Zaproponowano dwa modele pozwalające badać stabilność powierzchni w funkcji temperatury i ciśnienia pary wodnej. Pierwszy z nich jest rozwinięciem modeli obecnie cieszących się dużą popularnością – tzw. termodynamicznych modeli *ab initio*. Pokazano, jaki jest wpływ przestrzennego rozkładu zaadsorbowanych molekuł oraz ich widma drgań na warunki równowagi powierzchni. Wyznaczono widmo drgań zaadsorbowanych grup OH, jak również powierzchniowych atomów tlenu i glinu. Drugi model oparty jest na tzw. modelu B.E.T. adsorpcji i został przystosowany do opisu rozpatrywanej powierzchni. Wyznaczono diagram fazowy powierzchni (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ przewidujący, zgodnie z obserwacją doświadczalną, istnienie powierzchni zakończonej grupami wodorotlenowymi w warunkach zbliżonych do standardowych warunków termodynamicznych. Pokazano, iż na powierzchni zachodzi przejście fazowe i w wysokim ciśnieniu resztkowym wody tworzy się pasywacyjna warstwa grup OH. Pokazano również,

dużą stabilność grup OH na powierzchni korundu – nawet w warunkach ultra wysokiej próżni.

Opierając się na obliczeniach kwantowych, popartych danymi doświadczalnymi wysunięto hipotezę, że niezwykle stabilność temperaturową zawdzięczają fazy przejściowe – w szczególności faza θ - Al_2O_3 – ujemnej energii powierzchniowej. Znaczą to, że porowata forma tego materiału jest termodynamicznym stanem podstawowym. Taka własność powinna prowadzić do degradacji struktury ale jak pokazano poniżej pewnego wymiaru krytycznego (~ 1 nm) energia powierzchniowa silnie wzrasta, co jest samoistnym efektem zapobiegającym degradacji tlenku. Ujemna energia powierzchniowa jest związana z istnieniem bardzo silnie związanych z powierzchnią grup wodorotlenowych. To one sprawiają, że najbardziej niestabilna powierzchnia (110) – względem podsieci tlenowej – obniża swoją energię na tyle, że staje się ona ujemna. Wraz ze wzrostem temperatury grupy OH ulegając desorpcji, powodują zmianę struktury tlenku do stabilnej fazy korundu. Doświadczalnie zmierzone *in situ* widma IR potwierdzają teoretyczne przewidywania istnienia stabilnych grup OH w temperaturze 1273K oraz stabilną powierzchnię tlenku rzędu $100\text{m}^2/\text{g}$.

Opierając się na obliczeniach *ab initio* wyznaczono gęstość stanów fononowych rozpatrywanych faz tlenku glinu, a następnie wyznaczono ich funkcje termodynamiczne. Pozwoliło to, porównać energię swobodną $F(T)$ i stwierdzić, że faza α - Al_2O_3 jest fazą stabilną zawsze poniżej temperatury topnienia tlenku (3000K). Wyznaczone krzywe dyspersji dobrze zgadzają się z mierzonymi eksperymentalnie dla fazy α - Al_2O_3 , dla fazy θ - Al_2O_3 gdzie brak jest danych doświadczalnych, własności dynamiczne sieci krystalicznej zostały przedstawione po raz pierwszy. Wysokoenergetyczna część widma wzbudzeń sieci krystalicznej fazy θ - Al_2O_3 pozwoliła na znalezienie analogii drgań AlO_4 z drganiami obserwowanymi w spinelu MgAl_2O_4 , pokazując niezwykle stabilność tej struktury, niezależnie od otoczenia chemicznego.

Zaprezentowane wyniki dobrze zgadzają się z eksperymentem, co daje przykład potęgi, jaką drzemie w metodach obliczeniowych fizyki kwantowej. Szybki rozwój mocy obliczeniowej najprawdopodobniej otworzy w najbliższych latach możliwości modelowania układów o rozmiarach (zarówno przestrzennych jak i czasowych) znacznie bardziej zbliżonych do rzeczywistych. Metody takie jak ta wyznaczania stechiometrii powierzchni w zależności od otoczenia w jakim znajduje się tlenek metalu będą z pewnością mogły być wykorzystane do przewidywania własności materiałów eliminując duże koszty eksperymentów. Koncepcje termodynamicznej stabilności związanej z energią powierzchniową będą mogły być przetestowane na większych układach modelowych nie wykluczając ich zastosowania praktycznego czy technologicznego.

Zaproponowane nowe rozumienie stabilności materii porowatej może stać się podstawą do systematycznych badań nad jej stabilnością, szczególnie związaną ze stosowaniem domieszek. Wyjaśnia w sposób naturalny i prosty własności niektórych stopów, trudnych do wytworzenia [HEA00]. Tematy te mogą być i zostaną podjęte w najbliższej przyszłości.

6 Wykaz skrótów

AES –	Auger Electron Spectroscopy
AFM –	Atomic Force Microscopy
CASP2 –	Complete Active Space Methods
CI –	Configuration Interaction
CVD –	Chemical Vapor Deposition
DFT –	Density Functional Theory
EXAFS –	Extended X-ray Absorption Fine Structure
GGA –	Generalized Gradient Approximation
HDS –	Hydrodesulfurization
IRS –	Infrared Spectroscopy
LDA –	Local Density Approximation
LEED –	Low Energy Electron Diffraction
LSDA –	Local Spin Density Approximation
MCSCF –	Multi-Configuration Self-Consistent Field
MPPT –	Møller-Plesset Perturbation Theory
PAW –	Plane Augmented Waves
STM –	Scanning Tunneling Microscopy
TEM –	Transmission Electron Microscopy
UHV –	Ultra High Vacuum
XPS –	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD –	X-Ray Diffraction

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania profesorowi Jensowi Nørskov'owi, który zachęcił mnie do pracy nad tlenkiem glinu, stworzył wspaniałą atmosferę badawczą, a swoim ogromnym entuzjazmem i głębokimi przemyśleniami nieustannie inspirował do dalszych studiów.

Podziękowania składam Panu Profesorowi Krzysztofowi Parlińskiemu za zachętę do napisania tej rozprawy, wszelką pomoc i ciekawe dyskusje.

Specjalne podziękowania kieruję do profesora Per'a Stoltze i dr Nan-Yu Topsøe za wspaniałą współpracę i zawsze okazywaną pomoc i entuzjazm.

Dziękuję wszystkim nie wymienionym z imienia, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy.

7 Literatura

- [ABI] <http://www.abinit.org>
- [AHN97] J. Ahn and J. W. Rabalais, *Composition and structure of the α -Al₂O₃{0001}-(1×1) surface*, Surf. Sci. **388**, 121 (1997).
- [ANI91] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*, Phys. Rev. B, **44**, 943 (1991).
- [ARA96] H. Arai and M. Machida, *Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion*, Appl. Cat. A, **138**, 161 (1996).
- [ARI99] T.A. Arias, *Multiresolution analysis of electronic structure: semicardinal and wavelet basis*, Rev. Mod. Phys., **71**, 267 (1999)
- [ARR04] B. Arrouvel, M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat and P. Raybaud. *Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports*. J. Catal. **222**, 152 (2004).
- [ASC76] N.W. Ascroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Forth Worth (1976).
- [ATK02] P. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, (2002).
- [BAC82] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, and M. Schlüter, *Norm-conserving pseudopotentials that work: From H to Pu*, Phys. Rev. B, **26**, 4199 (1982)
- [BAK02] T. Bak, Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*, Int. J. Hyd. En. **27**, 991 (2002).
- [BAR01] C. Barth and M. Reichling, *Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface*, Nature **414**, 54 (2001).
- [BAR01] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [BAR72] U. Von Barth and L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*, J. Phys. C., **5**, 1629 (1972).
- [BAT99] I. Batyrev, A. Alavi, and M.W. Finnis, *Ab initio Calculations on the Al₂O₃(0001) Surface*, Faraday Discuss., **114**, 33 (1999).
- [BEA81] J.P. Beaufils, and J. Barbaux, *Determination, par diffraction differentielle de neutrons, des faces cristallines exposees par des supports de catalyseurs en poudre*. J. Chim. Phys. **78**, 347 (1981).
- [BEC00] T.L. Beck, *Real-space mesh techniques in density-functional theory*. Rev. Mod. Phys. **72**, 1041 (2000);
- [BEC88] Becke A.D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A, **38**, 3098 (1988)
- [BED88] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Perovskite-type oxides: The new approach to high-T_c Superconductivity*, Rev. Mod. Phys., **60**, 585 (1988).
- [BEL03] A. T. Bell, *The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis*, Science, **299**, 1688 (2003).
- [BEN99] L. Bengtsson, *Dipole correction for surface supercell calculations*, Phys. Rev. B **59**, 12301 (1999).
- [BLO90] P.E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, **41**, 5414 (1990)
- [BLO93] S. Blonski and S. H. Garofalini, *Molecular dynamics simulations of α -alumina and γ -alumina surfaces*, Surf. Sci. **295**, 263 (1993).

- [BOE94] J. C. Boettger, *Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations*, Phys. Rev. B **49**, 16798 (1994).
- [BOE97] J. C. Boettger, *High-precision, all-electron, full-potential calculation of the equation of state and elastic constants of corundum*. Phys. Rev. B **55**, 750 (1997).
- [BOR94] A.P. Borosy, B. Silvi, M. Allavena, and P. Notier, *Structure and Bonding of Bulk and Surface θ -Alumina from Periodic Hartree-Fock Calculations*, J. Phys. Chem, **98**, 13189 (1994).
- [BUS93] Busca G., Lorenzelli V., Ramis G., and Willey R.J. *Surface Sites On Spinel-Type And Corundum-Type Metal-Oxide Powders*, Langmuir, **9**, 1492 (1993).
- [CAH80] J.W. Cahn, *Surface Stress and The Chemical Equilibrium of Small Crystals-I. The Case Of The Isotropic Surface*, Acta Metall. **28**, 1333 (1980).
- [CAI02] S.H. Cai, S.N. Rashkeev, S. T. Pantelides, and K. Sohlberg, *Atomic Scale Mechanism of the Transformation of γ -Alumina to θ -Alumina*. Phys. Rev. Lett., **89**, 235501 (2002).
- [CAP80] D.M. Ceperly and B.J. Adler, *Ground State of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980)
- [CAR85] R. Car and M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [CAU89] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Ab initio characterization of the (0001) and (100) crystal faces of α -alumina*, Surf. Sci. **215**, 259 (1989).
- [CHA02] S. A. Chambers, T. Droubay, D. R. Jennison, and T. R. Mattsson, *Laminar Growth of Ultrathin Metal Films on Metal Oxides: Co on Hydroxylated α -Al₂O₃(0001)*, Science **297**, 827 (2002).
- [CHA73] D.J. Chadi and M.L. Cohen, *Special points for Brillouin zone*, Phys. Rev. B, **8**, 5747 (1973)
- [CHI00] G.K. Chuah, S. Jaenicke, and T.H. Xu, *The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina*. Micr. Mes. Mat., **37**, 345 (2000).
- [CHO03] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis And Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [CHU94] J.S. Church, N.W. Cant, and D.L. Trimm, *Surface area and characterization of novel sulfate-based alumina modified by rare earth and alkaline earth ions*, Appl. Cat. **107**, 267 (1994).
- [COL75] R. Colle and D. Salvetti, *The Colle-Salvetti correlation-energy formula*, Theor. Chim. Acta, **37**, 329 (1975).
- [COR85] C. Corbato, R.T. Ternttenhorst, and G.G. Cristoph, Clays Clay Miner. **33**, 71 (1985).
- [COS94] D. Coster, A. L. Blumenfeld, J. J. Fripiat, *Lewis Acid Sites and Surface Aluminum in Aluminas and Zeolites: A High-Resolution NMR Study*, J. Phys. Chem., **98**, 6201 (1994).
- [CPM] <http://www.cpm.d.org>
- [DAC] <http://www.fysik.dtu.dk/campos/Dacapo>
- [DIG02] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat. *Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study*, J. Catal. **211**, 1 (2002).
- [DIG04] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat, *Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces*, Journal of Catalysis, **226**, 54 (2004).
- [DIR30] P.A.M. Dirac, *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, Proc. Cambridge Phil. Soc., **26**, 376 (1930).

-
- [ELA98] J. W. Elam, C. E. Nelson, M. A. Cameron, M. A. Tolbert, and S. M. George, *Adsorption of H₂O on a Single-Crystal α -Al₂O₃(0001) Surface*, J. Phys. Chem. B, **102**, 7008 (1998).
- [ENG00] P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown Jr., G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, and M.L. Rivers, *Structure of the Hydrated α -Al₂O₃ (0001) Surface*. Science, **288**, 1029, (2000).
- [ENG83] H. English and R. English, *Hohenberg – Kohn theorem and v-representable densities*, Physica A, **121**, 253 (1983)
- [ERT99] G. Ertl, H.-J. Freund, *Catalysis and Surface Science*, Phys. Today, 32 (1999).
- [FEL99] R. Di Felice and J.E. Northrup, *Theory of the Clean and Hydrogenated Al₂O₃ (0001)-(1 \times 1) Surfaces*, Phys. Rev. B, **60**, R16287 (1999).
- [FEY39] R.P. Feynman, *Forces in molecules*, Phys. Rev., **56**, 340 (1939)
- [FIL98] M. Filatov and W. Thiel, *Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation*, Phys. Rev. A, **57**, 189-199 (1998)
- [FIN04] F. Finocchi, A. Barbier, J. Jupille, and C. Noguera, *Stability of Rocksalt (111) Polar Surfaces: Beyond the Octopole*, Phys. Rev. Lett. **92**, 136101 (2004).
- [FIO04] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Van der Waals Density Functional for General Geometries* Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- [FOU01] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal, *Quantum Monte Carlo simulations of solids*, Rev. Mod. Phys. **73**, 000033 (2001).
- [FRE02] H.-J. Freund, *Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics*, Surf. Sci. **500**, 271 (2002).
- [FRE94] R.H. French, D.J. Jones, and S. Loughin, *Interband Electronic Structure of α -Alumina up to 2167 K*, J. Am. Ceram. Soc. **77**, 412 (1994)
- [FRE98] R.H. French, H. Müllejans, and D.J. Jones, *Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies*, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 2549 (1998).
- [FRE99] H.-J. Freund, *Introductory Lecture: Oxide surfaces*, Faraday Discuss., **114**, 1 (1999)
- [FUJ75] A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *Hydrogen Production Under Sunlight With An Electrochemical Photocell*, J. Electrochem. Soc. **122**, 1487 (1975).
- [FUN97] N. Funamori and R. Jeanloz, *High-Pressure Transformation of Al₂O₃*, Science, **278**, 1109 (1997).
- [GAR04] J. Garcia and G. Subias, *The Verwey transition; a new perspective*, J. Phys: Condens Matter., **16**, R145.(2004)
- [GAU96] M. Gautier-Soyer, F. Jolleta and C. Noguera, *Influence of surface relaxation on the electronic states of the α -Al₂O₃ (0001) surface: a self-consistent tight-binding approach*, Surf. Sci. **352-354**, 755 (1996).
- [GEU00] E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and M. A. Gribelyuk, *High-resolution depth profiling in ultrathin Al₂O₃ films on Si*, Appl. Phys. Lett., **76**, 176 (2000).
- [GOM03] J.R.B. Gomes, Z. Łodziana, and F. Illas, *Adsorption of Small Palladium Clusters on the Relaxed α -Al₂O₃.(0001) Surface*, J. Phys. Chem. B, **107**, 6411 (2003).
- [GRA78] R. C. Garvle, *Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals*. J. Phys. Chem., **82**, 218 (1978).
- [GUG93] F. Gygi, *Electronic-structure calculations in adaptive coordinates*, Phys. Rev. B **48**, 11692 (1993).

- [GUN98] I. Gunji, K. Teraishi, A. Endou, R. Miura, X. Yin, R. Yamauchi, M. Kubo, A. Chatterjee and A. Miyamoto, *Molecular dynamics study on the stability of γ - Al_2O_3 surfaces*, Appl. Surf. Sci., **130-132** 549 (1998).
- [GUZ01] M.L. Guzman-Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo-Antonio, F. Salmones-Blasquez, and F. Hernandez-Beltran, *Effect of Boehmite Crystallite Size and Steaming on Alumina Properties*, J. Phys. Chem. B, **105**, 2099 (2001).
- [HAE00] J. Hartford, *Interface energy and electron structure for Fe/VN*, Phys. Rev. B, **61**, 2221 (2000).
- [HAM79] Hamman D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Norm-conserving pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., **45**, 1494 (1979)
- [HAM94] B.L. Hammond, W.A. Lester, and P.J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapur (1994).
- [HAM99] B. Hammer, L.B. Hansen, and J.K. Nørskov, *Improved adsorption energetics within density functional theory using revised PBE functionals*, Phys. Rev. B **59**, 7413 (1999).
- [HAN02] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsøe, *Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals*, Science, **295**: 2053 (2002).
- [HAN99] K.H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Baumer, H.J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Palladium nanocrystals on Al_2O_3 : Structure and adhesion energy*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4120 (1999).
- [HAR97] M. Haruta, *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*, Cat. Today, **36**, 153 (1997).
- [HAS98] K.C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, and W. Andreoni, *The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles*. Science, **282**, 265 (1998).
- [HED65] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [HEF97] J.R. Heffelfinger, M.W. Bench and C.B. Carter, *Steps and the structure of the (0001) small α -alumina surface*, Surf. Sci. Lett. **370**, L168 (1997).
- [HEH86] W. J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [HEI01] M. Heiskanen, T. Torsti, M.J. Puska, and R.M. Nieminen, *Multigrid methods for electronic structure calculations*, Phys. Rev. B, **63**, 245106 (2001);
- [HEL93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [HOH64] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, 864 (1964)
- [HOL99] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B.I. Lundqvist, *Elastic and Optical Properties of α - and κ - Al_2O_3* , Phys. Rev. B, **59**, 12777 (1999).
- [IOT98] V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, *Quartzlike Carbon Dioxide: An Optically Nonlinear Extended Solid at High Pressures and Temperatures*, Science, **283**, 1510 (1998)
- [ITA04] T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura and M. Murakami *The elasticity of the $MgSiO_3$ post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle*, Nature **430**, 442 (2004).
- [JAR01] E.A.A. Jarvis and E.A. Carter, *Metallic Character of the $Al_2O_3(0001)$ ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^\circ$ Surface Reconstruction*, J. Phys. Chem. B, **105**, 4045 (2001).

- [JEN00] D. R. Jennison, and A. Bogicevic, *Ultrathin aluminum oxide films: Al-sublattice structure and the effect of substrate on ad-metal adhesion*. Surf. Sci., **464**, 108 (2000).
- [JIN94] S. Jin, Th. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, Lh. Chen, *Thousandfold Change In Resistivity In Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*, Science **264**, 413 (1994).
- [JON89] R.O. Jones, and O. Gunnarsson, *The density functional formalism, its applications and prospects*, Rev. Mod. Phys. **61**, 689.(1989).
- [KAT04] G. Katz, R. Kosloff, and Y. Zeiri, *Abstractive dissociation of oxygen over Al(111): A nonadiabatic quantum model*, J. Chem. Phys., **120**, 3931 (2004).
- [KIT02] M. Kitayama, and A.M. Gleaser, *The Wulff Shape of Alumina: III, Undoped Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., **85**, 611 (2002).
- [KLE82] L. Kleinman and D.M. Bylander, *Efficacious form for model pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett., **48**, 1425 (1982)
- [KNO78] H. Knözinger, and P. Ratnasamy, *Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites*. Catal. Rev. -Sci. Eng. **17**, 31 (1978).
- [KOC02] W. Koch M.C. Holthausen, *A Chemmist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, Weinheim, Germany (2002).
- [KOH65] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev., **140**, 1133 (1965)
- [KOH83] W. Kohn and P. Vashista, *General density funcrional theory*. str. 79-147, w S. Lundquist and N.H. March, *Theory of the inhomogenous electron gas*, Plenum Press (1983)
- [KRE81] G.P. Kreker, *Efficient iteration scheme for self-consistent pseudopotential calculations*, Phys. Rev. B, **23**, 3082 (1981)
- [KRE96] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using plane-wave basis set*, Comp. Mat. Sci., **6**, 15 (1996)
- [KRE96a] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using plane-wave basis set*, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996)
- [KRE99] G. Kresse and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999)
- [KRO01] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat. *Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina*. J. Phys. Chem. B, **105**, 5121 (2001).
- [KUL03] M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, and H.-J. Freund, *Atomic Structure of Antiphase Domain Boundaries of a Thin Al_2O_3 Film on NiAl(110)*, Phys. Rev. Lett. **91**, 256101 (2003).
- [KUM96] K.-N.P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar, and J.E. Engell, *Pore-structure stability and phase transformation in pure and M-doped ($M=La, Ce, Nd, Gd, Cu, Fe$) alumina membranes and catalyst supports*, J. Mat. Sci. Lett. **15**, 266 (1996).
- [KUR99] S. Kurth, J.P. Perdew, and P. Blaha, *Molecular and Solid-State Tests of Density Functional Approximations: LSD, GGAs, and Meta-GGAs*, Int. J. Quantum Chem. **75**, 889 (1999).
- [LAZ03] V. K. Lazarov, S. A. Chambers, and M. Gajdardziska-Josifovska, *Polar Oxide Interface Stabilization by Formation of Metallic Nanocrystals*, Phys. Rev. Lett. **90**, 216108 (2003).
- [LEE85] W.E. Lee and K.P.D. Lagerlof, *Structural and Electron Diffraction Data for Sapphire (α - Al_2O_3)*, J. Electron Microsc. Techn. **2**, 247 (1985).

- [LEE88] C. Lee, W. Yang, and R.G. Carr, *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [LEV98] I. Levin and D. Brandon, *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences.*, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 1995 (1998)
- [LEV98a] I. Levin and D.G. Brandon, *A New Metastable Alumina Polymorph with Monoclinic Symmetry*, Acta Metall. Mater. **45**, 3695 (1997)
- [LIE81] E.H. Lieb and S. Oxford, *Improved Lower Bound on the Indirect Coulomb Energy*, Int. J. Quant. Chem. **XIX**, 427 (1981).
- [LIN04] J-F. Lin, O. Degtyareva, C. T. Prewitt, P. Dera, N. Sata, E. Gregoryanz, Ho-K. Mao and R. J. Hemley, *Crystal structure of a high-pressure/high-temperature phase of alumina by in situ X-ray diffraction*. Nature Mat. **3**, 389 (2004).
- [LIP64] B. C. Lippens and J. H. de Boer, *Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction*, Acta Cryst. **17**, 1312 (1964).
- [LIU95] Z. Liu, L. E. Carter, and E. A. Carter, *Full Configuration Interaction Molecular Dynamics of Na₂ and Na₃*, J. Phys. Chem., **99** 4355 (1995).
- [LIU98] P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown Jr., E. J. Nelson and S. A. Chambers, *Reaction of water vapor with α -Al₂O₃(0001) and α -Fe₂O₃(0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations*, Surf. Sci., **417**, 53 (1998).
- [LOP02] N. Lopez and J.K. Nørskov, *Catalytic CO oxidation by a gold nanoparticle: A density functional study*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 11262 (2002).
- [MAC87] W.C. Mackrodt, Davey R.J., Black S.N., Docherty R., *The Morphology Of Alpha-Al₂O₃ And Alpha-Fe₂O₃ - The Importance Of Surface Relaxation*, J. Cryst. Growth **80**, 441 (1987).
- [MAK04] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi; *Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃*, Science, 855.(2004).
- [MAN93] I. Manassis, A. De Vita, and M. J. Gillan *Structure of the (0001) surface of α -Al₂O₃ from first principles calculations*, Surf. Sci. **285**, L517 (1993).
- [MAR97] N. Marzari and D. Vanderbilt, *Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands*, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
- [MAT02] A.E. Mattson, *In pursuit of the 'divine' functional*, Science, **298**, 759 (2002)
- [MAT04] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, and R. Ahuja, *Cubic TiO₂ as a potential light absorber in solar-energy conversion*, Phys. Rev. B **70**, 115101 (2004).
- [MCH97] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrota, and A. Navrotsky, *Surface Energies and Thermodynamics Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas*. Science, **277**, 788 (1997).
- [MCH97a] J.M. McHale, A. Navrotsky, and A.J. Perrota, J. Phys. Chem. B, **101**, 603 (1997).
- [MIL98] A.J. Mills, *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites*, Nature, **392**, 147 (1998).
- [MO98] S-D. Mo, and W.Y. Ching, *Electronic and optical properties of θ -Al₂O₃ and comparison to α -Al₂O₃*. Phys. Rev. B, **57**, 15219 (1998).
- [MON76] H.J. Monkhorst and D.J. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976)
- [MOR04] J.J. Mortensen informacja własna.
- [MOR96] C. Mortera and Magnacca G., *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*, Cat. Today, **27**, 497 (1996).

- [NAV04] A. Navrotsky, *informacja własna*.
- [NEL98] C.E. Nelson, J. W. Elam, M. A. Cameron, M. A. Tolbert and S. M. George, *Desorption of H₂O from a hydroxylated single-crystal - α -Al₂O₃(0001) surface*, Surf. Sci., **416**, 341 (1998)
- [NEU97] R. Neuman and N.C. Handy, *Higher-order gradient corrections for the exchange-correlation functionals*, Chem. Phys. Lett., **266**, 16 (1997)
- [NIE02] H. Nienhaus, *Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **45**, 1 (2002).
- [NOG00] C. Noguera, *Polar oxide surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R367 (2000).
- [NOG01] C. Noguera, *Insulating Oxides in Low Dimensionality: A Theoretical Review*, Surf. Rev. and Lett., **8**, 121 (2001).
- [NOT90] P. Nortier, P. Fourre, A. B. Mohammed Saad, O. Saur, and J. C. Lavalley, *Effects of Crystallinity and Morphology on the Surface Properties of Alumina*. Applied Catalysis, **61**, 141 (1990)
- [OGA04] A. R. Oganov and S. Ono, *Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D'' layer*, Nature **430**, 445 (2004).
- [OKA00] K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, and A. Yasumori, *Effect of Crystallite Size on the Thermal Phase Change and Porous Properties of Boehmite*. J. Coll. Inter. Sci. **248**, 111 (2002).
- [OLE83] A. Oleś, *Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego (cz I - III)*, WNT Warszawa (1983-1987)
- [PAN02] C. L. Pang, H. Raza, S. A. Haycock, and G. Thornton, *Noncontact atomic force microscopy imaging of ultrathin Al₂O₃ on NiAl(110)*, Phys. Rev. B **65**, 201401 (2002).
- [PAR01] A. Paranjpe, S. Gopinath, T. Omstead, and R. Bubber, *Atomic Layer Deposition of AlO_x for Thin Film Head Gap Applications*, J. Electrochem. Soc., **148**, G465 (2001).
- [PAR89] R.G. Parr and W. Wang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford (1989)
- [PAR97] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, *First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4063 (1997).
- [PAT] US. Patent nr 4,438,219; 3,899,444; 3,291,564; 3,172,866.
- [PAU25] L. Pauling and S.B. Hendricks, *The Crystal Structure of Hematite and Corundum*, J. Am. Chem. Soc. **47**, 781 (1925).
- [PAU60] L. C. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. Cornell Univ. Press, USA (1960).
- [PAY92] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients*. Rev. Mod. Phys., **64**, 1045 (1992)
- [PER04] J.P. Perdew, J.M. Tao, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional*. J. Chem. Phys. **120**, 6898 (2004)
- [PER60] J.B. Peri, R.B. Hannan, *Surface Hydroxyl Groups On Gamma-Alumina*, J. Phys. Chem. **64**, 1526 (1960).
- [PER65] J.B. Peri, *Infrared And Gravimetric Study Of Surface Hydration Of Gamma-Alumina*, J. Phys. Chem. **69**, 211 (1965).
- [PER65a] J.B. Peri, *A Model For Surface Of Gamma-Alumina*. J Phys. Chem. **69**, 220 (1965).
- [PER81] J.P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations to many-electron systems*, Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981)

- [PER92] J.P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy*, Phys. Rev. B, **45**, 13244 (1992)
- [PER92a] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B, **46**, 6671 (1992)
- [PER96] J.P. Perdew, K. Bruke, and M. Erzenhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996)
- [PER96a] J.P. Perdew and K. Bruke, *Comparison shopping for gradient-correlated density functional*, International J. Quant. Chem., **57**, 309 (1996)
- [PER99] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation*, Phys. Rev. Lett., **82**, 2544 (1999)
- [PHA98] L. Pham Van, O. Kurnosikov and J. Cousty, *Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of small α -alumina*, Surf. Sci. **411**, 263 (1998).
- [PIN04] H.P. Pinto, R. M. Nieminen, and S. D. Elliott, *Ab initio study of γ - Al_2O_3 surfaces*, Phys. Rev. B **70**, 125402 (2004)
- [PUL69] P. Pulay, *Ab Initio Calculation Of Force Constants And Equilibrium Geometries In Polyatomic Molecules .I. Theory*, Mol. Phys. **17**, 197 (1969).
- [RAN02] M. R. Rande, *et al. Energetics of nanocrystalline TiO_2* . PNAS, **99**, 6476 (2002).
- [RAP90] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras J. D. Joannopoulos, *Optimized pseudopotentials*, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990)
- [ROH01] G.S. Rohrer, C.L. Rohrer, and W.W. Mullins, *Nucleation Energy Barriers for Volume-Conserving Shape Changes of Crystals with Nonequilibrium Morphologies*, J.Am. Ceram. Soc., **84**, 2099 (2001).
- [RUB01] C. Ruberto, *Metastable Alumina from Theory: Bulk, Surface, and Growth of κ - Al_2O_3* . Chalmers University, Geteborg, Szwecja (2001)
- [RUB02] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan, and B. I. Lundqvist, *Stability of a Flexible Polar Ionic Crystal Surface: Metastable Alumina and One-Dimensional Surface Metallicity*, Phys. Rev. Lett. **88**, 226101 (2002).
- [RUB03] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan, and B. I. Lundqvist, *Surface properties of metastable alumina: A comparative study of κ - and α - Al_2O_3* , Phys. Rev. B **67**, 195412 (2003).
- [RUP01] S. Rупpi and A. Larsson, *Chemical Vapor Deposition of κ - Al_2O_3* , Thin Sol. Films, **388**, 50 (2001).
- [RYD03] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Van der Waals Density Functional for Layered Structures*, Phys. Rev. Lett. **91**, 126402 (2003)
- [SAK01] Y. Sakashita, Y. Araki and H. Shimada *Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts*. Appl. Cat. A, **215**, 101 (2001)
- [SAM94] G. A. Somorjai, *Introduction To Surface Chemistry and Catalysis*. (J. Wiley, New York, 1994).
- [SCH01] R. Schlögl, *Theory in heterogenous catalysis*, Catech, **5**, 146 (2001).
- [SER98] S. Serra, C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, and E. Tosatti, *Pressure-Induced Solid Carbonates from Molecular CO_2 by Computer Simulation*, Science, **284**: 788 (1998).
- [SHA00] V. Shapovalov and T. N. Truong, *Ab Initio Study of Water Adsorption on α - Al_2O_3 (0001) Crystal Surface*, J. Phys. Chem. B, **104**, 9859 (2000).

- [SHA02] U.M. Shahed, Khan, Mofareh Al-Shahry, and W. B. Ingler, Jr., *Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂*, *Science*; **297**, 2243 (2002).
- [SHI82] E.L. Shirley, D.C. Allen, R.M. Martins, and J.D. Joannopoulos, *Extended norm-conserving pseudopotentials*, *Phys. Rev. B*, **40**, 3652 (1989)
- [SHO99] K. Sholberg, S.J. Pennycook, and S.T. Pantelides, *Hydrogen and the Structure of the Transition Aluminas*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7493 (1999).
- [SHO99a] K. Sholberg, S.J. Pennycook, and S.T. Pantelides, *Explanation of the Observed Dearth of Three-Coordinated Al on γ -Alumina Surfaces*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10999 (1999).
- [SIE] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>; J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2745 (2002).
- [SIN57] K. P. Sinha and A. P. B. Sinha, *Vacancy Distribution and Bonding in Some Oxides of Spinel Structure*, *J. Phys. Chem.*, **61**, 758 (1957)
- [SLA51] J.C. Slater, *A simplification of the Hartree-Fock method*, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [SOH02] Y-A. Soh and G. Aeppli, *Applied physics: Making sense of magnetic fields*, *Nature* **417**, 392 (2002)
- [SPA00] F. Spaepen, *Interfaces and Stresses in Thin Films*, *Acta mater.* **48**, 31 (2000).
- [STA03] V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. Gil Girol, U. Burghaus, and Ch. Wöll, *Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 106102 (2003). (reconstruction & H-cover)
- [STI04] A. Stierle, F. Renner, R. Streitl, H. Dosch, W. Drube, and B. C. Cowie, *X-ray Diffraction Study of the Ultrathin Al₂O₃ Layer on NiAl(110)*, *Science*, **303** 1652 (2004).
- [STO78] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, and H. Preuss, *On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism*, *Theor. Chim. Acta*, **49**, 143 (1978).
- [STO85] P. Stoltze, J.K. Norskov, *Bridging the "Pressure Gap" between Ultrahigh-Vacuum Surface Physics and High-Pressure Catalysis*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2502 (1985).
- [TAO03] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta – Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [TAS79] P. W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4977 (1979).
- [TAS84] P.W. Tasker, *Surfaces of Magnesia and Alumina*, *Adv. Ceram.* **10**, 176 (1984).
- [THO96] K. T. Thomson, R. M. Wentzcovitch, and M. S. T. Bukowinski, *Polymorphs of alumina predicted by first principles: putting pressure on the ruby pressure scale*. *Science* **274**, 1880 (1996).
- [TOM04] A. Tomsia, *informacja własna*.
- [TOO98] J. Toofan; P.R. Watson, *The termination of the α -Al₂O₃ (0001) surface: A LEED crystallography determination*, *Surf. Sci.*, **401**, 162 (1998).
- [TOP96] H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [TOR99] D. Torkel, Engeness and T. Arias, *Multiresolution analysis for efficient, high precision all-electron density-functional calculations*, *Phys. Rev. B*, **65**, 165106 (2002);
- [TRA03] J.R. Trail, D.M. Bird, M. Persson, and S. Holloway, *Electron-hole pair creation by atoms incident on a metal surface*, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4539 (2003).

- [TRO91] N. Troullier and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B, **43**, 1993 (1991)
- [TSY73] A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov, *Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides*. J. Mol. Struct. **19**, 579 (1973).
- [TSY96] A.A. Tsyganenko and P.P. Mardilovich, *Structure of alumina surfaces*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 4843 (1996).
- [TUC02] M.E. Tuckerman, *Ab initio molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications*, J. Phys.:Condens. Matter, **14**, R1297 (2002).
- [VAL98] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*, Science, **281**, 1647 (1998).
- [VAN90] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B, **41**, 7892 (1990)
- [VAS] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>
- [VER98] C. Verdozzi, D.R. Jennison, P.A. Schultz, and M. P. Sears, *Sapphire (0001) Surface, Clean and with d-Metal Overlayers*. Phys. Rev. Lett., **82**, 799 (1999).
- [WAL00] C.F. Walters, K. F. McCarty, E. A. Soares and M. A. Van Hove, *The surface structure of α -Al₂O₃ determined by low-energy electron diffraction: aluminum termination and evidence for anomalously large thermal vibrations*, Surf. Sci., **464**, L732 (2000).
- [WAL02] F. Walz, *The Verwey transition - A topical review*,. J. Phys: Condens Matter., **14**, R285 (2002).
- [WAN00] X.G. Wang, A. Chaka, and M. Scheffler, *Effect of the Environment on α -Al₂O₃ (0001) Surface Structures*. Phys. Rev. Lett., **84**, 3650 (2000).
- [WAN01] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison, *Stability of Polar Oxide Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3811 (2001).
- [WAN04] S. Wang, A.Y. Borisevich, S.N. Rashkeev, M.V. Glazoff, K. Sohlberg, S.J. Pennycook, and S.T. Pantelides, *Dopants adsorbed as single atoms prevent degradation of catalysts*, Nature Materials **3**, 143 (2004)
- [WEF87] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium* (Alcoa Technical Paper No 19. (Revised), Alcoa Laboratories, 1987).
- [WER03] W. A. Hofer, A. S. Foster, and A. L. Shluger, *Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale*, Rev. Mod. Phys. **75**, 1287 (2003)
- [WIE] <http://www.wien2k.at>
- [WIL79] S.J. Wilson, *Dehydration of Boehmite, γ -AlOOH, to γ -Al₂O₃* J.Solid State Chem. **30**, 247 (1979).
- [WIL80] S.J. Wilson, J.D. McConnell, and M.H. Stacey, *Energetics of formation of lamellar porous microstructures in γ -Al₂O₃*, J. Mat. Sci., **15**, 3081 (1980).
- [WIL96] M. Wilson, M. Exner, Y. Huang, and el W. Finnis, *Transferable model for the atomistic simulation of Al₂O₃*, Phys. Rev. B, **54**, 15683 (1996).
- [WIT98] J. M. Wittbrodt, W. L. Hase, and H. B. Schlegel, *Ab Initio Study of the Interaction of Water with Cluster Models of the Aluminum Terminated (0001) α -Aluminum Oxide Surface*, J. Phys. Chem. B. **102**, 6539 (1998).
- [WOL01] C. Wolverton, and K. Hass, *Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas*. Phys. Rev. B, **63**, 24102 (2001).
- [YOK64] T. Yokokawa and O.J. Kleppa, *A Calorimetric Study of the Transformation of Some Metastable Modifications of Alumina to Alpha Alumina*, J. Phys. Chem, **68**, 3246 (1964).

-
- [YOU97] Y. Yourdshahyan, U. Engberg, L. Bengtsson, and B.I. Lundqvist, *Theoretical investigation of the structure of κ - Al_2O_3* , Phys. Rev. B. **55**, 8721 (1997).
- [YOU99] Y. Yourdshahyan, *Alumina (Al_2O_3) and Oxidation of Aluminum: A First-Principles Study*, Chalmers University, Geteborg, Szwecja (1999).
- [YOU99] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B. I. Lundqvist, S. Rупpi, and U. Rolander, *Theoretical Structure Determination of a Complex Material: of κ - Al_2O_3* . J. Am. Ceram. Soc. **82**, 1365 (1999).
- [ZHA04] Q. Zhang, T. Çan, A. van Duin, W. A. Goddard III, Y. Qi, and G. Hector, Jr., *Adhesion and nonwetting-wetting transition in the Al/ α - Al_2O_3 interface* Phys. Rev. B **69**, 045423 (2004)
- [ZHO91] R.-S. Zhou, and R. T. Snyder, *Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Aluminas*. Act. Cryst. B, **47**, 617-630 (1991).
- [ZIM72] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, London (1972).

8 Dodatek

Celem poniższego dodatku jest krótkie przedstawienie metod kryjących się pod szerokim pojęciem teorii funkcjonału gęstości (Density Functional Theory, DFT). Sposób prezentacji jest subiektywny, gdyż autor stara się przedstawić z jednej strony w miarę pełnie osiągnięcia teorii, z drugiej strony istotne jej ograniczenia. Uwaga zostanie skupiona na zastosowaniu teorii do opisu fizyki skomplikowanych struktur tlenków metali, przez co pominięte zostaną zastosowania teorii do opisu układów elektronów silnie skorelowanych (które spotykane są przede wszystkim w tlenkach metali przejściowych, jednak problemy strukturalne w przypadku tych tlenków nie są tu rozpatrywane). Opis wzbudzeń elektronowych jest również pominięty. Czytelnik zainteresowany dokładnym sformułowaniem teorii może skorzystać z doskonałych monografii [PAR89, KOC02] lub prac przeglądowych [JON98, KOH83, PAY82]. Numeryczna implementacja metody przedstawiona jest też w kilku artykułach [PAY92, KRE96, KRE96a, TUC02]. Wreszcie osoba pragnąca wykonać samodzielnie obliczenia może skorzystać z istniejących programów dostępnych w sieci internetowej: Dacapo [DAC], abinit [ABI], Siesta [SIE], Vasp [VAS], Wien2k [WIE] lub cpmd [CPM]. W dalszej części zostaną użyte jednostki atomowe $e^2 = \hbar = m_e = 1$, w celu uproszczenia stosowanej notacji.

8.1 Podstawowy formalizm mechaniki kwantowej

Każdy makroskopowy układ fizyczny składa się z elektronów poruszających się w polu pozytywnie naładowanych jąder atomowych i jest opisywany za pomocą funkcji falowej. Stan stacjonarny jest opisany, w przypadku nierelatywistycznym, równaniem Schrödingera, przy czym operator Hamiltona układu N elektronów możemy przedstawić jako [ATK02]:

$$\hat{H} = \hat{T} - \hat{V} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,J} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

gdzie: \mathbf{r}_i oznacza położenie elektronowych stopni swobody, \mathbf{R}_J oznacza położenie jąder atomowych, Z_J jest ładunkiem elektrycznym jądra. Pierwszy człon równania jest operatorem energii kinetycznej \hat{T} i dotyczy elektronów. Dwa ostatnie wyrazy równania składają się na operator energii potencjalnej \hat{V} przy czym człon środkowy opisuje oddziaływanie elektronów z jądrami atomowymi, zaś ostatni wyraz opisuje wzajemne oddziaływanie elektronów.

W związku z dużą różnicą masy spoczynkowej elektronu i jądra atomowego ($\frac{m_e}{M_J} \approx 10^{-3} - 10^{-5}$) stopnie swobody elektronów i jąder mogą być rozdzielone. Historycznie

to przybliżenie zwane jest przybliżeniem adiabatycznym Borna-Oppenheimera [ZIM72]. W dalszej części przyjmujemy to przybliżenie i skupimy się na kwantowym opisie elektronowych stopni swobody. Przy takim założeniu operator Hamiltona można przedstawić jako: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{zewn.} + \hat{V}_{e-e}$, gdzie $\hat{V}_{zewn.}$ opisuje oddziaływanie elektronów z zewnętrznymi (jądrowymi) stopniami swobody, \hat{V}_{e-e} opisuje wzajemne oddziaływanie elektronów. Stan stacjonarny układu opisanego takim operatorem sformułowany jest poprzez równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J\})$$

gdzie: $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J\})$ jest funkcją falową elektronów, zależną od położen elektronowych $\{\mathbf{r}_i\}$ oraz jądrowych $\{\mathbf{R}_J\}$ stopni swobody.

Znalezienie rozwiązania tego równania jest jednym z głównych problemów fizyki ciała stałego i chemii kwantowej [ATK02, ZIM72, ASC76]. Jego rozwiązanie analityczne jest niestety niemożliwe dla układów zawierających więcej niż dwa elektrony, zaś ścisłe rozwiązanie numeryczne napotyka na tzw. barierę eksponencjalną dla liczby elektronów

większej niż $N \sim 10$. Niemniej w chwili obecnej istnieje wiele przybliżonych metod rozwiązania równania Schrödingera. Do najważniejszych należą:

- Metody oparte na formalizmie funkcji Greena, skonstruowanej dla równania Heisenberga zależnego od czasu. Znajomość funkcji Greena pozwala wyznaczyć wartość oczekiwaną każdego operatora jednocząstkowego dla stanu podstawowego, energię stanu podstawowego oraz spektrum wzbudzeń jednoelektronowych [HED65]. Rozwój metody skupia się na tej ostatniej własności. Metody te generalnie prowadzą do rozwiązań analitycznych jednorodnego gazu elektronowego. Numeryczne implementacje tego podejścia np. przybliżenie GW są bardzo dokładne ale też wymagają znacznej mocy obliczeniowej.
- Metody oparte o procedurę Monte Carlo, które są komplementarne do metody GW opisując głównie stan podstawowy. Charakteryzują się one dużą dokładnością, jednak zastosowanie znajdują tylko do badania układów w miarę jednorodnych i stosunkowo nieskomplikowanych [HAM94, FOU01]. Pod pojęciem kwantowych metod Monte Carlo (Quantum Monte Carlo, QMC) kryje się kilka różnych metod. Najważniejsze z nich to *metoda wariacyjna* polegająca na komputerowej generacji zbioru przypadkowych położeń elektronów, o rozkładzie identycznym z wynikiem wyidealizowanego pomiaru. Metoda pozwala opisać energię kohezji z dokładnością 0.2 eV/atom. Drugą istotną metodą jest *metoda dyfuzyjna*, pozwalająca ominąć niedogodność wynikającą ze złego wyboru próbnej funkcji falowej w poprzedniej metodzie. Opiera się ona na równaniu Schrödingera z urojonym czasem. Stan podstawowy jest opisany poprawnie, gdy początkowa funkcja falowa nie jest ortogonalna do funkcji falowej odpowiadającej stanowi podstawowemu badanego układu. Ograniczeniem metody jest fakt, iż bez dodatkowych założeń opisuje ona stan podstawowy układu bozonów. Przybliżenie stałego biegunu pozwala osiągnąć dokładność opisu energii kohezji na poziomie 0.1 eV/atom.
- Metody oparte na przybliżeniu Hartree-Focka są szczególnie popularne w środowisku chemików [HEH86]. Bazują one na przybliżeniu funkcji falowej za pomocą orbitali jednoelektronowych $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \Psi(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2)\cdots\Psi(\mathbf{r}_N)$ i odpowiednim przybliżonym rozwiązaniu równania Schrödingera. Zaletą tych metod jest to, że potencjalnie prowadzą do dokładnego rozwiązania równania Schrödingera. Posiadają jednakże poważne wady: są bardzo czasochłonne, zależą od konfiguracji atomowej stając się często rozbieżne dla większych układów. Spośród konkretnych implementacji wyliczyć należy: Multi-Configuration Self Consistent Field (MCSCF); Møller-Plesset Perturbation Theory (MPPT) [HEH86], Configuration Interaction (CI) [LIU95]; Complete Active Space Methods (CASPT2).
- Metody wykorzystujące funkcjonal gęstości elektronów. Zostaną one przedstawione pokrótce poniżej.

8.2 Teoria funkcjonału gęstości

Teoria funkcjonału gęstości jest praktyczną metodą znajdowania energii stanu podstawowego układu atomów. Formalnie jest to teoria typu pola średniego, gdyż centralnym punktem teorii funkcjonału gęstości (DFT) jest skalarna gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$. Użycie tej wielkości znacznie redukuje problem rozwiązania równania Schrödingera dla N – elektronów, zmniejszając liczbę stopni swobody z $3N$ do 3. Teoria ta umożliwia jednoznaczne rozwiązanie równania Schrödingera (znalezienie energii własnej) dla stanu podstawowego i jest przedmiotem dwóch twierdzeń Hohenberga-Kohna. Pierwsze twierdzenie mówi, iż *gęstość elektronów $\rho_0(\mathbf{r})$ w stanie podstawowym wyznacza jednoznacznie, (co do stałej addytywnej) zewnętrzny potencjał $v_{zew}(\mathbf{r})$* [HOH64]. Gęstość ta wyznacza również liczbę elektronów w układzie, zatem określa ich funkcje falowe czyli własności stanu podstawowego.

Drugie twierdzenie Hohenberga-Kohna mówi, że *energia stanu podstawowego układu elektronów jest wariacyjną funkcją gęstości elektronowej* $E_0 = \min(\{E[\rho]\})$ [KOH65]. Pierwsze twierdzenie mówi, że dla danej gęstości nie może istnieć więcej niż jeden potencjał, co rodzi pytanie, czy zewnętrzny potencjał istnieje dla każdej gęstości. Takie sformułowanie wymaga, by gęstość elektronowa była v -reprezentowalna, tzn. by istniał zewnętrzny potencjał dla zadanej gęstości co jest warunkiem trudnym do dowiedzenia (znane są przypadki, dla których gęstość nie jest v -reprezentowalna). Szczęśliwie, aż tak restrykcyjny warunek nie jest konieczny, co zostało dowiedzione formalnie i wystarczy by gęstość elektronowa była dodatnią całkowitą gęstości po całej przestrzeni i dawała całkowitą liczbę elektronów w układzie oraz gęstość nie była rozbieżna na granicy obszaru całkowania [ENG83]. Problem wariacyjny poszukiwania energii stanu podstawowego można zapisać jako:

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left[\langle \Psi(\mathbf{r}) | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Psi(\mathbf{r}) \rangle + \int v_{zew}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \right\}$$

Wewnętrzny problem wariacyjny w powyższym równaniu ograniczony jest do wszystkich funkcji falowych $\Psi(\mathbf{r})$ dających gęstość elektronową równą $\rho(\mathbf{r})$, zaś zewnętrzne minimum dotyczy poszukiwania po wszystkich wartościach gęstości $\rho(\mathbf{r})$. Pierwsza część równania jest wielkością uniwersalną niezależną od konkretnego układu i nosi nazwę funkcjonału Hohenberga-Khona $F_{H-K}[\rho]$ [KOH65]. Minimum energii można więc wyrazić jako: $E[\rho] = F_{H-K}[\rho] + \int dr \rho(r) v_{zew}(r)$. Takie sformułowanie teorii nie znajduje jednak praktycznego zastosowania, gdyż dokładna postać uniwersalnego funkcjonału $F_{H-K}[\rho]$ nie jest znana.

Dopiero podejście zaproponowane przez Kohna-Shama [KOH65] polegające na zastąpieniu powyższego problemu problemem znalezienia układu referencyjnego, w którym wszystkie wielkości niewiadome zawarte są w jednym wyrażeniu, stanowiło pierwszy krok ku praktycznemu zastosowaniu teorii. W tym celu autorzy wprowadzają Hamiltonian nieoddziałującego układu referencyjnego:

$$H_{K-S} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

gdzie: ψ_i jest jednoelektronową funkcją falową. Całkowita funkcja falowa takiego układu jest dana wyznacznikiem Slatera spotykanym w teoriach typu Hartree-Focka. Wybierając układ referencyjny tak, by jego gęstość elektronowa była równa gęstości układu rzeczywistego, można znaleźć energię stanu podstawowego badanego układu, z tym, że oddziaływanie międzyelektronowe należy skojarzyć z zewnętrznym potencjałem $V_{zew}(\mathbf{r})$. Definiując funkcjonal korelacyjno-wymienny w postaci:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{K-S}[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]$$

można przejść do sformułowania problemu wariacyjnego:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int dr \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) + \int dr \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + E_i(\mathbf{R}) + E_{xc}[\rho]$$

$E_i(\mathbf{R})$ jest energią związaną z rozmieszczeniem jąder atomowych. Korzystając z wyrażenia na gęstość elektronową można zapisać energię jako funkcjonal N jednoelektronowych orbitali $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$. Powyższe rozumowanie prowadzi do zestawu łatwych do rozwiązania równań algebraicznych, przy czym efektywny potencjał Kohna-Shama jest zdefiniowany jako:

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

w którym ostatni człon nosi nazwę potencjału korelacyjno-wymiennego - $v_{xc}(\mathbf{r})$.

Sformułowanie teorii funkcjonału gęstości jest formalnie poprawne i pozwala znaleźć energię stanu podstawowego układu, pod warunkiem, że znamy potencjał $v_{xc}(\mathbf{r})$.

8.2.1 Funkcjonał korelacyjno-wymienny

Funkcjonał korelacyjno-wymienny zawiera wszystkie efekty związane z kwantowym oddziaływaniem wielociałowym elektronów. Zwykle się $v_{xc}(\mathbf{r})$ rozbijać na dwa człony: wymienny i korelacyjny jako:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (v_x(\rho(\mathbf{r})) + v_c(\rho(\mathbf{r})))$$

Część wymienna potencjału została zaproponowana już w latach 30-tych przez Diraca [DIR30] w postaci: $E_x[\rho] = C_x \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{4/3}$, gdzie stała $C_x = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$, postaci członu korelacyjnego nie znamy. W latach 50-tych Slater [SLA51] podał potencjał wymienny dla obliczeń w formalizmie Hartree-Focka. Jego postać ($V_{Slater}^{LDA}[\rho] = -3/2(3/\pi\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$) jest różna od różniczki funkcjonalnej wyrażenia Diraca ($V_{Dirac}^{LDA}[\rho] = -(3/\pi\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$). Różnica wynika z zastosowania przybliżenia lokalnej gęstości elektronów do energii wymiany (Dirac) i potencjału (Slater). W związku z tą niejednoznacznością wprowadzono stałą α o wartościach pomiędzy współczynnikami Diraca i Slatera.

Przed przedstawieniem konkretnych przybliżeń funkcjonału korelacyjno-wymiennego przyjrzymy się jego granicznym własnościom jakie powinien on spełniać. W tym celu funkcjonał korelacyjno-wymienny przedstawimy jako:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{u} \frac{\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u})}{|\mathbf{u}|}$$

gdzie $\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) = \int_0^1 d\lambda \rho_{xc}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u})$ jest tzw. średnią dziurą korelacyjno-wymienną.

Granica z $\lambda = 0$ reprezentuje nieoddziałujący układ, gdzie jedyną formą oddziaływania elektronów jest zakaz Pauliego. Zwiększanie $\lambda \rightarrow 1$ przedstawia stopniowe „włączanie” oddziaływania korelacyjnego, by w górnej granicy całkowania dać pełny opis układu elektronowego. W tym przypadku dziura korelacyjno-wymienna ma konkretne znaczenie fizyczne – jest mierzalną wielkością zwaną statycznym czynnikiem strukturalnym oddziaływania elektronowego. W takim sformułowaniu energia korelacyjno-wymienna może być widziana jako oddziaływanie elektrostatyczne elektronów z ich dziurą korelacyjno-wymienną. Dziura korelacyjno-wymienna podlega kilku warunkom, które są również użyteczne przy konstruowaniu konkretnych funkcjonałów. Jednym z warunków jest reguła sumowania, która mówi, że dziura korelacyjno-wymienna posiada ładunek równy ładunkowi elektronu ale o przeciwnym znaku.

$$\int d\mathbf{u} \rho_{xc}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) = -1$$

Inną istotną własnością jest lokalna granica Lieb’a-Oxforda mówiąca, iż $E_{xc}[\rho] \geq -1.679 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{4/3}$ [LIE81].

Formalnie konstrukcje funkcjonału korelacyjno-wymiennego można podzielić na dwie kategorie: nieempiryczną i półempiryczną. W pierwszym przypadku funkcjonały skonstruowane są w oparciu o system referencyjny dla którego postać $E_{xc}[\rho]$ jest dokładnie znana. Dodatkowo zakłada się spełnianie warunków granicznych, takich jak reguła sumowania, czy granica Lieb’a-Oxforda. W przypadku konstrukcji półempirycznych parametry wchodzące w skład funkcjonału $E_{xc}[\rho]$ są dopasowywane do wybranych danych eksperymentalnych.

8.2.2 Przybliżenie lokalnej gęstości elektronów (LDA)

Historycznie pierwsze i zaskakująco dobre podejście polega na przybliżeniu potencjału $v_{xc}(\mathbf{r})$ energii korelacyjno-wymiennej układu rzeczywistego potencjałem układu jednorodnego o stałej gęstości. Funkcjonał ten został zaproponowany w pracy Kohna-Shama jako ekstrapolacja własności jednorodnego gazu elektronowego na układ niejednorodny:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$$

gdzie: $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ oznacza potencjał korelacyjno-wymienny jednorodnego gazu elektronowego o gęstości ρ . Dokładna wartość parametrów tego przybliżenia została wyznaczona kwantową metodą Monte-Carlo [CAP80]. Ze względu na swoją konstrukcję powyższy funkcyjnał, zwany Local Density Approximation (LDA) powinien być dokładny tylko dla układów o znikomej zmienności gęstości elektronowej. W rzeczywistych układach warunek ten jest najczęściej niespełniony, pomimo tego obliczenia oparte na LDA dają zaskakująco dobre rezultaty. W szczególności wyliczone stałe sieci układów krystalicznych zgadzają się w granicy 1-5% z pomiarami eksperymentalnymi. Jednakże w przypadku układów otwartych, jak na przykład powierzchnie, przybliżenie to często okazuje się być mniej dokładne.

8.2.3 Spin elektronów (LSDA)

Przedstawione powyżej rozumowanie jest poprawne dla układów gazu jednorodnego ze skompensowanymi spinami elektronów. Jednakże opis układów oddziałujących z polem magnetycznym, układów ferromagnetycznych czy układów, w których istotne są efekty relatywistyczne powyższe przybliżenie jest błędne.

Początkiem lat 70 XX wieku rozwinięta została teoria Local Spin Density Approximation (LSDA) pozwalająca na opis układu nieskompensowanych spinów oraz relatywistycznych efektów takich jak oddziaływanie spin-orbita [BAR72]. Do opisu używa się funkcyjnału korelacyjno-wymiennego postaci:

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}))$$

gdzie, $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ i $\rho^\beta(\mathbf{r})$ są gęstościami ładunku pochodzącymi od spinów skierowanych w górę i w dół.

8.2.4 Gradient gęstości ładunku (GGA)

Najprostszym wyjściem poza przybliżenie LDA jest dodanie członów odpowiedzialnych za zmienność gęstości elektronowej:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$$

Naiwne dodanie gradientu gęstości prowadzi do mniej dokładnych wyników niż w przybliżeniu LDA. Przypisywane jest to faktowi, iż tak skonstruowany funkcyjnał nie opisuje już żadnego układu fizycznego i narusza warunki formalnie narzucone na jednorodny gaz elektronowy takie jak reguła sumowania dziury korelacyjno-wymiennej.

Obserwacja tego faktu sprawiła, że spełnienie warunków granicznych zostało wymuszone na odpowiednich funkcyjnałach, tworząc całą klasę tzw. Generalized Gradient Approximations (GGA) [PER92, PER92a, PER96, PER96a, NEU97]. Takie funkcyjnały nie tylko kompensują błędy naiwnego podejścia do opisu zmienności gęstości elektronowej, ale dają też wyniki lepsze od przybliżenia LDA. I tak stałe sieci krystalicznej opisane są z dokładnością około 1%, zaś opis powierzchni krystalicznej jest dramatycznie poprawiony osiągając np. dokładność opisu energii adsorpcji rzędu 0.5 eV względem wielkości mierzonych eksperymentalnie [KUR99].

Spośród wielu funkcjonałów GGA tylko kilka zyskało popularność. Należą do nich funkcjonały zaproponowane przez J. Perdew. Konstrukcja funkcjonału [PER92] opiera się na wprowadzeniu obcięcia, w przestrzeni rzeczywistej, dalekozasięgowej części gradientu gęstości. Odcięcie wprowadzone jest w sposób zapewniający spełnienie maksymalnie wielu ze znanych własności dokładnego funkcjonału korelacyjno-wymiennego. Innym przybliżeniem jest tzw. funkcjonał PBE [PER96]. Może on być zapisany jako:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) F_{xc}^{GGA}(\nabla \rho(\mathbf{r}))$$

przy czym funkcja wzmocnienia F_{xc}^{GGA} ma postać: $F_{xc}^{GGA}(\nabla \rho(\mathbf{r})) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}$, gdzie $s = |\nabla \rho(\mathbf{r})| / (2k_F \rho)$, k_F jest promieniem kuli Fermiego. W przypadku funkcjonału PBE stałe równania są wybrane jako: $\mu = 0.21951$ i $\kappa = 0.804$, co daje prawidłowy opis granicy Lieba-Oxforda oraz prawidłową odpowiedź liniową jednorodnego gazu elektronowego. Funkcjonał ten posiada prawidłowe wartości graniczne, jednak funkcja wzmocnienia nie wynika z żadnych przesłanek. Poprawę opisu energii dysocjacji i adsorpcji cząstek, próbuje osiągnąć się zmieniając postać funkcji wzmocnienia F_{xc}^{GGA} . Funkcjonał zaproponowany w pracy [HAM99] opiera się na funkcji wzmocnienia postaci: $F_{xc}^{GGA}(\nabla \rho(\mathbf{r})) = 1 + \kappa (1 - \exp(-\mu s^2 / \kappa))$, gdzie parametry są takie same jak w funkcjonał PBE; funkcjonał ten posiada właściwe wartości graniczne i dobrze opisuje własności energetyczne.

8.2.5 Meta-GGA

Kolejnym szczeblem w rozwoju teorii funkcjonału korelacyjno-wymiennego jest dodanie wyrażeń odpowiedzialnych za efekty związane z energią kinetyczną elektronów [FIL98, NEU97]. Ten zabieg wymaga obliczenia wyrażeń typu: $|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 / \rho(\mathbf{r})$ (związanych z energią Weizsäckera) oraz $\tau(\mathbf{r}) = \sum_i |\nabla \Psi(\mathbf{r})|^2$ (związanych z gęstością energii kinetycznej). Uwzględnienie energii kinetycznej w funkcjonał sprawia, że staje się on zależny od orbitali atomowych, co znacznie komplikuje obliczenia samouzgodnione. Efektywnie wykorzystuje się samozgodne obliczenia w przybliżeniu GGA na ich podstawie konstruując wielkości zależne od orbitali. Stwarza to problem w obliczeniu sił działających na atomy. W chwili obecnej istnieje kilka konstrukcji funkcjonałów meta-GGA, jak na przykład [PER99, TAO03, PER04]. Wprowadzone zostały stosunkowo niedawno i dokładne ich własności nie są jeszcze poznane. Jednakże pierwsze testy wskazują bardzo obiecującą przyszłość.

Osiągnięcie pełnego opisu stanu podstawowego wymaga jeszcze uwzględnienia dokładnego funkcjonału wymiany oraz poprawionego opisu korelacji elektronowych np. poprzez częściowe wyliczenie dokładnej postaci funkcjonału korelacyjnego [MAT02] oraz uwzględnienia silnie nielokalnych efektów.

8.2.6 Funkcjonały mieszane

Odrębnym podejściem do problemu funkcjonału korelacyjno-wymiennego jest zastosowanie tzw. funkcjonałów mieszanych. Podejście to jest szczególnie popularne w obliczeniach chemicznych. Najprościej rzecz ujmując polega ono na połączeniu dokładnego funkcjonału wymiany (na podstawie teorii Hartree-Focka) z funkcjonałem korelacji i jest przykładem pół-empirycznego podejścia do problemu. Energię korelacyjno-wymienną można przedstawić jako $E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} (E_x + E_{xc}^{LSDA})$, gdzie E_x jest dokładnym funkcjonałem wymiany

wyliczonym na przykład jako:
$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} f_n f_m \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Phi_m^*(\mathbf{r})\Phi_m(\mathbf{r}')\Phi_n(\mathbf{r})\Phi_n^*(\mathbf{r}').$$

Pewnym problemem jest tutaj skalowanie powyższego wyrażenia jak $O(N^3 \log(N))$. Problem ten został pokonany przez dopasowanie powyższego wyrażenia do lekkich atomów gazów szlachetnych [BEC88]. Połączenie takiego funkcjonału wymiany z tzw. funkcjonałem korelacji LYP [LEE88] opartym o wyrażenie na energię korelacji Colle-Salvettiiego [COL75, LEE88] tworzy jedno z najpopularniejszych dzisiaj funkcjonałów BLYP oraz B3LYP (oficjalnie nigdy nie opublikowany), przy czym jedynie mała część, rzędu 20% dokładnego funkcjonałów wymiany daje najlepsze wyniki.

8.3 Funkcje bazowe

Efektywne rozwiązanie równań Kohna-Shama wymaga reprezentacji jednocząstkowych funkcji falowych w jakiejś bazie funkcji, które mają proste, znane własności. Jednocząstkowe funkcje falowe przedstawione są jako:

$$\psi_i(r) = \sum c_{i,v} f_v(r; R)$$

gdzie: $f_v(r; R)$ jest zestawem funkcji bazowych. Tradycyjnie funkcje bazowe są rozwinięciem na fale kuliste, zlokalizowane wokół jąder atomowych bądź rozwinięciem na fale płaskie.

Rozwinięcie na fale kuliste jest popularne w chemii kwantowej, gdzie jako funkcji bazowych używa się funkcji typu Slatera: $f(r) = A \exp(-\zeta |r|)$ lub orbitali gaussowskich:

$f(r) = A \exp(-\alpha r^2)$ [HEH86]. Funkcje bazowe są najczęściej zlokalizowane wokół jąder atomowych ($r \rightarrow r - R$), co daje tak zwaną liniową kombinację orbitali atomowych (LCAO).

Umożliwia to algebraiczne rozwiązanie równań różniczkowych oraz prowadzenie rachunków w przestrzeni rzeczywistej. Istotną zaletą tej metody jest jej prostota. Rozwinięcie na fale kuliste umożliwia skonstruowanie algorytmów skalujących się jak $o(N)$, co czyni je bardzo obiecującymi do badania dużych układów. Wadą zlokalizowanych funkcji bazowych zwłaszcza w zastosowaniu do problemów badań strukturalnych jest występowanie pozornych sił Pulay'a, wynikających z efektywnej niekompletności funkcji bazowych w obszarach pomiędzy jądrami atomowymi [PUL69].

Rozwinięcie na fale płaskie wywodzi się z fizyki ciała stałego, gdzie wykorzystując periodyczność układu funkcje bazowe przyjmuje się jako fale płaskie: $f(r) = A \exp(i\mathbf{G}r)$ znormalizowane względem objętości periodycznej komórki. Oczywiście zaletą takiego rozwinięcia jest całkowita delokalizacja funkcji bazowych w przestrzeni rzeczywistej (automatycznie znika problem sił Pulay'a). Opis szybkozmiennych funkcji falowych w obszarze jąder atomowych wymaga bardzo dużego zestawu funkcji bazowych (dużych wektorów falowych \mathbf{G}), a to wymaga zastosowania przybliżeń w opisie elektronów rdzenia atomowego – tak zwanych pseudopotencjałów, które zostaną omówione poniżej. Niewątpliwą zaletą tego podejścia jest jego naturalność implementacji wykorzystującej szybką transformatę Fouriera pomiędzy przestrzenią rzeczywistą i odwrotną oraz duża efektywność algorytmów skalujących się jak $o(N^2)$.

Warto wspomnieć o alternatywnych metodach wyboru funkcji bazowych, do których należą tzw. metody *wielosiatkowe* (multigrid methods). W tym podejściu funkcje falowe są rozwijane na zbiór dyskretnych siatek w przestrzeni rzeczywistej, zdefiniowanych odpowiednio dla różnych skali długości. Słaba zbieżność długofalowych składowych rozwinięcia sprawia problemy z implementacją tej metody, którą jednak można pokonać stosując siatki o różnej skali długości [BEC00, HEI01, MOR04]. Przewagą tego podejścia jest skalowalność dla dużych układów przez co są poważnym kandydatem w przyszłych badaniach skomplikowanych struktur tlenków metali.

Innym podejściem jest zastosowanie *waveletów*, do opisu obszarów o różnych skalach przestrzennych. W ten sposób obszary zlokalizowane wokół jąder atomowych są opisane dokładnie, podczas gdy w nieinteresującym obszarze próżni reprezentacja jest mniej dokładna [TOR02, ARI90]. Do zalet takiego podejścia należy potencjalna możliwość

skalowania jak $o(N)$ oraz efektywny brak efektów związanych z niekompletnością funkcji bazowych. W chwili obecnej nie istnieją jednak efektywne implementacje tej metody pozwalające na obliczenia skomplikowanych układów tlenków metali.

Tak zwana metoda *uogólnionych fal płaskich* jest bardzo ciekawym z punktu widzenia formalnego, rozszerzeniem rozwinięcia względem fal płaskich na zakrzywione przestrzenie Riemannowskie [GUG93]. Zaletą tej metody jest to, iż transformacja pomiędzy przestrzenią Euklidesową i Riemannowską zachowuje ortogonalność funkcji bazowych, które są ciągle zdelokalizowane, możliwe jest wykorzystanie szybkiej transformaty Fouriera. Oczywiście jednorodna siatka funkcji bazowych w przestrzeni Riemannowskiej jest silnie niejednorodna w przestrzeni Euklidesowej, co doskonale opisuje różne skale przestrzenne i umożliwia obliczenia z uwzględnieniem elektronów rdzenia atomowego.

W ostatnich latach wiele grup zwróciło uwagę na potencjalne wykorzystanie funkcji Wanniera, które mogą być otrzymane w wyniku transformacji unitarnej funkcji falowej rozwiniętej na fale płaskie [MAR97]. Podejście to jest interesujące z punktu widzenia implementacji numerycznej i zyskuje na znaczeniu w takich problemach jak transport ładunku.

8.4 Pseudopotencjały

Obliczenia oparte na teorii funkcyjonału gęstości mogą być prowadzone z uwzględnieniem wszystkich elektronów układu. Silnie związane elektrony rdzenia atomowego posiadają szybkozmienne składowe funkcji falowych, co stanowi utrudnienie, w przypadku obliczeń opartych o rozwinięcie na fale płaskie, związane z koniecznością uwzględnienia bardzo dużej ilości funkcji bazowych. Efektywną metodą pozbycia się tego problemu jest zastosowanie tak zwanych pseudopotencjałów. Zastosowanie tej metody jest możliwe, gdyż o własnościach fizykochemicznych materiałów najczęściej decydują elektrony walencyjne, a elektrony rdzenia atomowego mogą być nie uwzględnione w sposób ścisły i zastąpione efektywnym potencjałem odpychającym.

Można powiedzieć, że w metodzie pseudopotencjału atomy traktuje się jako zaburzenia jednorodnego gazu elektronowego. Skończony rozmiar przestrzeni funkcji bazowych może być osiągnięty gdy elektrony rdzenia wraz jądrem atomowym potraktujemy jako sztywny niepolaryzowalny trzon atomowy. Funkcję falową można zapisać w prosty sposób jako:

$$\tilde{\psi}(r) = \begin{cases} \sum \alpha_i \beta_i(r) \rightarrow r \leq r_c \\ \psi(r) \rightarrow r > r_c \end{cases}$$

gdzie: $\beta_i(r)$ jest zestawem odpowiednich funkcji bazowych. Tak wprowadzone funkcje falowe muszą dodatkowo być ciągle przynajmniej do pochodnej logarytmicznej oraz powinny zachowywać normę w obszarze promienia pseudopotencjału r_c . Pseudopotencjały powinny być addytywne i przenośne. Addytywność osiąga się konstruując je dla atomów w stanie odniesienia, np. izolowanych atomów. Efekty relatywistyczne związane są głównie z elektronami rdzenia, zatem, mogą one być w sprytny sposób wbudowane w pseudopotencjał, nie powodując komplikacji w końcowych obliczeniach. Oddziaływanie elektronów walencyjnych z rdzeniem atomowym jest zależne nie tylko od ich energii ale i krętu, co należy uwzględnić w pseudopotencjale. Pseudopotencjał posiada zatem poza lokalną częścią człon nielokalny zależny od krętu. Praktycznym problemem w wykorzystaniu formalizmu pseudopotencjału w obliczeniach opartych o rozwinięcie na fale płaskie jest wyliczenie nielokalnej części potencjału. Istnieją dwie przybliżone metody rozwiązania tego problemu: całkowanie numeryczne albo projekcja nielokalnej części na lokalny układ współrzędnych [KLE82]. Ceną może być występowanie tzw. ghost states.

W ten sposób opisuje się dokładnie funkcje falowe w całym obszarze kryształu z wyjątkiem rdzeni atomowych tu wyznaczonych poprzez tzw. promień obcięcia.

Istnieje wiele implementacji pseudopotencjału [BAC82, SHI82, KRE81, TRO91, VAN90]. Przedstawmy tylko te najistotniejsze, które przetrwały próbę czasu znajdując zastosowanie we współczesnych obliczeniach.

Warunki formalne, które muszą być spełnione przez pseudopotencjał podane zostały przez Hamann'a-Schlüter'a-Chiang'a [HAM79] i dotyczące własności jakie powinna spełniać funkcja falowa:

1. Wartości własne rzeczywistej i pseudo-funkcji falowej muszą się zgadzać dla wybranej konfiguracji atomowej;
2. Funkcje falowe i pseudo-funkcje są tożsame powyżej pewnego promienia odcięcia r_c , zwanego promieniem rdzenia;
3. Gęstość ładunku w obszarze większym od promienia odcięcia r_c zgadza się dla gęstości rzeczywistej i pseudopotencjału.
4. Pochodna logarymiczna pseudopotencjału i rzeczywistej funkcji falowej zgadzają się w obszarze poza promieniem rdzenia r_c .

8.4.1 Pseudopotencjały zachowujące normę

W zależności od wyboru funkcji bazowych rozwinięcia możemy wyróżnić dwie grupy pseudopotencjałów: opierające się o rozwinięcie wielomianu ($\psi(r) = ar^4 + br^3 + cr^2 + d$ zaproponowane przez Kreker'a [KRE81] lub $\psi(r) = \sum_{i<6} c_i r^{2i} + d$ zaproponowane przez Troullier'a i Martins'a [TRO91]). Drugą grupą są pseudopotencjały oparte na rozwinięciu na sferyczne funkcje Bessla ($\psi(r) = \sum_{i<3} a_i j(q_i r)$ wprowadzone w pracy [RAP90]). Te ostatnie są bliższe rozwinięciu na fale płaskie.

8.4.2 Miękkie pseudopotencjały

Zniesienie warunku unormowania prowadzi do tak zwanych miękkich pseudopotencjałów [VAN90]. Pozwala to na dalszą redukcję liczby fal płaskich w rozwinięciu, przez co zwiększa efektywność obliczeń. Zniesienie normy powoduje jednak deficyt ładunku w obszarze rdzenia atomowego. Deficyt ten kompensuje się dodaniem ładunku tzw. augmentation charge. Powoduje to bardziej skomplikowaną implementację metody, jednak możliwa jest redukcja liczby funkcji bazowych poza obszarem pseudopotencjału. Zastosowanie miękkich pseudopotencjałów często stosuje się technikę podwójnej siatki dla gęstości elektronowej i odrębną dla funkcji falowych.

8.4.3 PAW

Połączenie popularnych metod dzielących obszar kryształu na reprezentację funkcji bazowych atomów i „sklejających” funkcji kopertowych oraz metody fal płaskich prowadzi do tak zwanej metody Projector Augmented Waves (PAW) [BLO90, KRE99]. Istotą metody jest transformacja liniowa pomiędzy całkowitą funkcją falową Ψ_n (zawierającą bieguny w obszarze rdzenia atomowego), a pomocniczą funkcją falową $\tilde{\Psi}_n$, która jest łatwa do rozwinięcia na fale płaskie $|\Psi_n\rangle = T|\tilde{\Psi}_n\rangle$. Operator transformacji modyfikuje pomocnicze funkcje falowe odtwarzając właściwą strukturę biegunów wokół jąder. Jeśli funkcję falową, w obszarze rdzeni atomowych, można rozwinąć na fale parcjalne $\phi_i(\mathbf{r})$ zlokalizowane wokół jąder wtedy operator transformacji ma postać: $T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|$, gdzie \tilde{p}_i są projektorami dualnymi do pomocniczych fal parcjalnych $\langle\tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}$, próbując one lokalne własności pomocniczych funkcji falowych w obszarze rdzenia atomowego.

Podstawową zaletą podejścia PAW jest dokładny opis gęstości ładunku w obszarze jądra atomowego, przez co możliwa jest np. implementacja skomplikowanych funkcjonałów korelacji i wymiany. W przypadku praktycznej implementacji używane jest przybliżenie sztywnego rdzenia jądrowego.

8.5 Implementacja

Zastosowanie pseudopotencjałów i rozwinięcia na fale płaskie umożliwia stworzenie efektywnych programów komputerowych oraz obliczenia dla stosunkowo skomplikowanych struktur [KRE96, PAY92]. Rozwiązanie problemu wariacyjnego równania Kohna-Shama najczęściej dokonuje się metodą iteracyjną gdzie dla danej konfiguracji atomowej w sposób samouzgodniony wyznacza się gęstość elektronową i potencjał. Dynamika atomów w takim podejściu odbywa się na płaszczyźnie adiabatycznej Borna-Oppenheimera, gdyż dla każdej konfiguracji atomowej wyliczany jest stan podstawowy elektronów [PAY92]. Alternatywną metodą jest metoda Car'a-Parrinello, w której funkcje falowe traktuje się jako dodatkowe stopnie swobody podlegające takim samym prawom jak stopnie swobody związane z położeniami atomów [CAR85].

Całkowanie w przestrzeni rzeczywistej opiera się na sumowaniu interesujących własności w pierwszej strefie Brillouin'a na podstawie skończonej liczby punktów – tzw. k-point sampling. Wyboru reprezentatywnych punktów sumowania dokonuje się ręcznie, bądź w oparciu o procedury zaproponowane w pracach [MON76, CHA73].

8.6 Problemy DFT

Pomimo wielu sukcesów DFT w obrębie teorii istnieje wiele problemów, które jednak nie umniejszają jej zasług i zastosowań. Do najważniejszych należą:

- Generalnie zaniżone wartości przerwy energetycznej. Ma to znaczenie dla tlenków metali przejściowych, będących izolatorami typu Motta. W tym przypadku przerwa energetyczna jest znacząco zaniżona i często przewidywania teorii rozmiągają się z rzeczywistością dając rozwiązania metaliczne [Fe_3O_4 , CoO].
- Momenty magnetyczne tlenków metali przejściowych są systematycznie zaniżane względem danych eksperymentalnych.
- Słabe oddziaływania, szczególnie oddziaływanie van der Waalsa jest niedostatecznie uwzględnione w lokalnych funkcjonałach.
- Gęstość stanów elektronowych metali zawierających elektrony powłoki f często nie zgadza się z eksperymentem.
- Przybliżenie adiabatyczne załamuje się w kilku przypadkach związanych z tworzeniem się tlenków metali.

Należy jeszcze raz podkreślić, że przedstawione problemy nie dyskryminują metody DFT, a ich świadomość pozwala znaleźć metody alternatywne bądź poszukiwać ulepszeń samego podejścia funkcjonału gęstości. Poznanie metod alternatywnych pozostawiamy czytelnikowi do samodzielnej lektury, przedstawiając pokrótce metody poprawy rezultatów w obrębie DFT.

8.6.1 Metoda LDA+U

Jednym z problemów LDA jest brak jakiegokolwiek zależności potencjału korelacyjno-wymiennego od obsadzenia orbitali atomowych. Powoduje to, że orbitale z różną liczbą kwantową m nie są rozróżnialne, problem jest szczególnie istotny dla związków zawierających atomy z częściowo wypełnioną powłoką d lub f . Powoduje to, że tlenki metali przejściowych posiadają w obliczeniach opartych o klasyczne podejście DFT zerową przerwę energetyczną, podczas gdy w rzeczywistości są izolatorami. Rozwiązaniem tego problemu jest dodanie potencjału Hubbarda U zależnego od wzajemnego obsadzenia orbitali

atomowych i działającego tylko na zlokalizowane stany d i f [ANI91]. Przybliżenie to poprawia wyniki dla związków metali przejściowych, gdzie częściowo obsadzone stany d i f rozciągają się pod wpływem oddziaływania elektrostatycznego tworząc dolne i górne pasmo Hubbarda.

8.6.2 *Oddziaływanie Van der Waalsa*

Dalekozasięgowe oddziaływanie typu van der Waalsa jest trudne do opisu na poziomie kwantowym. Dyspersyjne siły związane z tym oddziaływaniem są istotne w przypadku oddziaływania dwóch (lub więcej) elektrycznie obojętnych układów odległych od siebie tak, że bezpośredni przepływ ładunku elektrycznego pomiędzy nimi jest zaniedbywalny.

Poprawny opis oddziaływania van der Waalsa wymaga uwzględnienia w konstrukcji funkcjonału gęstości nielokalnych efektów dalekozasięgowych. Rozwinięcia funkcjonału względem lokalnej gęstości elektronowej nie mogą opisać tego zjawiska i próbuje się stosować różnego rodzaju przybliżenia jak obliczanie polaryzowalności atomów [RYD03] czy korelacje wzajemne gęstości zależne od lokalnych jej własności [FIO04].

Opis oddziaływania van der Waalsa nie stanowi problemu większości ciał stałych, jednak układy słabooddziałujące, jak na przykład układy biologiczne, wiązania wodorowe, czy niektóre tlenki metali (V_2O_3) w znacznym stopniu zależą od tego oddziaływania. Obecnie jest to jedno z podstawowych wyzwań DFT [FIO04, RYD03].

8.6.3 *Samoodziaływanie elektronów*

W klasycznym formalizmie teorii funkcjonału gęstości efekty korelacyjne są przeszacowane mniej więcej czynnikiem dwa. Jest to wynikiem sztucznego samoodziaływania elektronów ze sobą – efektu związanego z konstrukcją formalizmu funkcjonału gęstości [PER81]. W układzie jednoelektronowym elektron oddziałuje z gęstością ładunku, którą sam tworzy. W klasycznym podejściu DFT tylko najwyższy obsadzony stan jest wolny od tego błędu. Jednak samoodziaływanie jest znaczące tylko dla silnie zlokalizowanych stanów, dążąc do zera dla stanów rozproszonych, gdyż w tym przypadku ładunek rozprasza się po całym układzie dając przyczynek elektrostatyczny rzędu $1/N$ dla układu N elektronów. Rozwiązaniem tego problemu jest odjęcie energii samoodziaływania elektronów – tzw. Self Interaction Correction, SIC [STO78]. Procedura ta poprawnie obniża wartości własnych stanów zlokalizowanych. Pozwala to opisać przerwę energetyczną tlenków metali przejściowych. W przypadku układów o wyraźnej strukturze pasmowej metoda ta nie daje jednak poprawy rezultatów w stosunku do klasycznego podejścia DFT. Istnieje też poważny problem związany z tą metodą, gdyż funkcjonał gęstości staje się zależny od obsadzonych orbitali atomowych, a to sprawia, że nie możemy być pewni ich ortogonalności.

8.6.4 *Załamanie się przybliżenia adiabaticznego*

Przybliżenie adiabaticzne daje doskonałe rezultaty przy opisie własności ciała stałego. Jednakże pewna klasa problemów, związana z oddziaływaniem tlenu z powierzchniami metali jako początkowym etapem tworzenia się tlenków metali wymaga ostrożności, gdyż przybliżenie adiabaticzne może nie być spełnione w tym przypadku [NIE02]. W szczególności wiadomo, że przybliżenie adiabaticzne nie jest spełnione w opisie dla atomów tlenu silnie oddziałujących z powierzchnią glinu [KAT04, TRA03]. Początkowe etapy tworzenia się tlenków są szczególnie słabo poznane, dlatego przyciągają coraz większą uwagę.

8.7 Wyjście poza stan podstawowy sieci krystalicznej

Teoria funkcjonału gęstości opisuje układ w stanie podstawowym $T=0$ K. Z punktu widzenia zastosowań, bardzo pożądane jest opisanie wzbudzeń fononowych w kryształach, tym samym pełnej termodynamiki układów krystalicznych. Jest to możliwe w oparciu o przybliżenie adiabatyczne, gdyż wzbudzenia fononowe, poza przypadkami silnego oddziaływania elektron-fonon, nie mają wpływu na stan podstawowy elektronów.

Dwie metody są szczególnie popularne: metoda odpowiedzi liniowej (Linear Response Method) [BAR01a] oraz tak zwane podejście wprost (Direct Approach) [PAR97]. Ta ostatnia metoda opiera się na konstrukcji superkomórki będącej wielokrotnością komórki elementarnej, następnie wyliczeniu sił działających na atomy w przestrzeni rzeczywistej [FEY39]. Na tej podstawie można zbudować macierz dynamiczną układu, której diagonalizacja daje widmo fononów. Znajomość widma fononowego pozwala na opis termodynamiki układu w oparciu o przybliżenie kwaziharmoniczne.

W przypadku cząstek gazów zaadsorbowanych na powierzchni widmo ich drgań atomowych można stosunkowo łatwo wyznaczyć, traktując podłoże jako sztywny układ i uwzględniając tylko stopnie swobody istotne z punktu widzenia zaadsorbowanego gazu. W tym przypadku należy uwzględnić efekty anharmoniczne.

8.8 Opis powierzchni

Periodyczne warunki brzegowe stosowane przy rozwinięciu na fale płaskie komplikują nieco obliczenia związane z powierzchnią. W celu badania powierzchni należy zastosować wybieg polegający na dodaniu obszaru próżni w jednym z kierunków krystalograficznych. Powstała w ten sposób powierzchnia oddzielona jest od swojego obrazu próżnią, która powinna być wystarczająco duża, by oddziaływanie powierzchni było zanedbywane. Jest to łatwe do spełnienia w przypadku powierzchni metali, gdzie obszar rzędu kilkunastu angströmów jest zazwyczaj wystarczający. W przypadku powierzchni izolatorów np. tlenków metali z dużą przerwą energetyczną powstaje problem związany z możliwością indukowania się momentu dipolowego. Oddziaływanie dipolowe jest daleko zasięgowym oddziaływaniem elektrostatycznym i nie da się go wyeliminować zwiększając obszar próżni. W przypadkach, kiedy mamy do czynienia z takim oddziaływaniem, należy zastosować dodatkową metodę kompensacji momentu dipolowego polegającą na wprowadzeniu do układu korekcji tzw. dipole correction – momentu dipolowego zlokalizowanego w obszarze próżni, o znaku i wartości przeciwnej do wyindukowanego momentu dipolowego w układzie [BEN99].

Energia powierzchniowa w układzie zawierającym warstwy atomowe może być obliczona jako: $E_S = (E_{cell}(n) - nE_{bulk})/2A$, gdzie: $E_{cell}(n)$ jest energią całego układu, zaś energia fazy krystalicznej E_{bulk} może być obliczona w osobnych rachunkach. Jednak skończona dokładność obliczeń powoduje, że obliczenie energii krystalicznej w rachunkach nie uwzględniających istnienia powierzchni prowadzi do rozbieżności tak obliczonej energii powierzchniowej ze wzrostem grubości układu. Dlatego praktyczną metodą jest wyliczenie energii kryształu w takich samych obliczeniach jak energii powierzchniowej poprzez wyznaczenie różnicy energii całkowitej dla dwóch różnych grubości układu zawierającego powierzchnię: $\Delta E = E_{cell}(n+1) - E_{cell}(n)$ [BOE94].

W przedstawionym opisie wiele aspektów teorii funkcjonału gęstości zostało pominiętych, jednak zainteresowany czytelnik znajdzie interesujące fakty na podstawie zamieszczonej literatury.

9 Prace oryginalne

- A. Z. Łodziana and J.K. Nørskov, *Adsorption of Cu and Pd on α -Al₂O₃ (0001) surfaces with different stoichiometries*, Journal of Chemical Physics **115**, 11261 (2001)

Praca dotyczy własności powierzchni (0001) fazy α -Al₂O₃ oraz wpływu składu tej powierzchni na energie adsorpcji miedzi i palladu. Pokazano w niej, iż własności elektronowe (co jest równoznaczne aktywności chemicznej) powierzchni silnie zależą od jej składu. Rozpatrzono najbardziej prawdopodobne stechiometrie: niepolarne zakończenie powierzchni, nadmiar oraz niedobór kationów Al, zdysocjowaną wodę zaadsorbowaną na powierzchni oraz zakończenie powierzchni grupami OH. Pokazano, że dla powierzchni stechiometrycznej energia adsorpcji jednej monowarstwy Cu i Pd jest podobna i wynosi ~ 0.9 J/m². Wszelkie odstępstwa od stechiometrii na powierzchni bardzo silnie wpływają na jej oddziaływania z zaadsorbowanym metalem. I tak nadmiar kationów glinu zwiększa energię adsorpcji Pd do 5.14 J/m², zaś ich niedomiar podwyższa energię adsorpcji Cu do 6.18 J/m². Obecność wody na powierzchni powiększa przerwę energetyczną zmniejszając odpowiednio energię oddziaływania z zaadsorbowanymi metalami. Pokazano, że mechanizm oddziaływania powierzchni tlenku i metalu zmienia się wraz ze zmianą stechiometrii od kowalencyjnego (dla nadmiaru kationów glinu) do silnie elektrostatycznego (niedobór kationów Al).

- B. Z. Łodziana and J.K. Nørskov, *Interaction of Pd with steps on α -Al₂O₃ (0001)*, Surface Science Letters **518**, L577 (2002)

Praca jest kontynuacją poprzedniej. Rozpatrzono w niej wpływ defektów topograficznych na oddziaływanie powierzchni z palladem. Jako defekty wybrano tak zwane stopnie c/6, które są obserwowane eksperymentalnie na powierzchni (0001) α -Al₂O₃ niezależnie od sposobu preparatyki. Dla wybranych orientacji stopni pokazano, że ich brzegi zakończone są anionami tlenu, a gęstość stanów elektronowych przypomina tą dla powierzchni posiadającej niedobór kationów glinu. Sugeruje to, zwiększoną reaktywność w obszarze stopni – co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi. Pokazano, że energia adsorpcji pojedynczych atomów Pd, jak i klastrow dwóch i trzech atomów jest większa dla stopni, przy czym pojedyncze atomy adsorbowane są najsilniej. Pokazano również, że pojedyncze atomy zaadsorbowane na tarasach silnie oddziałują ze sobą, efektywnie zmniejszając energię adsorpcji ze wzrostem pokrycia powierzchni.

- C. Z. Łodziana and K. Parliński, *Dynamical stability of the α and θ phases of alumina*, Physical Review B **67**, 174106 (2003)

Praca dotyczy wzajemnej stabilności faz α -Al₂O₃ i θ -Al₂O₃ w funkcji temperatury. Opierając się na obliczeniach *ab initio* wyznaczono gęstość stanów fononowych rozpatrywanych faz, a następnie wyznaczono ich funkcje termodynamiczne. Pozwoliło to, porównać energię swobodną $F(T)$ i stwierdzić, że faza α -Al₂O₃ jest fazą stabilną zawsze poniżej temperatury topnienia tlenku (3000K). Wyznaczone krzywe dyspersji dobrze zgadzają się z mierzonymi eksperymentalnie dla fazy α -Al₂O₃, a dla fazy θ -Al₂O₃ gdzie brak jest danych doświadczalnych własności dynamiczne sieci krystalicznej zostały przedstawione po raz pierwszy. Wysokoenergetyczna część widma wzbudzeń sieci krystalicznej fazy θ -Al₂O₃ pozwoliła na znalezienie analogii drgań AlO₄ z drganiami obserwowanymi w spinelu MgAl₂O₄, pokazując niezwykle stabilność tej struktury, niezależnie od otoczenia chemicznego. Na podstawie otrzymanych wyników zasugerowano, że stabilność faz przejściowych tlenku glinu jest wynikiem innego mechanizmu niż tego, wynikającego ze stabilności sieci krystalicznej i najprawdopodobniej związanego z energią powierzchniową.

- D. Z. Łodziana, J.K. Nørskov and P. Stoltze, *The stability of the hydroxylated (0001) surface of α -Al₂O₃*, Journal of Chemical Physics **118**, 11179 (2003)

Praca dotyczy składu i stabilności powierzchni (0001) fazy α -Al₂O₃ w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalego H₂O. Pokazano w niej, że w typowych warunkach najbardziej stabilna powierzchnia jest pokryta grupami wodorotlenowymi. Zaproponowano dwa modele pozwalające badać stabilność powierzchni w funkcji temperatury i ciśnienia. Pierwszy z nich jest rozwinięciem modeli obecnie cieszących się dużą popularnością – tzw. termodynamicznych modeli *ab initio*. Pokazano, jaki jest wpływ przestrzennego rozkładu zaadsorbowanych molekuł oraz ich widma drgań na warunki równowagi powierzchni. Wyznaczono widmo drgań zaadsorbowanych grup OH, jak również powierzchniowych atomów tlenu i glinu. Drugi model oparty jest na tzw. modelu B.E.T. adsorpcji i został przystosowany do warunków na rozpatrywanej powierzchni. Pokazano diagram fazowy stechiometrii powierzchni, przewidujący, zgodnie z obserwacją doświadczalną, istnienie powierzchni zakończonej grupami wodorotlenowymi w warunkach zbliżonych do standardowych warunków termodynamicznych. Pokazano, iż na powierzchni zachodzi przejście fazowe i w wysokim ciśnieniu resztkowym wody tworzy się pasywacyjna warstwa OH. Pokazano również, dużą stabilność grup OH na powierzchni korundu – nawet w warunkach ultra wysokiej próżni.

- E. Zbigniew Łodziana, Nan-Yu Topsøe, and Jens K. Nørskov, *A negative surface energy for alumina.*, Nature Materials **3**, 289 (2004)

Praca dotyczy stabilności porowatej fazy θ -Al₂O₃. Opierając się na obliczeniach kwantowych, popartych danymi doświadczalnymi wysunięto hipotezę, że nadzwyczajną stabilność temperaturową zawdzięczają fazy przejściowe – w szczególności faza θ -Al₂O₃ – ujemnej energii powierzchniowej. Taka własność powinna prowadzić do degradacji struktury ale jak pokazano poniżej pewnego wymiaru krytycznego (~1 nm) energia powierzchniowa silnie wzrasta, co jest samoistnym efektem zapobiegającym degradacji tlenku. Ujemna energia powierzchniowa jest związana z istnieniem bardzo silnie związanych z powierzchnią grup wodorotlenowych. To one sprawiają, że najbardziej niestabilna powierzchnia (110) – względem podsieci tlenowej – obniża swoją energię na tyle, że staje się ona ujemna. Wraz ze wzrostem temperatury grupy OH ulegają desorpcji, powodując zmianę struktury tlenku do stabilnej fazy korundu. Doświadczalnie zmierzone *in situ* widma IR potwierdzają teoretyczne przewidywania istnienia stabilnych grup OH w temperaturze 1273K. Zaproponowane jest nowe zrozumienie stabilności faz przejściowych tlenku glinu jako termodynamicznego stanu podstawowego.

- F. Zbigniew Łodziana, *Density Functional simulations of metal oxides: Al₂O₃ and Fe₃O₄*, Task Quarterly, **8**, 1001 (2004)

Jest to praca przeglądowa, opisująca podstawy metody funkcjonału gęstości i jej zastosowania do badania tlenków metali. Przykłady zastosowania metody, zobrazowane są obliczeniami własności powierzchni tlenku glinu, stabilności dwóch faz (α oraz θ) Al₂O₃ oraz modelowymi obliczeniami obrazu STM powierzchni magnetytu, które sugerują porządkowanie ładunkowe jako mechanizm rekonstrukcji powierzchni (100) Fe₃O₄.