

Forord

Denne oppgaven er skrevet i løpet av et så altfor kort semester ved NTNU, ved Sivilingeniørstudiet i teknisk fysikk. Jeg vil takke Jon Andreas Støvneng for å ha vært en tålmodig veileder og for uvurderlig hjelp med denne oppgaven. I tillegg vil jeg takke Gaute, som har hjulpet til underveis i oppgaven, og Trine, som bidro med en figur. Til slutt håper jeg denne oppgaven kan, sammen med Gantes arbeid med bly, danne grunnlaget for masse forskning og utvikling i fremtiden.

Sammendrag

Denne oppgaven tar utgangspunkt i et prosjekt som hadde til hensikt å studere groing av en PbTiO_3 -perovskittfilm på kubisk SrTiO_3 , hvor bruksområdene for dette inkluderer minnehåndtering i databrikker og lignende. Denne prosessen vil bli studert ved hjelp av et reaktivt kraftfelt, ReaxFF. Parametrene for dette kraftfeltet har blitt funnet ved å bruke bunnpunktsenergier for ulike krystallfaser av strontium, bly, titan og oksygen. Disse verdiene har blitt regnet ut ved hjelp av Amsterdam Density Functional, en programpakke som brukes til beregninger med DFT. DFT-beregningene har blitt utført med funksjonalen RPBE, og en nullte-ordens ordinær tilnærming (ZORA). Med DFT har det blitt regnet ut volumkurver for fem ulike krystaller av strontium, fire ulike krystaller av titan, seks forskjellige krystaller av kombinasjoner av strontium, titan og oksygen, samt en volumkurve for SrTiO_3 . I tillegg til beregningene på krystaller har det også blitt gjort geometrioptimeringer på 36 forskjellige molekyler av strontium, titan, bly, oksygen og hydrogen, samt 9 beregninger på ulike bindingsstrekk, vinkelbøyinger og vinkeldreiiinger på noen av de samme molekylene.

Det reaktive kraftfeltet som ble oppnådd ved tilpasning til krystallvolumkurvene ble så testet ut i forhold til geometrioptimeringen av 8 ulike rene strontiummolekyler, samt for bindingsstrekk av Sr_2 og vinkelbøyning av Sr_3 . Det ble funnet at for alle krystallene, med unntak av HCP-strukturen, var det god korrelasjon mellom resultatene for DFT og ReaxFF, og at for strontiummolekylene var også korrelasjonen bra, særlig i forhold til reaksjoner hvor større antall av de aktuelle molekylene deltok. For bindingsstrekk og vinkelbøyning ble det funnet et bra samsvar mellom DFT og ReaxFF, men at likevektspunktet for bindingen var noe forskjøvet, samt at energiforskjellene, men ikke likevektspunktet, i vinkelbøyningen var noe mindre i ReaxFF enn for DFT. Kraftfeltet ble likevel ansett som godt nok til bruk i videre arbeid.

Abstract

This assignment is grounded in a project with the intention of studying growth of a PbTiO_3 perovskite film on SrTiO_3 in bulk. Areas of interest for this material includes storage units and computer memory. The process will be studied with the aid of a reactive force field, called ReaxFF. The parameters for this force field have been found by using equilibrium energies for various crystal phases of strontium, titanium, lead and oxygen. These values have been obtained through the use of the Amsterdam Density Functional software package, which uses DFT. The DFT calculations have used the RPBE functional, and the zeroth order regular approximation, ZORA. Using DFT, volume curves for five different crystal phases for strontium, four for titanium, six various crystals composed of combinations of strontium, titanium and oxygen, and also for SrTiO_3 , have been found. In addition, geometry optimization on 36 molecules composed of strontium, titanium, lead, oxygen and hydrogen have been calculated, as well as 9 calculations on bond stretching, valence angle bending and valence angle torsion on some of these molecules.

The reactive force field was then achieved by adapting the parameters in the ReaxFF force field to these volume curves, and subsequently tested by comparing the values of ReaxFF to 8 different strontium molecules optimized by DFT. In addition, a bond stretch of Sr_2 and a valency angle bending of Sr_3 was also compared. It was found that for all the crystals, with an exception for HCP, there was a good correlation between the results for ReaxFF and those for DFT, and also for the various strontium molecules the comparison showed a relatively good correlation, especially when taking into consideration chemical reactions involving a large number of these molecules. As for the bond stretching and valency angle bending a satisfying correlation was found for both instances, but the equilibrium value of ReaxFF was slightly distorted in comparison to DFT, and the energy difference in the ReaxFF depiction of the valency angle was smaller than for DFT. The equilibrium value comparison for the latter was, on the other hand, favourable. The force field was thus deemed adequate, and fit for use in future work.

Innhold

1	Introduksjon	9
1.1	Bakgrunn	9
1.2	Litt motivasjon	9
1.3	Organisering av rapporten	11
2	Teori	11
2.1	Schrödingerligningen	11
2.2	Hohenberg-Kohns teoremer	12
2.3	Kohn-Shams ligninger	13
2.4	LDA	16
2.5	Funksjonaler	18
2.5.1	PW86	18
2.5.2	Becke88+LYP	18
2.5.3	RPBE	19
2.6	Ulike konsepter i ADF og BAND	19
2.6.1	Frossen kjerne	19
2.6.2	ZORA	19
2.6.3	DIIS	20
2.7	Krystallfaser	20
2.7.1	Flatesentrert kubisk	21
2.7.2	Romsentrert kubisk	22
2.7.3	Enkel kubisk	22
2.7.4	Diamantstruktur	22
2.7.5	HCP-struktur	22
2.7.6	CsCl-struktur	23
2.7.7	NaCl-strukturen	23
2.7.8	L1 ₀ -strukturen	23
2.7.9	Cubic-strukturen	24
2.8	ReaxFF	24
2.8.1	Potensialfunksjoner i ReaxFF	25
2.8.2	Bindingsorden-energi	26
2.8.3	Lone pair-energi	27
2.8.4	Overkoordinasjon og underkoordinasjon	28
2.8.5	Valensenergi	28
2.8.6	Straffeenergi	29
2.8.7	Tre-legemers konjugatledd	29
2.8.8	Torsjonsvinkelledd	29
2.8.9	Fire-legemers konjugatledd	30

2.8.10	Hydrogenbindingsledd	30
2.8.11	Korreksjoner for C ₂	30
2.8.12	Trippelbåndkorreksjon	31
2.8.13	Taper-korreksjon	31
2.8.14	van der Waals-vekselvirkninger	32
2.8.15	Coulombvekselvirkninger	32
3	Maskinvare og programvare	32
3.1	ADF og BAND	32
3.2	Inputfiler for ADF og BAND	33
3.3	Maskinvare	36
3.3.1	Stallo og Njord	36
3.4	ReaxFF-filer	37
4	Resultater og diskusjon	38
4.1	Resultater	38
4.1.1	BAND-resultater	38
4.1.2	ADF-resultater	43
4.1.3	ReaxFF-resultater	47
4.2	Diskusjon	53
4.2.1	BAND	53
4.2.2	ADF	54
4.2.3	ReaxFF og tilhørende DFT-resultater	56
4.3	Feilkilder	60
4.3.1	Fluktuerende bunnpunkt	60
5	Videre arbeid	61
6	Konklusjon	62
7	Litteratur	63
8	Vedlegg	66
8.1	Vedlegg 1	66
8.1.1	BAND-tabeller for strontium	66
8.1.2	BAND-tabeller for titan	68
8.1.3	Andre BAND-tabeller	69
8.2	Vedlegg 2	71
8.2.1	To og tretomige molekyler	71
8.2.2	Fireatomige molekyler	81
8.2.3	Sr-molekyler	85

8.3	Vedlegg 3	90
8.3.1	Bindingsstrekk	90
8.3.2	Vinkelbøying	91
8.3.3	Vinkeldreining	93

Tabeller

1	DFT-beregninger på to og tre-atomige molekyler	44
2	DFT-beregninger på fireatomige molekyler	45
3	DFT og ReaxFF-beregninger på strontiumkrystaller	49
4	DFT og ReaxFF-beregninger på strontiummolekyler	50
5	DFT og ReaxFF-bindingsenergier per strontiumatom	57
6	Bunnpunkter og energinivåer for strontium FCC og BCC	66
7	Bunnpunkter og energinivåer for strontium SC og D	67
8	Bunnpunkter og energinivåer for strontium HCP	67
9	Bunnpunkter og energinivåer for titan FCC og BCC	68
10	Bunnpunkter og energinivåer for titan SC og D	69
11	Bunnpunkter og energinivåer for SrTi B1 og B2	69
12	Bunnpunkter og energinivåer for SrTi Cubic og L1 ₀	70
13	Bunnpunkter og energinivåer for SrO B2 og SrTiO ₃	70
14	Bindingsstrekk mellom 1.3 Å og 3.2 Å for H ₃ Ti ₂ H ₃	90
15	Bindingsstrekk mellom 1.6 Å og 3.3 Å for HSrOH.	90
16	Bindingsstrekk mellom 1.0 Å og 2.2 Å for H ₂ TiO.	91
17	Vinkelbøying mellom 50° og 180° for O ₃	91
18	Vinkelbøying mellom 127.06° og 180° for OPbO.	92
19	Vinkelbøying mellom 90° og 180° for HOSrOH.	92
20	Vinkelbøying mellom 90° og 180° for OTiO.	92
21	Vinkelbøying mellom 90° og 180° for HSrO ₂ H.	93
22	Vinkeldreining mellom 40° og 100° for H ₃ Ti ₂ H ₃	93

Figurer

1	En illustrasjon av forskjellig polarisering av PbTiO_3 .	11
2	Volumkurver for FCC, BCC, SC og D for strontium.	39
3	Volumkurver for HCP for strontium.	40
4	Volumkurver for FCC, BCC, SC og D for titan.	41
5	Volumkurver for B1, B2, $L1_0$ og Cubic for SrTi , og B2 for SrO .	42
6	Volumkurve for SrTiO_3 .	43
7	Energi som funksjon av vinkel mellom de tre oksygenatomene i O_3 .	46
8	DFT og ReaxFF-beregninger for D, HCP, BCC, FCC og SC-faser av Sr.	49
9	Kurver for båndstrek av Sr_2 , beregnet med ReaxFF og DFT.	50
10	Kurver for vinkelbøying av Sr_3 , beregnet med ReaxFF og DFT.	51
11	Illustrasjon av O_3 .	71
12	Illustrasjon av OPbO .	71
13	Illustrasjon av HOSrOH .	72
14	Illustrasjon av HSrOH .	72
15	Illustrasjon av TiH_3TiH_3 .	73
16	Illustrasjon av SrTiOH .	73
17	Illustrasjon av HSrOTiH_3 .	74
18	Illustrasjon av H_3TiPbOH .	74
19	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{Ti}_2\text{OH}$.	75
20	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{TiOTiH}_3$.	75
21	Illustrasjon av Sr_2 .	76
22	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{TiPbH}_2\text{TiH}_3$.	76
23	Illustrasjon av HSrOSrH .	77
24	Illustrasjon av HSrO_2H .	77
25	Illustrasjon av H_3TiSrOH .	78
26	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{TiO}_2\text{H}$.	78
27	Illustrasjon av HSrTiH_3 .	79
28	Illustrasjon av H_2TiO .	79
29	Illustrasjon av OTiO .	80
30	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{PbTiH}_2\text{SrOH}$.	81
31	Illustrasjon av HPbO_2SrH .	81
32	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{TiO}_3\text{H}$.	82
33	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{TiPbH}_2\text{O}_2\text{H}$.	82
34	Illustrasjon av HSrOTiOH .	83
35	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{PbO}_2\text{PbH}_3$.	83
36	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{TiPbH}_2\text{TiH}_2\text{PbH}_3$.	84

37	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{PbTiH}_2\text{PbHO}$.	84
38	Illustrasjon av $\text{H}_3\text{PbO}_2\text{TiH}_3$.	85
39	Illustrasjon av HOSrOTiH_2 .	85
40	Illustrasjon av geometrien for Sr_3 .	86
41	Illustrasjon av geometrien for Sr_4 .	86
42	Illustrasjon av geometrien for Sr_5 .	87
43	Illustrasjon av geometrien for Sr_6 .	87
44	Illustrasjon av geometrien for Sr_7 .	88
45	Illustrasjon av geometrien for Sr_{13} .	88
46	Illustrasjon av geometrien for HSr_7H før geometrioptimering.	89
47	Illustrasjon av geometrien for HSr_7H etter geometrioptimering.	89

1 Introduksjon

Den følgende masteroppgave er skrevet i faget TFY 4510 Masteroppgave, på masterstudiet i teknisk fysikk ved NTNU. Prosjektet er skrevet under veiledning av Jon Andreas Støvneng og i samarbeid med Gaute Oftedal.

1.1 Bakgrunn

Høsten 2008 ble det presentert et prosjekt[1] som tok for seg tetthetsfunksjonalteoriberegninger (fra engelsk Density Functional Theory, heretter kalt DFT) av bindingsenergier på krystaller av oksygen, strontium, bly og titan. Denne oppgaven er en forlengelse av dette prosjektet, ved at beregningene som ble gjort på krystaller blir kombinert med beregninger på ulike molekyler av de samme atomene. I arbeidet[1] inngikk blant annet å finne hvilke krystallfaser som kan oppvise den største energetiske stabiliteten, og hvor stor den relative forskjellen er mellom disse fasene. Målet var å til slutt fremskaffe nok parametre til å kunne lage en kraftfeltmodell som kan simulere ulike systemer som innbefatter disse atomene. Prosjektet ble delvis gjort i samarbeid med Gaute Oftedal[2], og samarbeidet er utvidet for denne oppgaven til å gjelde enda flere beregninger på både krystaller og molekyler, men med et delt hovedfokus på bly-beregninger for Oftedals del, og strontium når det gjelder denne rapporten. For å ha en kraftfeltmodell som i størst mulig grad kan brukes på flere områder, fant vi det naturlig å benytte oss av et reaktivt kraftfelt. Et reaktivt kraftfelt har, i motsetning til et mer klassisk kraftfelt, muligheten til å bryte og danne bindinger[3], slik at det også er mulig å studere reaksjoner av ulike slag. I denne oppgaven ble programmet ReaxFF brukt til kraftfeltberegningene.

Til slutt i arbeidet ble det konstruert inputfiler med bakgrunn i beregningene gjort ved DFT for kjøring av kraftfeltsimuleringsprogrammet ReaxFF på krystallstrukturene og molekylene, slik at parametrene i kraftfeltet vi ønsket å finne kunne tilpasses de beregnede verdiene. Dette var et meget omfattende arbeid, med mange faktorer som skulle bli tatt hensyn til, så omfanget av de oppnådde resultatene er ikke så stort som vi håpet på i starten av prosjektet, men mye av grunnarbeidet for et kraftfelt som beskriver vekselvirkningene mellom de aktuelle molekylene strontium, oksygen, titan og bly har blitt gjort, og parametrene for strontium har oppnådd tilfredsstillende nøyaktighet, og vil bli presentert i denne rapporten.

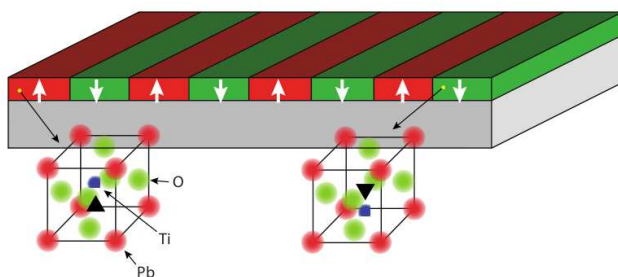
1.2 Litt motivasjon

I denne oppgaven har vårt hovedmål vært å optimalisere parametrene i et reaktivt kraftfelt, i dette tilfellet det nevnte ReaxFF, for å muliggjøre beregninger på store sys-

temer av molekyler betraktelig mindre datakraftkrevende enn hvis man hadde brukt for eksempel DFT eller andre, beslektede metoder. Det vil bli sagt mer om reaktive kraftfelt og ReaxFF spesifikt i teoridelen av rapporten, kapittel 2.

I stor grad ligger bakgrunnen for valget av de spesifikke atomer som blir gjort til gjenstand for undersøkelse, i den spennende forskningen som foregår på området[4] materialfysikk for nettopp kombinasjoner av disse atomene. Strontiumtitanat, SrTiO_3 og blytitanat, PbTiO_3 som blir dekket av G. Oftedal[5][2], utgjør et meget interessant krystallpar. PbTiO_3 er kjent som en elektrisk dipol fordi titanatomet og oksygenatomene er forskjøvet i enhetscellen på en slik måte at det skapes et lite dipolmoment som er rettet langs c -aksen i krystallen. Denne krystallen er tetragonal, og med gitterparameter for a -aksen på omlag $3.92 - 3.94 \text{ \AA}$ [6]. Det som gjør forskningen på vekst av PbTiO_3 på SrTiO_3 -krystaller så forlokkende, er at den kubiske SrTiO_3 -krystallen har en verdi på gitterkonstanten lik 3.95 \AA [7], noe som er nesten nøyaktig det samme som verdien oppgitt for PbTiO_3 . Det gjør at det er relativt enkelt å gro en tynn film av PbTiO_3 på SrTiO_3 i bulk. Denne ferroelektriske tynnfilmen er et etterspurt materiale for bruk i elektroniske minnemoduler og lignende[4], siden det er mulig å forskyve polariseringen i blytitanatkrystallen henholdsvis langs positiv og negativ z -akse. Dermed er det mulig å benytte dette materialet til å representere binærkombinasjoner i for eksempel en minnemodul for datamaskiner, eller andre elektroniske produkter.

Det er gjort en del arbeid som innbefatter både strontiumtitanat og blytitanat, men også en del arbeid som innbefatter andre kombinasjoner av lignende krystaller, blant annet SrTiO_3 på BaTiO_3 [8] [9], PbTiO_3 på PbZrO_3 [10] og PbTiO_3 på BaTiO_3 [11], i tillegg til flere andre, referert til i rapporten til Dawber et al. [7]. Det finnes dermed et relativt stort miljø innen materialforskning som har interesse av både eksperimentelle og teoretiske resultater og beregninger som innbefatter krystaller som dette. Det er derfor nærliggende å tro at et kraftfelt som for eksempel kan modellere adsorpsjon av PbTiO_3 på SrTiO_3 kan være nyttig i denne sammenheng, og i tillegg er det mest sannsynlig andre muligheter som kan by seg i fremtiden for et slikt kraftfelt. Å gjøre disse og lignende beregninger med DFT eller andre, omtrent like tunge metoder, kan være tilnærmet umulig uten tilgang på store mengder datakraft. Et parametrisert kraftfelt for strontium kan derfor potensielt være nyttig i slikt, og lignende, arbeid.



Figur 1. En illustrasjon av forskjellig polarisering i ulike lag i for eksempel en minnebrikke. Legg merke til at titanatomet er forskjøvet i hver sin retning i de to forskjellige lagene, slik at enhetscellene kan representere binær informasjon.

1.3 Organisering av rapporten

Kapittel 1 i rapporten vil hovedsaklig ta for seg litt info om bakgrunnen for oppgaven, og litt om hvilke mål som har blitt satt. I kapittel 2 vil for det meste teorien bak DFT og ReaxFF bli diskutert, noen temaer relatert til dette, pluss litt om krystaller. I kapittel 3 vil oppsettet og utstyr og programmer som har blitt brukt diskuteres kort. Kapittel 4 inneholder både resultater og diskusjon, hvor resultatene vil kunne finnes i delkapittel 4.1, mens diskusjonen av disse resultatene vil gjøres i delkapittel 4.2. Kapittel 4.3 tar for seg diskusjon rundt ulike feilkilder. Kapittel 5 vil ta for seg mulige videre arbeidsområder for prosjektet og diskutere hvilke muligheter som kan melde seg. Kapittel 6 vil inneholde konklusjonen. Kapittel 7 inneholder litteraturliste, mens kapittel 8 inneholder vedlegg til rapporten.

2 Teori

2.1 Schrödingerligningen

I et system med et gitt antall elektroner og atomkjerner, vil Schrödingerligningen være gitt som[12]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Her er hamiltonoperatoren \hat{H} definert som

$$\hat{H} = \hat{v}_{ext} + \hat{T} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

Altså et eksternt potensial, en operator for kinetisk energi og en operator for vekselvirkningen mellom elektronene. Det er denne elektron-elektron-vekselvirkningen som gjør ligninger som denne vanskelige å løse for atomer med mere enn ett elektron. En forenklingfaktor som gjøres for de aller fleste tilfeller er at man antar at elektronene og kjernen kan bli behandlet separat, og dermed forenkle utregningene når en ser bort i fra denne kjernen, siden man anser den som fullstendig stasjonær i forhold til elektronene. Dette kalles Born-Oppenheimer-tilnærmingen.

2.2 Hohenberg-Kohns teoremer

Hohenberg og Kohn [13] publiserte i 1964 en artikkel som tok for seg en vekselvirkende elektrongass i et eksternt potensiale. Den konvensjonelle måten å beskrive en homogen, vekselvirkende elektrongass da denne artikkelen ble presentert har vært å se på elektronene som en ansamling ikke-vekselvirkende partikler, hvor i tillegg kollektive eksitasjoner spiller en rolle. I artikkelen tar Hohenberg og Kohn utgangspunkt i en annen tilnærming, som bygger på Thomas-Fermi-metoden, hvor elektrongassen beskrives som en klassisk væske, og grunntilstanden for energien gis som en funksjonal av elektrontettheten, $n(r)$. Anta så at man har et gitt antall elektroner lokalisert i en lukket boks og med bevegelser gitt av et eksternt potensial, $v(r)$. Bruker så naturlige enheter, hvor $\hbar=1$ og $m=1$. Hamiltonfunksjonen tar formen

$$H = T + U + V \quad (3)$$

T , U og V er her gitt som

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5)$$

$$V \equiv \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

Elektrontettheten i grunntilstanden gis som

$$n(\mathbf{r}) \equiv (\Psi, \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \Psi) \quad (7)$$

Hensikten med Hohenberg og Kohns teorem er å vise at potensialet i et slikt system av elektroner er unikt bestemt av en bestemt elektrontetthet i grunntilstanden. Dette

vises i artikkelen ved å først anta at to ulike potensialer, $v(r)$ og $v(r')$, gir opphav til den samme elektrontettheten. Disse potensialene vil dermed gi opphav til to ulike grunntilstander

$$\Psi \neq \Psi' \quad (8)$$

Siden disse grunntilstandene tilfredsstiller ulike Schrödingerligninger, vil de tilhørende hamiltonoperatorene og egenverdier bli distinkte, nemlig H , H' , E og E' . Hohenberg og Kohn bruker så minimeringsbetingelsen for grunntilstanden til å sette opp følgende ulikhet

$$E' = (\Psi', H'\Psi') < (\Psi, H'\Psi) = (\Psi, (H + V' - V)\Psi) \quad (9)$$

Dette blir til slutt

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (10)$$

Det er lett å forsikre seg om at ved å bytte om på merkingen vil den motsatte ulikheten dukke opp

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (11)$$

Hvis en til slutt adderer disse to ulikhetene vil en komme fram til følgende inkonsistens

$$E + E' < E' + E \quad (12)$$

Dermed kan ikke to grunntilstander oppstå som følge av den samme elektrontettheten, og Hohenberg og Kohns teorem er etablert. Det kan bemerkes at en addert konstant til et av potensialene vil kunne skille de to potensialene fra hverandre rent matematisk, men dette er irrelevant for essensen i argumentasjonen.

I tillegg til denne enkle gjennomgangen av teoremet, kom Kohn med noen bemerkninger i sin Nobelpris-publikasjon [14] som kan nevnes. Blant annet var forutsetningen for beviset i den opprinnelige utledningen at grunntilstanden var ikke-degenerert. Kohn henviser i talen til at denne forutsetningen rimelig enkelt kan fjernes, men uten å gå nærmere inn på detaljene. I tillegg presiserer han at det selvsagt også holder vann for det trivielle tilfelle hvor elektronene ikke vekselvirker.

2.3 Kohn-Shams ligninger

Kohn-Shams ligninger [14] har sitt utgangspunkt i Hartrees arbeide med å finne et sett med selvkonsistente enpartikkel-ligninger som kunne beskrive den elektroniske

strukturen i atomer. Han foreslo en modell hvor elektronene ble antatt å bevege seg i et effektivt potensial, $v_H(\mathbf{r})$ gitt som

$$v_H(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (13)$$

hvor første leddet angir Coulomb-vekselvirkninger med kjernen og det andre leddet tar hensyn til den gjennomsnittlige elektrontettheten for å finne det gjennomsnittlige potensialet fra alle elektronene. Her blir det også brukt naturlige enheter, slik at $e=1$. Med et slikt potensial definert kan det settes opp en Schrödingerligning som hvert enkelt elektron må oppfylle

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r})\right\}\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\phi_j(\mathbf{r}) \quad (14)$$

og elektrontettheten defineres som

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (15)$$

Disse tre ligningene over betegnes som de selvkonsistente Hartree-ligningene. Rent praktisk vil man først gjøre et anslag på elektrontettheten, utføre beregningene i Schrödingerligningen for den gitte $n(\mathbf{r})$ og sjekke om den gir tilbake den samme tettheten. Hvis ikke itereres prosessen til den konvergerer.

Før man går videre kan det være nyttig å ta en titt på et annet prinsipp sentralt i Hohenberg-Kohn-teori[13], variasjonsprinsippet for den vilkårlige funksjonen $F[n]$, som er uavhengig av det eksterne potensialet. Denne funksjonen blir definert som

$$F[n(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + U)\Psi) \quad (16)$$

Dermed kan energifunksjonen skrives som en funksjonal av n

$$E_v[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (17)$$

En essensiell restriksjon er at antall partikler skal kunne utledes av elektrontettheten, dermed

$$N[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (18)$$

Notasjonen er litt forskjellig i nobelartikkelen[14], men essensen er den samme og det er muligens klarere satt opp. For å finne E_v som funksjon av en vilkårlig tetthet, $\tilde{n}(\mathbf{r})$, minimeres uttrykket for grunntilstanden, $\tilde{\Psi}$

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \min_{\alpha}(\tilde{\Psi}\hbar, H\tilde{\Psi}\hbar) = \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (19)$$

hvor $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ er en minimering av funksjonen gitt i ligning 16. Til slutt minimeres uttrykket for den potensialspefikke energifunksjonalen, for å finne grunntilstandsenergien

$$E = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (20)$$

For den riktige grunntilstandstettheten av elektroner vil altså energien avhenge helt av minimeringen av E_v -funksjonalen.

Denne minimeringen vil ta følgende form, hvor antall elektroner er antatt fast

$$\delta E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int \delta\tilde{n}(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\tilde{n}(\mathbf{r})} T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n} \equiv n} - \epsilon \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (21)$$

Her er ϵ en Lagrange-multiplikator som sikrer at antall elektroner er bevart. Her dras igjen enpartikkelligninger for egenfunksjoner fram

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) - \epsilon_j\right)\phi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (22)$$

De korresponderende ligninger for energi og elektrontetthet blir

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j \quad (23)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (24)$$

Dette er altså for ikke-vekselvirkende elektroner.

Funksjonalen $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ fra ligning (19) kan skrives på formen

$$F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv T_s[\tilde{n}\mathbf{r}] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (25)$$

I denne ligningen er $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ definert som exchange-correlation-energifunksjonal, man setter deretter ligning (23) og (25) inn i ligning (19) og får som resultat et uttrykk som følger Hohenberg-Kohns variasjonsprinsipp

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E \quad (26)$$

Det viser seg at Euler-Lagrange-ligningen for dette uttrykket blir likt ligning (21) for et effektivt potensial, hvor v_{eff} som er definert som

$$v_{eff}(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

Her defineres så v_{xc} [12], som korresponderer til korrelasjons-og vekselvirkningsenergien, på følgende vis

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (28)$$

Dermed kan man løse et sett enpartikkel-ligninger, gitt at man bruker det effektive potentialet, på følgende måte

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j\right)\phi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (29)$$

med tettheten $n(\mathbf{r})$ som definert i ligning 24. Med disse såkalte Kohn-Sham-ligningene kan grunntilstandsenergien gis som

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (30)$$

DFT kan dermed sies å være et forsøk på å finne en så god tilnærming til correlation-exchange-termen i denne ligning, $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$

2.4 LDA

Local Density Approximation[12], eller lokal tetthetstilnærming (LDA) er en tilnæringsmåte til funksjonalen $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ og er en metode som benytter seg av at elektrontettheten kan ses på som en uniform elektrongass. Med denne forutsetningen blir ligningen for vekselvirknings-energien gitt som

$$E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = - \int d\mathbf{r} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

Til denne vekselvirkningsenergien hører et tilsvarende potensiale, gitt som

$$v_x^{LDA}(\mathbf{r}) = -\left(\frac{3}{\pi}n(\mathbf{r})\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (32)$$

Konvensjonen er å innføre en såkalt Wigner-Seitz-radius

$$r_s = \left(\frac{4\pi n(\mathbf{r})}{3}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (33)$$

hvor ladningstettheten tilsvarer n og den totale ladningen er tilsvarende elementærladningen, slik at det tilsvarende potensialet gis som

$$v_x^{LDA} = -\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s}. \quad (34)$$

LDA er da gitt som[14]

$$E_{xc}^{LDA} \equiv \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (35)$$

hvor vekslingsdelen er gitt som, uttrykt med atomære enheter

$$\epsilon_x(n) \equiv -\frac{0.458}{r_s}. \quad (36)$$

og korrelasjonsleddet, som er en tilpasning til numeriske data, er gitt som

$$\epsilon_c(n) \equiv -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (37)$$

Estimatet for ϵ_c har opplevd stadige forbedringer ved bruk av stadig mer avanserte og nøyaktige Monte Carlo-metoder. For å kompensere for effektene av at elektrontettheten i realiteten ikke er uniform, ble det utviklet tilnærminger som tok utgangspunkt i gradienten til elektrontettheten, og dette ble siden videreutviklet til den såkalte generelle gradienttilnærmingen, eller Generalized Gradient Approximation (GGA)[12]. Energileddet for GGA er generelt gitt som

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r}\epsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho]. \quad (38)$$

Med denne metoden kan det gis forbedringer til e_x^{LDA} og e_c^{LDA} . Disse vil bli presentert straks.

2.5 Funksjonaler

De tre funksjonalene som har blitt brukt til DFT-beregningene i denne oppgaven er Becke88+LYP, RPBE og PW86.

2.5.1 PW86

PW86, eller Perdew-Wang86[12] er en funksjonal hvor vekslingsleddet er beregnet til å være

$$e_x^{PW86} = e_x^{LDA}[n] \left(1 + 0.0864 \frac{s^2}{m} + bs^4 + cs^6\right)^m \quad (39)$$

hvor s er definert som

$$s = \frac{|\nabla n|}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}} \quad (40)$$

og $m = \frac{1}{15}$, $b = 14$ og $c = 0.2$.

Korrelasjonsleddet er antatt å være

$$\epsilon_c^{P86W} = e_c^{LDA}[n] + e^{-\Phi} C_c[n] \frac{|\nabla n|^2}{n^{\frac{4}{3}}} \quad (41)$$

hvor C_c og Φ er definert som

$$C_c(n) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3} \quad (42)$$

og

$$\Phi = 1.745 \tilde{f} \frac{C_c(\infty) |\nabla n|}{C_c(n) n^{\frac{7}{6}}} \quad (43)$$

med konstanter $\tilde{f} = 0.11$, $C_1 = 0.001667$, $C_2 = 0.002568$, $C_3 = 0.023266$, $C_4 = 7.389 \cdot 10^{-6}$, $C_5 = 8.723$, $C_6 = 0.472$ og $C_7 = 0.07389$. Hele funksjonalen er tatt med for å vise et eksempel på hvordan en slik funksjonal er oppbygd.

2.5.2 Becke88+LYP

Becke88+LYP er som man kan ane gitt av en kombinasjon av et vekslingsledd og et korrelasjonsledd, hvor vekslingsleddet er ϵ_x^{B88} , mens korrelasjonsleddet er ϵ_c^{LYP} . Denne er gitt i sin helhet i kilden hvor også PW86 er hentet fra[12], men siden den strengt tatt bare har figurert i de teoretiske databeregningene og ikke er nødvendig å i selve arbeidet med denne rapporten, vil den ikke oppgis direkte her.

2.5.3 RPBE

RPBE er en revidert versjon av PBE (Revised Perdew, Burke and Ernzerhof) og ble foreslått i en artikkel av Adamo og Barone[15] i 2002. Denne funksjonalen har formen

$$F_x^{RPBE} = 1 + \kappa[1 - \exp(-\frac{\mu}{\kappa}s^2)] \quad (44)$$

hvor $\mu=0.21951$, $\kappa=0.804$ og $s = |\Delta n|/2n(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}$.

2.6 Ulike konsepter i ADF og BAND

2.6.1 Frossen kjerne

Ifølge produsenten av programpakken som har vært benyttet i dette prosjektet[16], har det blitt brukt en tilnæringsmetode kalt Frozen Core, eller frossen kjerne. Det vil si at de innerste elektronskallene i atomet antas å være frosne og ikke ha noen merkbar innvirkning på den lineære kombinasjonen av atomorbitalene (LCAO[17]). De innerste elektronene merker relativt lite til forandringer i kjemiske bindinger, og for å spare beregningstid er derfor dette en god metode, siden nøyaktigheten ikke lider i særlig grad[18]. De små forandringene som faktisk skjer i de innerste skallene blir altså ignorert.

2.6.2 ZORA

ZORA står for Zeroth Order Regular Approximation, eller nullte-ordens ordinær tilnærming, og er en metode for å implementere relativistiske effekter. Denne metoden brukes i ADF til å ta seg av de relativistiske effektene som særlig forekommer i tunge atomer, men som er praktisk talt neglisjerbare for lette atomer.[16] I en artikkel av Lenthe, Baerends, og Snijders[19] tar man utgangspunkt i det klassiske relativistiske uttrykket for total energi

$$W = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2} + V \quad (45)$$

og omskriver dette ved å definere partikkelens energi som

$$E = W - m_0c^2 \quad (46)$$

Dette settes så inn i ligning (45) og man finner således et uttrykk som kan ekspanderes i p/m_0c

$$E = m_0c^2(\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2c^2}} - 1) + V \quad (47)$$

Det ekspanderte uttrykket blir til 2. orden:

$$E = V + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^2} + \dots \quad (48)$$

Utledningen av dette er ganske omstendelig, så den nøyaktige fremgangsmåten vil bli utelatt her. Det endelige uttrykket for nullte ordens hamiltonoperator blir

$$H^0 = V + \sigma \cdot p \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot p. \quad (49)$$

I denne ligningen angir σ en Pauli spinn-matrise.[20]

En fullstendig gjennomgang av dette beviset er som sagt ganske omstendelig, men det står utledet ganske klart i artikkelen linket til i begynnelsen av dette delkapittelet[19], for de som er interessert.

I tillegg til ZORA-tilnærmingen, som inkluderer de relativistiske effektene, kan man i ADF-pakken[16] også ta hensyn til spinn-banekobling, som sammen med ZORA gir den beste teoretiske tilnærmingen i beregningene, men denne effekten gjør seg hovedsaklig gjeldende for meget tunge atomer, som for eksempel Pb, og andre atomer som har elektroner i 6s-valensbåndet og høyere. For strontium og grunnstoff med atomnummer i den størrelsesordenen vil derfor spinn-banekobling ha lite å si for det endelige resultatet. I tillegg gjør inkludering av denne effekten at beregningstiden skyter i været, i beste fall blir tiden 4 ganger lenger eller mer. Dette har derfor kun blitt benyttet i denne rapporten når det har vært nødvendig å gjøre beregninger hvor bly inngår, eller hvor beregningene skal være mest mulig sammenlignbare med resultater for beregninger som innbefatter bly.

2.6.3 DIIS

En god del av ADF-beregningene vi forsøkte å gjøre hadde problemer med at bølgefunksjonen ikke ville konvergere, derfor ble DIIS-prosedyren forsøkt[16]. DIIS står for Direct Inversion in the Iterative Subspace, og er en metode designet for å motvirke nettopp de problemene med divergens som vi slet med. For mer om dette henvises det til litteraturen[21].

2.7 Krystallfaser

Krystaller er vanlig i naturen, og er en meget ordnet form å bygge opp atomer på [22]. En krystall består av repeterende enhetsceller, slik at for eksempel en type atomer kan bygge opp store krystaller basert på en gjentakelse i alle romretninger av en bestemt

struktur. I en krystall er punkter i enhetscellen som utgjør basisen for krystallen knyttet sammen ved tre fundamentale translasjonsvektorer, \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} . Disse vektorene forbinder punktene i basisen ved å tilegne hver vektor et bestemt heltall, som gjør at vektoren mellom punktene kan beskrives. Volumet i denne enhetscellen som er beskrevet av disse tre vektorene gis som

$$V_c = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (50)$$

og disse vektorene kan igjen bygge opp sju ulike typer enhetsceller, gitt av den relative absoluttlengden og vinkelen mellom dem. Mer om disse ulike enhetscellene kan leses om i oppslagsverk om faststoffysikk, deriblant kilden nevnt i begynnelsen av dette avsnittet[22]. I denne rapporten vil kun kubiske og heksagonale enhetsceller være aktuelle. Hvis α , β og γ gir vinkelen mellom vektorene, blir en kubisk enhetscelle gitt ved

$$\begin{aligned} a &= b = c \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ, \end{aligned} \quad (51)$$

mens det for en heksagonal krystall er definert følgende sammenheng

$$\begin{aligned} a &= b \neq c \\ \alpha &= \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ. \end{aligned} \quad (52)$$

I tillegg til disse grunnformene, finnes det også en rekke ulike faser eller varianter av den kubiske og den heksagonale grunnbasisen. Atomene kan pakkes på ulike måter, og det er disse forskjellige fasene som har blitt undersøkt i denne rapporten. Disse ulike krystallfasene vil her bli beskrevet og de forskjellige gittervektorer og posisjonene til de ulike basisatomene som har vært brukt vil bli oppgitt for hver enkelt fase[23].

2.7.1 Flatesentrert kubisk

Flatesentrert kubisk, eller face-centered cubic (FCC) er kjennetegnet ved at atomene er sentrert i hjørnene av en kubisk struktur, og med atomer midt på alle seks sideflater.

Gittervektorer for FCC: $\vec{a} = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$, $\vec{b} = (\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$ og $\vec{c} = (0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$

Atomposisjon: $(0, 0, 0)$

2.7.2 Romsentrert kubisk

Romsentrert kubisk, eller body centered cubic (BCC) er kjennetegnet ved at atomene befinner seg i hjørnene av en kubisk krystall, og med et ekstra atom sentrert i midten av kuben.

Gittervektorer for BCC: $\vec{a} = (-\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$, $\vec{b} = (\frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$ og $\vec{c} = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}a)$

Atomposisjon: (0, 0, 0)

2.7.3 Enkel kubisk

Enkel kubisk, eller simple cubic (SC) er kjennetegnet ved å være rett og slett en enkel kube, med atomene plassert i hjørnene.

Gittervektorer for SC: $\vec{a} = (a, 0, 0)$, $\vec{b} = (0, a, 0)$ og $\vec{c} = (0, 0, a)$

Atomposisjon: (0, 0, 0)

2.7.4 Diamantstruktur

Diamantstruktur (D) er essensielt en FCC-struktur med to-atomig basis.

Gittervektorer for D: $\vec{a} = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$, $\vec{b} = (\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$ og $\vec{c} = (0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$

Atomposisjoner:

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{8}a \\ -\frac{1}{8}a \\ -\frac{1}{8}a \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{8}a \\ \frac{1}{8}a \\ \frac{1}{8}a \end{pmatrix}$$

2.7.5 HCP-struktur

Hexagonal tettpakket, eller Hexagonal Close Packed (HCP) er kjennetegnet ved en heksagonal struktur i en ABAB-formasjon, ulikt ABCABC-formen i for eksempel FCC. I tillegg må man ta hensyn til avstanden mellom de ulike lagene i den heksagonale strukturen, og avstanden her betegnes med c , på samme måte som a betegnet sidelengde for kubiske strukturer og også for HCP. Forholdet mellom c og a er for en ideell HCP-struktur gitt som: $c/a = \sqrt{8/3} = 1.6333$.

Gittervektorer for HCP[23]: $\vec{a} = (\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0)$, $\vec{b} = (\frac{1}{2}a, 0, \frac{\sqrt{3}}{2}a)$ og $\vec{c} = (0, 0, c)$

Atomposisjoner:

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{c}{4}a \\ \frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{3}{4}c \end{pmatrix}$$

2.7.6 CsCl-struktur

CsCl-strukturen, eller B2[23] er en relativt enkel struktur, typisk for ioniske forbindelser av SrTi, RuAl, AlCo, CsCl og mange flere. Den er i bunn og grunn en BCC-krystall, hvor en av atomtypene utgjør en kubisk struktur, og den andre atomtypen er plassert i midten av krystallen. Det er ett atom av hver i enhetscellen.

Gittervektorer for Steinsalt-struktur[23]:

$$\vec{a} = (0, 0, a), \vec{b} = (0, a, 0) \text{ og } \vec{c} = (a, 0, 0)$$

Atomposisjoner:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a \\ 0, 0, 0 \end{pmatrix}$$

2.7.7 NaCl-strukturen

Bordsaltstrukturen, eller B1[23]. Denne krystallstrukturen minner mye om steinsaltstrukturen, med den forskjellen at gittervektorene er litt forskjellige, og at den istedenfor at den er en BCC-krystall er den en kombinert FCC og BCC-struktur.

Gittervektorer for NaCl-struktur[23]:

$$\vec{a} = (0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a), \vec{b} = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0) \text{ og } \vec{c} = (\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$$

Atomposisjoner:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a \\ 0, 0, 0 \end{pmatrix}$$

2.7.8 L1₀-strukturen

L1₀-strukturen[23] er en kubisk flatesentrert struktur, med typiske atomer TiAl og CuAu. Atomene på flatene kan forskyves med å innføre en c -verdi istedenfor a i vektor \vec{c} , men for denne oppgaven har vi valgt å bruke at $c = a$.

Gittervektorer for L1₀-struktur[23]:

$$\vec{a} = (\frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}a, 0), \vec{b} = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0) \text{ og } \vec{c} = 0, 0, a)$$

Atomposisjoner:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a \\ 0, 0, 0 \end{pmatrix}$$

2.7.9 Cubic-strukturen

Cubic-strukturen[23] ble funnet for å teste litt uvanlige strukturer.

Gittervektorer for Cubic-struktur[23]:

$$\vec{a} = (2a, 0, 0), \vec{b} = (a, a, 0) \text{ og } \vec{c} = (a, 0, a)$$

Atomposisjoner:

$$(a, 0, 0)$$

$$(0, 0, 0)$$

2.8 ReaxFF

ReaxFF[24] er et program for kraftfeltberegninger, og har blitt utviklet av van Duin et al. Det ble nødvendiggjort av det de så på som manglende i mange modeller for kraftfelt, nemlig en mulighet for å kunne simulere kjemiske reaksjoner, hvor bindinger mellom atomer dannes og brytes. Dermed kan bindingsorden, et mål på hvilken bindingstilstand som finnes mellom to gitte atomer og i ReaxFF en direkte funksjon av avstanden dem imellom, brukes i denne utregningen, siden bindingsorden kan settes til å konvergere mot null under gitte betingelser. En annen av grunntankene bak ReaxFF kan finnes i problemet med å finne et system for utregning av energiverdier og energiminimering for atomer og molekyler på en effektiv og kostnadslav måte med hensyn til datakraft. DFT-metoden er presentert tidligere i denne oppgaven, og er et eksempel på en slik metode. Innsparingen i regnekraft er betydelig i forhold til å gjøre mer kraftkrevende kvantemekaniske beregninger, men er fortsatt av en betydelig størrelse. En metode som kan i tilfredsstillende grad gjenscape resultatene fra DFT og det på en betraktelig kortere tid og med mindre datakraft er derfor noe man er meget interessert i. ReaxFF er til mange formål akkurat dette. I en av mange artikler skrevet av blant andre van Duin[25], blir ReaxFF sammenlignet med andre kraftfelt og også DFT-beregninger, og kommer ganske bra ut av sammenligningen i de fleste tilfeller. Den kanskje viktigste funksjonen til dette kraftfeltet er at alle energileddene som avhenger av atomenes avstand har innebygd en avtagende funksjon gitt ved bindingslengden, for dermed å kunne simulere at bindinger brytes. I en artikkel van Duin et al.[26] blir det tatt for seg de viktigste prinsippene i tankegangen rundt utviklingen av dette kraftfeltet:

- Ladninger innad i atomene kan forandres utifra sammenhengen, det vil si at distri-

busjonen av ladning i et H-atom er forskjellig om det ligger nært et C-atom eller et O-atom. Disse forandringene er optimalisert for hvert enkelt grunnstoff for å kunne reprodusere på best mulig vis ladningsbevegelse i DFT-utregninger.

- Alle valensledd i ReaxFF avhenger direkte av bindingsorden, for å sikre at atomene oppfører seg riktig i forhold til kjemiske reaksjoner, og at utregningene gir riktig resultat ettersom bindingene brytes og dannes på bakgrunn av de interatomære avstandene.
- For van der Waalvekselvirkninger og andre næratomige effekter vil et kraftfelt ofte ha problemer med å inkorporere nettopp disse frastøtende kreftene. I ReaxFF har det derfor blitt gjort tallrike kvantemekaniske beregninger for å kunne bringe disse effektene inn i kraftfeltet. Disse beregningene er gjort for flere ulike krystallfaser, blant annet HCP og FCC. Siden disse effektene ikke har noen spesiell cut-offavstand, er de implementert mellom alle atomer, og for alle avstander, men med en viss skjerming i de tilfeller hvor de tiltrekkende og/eller frastøtende kreftene blir for store.

I tillegg ble en del prinsipper fulgt i utarbeidelsen av kraftfeltet:

- I løpet av utregningene skal det ikke forekomme noen diskontinuiteter i hverken energien til systemet eller kreftene mellom atomene.
- Alle elementer i kraftfeltet er beskrevet av kun en type atomer, slik at det er relativt enkelt å overføre utregnede verdier for et bestemt atom til andre konfigurasjoner som involverer andre atomer.
- Det skal ikke være nødvendig å definere hvor reaksjonene man ønsker å modellere foregår. Med andre ord, hvorvidt de skjer på en overflate eller i vakuum skal ikke ha noe å si for de aktuelle atomenes oppførsel.

2.8.1 Potensialfunksjoner i ReaxFF

Hensikten med ReaxFF er å finne gode tilnærminger til energier utregnet ved hjelp av for eksempel DFT, og det tar derfor utgangspunkt i en hel rekke delenergien som tilsammen utgjør den totale systemenergien. I supplement 4 til en artikkel av Adri van Duin et al.[27] gis det en kort beskrivelse av hver enkelt av disse delenergiene, og hovedtrekkene i dette vil bli gjengitt her. I tillegg beskrives en del av disse nærmere i en artikkel om ReaxFF brukt på hydrokarboner [25]. De fleste av formlene kan karakteriseres som svært detaljrike, derfor ville det vært et altfor stort arbeid for denne oppgaven å gå inn på detaljer i alle utledninger. Det er derfor for det meste et kort

sammendrag av hva de forskjellige leddene består i, og hvorfor de er aktuelle for det reaktive kraftfeltet.

Følgende ligning brukes i ReaxFF for den totale energien i systemet

$$E_{system} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{C2} + E_{triple} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (53)$$

En rekke av disse leddene inneholder forskjellige konstanter som kan tilpasses for hvert enkelt system. Det er disse konstantene som man kan finne igjen i det endelige resultatet for strontiumkraftfeltet, gitt på side 48. Det er enkelte mangler på intern konsistens i navngivingen av konstantene i dette delkapittelet, og de gitt på side 48, men en fullstendig oversikt over sammenhengen mellom teorien og programmet er svært vanskelig å oppnå siden det ved enkelte forsøk har vært nødvendig å nitidig søke seg gjennom enorme mengder datakode for å forstå hvilke konstanter som hører til hvor. En lett oversikt over denne sammenhengen har derfor ikke vært mulig å oppnå men vi vil hevde av erfaring at det i praksis ikke har noe å si for bruken av programmet eller forståelsen av teorien.

2.8.2 Bindingsorden-energi

Bindingsorden er et begrep som beskriver den totale bindingen mellom to atomer, og blir av Mayer[28] gitt som

$$BO_{ij} \equiv \sum_{\mu \in i} \sum_{\nu \in j} [(\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\nu}(\mathbf{P}\mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^S\mathbf{S})_{\mu\nu}(\mathbf{P}^S\mathbf{S})_{\nu\mu}] \quad (54)$$

hvor $\mathbf{P} \equiv \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta$ er den totale tetthetsmatrisen, $\mathbf{P}^S \equiv \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta$ er spinntetthetsmatrisen, og \mathbf{S} er overlappmatrisen[29]. I tabell 2.6 i [29] gis det bindingsorden for en del simple bindinger, og det viser at bindingsorden i disse tilfellene er relativt intuitive.

For bindingsenergien blir det i ReaxFF antatt at den kan bli utledet direkte fra avstanden r_{ij} mellom et gitt par av atomer, som nevnt i 2.8, og kan for dette formål deles inn i tre deler, σ -binding, π -binding og $\pi\pi$ -binding.

Delenergien for bindingsorden er dermed gitt som

$$E_{bond} = -D_e^\sigma \cdot BO_{jj}^\sigma \cdot \exp[p_{be1}(1 - (BO_{jj}^\sigma)^{p_{be2}})] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (55)$$

Faktoren som indikerer bindingsorden, BO_{ij} , er korrigeret for overkoordinasjon og underkoordinasjon. Elementene p_{bo1} til p_{bo6} i formelen for den korrigerede båndorden, BO'_{ij}

$$BO'_{ij} = BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} = \exp[p_{bo1} \cdot (\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}})^{p_{bo2}}] + \exp[p_{bo3} \cdot (\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}})^{p_{bo4}}] + \exp[p_{bo5} \cdot (\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}})^{p_{bo6}}] \quad (56)$$

er blant parametrene som blir tilpasset i ReaxFF-beregningene.

Ut i fra ligning 56 kan man konstruere korrigerede bindingsordener, som tar utgangspunkt i en formel som gir forskjellen mellom antall valenselektroner i atom i , Val_i og det totale antall bindinger for det samme atomet, i tillegg til en rekke korrigeringsledd[27]. Dette er gitt i følgende formel

$$\Delta'_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO'_{ij} \quad (57)$$

Ligning 57 indikerer hvor stor overkoordinasjon det finnes i molekylet, og det er denne overkoordinasjonen som til slutt gir den korrigerede bindingsorden som blir brukt til å finne E_{bond} i ligning 55.

2.8.3 Lone pair-energi

Gitt i ligning 58 er antallet lone pairs[30], eller enslige elektronpar i et atom.

$$n_{lp,i} = \text{int}(\frac{\Delta_i^e}{2}) + \exp[-p_{lp1} \cdot (2 + \Delta_i^e - 2 \cdot \text{int}(\frac{\Delta_i^e}{2}))^2] \quad (58)$$

En forstyrrelse i et enslig atompar kan få det til å bryte opp, og dette gir opphav til et avvik i den totale energien til systemet, Δ_i^{lp} gitt ved

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp,opt} - n_{lp,i} \quad (59)$$

Dette avviket danner basisen for en energikorreksjon gitt ved

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \cdot \Delta_i^{lp})} \quad (60)$$

2.8.4 Overkoordinasjon og underkoordinasjon

For tilfeller hvor en bestemt bindingsorden for et bestemt atom blir oversteget, gir ReaxFF et energifratrekk for å kompensere. Dette kan være tilfelle hvis det fortsatt er en liten rest av overkoordinasjon av et atoms bindingsorden, selv etter korreksjonene gjort i 2.8.2 Uttrykket for overkoordinasjonsenergi er gitt som

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{nbond} p_{ovun1} \cdot D_e^\sigma \cdot BO_{ij}}{\Delta_i^{lpcorr} + Val_i} \cdot \Delta_i^{lpcorr} \cdot \left[\frac{1}{1 + \exp(p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcorr})} \right] \quad (61)$$

hvor $\Delta_i > 0$ indikerer et overkoordinert system.

I tilfeller hvor $\Delta_i < 0$ må energien for hele systemet i ReaxFF bli justert av en underkoordinasjonsenergi, gitt som

$$E_{under} = -p_{ovun5} \cdot \frac{1 - \exp(p_{ovun6} \cdot \Delta_i^{lpcor})}{1 + \exp(-p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcor})} \cdot \frac{1}{1 + p_{ovun7} \cdot \exp[p_{ovun8} \cdot \sum_{j=1}^{neighbours(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp})(BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi})]} \quad (62)$$

Dette leddet er aktuelt i de tilfeller hvor bindingen mellom to underkoordinerte atomer har π -bindingkarakter, det vil si en dobbeltbinding.

2.8.5 Valensenergi

I ligning 63 beskrives energileddet som angir hvordan energien oppfører seg i forhold til valensvinkel.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot p_{val1} - p_{val1} \exp[-p_{val2}(\Theta_0(BO) - \Theta_{ijk})^2] \quad (63)$$

Her er $f_7(BO_{ij})$ gitt som

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-p_{val3} BO_{ij}^{p_{val4}}) \quad (64)$$

og $f_8(\Delta_j)$ som

$$f_8(\Delta_j) = p_{val5} - (p_{val5} - 1) \cdot \frac{2 + \exp(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angle})}{1 + \exp(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angle}) + \exp(-p_{val7} \cdot \Delta_j^{angle})} \quad (65)$$

2.8.6 Straffeenergi

I tilfeller med meget stabile systemer med to dobbeltbindinger, et eksempel på dette er allene[31], vil dette leddet gi en ekstra energistraff, for å kunne reproducere den økte stabiliteten disse dobbeltbindingene gir systemet. Denne er oppgitt i ligning 66.

$$E_{pen} = p_{pen1} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp[-p_{pen2} \cdot (BO_{ij} - 2)^2] \cdot \exp[-p_{pen2} \cdot (BO_{jk} - 2)^2] \quad (66)$$

hvor $f_9(\Delta_j)$ er gitt som

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j) + \exp(p_{pen4} \cdot \Delta_j)} \quad (67)$$

2.8.7 Tre-legemers konjugatledd

I tillegg til konjugatleddet for fire legemer i delkapittel 2.8.9, ble det funnet ut at et konjugatledd for tre legemer også måtte med i beregningene, for å beskrive stabiliteten i tilfeller hvor konjugaten var NO₂-grupper. Dette leddet blir oppgitt i ligning 68.

$$\begin{aligned} E_{coa} = p_{coa1} \cdot \frac{1}{1 + \exp(p_{coa2} \cdot \Delta_j^{val})} \cdot \exp[-p_{coa3} \cdot (-BO_{ij} + \sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{in})^2] \\ \cdot \exp[-p_{coa3} \cdot (-BO_{jk} + \sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{kn})^2] \\ \cdot \exp[-p_{coa4} \cdot (BO_{ij} - 1.5)^2] \cdot \exp[-p_{coa4} \cdot (BO_{jk} - 1.5)^2] \end{aligned} \quad (68)$$

2.8.8 Torsjonsvinkelledd

For fire legemer vil torsjonsenergi spille en rolle, og denne blir gitt i ligning 69. Hvis en av vinklene Θ_{ijk} eller Θ_{jkl} i ligning 69 blir null, vil også torsjonsvinkelenergien forsvinne, siden det da blir fullstendig symmetrisk om torsjonsaksen.

$$\begin{aligned} E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin\Theta_{ijk} \cdot \Theta_{jkl} \cdot \left[\frac{1}{2}V_1 \cdot (1 + \cos\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2}V_2 \cdot \right. \\ \left. \exp[p_{tor1} \cdot (BO_{jk}^\pi - 1 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k))^2] (1 - \cos 2\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2}V_3 \cdot (1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \right] \end{aligned} \quad (69)$$

Funksjonene $f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl})$ og $f_{11}(\Delta_j, \Delta_k)$ er gitt som

$$f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1 - \exp(-p_{tor3} \cdot BO_{ij})] \cdot [1 - \exp(-p_{tor3} \cdot BO_{jk})] \cdot [1 - \exp(-p_{tor3} \cdot BO_{kl})] \quad (70)$$

og

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp(-p_{tor3} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}))}{1 + \exp(-p_{tor3} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})) + \exp(p_{tor4} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}))} \quad (71)$$

2.8.9 Fire-legemers konjugatledd

For fire legemer blir energien gitt som

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot [1 + (\cos^2 \omega_{ijkl} - 1) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl}] \quad (72)$$

hvor

$$f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \exp(-p_{cot2} \cdot (BO_{ij} - \frac{1}{2})^2) \cdot \exp(-p_{cot2} \cdot (BO_{jk} - \frac{1}{2})^2) \cdot \exp(-p_{cot2} \cdot (BO_{kl} - \frac{1}{2})^2) \quad (73)$$

2.8.10 Hydrogenbindingsledd

Hydrogenleddet beskrives av følgende ligning

$$E_{Hbond} = p_{hb1} \cdot [1 - \exp(p_{hb2} \cdot BO_{XH})] \cdot \exp[p_{hb3} \cdot (\frac{r_{hb}^0}{r_{HZ}} + \frac{r_{HZ}}{r_{hb}^0} - 2)] \cdot \sin^8(\frac{\Theta_{XHZ}}{2}) \quad (74)$$

Dette leddet er for et system som er avhengig av bindingsordentalen til et hydrogensystem.

2.8.11 Korreksjoner for C₂

ReaxFF har hatt problemer med å forutse riktig geometri for C₂-molekylet, det antar at det formes en meget sterkt trippelbinding som i realiteten ikke er særlig sterkere enn en vanlig dobbelbinding. C₂-korreksjon trengs derfor i de tilfeller hvor dette er et problem. I beregningene som blir foretatt i denne oppgaven er det ingen problemer med trippelbinding, så denne korreksjonen er lite aktuell i dette tilfellet.

$$\begin{aligned} E_{C2} &= k_{c2} \cdot (BO_{ij} - \Delta_i - 0.04 \cdot \Delta_i^4 - 3)^2; BO_{ij} - \Delta_i - 0.04 \cdot \Delta_i^4 > 3 \\ E_{C2} &= 0; BO_{ij} - \Delta_i - 0.04 \cdot \Delta_i^4 \leq 3 \end{aligned} \quad (75)$$

2.8.12 Trippelbåndkorreksjon

Ligning 76 sikrer at stabiliteten i trippelbindingen i CO-molekylet blir ivaretatt.

$$E_{trip} = p_{trip1} \cdot \exp[-p_{trip2}(BO_{ij} - 2.5)^2] \cdot \frac{\exp[-p_{trip4} \cdot (\sum_{k=1}^{neighbours(i)} BO_{ik} - BO_{ij})] + \exp[-p_{trip4} \cdot (\sum_{k=1}^{neighbours(i)} BO_{jk} - BO_{ij})]}{1 + 25 \cdot \exp[p_{trip3}(\Delta_i + \Delta_j)]} \quad (76)$$

2.8.13 Taper-korreksjon

Taper-korreksjoner sørger for at Coulomb-interaksjoner og van der Waals-kreftene får mindre betydning etter som bindingslengden øker, og består av et 7. ordens polynom, gitt som [27] [24]

$$Tap = Tap_7 \cdot r_{ij}^7 + Tap_6 \cdot r_{ij}^6 + Tap_5 \cdot r_{ij}^5 + Tap_4 \cdot r_{ij}^4 + Tap_3 \cdot r_{ij}^3 + Tap_2 \cdot r_{ij}^2 + Tap_1 \cdot r_{ij} + Tap_0 \quad (77)$$

Leddene i ligning 77 er tilpasset med følgende konstanter, hvor R_{cut} er cutoff-radius for bindingene mellom atomer

$$\begin{aligned} Tap_7 &= \frac{20}{R_{cut}^7} \\ Tap_6 &= \frac{-70}{R_{cut}^6} \\ Tap_5 &= \frac{84}{R_{cut}^5} \\ Tap_4 &= \frac{-35}{R_{cut}^4} \\ Tap_3 &= 0 \\ Tap_2 &= 0 \\ Tap_1 &= 0 \\ Tap_0 &= 1 \end{aligned} \quad (78)$$

2.8.14 van der Waals-vekselvirkninger

I ReaxFF blir det brukt et Morse-potensial korrigert for avstand for å modellere van der Waals-vekselvirkningene.

$$E_{vdWaal} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \exp[\alpha_{ij} \cdot (1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}})] - 2 \cdot \exp[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot (1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}})] \quad (79)$$

For å hindre overdrevne utslag i frastøtningen mellom bundne atomer er ligning 80 med i ligning 79 for å bidra til å skjerme potensialet

$$f_{13}(r_{ij}) = [r_{ij}^{p_{vdw1}} + (\frac{1}{\gamma_w})^{p_{vdw1}}]^{-\frac{1}{p_{vdw1}}} \quad (80)$$

2.8.15 Coulombvekselvirkninger

I ReaxFF blir alle Coulombvekselvirkninger mellom atomer tatt hensyn til, men potensialet blir beskyttet mot overlapp av atomorbitaler for å få riktige forhold når atomene er nærme hverandre, og blir i ligning 81 modifisert til

$$E_{coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{[r_{ij}^3 + (\frac{1}{\gamma_{ij}})^3]^{\frac{1}{3}}} \quad (81)$$

3 Maskinvare og programvare

3.1 ADF og BAND

Alle DFT-beregninger som har blitt foretatt i denne oppgaven har vært gjort med en pakke programmer fra Scientific Computing and Modelling[16], denne pakken heter ADF. De programmene fra denne pakken som har blitt brukt i oppgaven er ADF (ADF kan referere til både hele programvarepakken og til det spesifikke programmet) og BAND. ADF-programmet brukes hovedsaklig til beregninger på molekyler i gassfase. BAND-programmet brukes derimot fortrinnsvis til å beregne parametre i periodiske strukturer, krystaller i bulk, polymerer og jevne overflater. I denne oppgaven har det blitt gjort beregninger på både krystaller og ikkeperiodiske molekyler, og dermed har begge programmene blitt brukt til henholdsvis krystallberegningene for BAND og de ikkeperiodiske molekylene for ADF.

3.2 Inputfiler for ADF og BAND

I arbeidet med denne oppgaven har det blitt gjort mange beregninger for ulike sammensetninger av atomer i BAND og ADF, og hver av disse har igjen hatt en spesifikk inputfil som spesifiserer atomposisjoner, nøyaktighet i beregningene, hvilke relativistiske korreksjoner som skal være med og andre faktorer i beregningene. Her vil det bli presentert et eksempel på en slik inputfil fra BAND og fra ADF.

```

XC
GGA RPBE
END

SCF
iterations 100
converge 1.0e-6
END

GEOMETRY
GeometryOptimization Selected
Converge E = 1e-4 Grad = 1e-4 Rad = 1e-4
Iterations 100
END

INTEGRATION 6

Atoms
O      0.39156      2.23751      0.13159
H      -0.30104      2.32868     -0.54384
SR     -0.04385      0.00000      1.66528
O      0.39156     -2.23751      0.13159
H      -0.30104     -2.32868     -0.54384
End

Basis
CORE SMALL
TYPE TZP
End

symmetry nosym
restricted
noncollinear
relativistic spin zora
End Input
eor
exit 0

```

```

BASISDEFAULTS
BASISTYPE TZP
CORE SMALL
END

ACCURACY 6
KSPACE 5
DEPENDENCY BASIS 1e-10
UNITS
LENGTH ANGSTROM
END

relativistic zora

DEFINE
PPP=342
CCC=575/100
AAA=PPP/100
HA=AAA/2
BA=AAA*0.8660254040
END

LATTICE
HA -BA 0.0
HA BA 0.0
0.0 0.0 CCC
END

ATOMS Sr
HA BA/3 CCC/4
HA -BA/3 CCC*3/4
END

END INPUT

```

I teksten gitt på side 34 ser man de elementer som en ADF-fil består av. I dette tilfellet er det en beregning på molekylet H_2SrO_2 , GGA er spesifisert til RPBE, kravet til konvergens for bølgefunksjonen er satt i SCF-bolken, sammen med antall tillatte iterasjoner før beregningen avbrytes. Geometrioptimeringsbolken følger deretter, og denne inneholder de samme elementene som i SCF. INTEGRATION var satt til 6, for å oppnå et passe nivå av nøyaktighet, og for å unngå altfor kraftkrevende jobber om nøyaktigheten skulle vært satt høyere. Atomenes startposisjoner er puttet inn i Atoms-bolken. Deretter følger en del nøkkelord som angir basis og til slutt en ny rekke nøkkelord som forteller om en del numeriske metoder og hvorvidt spinn-banekobling skal bli implementert eller ikke.

Teksten gitt på side 35 tar for seg inputfilen til en BAND-beregning. Her blir det definert en nøyaktighet i beregningene med ACCURACY og også en nøyaktighet for k-rommet med KSPACE, siden det er en krystallberegning. DEFINE-bolken er der for å unngå å måtte skrive inn verdier for gittervektorene på hver plass i gitteret. LATTICE-bolken definerer så dette gitteret, mens ATOMS indikerer posisjonen til basisatomene. For eksempler og mer detaljerte forklaringer for ulike nøkkelord og andre funksjoner henvises det til hjemmesiden til produsenten av ADF-programmet[16].

3.3 Maskinvare

For å dekke behovene for datakraft i denne oppgaven har flere forskjellige datamaskiner og computerklynger blitt tatt i bruk. I tillegg til de to stormaskinene Njord og Stallo[32], som også ble brukt til beregninger i prosjektrapporten til K.T. Olsen[1] og i G. Oftedals prosjektarbeid[5], har ReaxFF-beregningene, siden de har vært av en mindre kraftkrevende natur, blitt kjørt på vanlige 4-kjerners desktop-maskiner, med Linuxdistribusjonen Fedora installert.

3.3.1 Stallo og Njord

Disse to stormaskinene, som er lokalisert ved henholdsvis UiT og NTNU, er hovedsaklig brukt for store regnejobber og tunge beregninger som for eksempel værvarsling og lignende. De passer derfor godt til sitt bruk, i dette tilfellet DFT-beregninger. Dette er i utgangspunktet ganske kraftkrevende beregningsjobber å få utført med en tilfredsstillende nøyaktighet. Spesifikasjonene for de to systemene er som følger:

Stallo:

704 noder og tilsammen 5632 Xeon 2-kjerner, med teoretisk toppytelse på 60 Terra-flops.

Njord:

65 noder og tilsammen 944 Power5+-kjerner, med teoretisk toppytelse på 7.2 Terra-flops.

I jobbscriptet som beskrev hvordan beregningene skulle kjøres, måtte antall noder som skulle brukes være spesifisert. Det vanlige var å sette opp 1 node for jobber på Njord og 1 eller 2 prosessorer for jobber kjørt på Stallo. Ved enkelte tilfeller, særlig på slutten da tidspresset ble større, ble de fleste jobber kjørt med 16 prosessorer på Stallo for å få opp farten på beregningene. Siden det har vært vanskelig å få tildelt prosessortid på Njord de siste månedene, har hoveddelen av beregningene i denne oppgaven blitt kjørt på Stallo. I tillegg har Stallo vært mye mindre plaget med kø

enn Njord, noe som har gjort det lettere å få gjort beregningene der.

3.4 ReaxFF-filer

ReaxFF-programmet trenger en del inputfiler for å kunne kjøre, av disse er noen rene parameterfiler, mens andre gir input til hva slags beregninger som skal gjøres. En liten liste med korte forklaringer vil bli presentert her. Bare de filene som har vært nødvendige i arbeidet som har blitt gjort i denne rapporten er beskrevet. Opplysningene om disse programfilene er hentet fra en manual om ReaxFF, skrevet av van Duin[33].

- **geo**-fil: Denne filen inneholder alle opplysninger om geometrien til systemet som skal beskrives. I denne oppgaven har det blitt benyttet kartesiske koordinater til å beskrive geometrien til krystallene og molekylene, men andre formater er også mulig, som for eksempel z-matriser. **geo**-filen er meget rigorøs i forhold til formatering, det var derfor viktig i arbeidet med ReaxFF å til enhver tid følge formateringen gitt i eksemplene i manualen.
- **ffield**-fil: Alle parametrene for kraftfeltet finnes i denne filen. Den er delt inn i ulike deler, hvor hver bolk gir forskjellige verdier for parametre knyttet til blant annet torsjon, strekk og bindinger. Det er disse parametrene som har blitt tilpasset DFT-beregningene i denne oppgaven, og et eksempel på en slik optimering er **ffield**-filen som har blitt utarbeidet for strontium, denne kan finnes på side 48 under kapittelet for ReaxFF-resultater.
- **control**-fil: Denne filen inneholder alle parametre som kontrollerer hvordan programmet skal kjøre. For eksempel kan det spesifiseres hvorvidt det skal kjøres en molekylodynamikk-simulering (MD), en Molekylmekanikk-simulering (MM) eller en molekylodynamikk-energiminimering (MD-energy minimization). I tillegg kan en hel rekke faktorer justeres, slik som temperatur ved simuleringen, antall iterasjoner og så videre.
- **exe**-fil: Denne filen regulerer alle funksjoner i programmet som tar seg av hvordan inputfilene skal behandles, hvilke outputfiler som skal lages og den setter i gang den kjørbare ReaxFF-filen, slik at programmet starter på riktig måte.
- I tillegg til disse filene, som er nødvendige for at programmet skal kunne kjøre, finnes det en rekke andre valgfrie filer man kan ha med. De som har blitt brukt i arbeidet med denne rapporten inkluderer **iopt**-filen, som indikerer hvorvidt programmet skal utføre kraftfeltoptimisering eller ikke, **trainset.in**-filen, som brukes i kraftfelt-optimeringen ved å føre inn de relative energiene beregnet med DFT, i tillegg til å

indikere hvor stor vekt man skal legge på de enkelte DFT-verdiene i utarbeidelsen av parametrene, og til sist **params**-filen, som indikerer hvilke parametre i **ffield** som skal optimeres. Utover disse finnes det muligheter for enda noen valgfrie filer, men disse har ikke vært benyttet i denne oppgaven, og vil ikke bli diskutert her.

4 Resultater og diskusjon

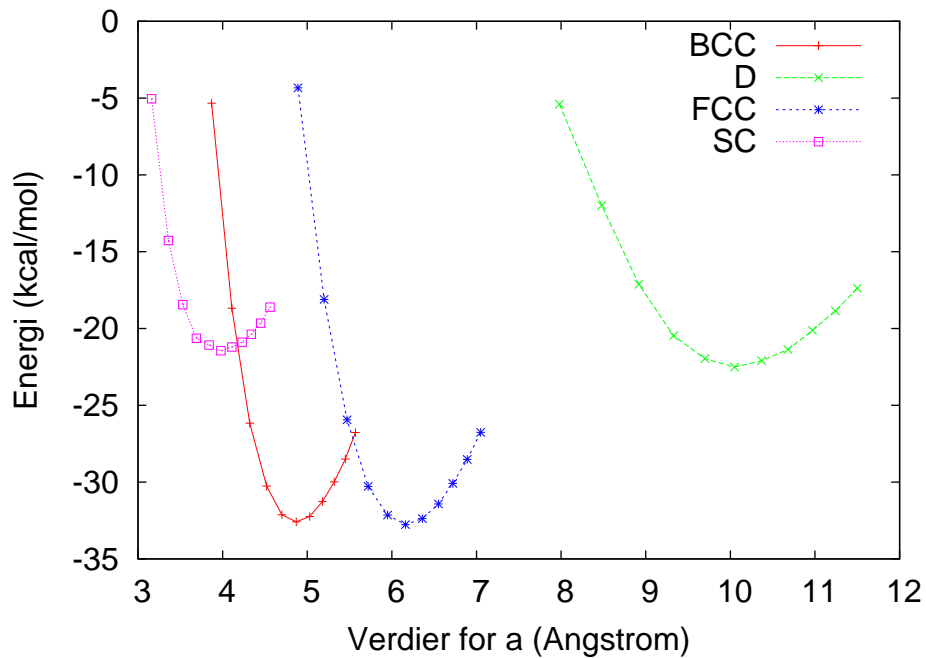
4.1 Resultater

Alle de resultater som blir presentert i dette kapittel er fremkommet ved datasimuleringer gjort med forskjellige metoder og på ulike datasystem. Grovt sett kan resultatene deles opp i tre hovedkategorier, BAND-simuleringer på periodiske krystaller, ADF-simuleringer på ikkeperiodiske molekyler og ReaxFF-simuleringer på både periodiske krystaller og ikkeperiodiske molekyler. ReaxFF-beregningene er generelt de som har tatt kortest tid å gjennomføre og krevd minst ressurser i form av datakraft, selv om visse problemer med effektiviteten til programmet har forlenget tiden til beregningene ganske kraftig.

4.1.1 BAND-resultater

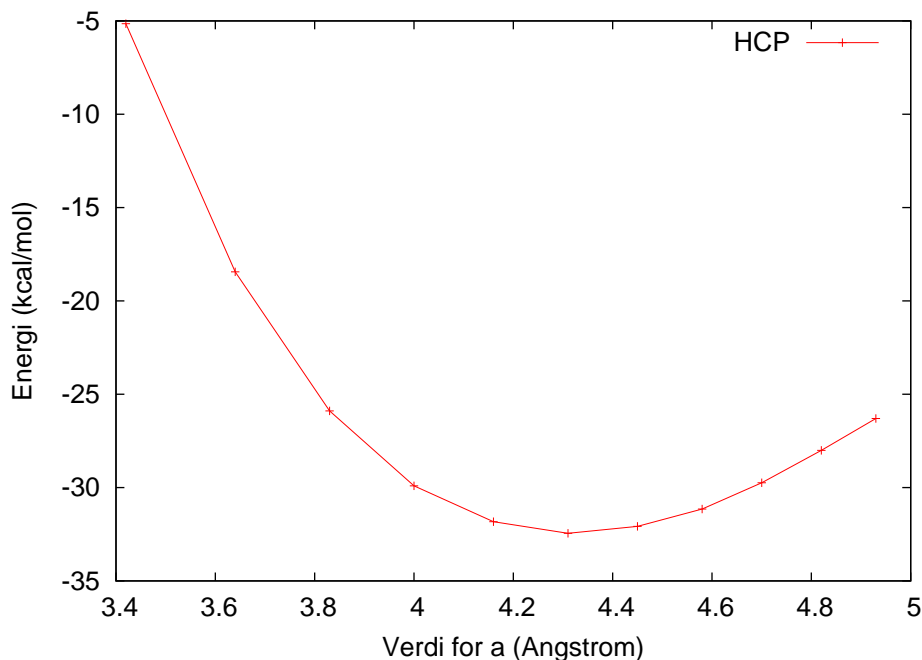
Hovedfokuset for beregningene gjort i BAND-programmet har vært å få resultater for strontium og titan, og i tillegg ulike kombinasjoner av strontium, titan og oksygen. I prosjektrapporten fra høsten 2008[1] ble en god del av strontium og titan-fasene presentert, og i denne oppgaven har disse blitt supplert med noen flere enatomige krystallfaser og flere ulike typer krystaller bestående av kombinasjoner av titan, strontium og oksygen. Her vil det bli presentert volumkurver for de nye strontium og titan-fasene og for de sammensatte krystallene, i tillegg vil volumkurvene for strontium og titan-fasene fra rapporten bli presentert igjen for referanseverdi i forhold til de nye fasene som har blitt bestemt. Disse volumkurvene har blitt utregnet ved å ta utgangspunkt i volumet til enhetscellen, V_0 , med a -parameter lik den som ifølge beregningene gir lavest energi og deretter finne a -verdier som tilsvarer et volum på enhetscellen fra $0.5 \times V_0$ og opp til $1.5 \times V_0$. Skrittene har hver vært på $0.1 \times V_0$, tilsammen 11 punkter.

Dette kapitlet i rapporten vil presentere resultatene i form av grafer som viser volumkurvene i forhold til hverandre, for å se de nøyaktige verdiene må man konsultere vedlegg 1, delkapittel 8.1, som har tabeller over BAND-resultatene.



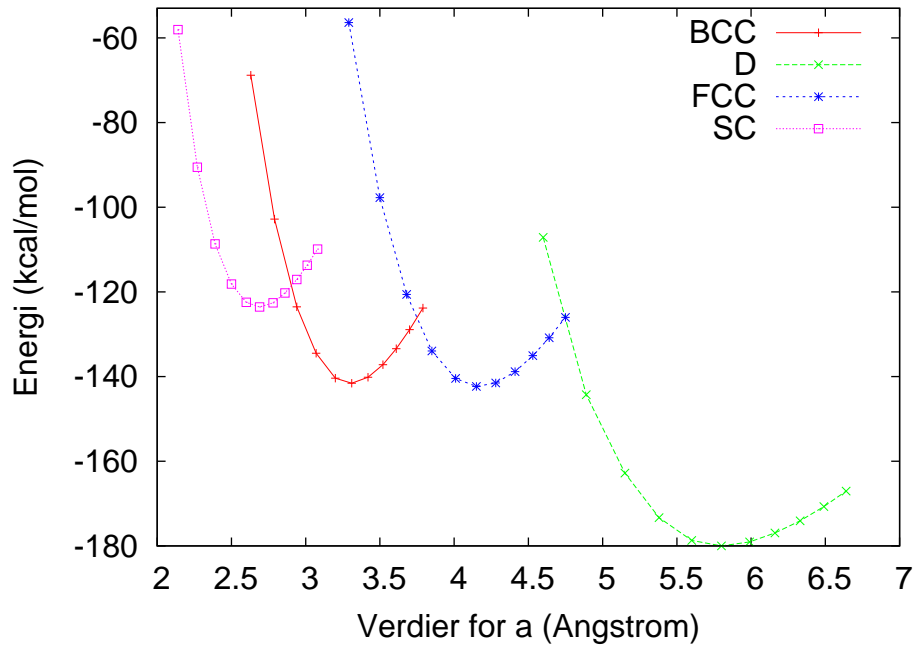
Figur 2. Volumkurver for FCC, BCC, SC og D for strontium. Alle beregningene har vært gjort med relativistiske effekter og ZORA-korreksjon.

Verdiene som ligger bak grafene i figur 2 ble alle regnet ut som en del av prosjektet nevnt i begynnelsen av avsnittet. I tillegg til fasene som er vist i figur 2, som alle er varianter av en kubisk krystall, ble det også for denne oppgaven beregnet en volumkurve for HCP-fasen, gitt i figur 3. På samme måte som for resultatene presentert i figur 2, ble også HCP-beregningene gjort med funksjonale RPBE, og med ZORA-korreksjon men uten spinn-banekobling.



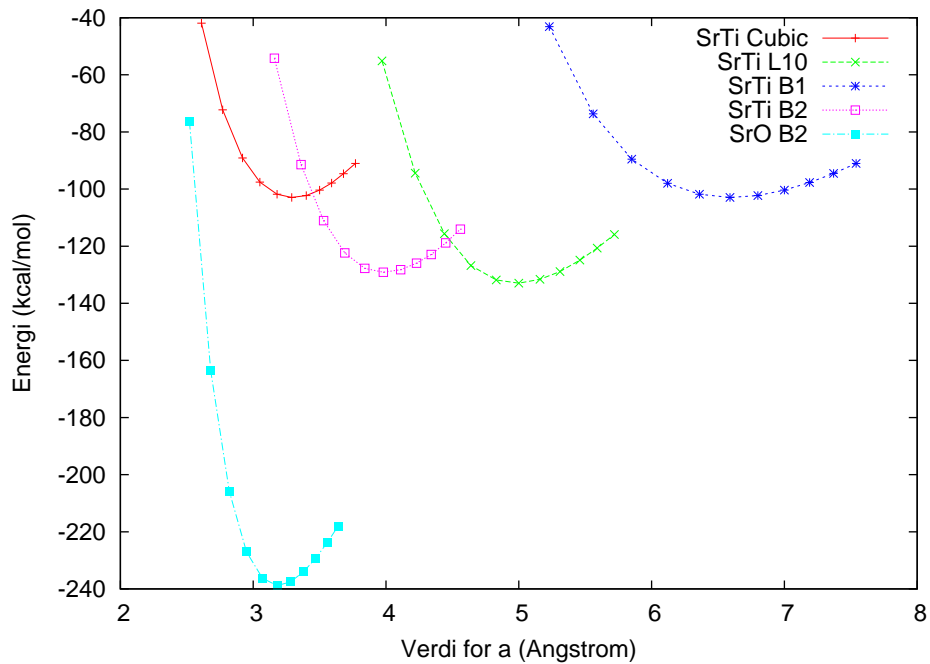
Figur 3. Volumkurver for HCP for strontium. Relativistiske effekter og ZORA-korreksjon har blitt tatt hensyn til i beregningene.

Siden HCP-strukturen er avhengig av to ulike gitterkonstanter, a og c , måtte bunnpunktet finnes på en todimensjonalt flate spent ut av de nevnte a -verdier og c -verdier. For å finne bunnpunktet ble det foretatt et omfattende søk som endte opp i at det ble funnet en minsteverdi for energien på denne todimensjonale flaten. Deretter ble forholdet c/a regnet ut, i dette tilfellet var det 1.68, som stemmer greit med den teoretiske verdien på 1.63 gitt i kapittel 2.7.5. Til slutt ble volumet til enhetscella for bunnpunktet beregnet, og som for de andre volumkurvene ble dette brukt som V_0 for å kunne beregne volumet til de 11 punktene som volumkurvene består av. Ved å ha forholdet c/a som basis, ble det så beregnet 11 slik punkter mellom $0.5 \times V_0$ og $1.5 \times V_0$. Volumkurven ble dermed en linje langs energioverflaten. Denne linjen krysser også bunnpunktet, slik at det er mulig å se en tilnærming til formen på energioverflaten. Denne formen i et todimensjonalt utsnitt er mulig å se på figur 3.



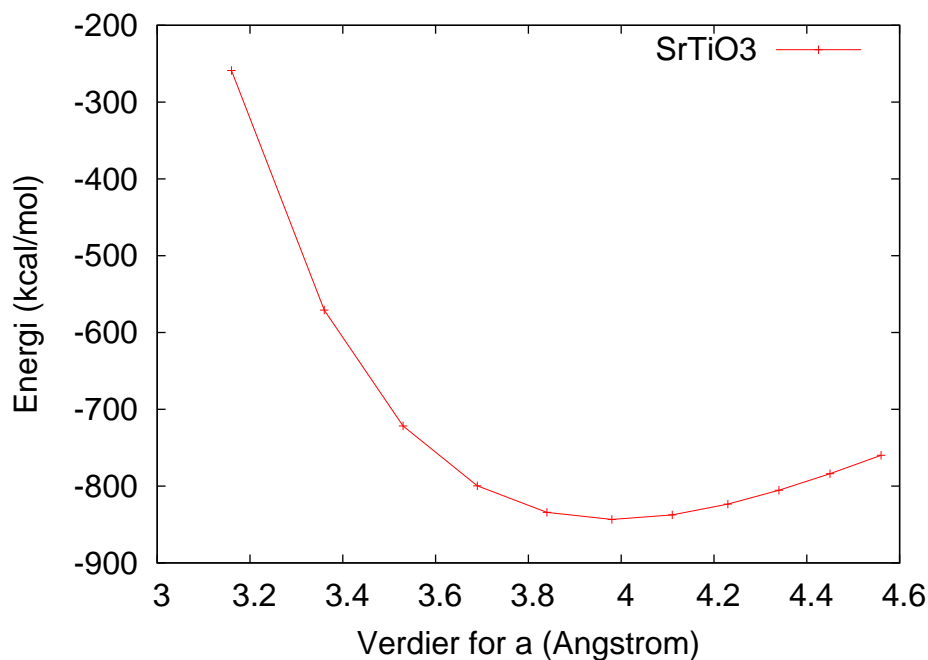
Figur 4. Volumkurver for FCC, BCC, SC og D for titan. Alle beregningene har vært gjort med relativistiske effekter og ZORA-korreksjon.

Kurvene for FCC, BCC og SC er alle tatt fra prosjektet til K. Olsen[1], mens D-strukturen ble beregnet for denne oppgaven. Ingen av resultatene for titan har blitt brukt videre i prosjektet, men vi kan nok en gang henviser til vedlegg 1 for tabeller over alle utregnede BAND-verdier, om det skulle være interesse for å benytte disse utregningene i videre arbeid.



Figur 5. Volumkurver for B1, B2, L₁₀ og Cubic for SrTi, og B2 for SrO. Alle beregningene har vært gjort med relativistiske effekter og ZORA-korreksjon.

Resultatene fra figur 5 gjelder beregninger på ulike to-atomige krystaller av Sr, Ti og O. Heller ikke disse resultatene har blitt brukt i noe videre arbeid i denne rapporten, men de presenteres her for å komplettere BAND-resultatene, og for det tilfelle at videre arbeid med disse resultatene er ønskelig ved en senere anledning.



Figur 6. Volumkurve for SrTiO₃. Relativistiske effekter og ZORA-korreksjon har blitt tatt hensyn til i beregningene.

Figur 6 viser de siste resultatene fra BAND-beregningene, volumkurven for SrTiO₃. Siden ReaxFF-beregninger på denne krystallen ble nevnt som en av motivasjonene for oppgaven, er disse resultatene også tatt med i vedlegg 1, i tilfelle det senere vil oppstå interesse for dette arbeidet.

4.1.2 ADF-resultater

I tillegg til beregningene gjort på krystaller har det også blitt utført DFT-beregninger på en rekke ulike molekyler. I dette tilfellet har molekylene vært forskjellige sammensetninger av strontium, titan, oksygen og bly. Alle beregningene som er gjort med ADF-programmet har blitt gjort i forbindelse med denne oppgaven, så det er ingen henvisninger til tidligere arbeider i dette tilfellet. Det har også for denne oppgaven eksistert et samarbeid med G. Oftedal[2] i den forstand at de ulike molekylene som har vært aktuelle har blitt fordelt mellom oss. Denne oppgaven innbefatter dermed bare halvparten av de treatomige molekylene vi så for oss var aktuelle for hele dette arbeidet, mens den andre halvparten vil kunne finnes i Oftedals rapport. For fireatomige molekyler har det blitt gjort et mer eller mindre ubegrunnet utvalg, etter kriterier som vil diskuteres nærmere i delkapittel 4.2.2. I tillegg til dette har det blitt gjort beregninger på ulike strontiumklynger, med antall strontiumatomer mellom 1 og 13. Fremgangsmåten for beregningene var å først gjøre geometrioptimeringer på de utvalgte

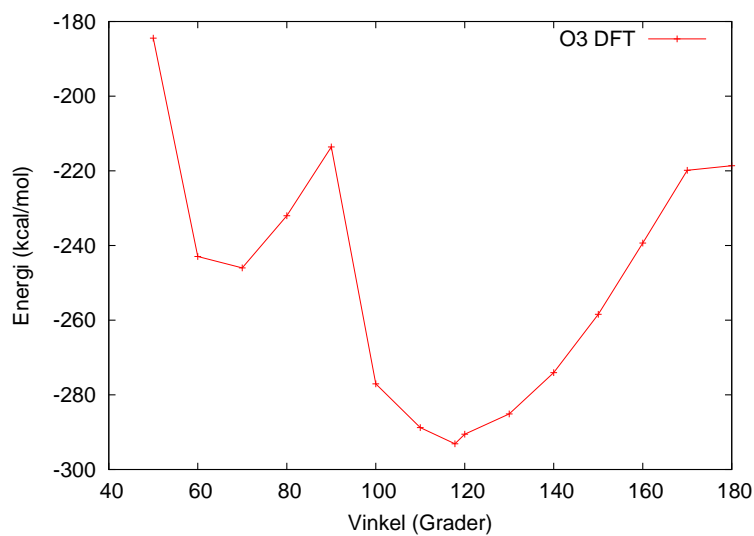
molekylene, for å kunne finne bunnpunktet for energien og den tilhørende geometrien til molekylet. Deretter ble det gjort beregninger på bindingsstrek, vinkelbøying og vinkeldreining for de molekylene som det ble oppnådd resultater fra geometrioptimeringen. Bunnpunktene og bindingsenergiene som ble funnet med geometrioptimeringen vil bli presentert i tabeller, mens bindingsstrekene, vinkelbøyingen og vinkeldreiningen det var mulig å oppnå vil bli presentert i tabeller i vedlegg 3, delkapittel 8.3.

<i>Molekyl</i>	<i>Energi(kcal/mol)</i>	<i>Molekyl</i>	<i>Energi(kcal/mol)</i>
Ti	-33.16	H ₃ TiPbH ₂ TiH ₃	-885.27
O	-44.92	Sr ₂	-9.60
HSrOH	-347.86	HSrTiH ₃	-413.83
H ₃ Ti ₂ H ₃	-658.36	H ₂ TiO	-423.97
SrTiOH	-461.75	HSrOSrH	-376.89
HSrOTiH ₃	-646.31	HSrO ₂ H	-441.10
H ₃ TiPbOH	-684.23	H ₃ TiSrOH	-609.82
H ₃ Ti ₂ OH	-707.27	H ₃ TiO ₂ H	-681.51
H ₃ TiOTiH ₃	-872.01	OPbO	-324.53
HOSrOH	-542.66	OTiO	-448.75
O ₃	-293.11	-	-

Tabell 1: Resultater fra geometrioptimeringsberegninger, utført med ADF, på ulike molekyler bestående av strontium, bly, titan og oksygen, med ett, to og tre atomer. Man bør spesielt legge merke til at molekylene er navngitt etter den tenkte startgeometrien. TiSrO er dermed forskjellig fra SrOTi på den måten at i det første tilfellet er strontiumatomet plassert mellom et oksygen og et titanatom, mens det i SrOTi er oksygenatomet som er plassert i midten. For Ti og O i tabellen er det gjort en enkel-punktsberegning, uten geometrioptimering. I tillegg ble det plassert hydrogenatomer på de fleste molekyler, og disse er ikke regnet med i antall atomer. Disse hydrogenatomene er plassert på samme måte som rekkefølgen i molekylnavnet antyder. Det er likevel viktig å nevne at dette er startgeometrien. Det viste seg i flere tilfeller at den optimiserte geometrien skilte seg sterkt ut fra den vi så for oss i utgangspunktet. Den endelige geometrien vil bli illustrert i figurer med de forskjellige molekylene i vedlegg 2, delkapittel 8.2.

<i>Molekyl</i>	<i>Energi(kcal/mol)</i>
HPbO ₂ SrH	-33.16
HSrOTiOH	-44.92
H ₃ TiPbH ₂ TiH ₂ PbH ₃	-159.72
HOSrOTiH ₂	-347.86
H ₃ PbO ₂ TiH ₃	-413.83
H ₃ PbTiH ₂ PbHO	-657.95
H ₃ TiO ₃ H	-423.97
H ₃ PbO ₂ PbH ₃	-454.89
H ₃ PbTiH ₂ SrOH	-376.89
H ₃ TiPbH ₂ O ₂ H	-646.31

Tabell 2: Resultater fra geometrioptimeringsberegninger, utført med ADF, på ulike molekyler bestående av strontium, bly, titan og oksygen, med fire hovedatomeratomer. I tillegg har det blitt supplert med hydrogenatomer der det har vært ledige valenselektroner. På samme måte som i tabell 1 så er navnene på molekylene beskrivende for atomenes plassering i forhold til hverandre, og det samme gjelder også for hvor hydrogenatomene er plassert. På samme måte som for molekylene presentert i tabell 1 så kan den utregnete geometrien være markant forskjellig fra startgeometrien som er lagt opp til i denne tabellen, og en illustrasjon på den endelige geometrien vil bli gitt i vedlegg 2, delkapittel 8.2.2



Figur 7. Denne figuren viser energi som funksjon av vinkel mellom de tre oksygenatomene i O₃. Beregningene er gjort med DFT.

I tillegg til vinkelbøying av O₃ ble det utført en rekke andre bindingsstrekk, vinkelbøyinger og vinkeldreiiinger på en del av molekylene presentert i tabell 1. Tabeller som beskriver disse beregningene, sammen med en illustrasjon på hvordan molekylet ser ut, vil bli gitt i henholdsvis delkapittel 8.3 og 8.2 i vedleggene til rapporten.

4.1.3 ReaxFF-resultater

Resultatene som har blitt presentert i de foregående delkapitlene har for det meste blitt brukt til å konstruere ulike treningssett til bruk i programmet ReaxFF. Disse treningssettene har så lagt grunnlaget for en serie beregninger i et forsøk på å optimalisere det reaktive kraftfeltet som programmet regner ut. Resultatene har fremkommet etter langvarige datasimuleringer, hvor en hel rekke med parametre har blitt tilpasset for å produsere et best mulig kraftfelt, det vil si et kraftfelt som på best mulig måte reproduserer resultatene oppnådd ved hjelp av DFT. Siden målet med ReaxFF-beregningene er å gjenskape DFT-beregninger, vil de DFT-resultatene som har vært mulig å reprodusere i ReaxFF i denne oppgaven, det vil si alle resultatene for strontium, bli presentert i felles grafer og tabeller for sammenligningens skyld. En oversikt over parametrene for strontium vil bli gitt først på side 48. Oppsettet, med forklaringer av de forskjellige parametrene, kan finnes i manualen for ReaxFF av van Duin[33].

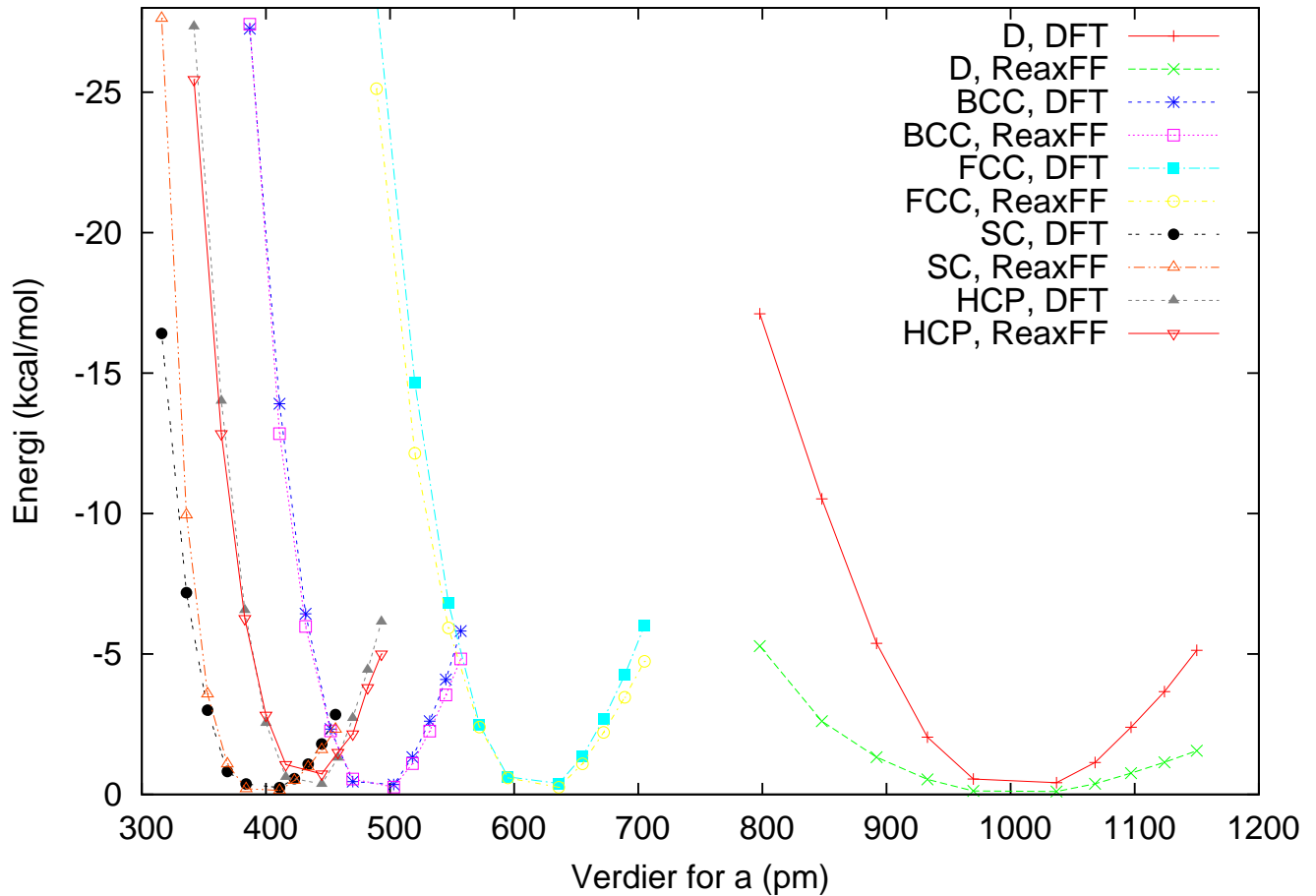
```

Reactive MD-force field: Sr
39      ! Number of general parameters
50.0000 !Overcoordination parameter
9.4514  !Overcoordination parameter
30.0000 !Valency angle conjugation parameter
216.4305 !Triple bond stabilisation parameter
12.4838 !Triple bond stabilisation parameter
0.0000  !C2-correction
1.0701  !Undercoordination parameter
7.5000  !Triple bond stabilisation parameter
11.9083 !Undercoordination parameter
13.3822 !Undercoordination parameter
-10.4637 !Triple bond stabilization energy
0.0000  !Lower Taper-radius
10.0000 !Upper Taper-radius
2.8793  !Not used
33.8667 !Valency undercoordination
3.5895  !Valency angle/lone pair parameter
1.0563  !Valency angle
2.0384  !Valency angle parameter
6.1431  !Not used
6.9290  !Double bond/angle parameter
0.0283  !Double bond/angle parameter: overcoord
0.0570  !Double bond/angle parameter: overcoord
-2.4837 !Not used
5.8374  !Torsion/B0 parameter
10.0000 !Torsion overcoordination
1.8820  !Torsion overcoordination
-1.2327 !Conjugation 0 (not used)
2.1861  !Conjugation
1.5591  !vdWaals shielding
0.0100  !Cutoff for bond order (*100)
5.2216  !Valency angle conjugation parameter
3.4021  !Overcoordination parameter
38.5241 !Overcoordination parameter
2.1533  !Valency/lone pair parameter
0.5000  !Not used
20.0000 !Not used
5.0000  !Molecular energy (not used)
0.0000  !Molecular energy (not used)
6.5560  !Valency angle conjugation parameter
1      ! Nr of atoms; cov.r; valency;a.m;Rvdw;Evdw;gammaEEM;cov.r2;#
      alfa;gammavdW;valency;Eunder;Eover;chiEEM;etaEEM;n.u.
      cov r3;Elp;Heat inc.;n.u.;n.u.;n.u.;n.u.
      ov/un;val1;n.u.;val3,vval4
Sr 1 1.000 2.0000 85.0071 2.4462 5.1200 0.8580 1.3125 2.0000
    9.6224 1.9493 2.0000 2.3288 0.6256 4.5817 5.7875 0.0000
    1.4883 0.1000 181.2815 5.4545 33.9563 11.6763 0.7902 0.0000
   -10.6452 0.0182 1.0556 4.0000 3.1060 0.0000 0.0000 0.0000
1      ! Nr of bonds; Edis1;LPpen;n.u.;pbe1;pbo5;13corr;pbo6
      pbe2;pbo3;pbo4;n.u.;pbo1;pbo2;ovcorr
1 1 600.0000 103.4059 -0.0010 0.0497 -0.2000 0.9767 14.1727 0.2564
    0.0024 -0.2000 7.6357 0.9848 -0.1000 3.0617 0.9249 0.0000
0      ! Nr of off-diagonal terms; Ediss;Ro;gamma;rsigma;rpi;rpi2
1      ! Nr of angles;at1;at2;at3;Thetao,o;ka;kb;pv1;pv2
1 1 1 89.6719 18.2788 4.8382 0.3054 0.1000 6.7405 1.0239
1      ! Nr of torsions;at1;at2;at3;at4;;V1;V2;V3;V2(B0);vconj;n.u;n
0 1 1 0 0.0000 14.8635 0.1774 -7.2109 -0.9632 0.0000 0.0000
0      ! Nr of hydrogen bonds;at1;at2;at3;Rhb;Dehb;vhb1

```


<i>Krystallfase</i>	<i>Bunnpunkt(Å)</i>	$\Delta E, DFT(kcal/mol)$	$\Delta E, ReaxFF(kcal/mol)$
FCC	6.16	0.00	0.00
D	10.05	-10.2600	-13.5195
HCP	4.31	-0.3200	-0.5765
SC	3.98	-11.3200	-6.3704
BCC	4.87	-0.1800	-0.0342

Tabell 3: Her vises energiforskjellen, ΔE , for de ulike fasene, og for både DFT og ReaxFF i hvert enkelt tilfelle.



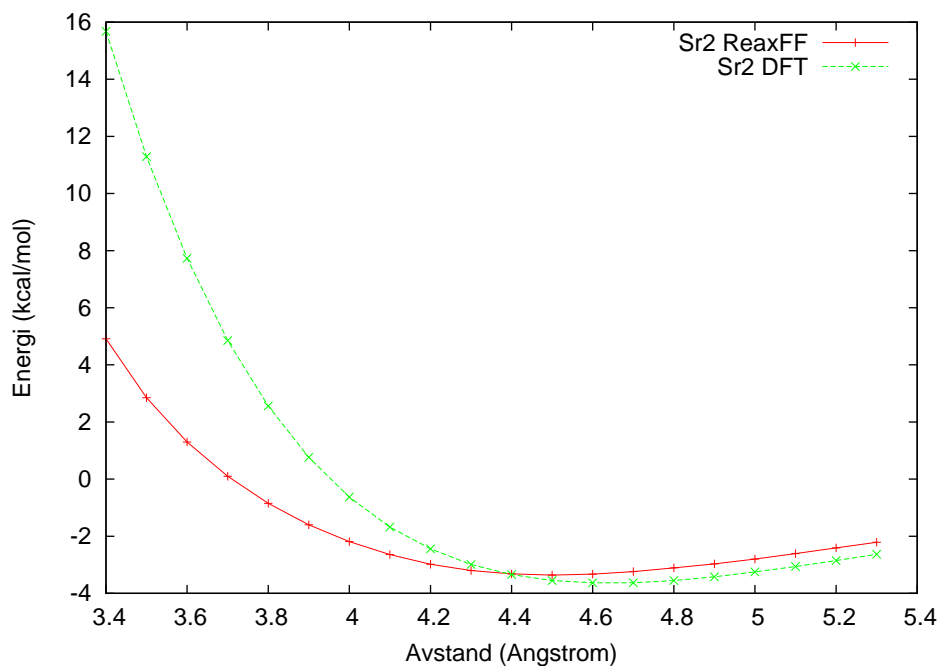
Figur 8. Volumkurver for DFT og ReaxFF-beregninger for D, HCP, BCC, FCC og SC-faser av strontium.

Resultatene i figur 8 og tabell 3 tar utgangspunkt i den DFT-beregnete verdien for bunnpunktet til FCC, siden denne fasen viste seg å være den mest stabile. Deretter

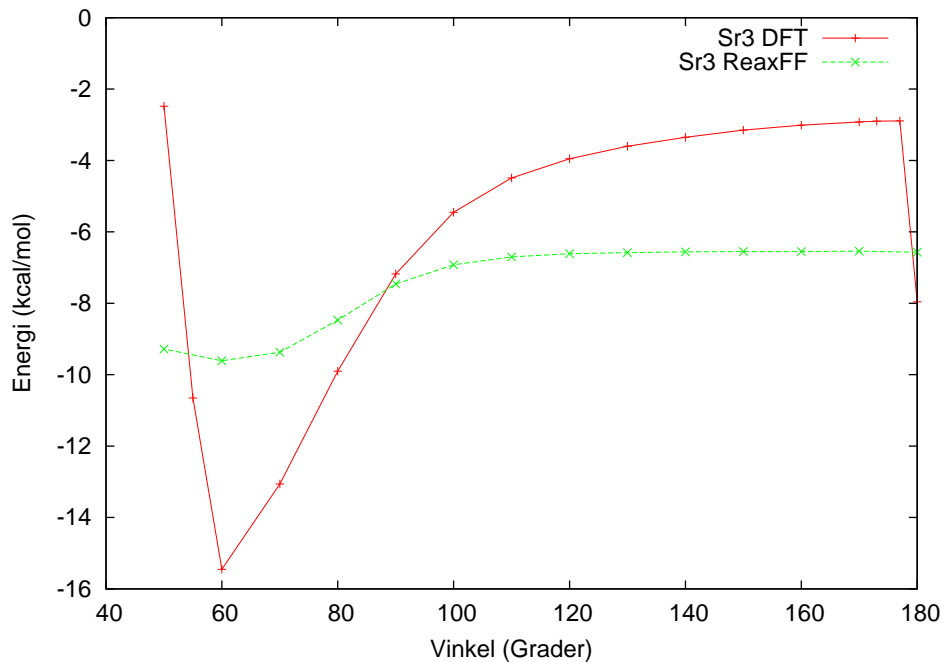
har verdiene for de ulike krystallvolumene fremkommet ved å se på forskjellen mellom bunnpunktet og den beregnede verdien for det enkelte punkt. Dermed blir resultatet en slags omvendte volumkurver, hvor denne forskjellen i energi er det som fremkommer i grafen. De konkrete tallene kan finnes på side 52, hvor a -verdien er gitt i pm.

<i>Sr-molekyl</i>	<i>DFT-energi (kcal/mol)</i>	<i>ReaxFF-energi (kcal/mol)</i>
Sr	0.00	-0.16
Sr ₂	-3.64	-3.36
Sr ₃	-15.45	-9.61
Sr ₄	-38.84	-18.90
Sr ₅	-54.57	-28.26
Sr ₆	-53.41	-38.86
Sr ₇	-98.05	-50.10
Sr ₁₃	-226.77	-130.24

Tabell 4: Denne tabellen gir en oversikt over de DFT-beregnete og de ReaxFF-beregnete bindingsenergiene for et utvalg strontiummolekyler. DFT-beregningene har kun benyttet seg av relativistiske effekter og ZORA-korreksjon, samt kjørt en restricted beregning.



Figur 9. Kurver for båndstrek av Sr₂, beregnet med ReaxFF og DFT. DFT-beregningene har kun benyttet seg av relativistiske effekter og ZORA-korreksjon, samt kjørt en restricted beregning.



Figur 10. Kurver for vinkelbøyning av Sr_3 , beregnet med ReaxFF og DFT. DFT-beregningene har kun benyttet seg av relativistiske effekter og ZORA-korreksjon, samt kjørt en restricted beregning.

På side 52 oppgis en fort.99-fil fra ReaxFF-beregningene på strontium. Denne filen gir en oversikt over de utregnede verdiene, sammen med de oppgitte verdiene fra inputfilene, samt hvor stor vekt man legger på hver enkelt input. I tillegg blir den totale feilen i ReaxFF-beregningene i forhold til ADF-inputen regnet ut etter følgende formel[33]

$$FEIL^{ReaxFF} = \left[\frac{(v^{ReaxFF} - v^{QM/Lit})}{Vekt} \right]^2, \quad (82)$$

hvor v^{ReaxFF} vil si den utregnede energien for ReaxFF, og $v^{QM/Lit}$ den tilsvarende inputenergien beregnet med DFT. Enkelte elementer i filen som ikke var nødvendige opplysninger har blitt fjernet.

		FField	value	QM/Lit	value	Weight	Error	Total error
sr_fcc_616	-sr_hcp_431	-0.0441	-0.3200	0.5000	0.3044	0.3044	0.3044	
sr_fcc_616	-sr_sc_398	-6.3323	-11.3200	0.5000	99.5102	99.5102	99.8146	
sr_fcc_616	-sr_d_1005	-13.4917	-10.2600	0.5000	41.7763	41.7763	141.5909	
sr_fcc_616	-sr_bcc_487	-0.0333	-0.1800	0.5000	0.0861	0.0861	141.6770	
sr_bcc_487	-sr_bcc_387	-27.6169	-27.2600	2.0000	0.0318	0.0318	141.7088	
sr_bcc_487	-sr_bcc_411	-12.9321	-13.9100	2.0000	0.2391	0.2391	141.9478	
sr_bcc_487	-sr_bcc_432	-6.0357	-6.4300	0.5000	0.6219	0.6219	142.5698	
sr_bcc_487	-sr_bcc_452	-2.2922	-2.3300	0.5000	0.0057	0.0057	142.5755	
sr_bcc_487	-sr_bcc_470	-0.5605	-0.4600	0.4000	0.0632	0.0632	142.6386	
sr_bcc_487	-sr_bcc_503	-0.2325	-0.3500	0.2000	0.3453	0.3453	142.9839	
sr_bcc_487	-sr_bcc_518	-1.0506	-1.3300	0.5000	0.3122	0.3122	143.2961	
sr_bcc_487	-sr_bcc_532	-2.1889	-2.6100	0.5000	0.7093	0.7093	144.0054	
sr_bcc_487	-sr_bcc_545	-3.4645	-4.0900	0.5000	1.5649	1.5649	145.5703	
sr_bcc_487	-sr_bcc_557	-4.7521	-5.8200	2.0000	0.2851	0.2851	145.8554	
sr_fcc_616	-sr_fcc_489	-25.2718	-28.4400	2.0000	2.5093	2.5093	148.3648	
sr_fcc_616	-sr_fcc_520	-12.1976	-14.6600	2.0000	1.5158	1.5158	149.8806	
sr_fcc_616	-sr_fcc_547	-5.9718	-6.8200	0.5000	2.8779	2.8779	152.7585	
sr_fcc_616	-sr_fcc_572	-2.4337	-2.4900	0.5000	0.0127	0.0127	152.7712	
sr_fcc_616	-sr_fcc_595	-0.6110	-0.6300	0.4000	0.0023	0.0023	152.7735	
sr_fcc_616	-sr_fcc_636	-0.2289	-0.3900	0.2000	0.6490	0.6490	153.4225	
sr_fcc_616	-sr_fcc_655	-1.0425	-1.3500	0.5000	0.3782	0.3782	153.8006	
sr_fcc_616	-sr_fcc_672	-2.1426	-2.6800	0.5000	1.1551	1.1551	154.9558	
sr_fcc_616	-sr_fcc_689	-3.3915	-4.2500	0.5000	2.9480	2.9480	157.9038	
sr_fcc_616	-sr_fcc_705	-4.6574	-6.0100	2.0000	0.4574	0.4574	158.3611	
sr_sc_398	-sr_sc_316	-28.0249	-16.4100	2.0000	33.7265	33.7265	192.0876	
sr_sc_398	-sr_sc_336	-10.0873	-7.1800	2.0000	2.1131	2.1131	194.2007	
sr_sc_398	-sr_sc_353	-3.6220	-3.0000	0.5000	1.5474	1.5474	195.7481	
sr_sc_398	-sr_sc_369	-1.0967	-0.8200	0.5000	0.3063	0.3063	196.0544	
sr_sc_398	-sr_sc_384	-0.2022	-0.3700	0.4000	0.1760	0.1760	196.2304	
sr_sc_398	-sr_sc_411	-0.1453	-0.2400	0.2000	0.2244	0.2244	196.4547	
sr_sc_398	-sr_sc_423	-0.4966	-0.5600	0.5000	0.0161	0.0161	196.4708	
sr_sc_398	-sr_sc_434	-0.9757	-1.0800	0.5000	0.0435	0.0435	196.5143	
sr_sc_398	-sr_sc_445	-1.5848	-1.8000	0.5000	0.1852	0.1852	196.6995	
sr_sc_398	-sr_sc_456	-2.3014	-2.8400	2.0000	0.0725	0.0725	196.7720	
sr_hcp_431	-sr_hcp_342	-26.9810	-27.3000	2.0000	0.0254	0.0254	196.7975	
sr_hcp_431	-sr_hcp_364	-12.9358	-14.0100	2.0000	0.2885	0.2885	197.0859	
sr_hcp_431	-sr_hcp_383	-6.3208	-6.5600	0.5000	0.2289	0.2289	197.3148	
sr_hcp_431	-sr_hcp_400	-2.8793	-2.5400	0.5000	0.4606	0.4606	197.7754	
sr_hcp_431	-sr_hcp_416	-1.1073	-0.6200	0.4000	1.4842	1.4842	199.2596	
sr_hcp_431	-sr_hcp_445	-0.3063	-0.3700	0.2000	0.1013	0.1013	199.3609	
sr_hcp_431	-sr_hcp_458	-1.4717	-1.3100	0.5000	0.1045	0.1045	199.4655	
sr_hcp_431	-sr_hcp_470	-2.1408	-2.7200	0.5000	1.3418	1.3418	200.8073	
sr_hcp_431	-sr_hcp_482	-3.7630	-4.4400	0.5000	1.8334	1.8334	202.6407	
sr_hcp_431	-sr_hcp_493	-4.8964	-6.1500	2.0000	0.3929	0.3929	203.0335	
sr_d_1005	-sr_d_798	-5.2843	-17.1100	2.0000	193.3264	193.3264	396.3599	
sr_d_1005	-sr_d_848	-2.6066	-10.5200	2.0000	96.5208	96.5208	492.8807	
sr_d_1005	-sr_d_892	-1.3238	-5.3800	0.5000	709.3919	709.3919	1202.2726	
sr_d_1005	-sr_d_933	-0.5384	-2.0400	0.5000	8.9483	8.9483	1211.2209	
sr_d_1005	-sr_d_970	-0.1245	-0.5500	0.4000	64.1322	64.1322	1275.3531	
sr_d_1005	-sr_d_1037	-0.1048	-0.4200	0.2000	2.5955	2.5955	1277.9486	
sr_d_1005	-sr_d_1068	-0.3787	-1.1400	0.5000	2.4060	2.4060	1280.3546	
sr_d_1005	-sr_d_1097	-0.7554	-2.3900	0.5000	10.9572	10.9572	1291.3118	
sr_d_1005	-sr_d_1124	-1.1464	-3.6600	0.5000	25.6773	25.6773	1316.9890	
sr_d_1005	-sr_d_1150	-1.5546	-5.1300	2.0000	3.2423	3.2423	1320.2314	

4.2 Diskusjon

Alle resultater som har blitt oppnådd har blitt presentert i delkapittel 4.1 og i vedlegg 1 til 3, dermed er det et grunnlag for diskusjon av disse resultatene. Denne diskusjonen vil bli delt opp på samme måte som for resultatene, med et delkapittel for hver av beregningsmetodene BAND, ADF og ReaxFF, hvor de ADF-resultatene som er presentert sammen med ReaxFF-resultatene i delkapittel 4.1.3 også vil bli diskutert sammen med ReaxFF-resultatene i delkapittel 4.2.3.

4.2.1 BAND

Mye av diskusjonen rundt resultatene for BAND-beregninger ble skrevet om i K. Olsens rapport[1], derfor vil det bli gitt et lite sammendrag av denne diskusjonen, og konklusjonene som ble dratt. Det ble også funnet en del nye resultater, disse vil derfor bli diskutert i lys av konklusjonene fra rapporten, og i forhold til hva disse nye resultatene bringer av andre problemstillinger i forhold til arbeidet med denne rapporten.

I rapporten ble det gjort mye arbeid for å kunne gjøre en sammenligning mellom de forskjellige funksjonalene, gitt i delkapittel 2.5, og denne sammenligningen skulle forsøke å gi den beste funksjonalen i forhold til ulike kriterier. For det første burde den sammenfalle med eksperimentelle verdier i forhold til å angi hvilke faser som har lavest energi, i tillegg burde den gi gode verdier for gitterkonstanten, også dette i forhold til eksperimentelle verdier. Etter sammenligninger mellom resultater utarbeidet for bunnpunktene for strontiumfasene FCC, BCC, SC og D, ble det konkludert med at funksjonalen RPBE i størst mulig grad oppfyller kriteriene lagt til grunn for sammenligningen. Dette ble begrunnet med at beregningene med RPBE som funksjonal sammenfalt med eksperimentelle verdier, siden FCC ble funnet til å være den mest stabile fasen, det vil si hadde lavest bindingsenergi, og at bunnpunktet for gitterkonstanten samsvarte i tilstrekkelig grad med de eksperimentelle verdiene. RPBE ble dermed valgt som funksjonal for hele resten av oppgaven.

Etter at en hensiktsmessig funksjonal hadde blitt valgt, var det fortsatt usikkert om spinn-banekobling hadde noe å si fra eller til i forhold til beregninger på strontium, titan og oksygen. G. Oftedal diskuterte denne problemstillingen i forhold til bly i sin prosjektrapport[5], og konkluderte med at spinn-banekobling var nødvendig for bly, siden det er et meget tungt grunnstoff. Når det gjelder strontium, titan og oksygen, er alle disse relativt lette grunnstoffer i forhold til bly, og derfor er det rimelig å anta at hvis spinn-banekobling ikke hadde noe å si i forhold til hvorvidt beregningene for strontium fortsatt viste FCC som den mest stabile fasen, og med et bunnpunkt

som ligger innen passe avstand fra den eksperimentelle verdien, ville det heller ikke være noen hensikt å bruke denne korreksjonen, særlig siden den kommer med en ganske stor kostnad i forhold til datakraft[16]. Det ble i rapporten konkludert med at spinn-banekobling ikke hadde noen innvirkning på den relative energiforskjellen, og heller ikke på bunnpunktet for gitterkonstanten. Det ble derfor besluttet at alle beregningene skulle bli foretatt uten spinn-banekobling. Resten av diskusjonen dreide seg deretter for det meste om å presentere volumkurvene for de forskjellige fasene, og diskusjoner rundt disse. Rapporten konkluderte med at disse resultatene burde være gode nok til å kunne brukes i videre arbeid. Videre arbeid vil i dette tilfellet si parametertilpasning for ReaxFF. Det ble også konkludert med at et fremtidig arbeide som fortsetter med grunnlag i det som hadde blitt gjort i rapporten burde inkludere beregninger på molekyler bestående av strontium, bly, titan og oksygen, for å kunne gjøre kraftfeltet i stand til å gjøre beregninger på annet enn bare rene krystaller.

For strontium hadde vi tilgang på fire faser, FC, BCC, SC og D fra tidligere arbeid[1], og til denne oppgaven ble det også gjort beregninger på HCP-fasen, som vist i delkapittel 4.1.1. HCP skiller seg fra de fire andre fasene ved at den ikke er en kubisk fase, dermed ble det nødvendig å finne både en a -verdi og en c -verdi i krystallen. Beregningene ble gjort på samme måte som for de andre fasene, det vil si med relativistiske korrigeringer, ZORA-korreksjon og uten spinn-banekobling.

Resultatene for titan har også, med unntak av D-fasen, blitt tatt fra prosjektrapporten[1] fra høsten 2008. Volumkurver for D-fasen blir på samme måte som for strontium presentert sammen med de tre andre fasene FCC, BCC og SC i figur 4.

4.2.2 ADF

I en krystall vil den eneste frihetsgraden være størrelsen på enhetscellen, og krystaller og korresponderende volumkurver har blitt diskutert i delkapittel 4.2.1. Siden det er vanskelig å finne verdier for bindingsstrekk, bøyning og vridning i krystaller, ble det derfor gjort beregninger med programmet ADF, som i likhet med BAND er et program i ADF-pakken[16]. Disse beregningene var DFT-beregninger på molekyler istedenfor krystaller, noe som gjorde at sammensetningen av forskjellige atomer i molekylene kunne være mye friere enn i en krystall. Siden vi har hatt et samarbeid med G. Oftedal[2] i arbeidet med DFT-beregningene, bestemte vi oss for å dele opp arbeidsmengden. Alle mulige kombinasjoner av en, to og treatomige molekyler ble fordelt mellom oss, i tillegg til en rekke fireatomige molekyler. De fireatomige molekylene ble valgt ut på bakgrunn av hva vi så som relevant for målet med oppgaven nevnt i 1.2, det vil si molekyler hvor strontium og bly befant seg nærme titan, og hvor oksygen befant seg nærme titan, bly og/eller strontium. Tanken bak dette var en konsekvens av det mulige langsiktige målet for oppgaven beskrevet i delkapittel 1.2, nemlig at

det endelige resultatet skulle være et kraftfelt som kunne simulere PbTiO_3 -vekst på en SrTiO_3 -overflate. I så fall antok vi at det beste måtte være å finne resultater som beskrev molekyler som kunne være mest mulig like en tilnærming til hvordan disse krystallene er bygd opp. For eksempel vil nærmeste nabo til titan-atomet sentrert i midten av enhetscellen for både SrTiO_3 og PbTiO_3 være oksygenatomene på overflaten av enhetscellen, samtidig som strontium og bly ville finne oksygenet som sin nærmeste nabo. Kombinasjoner av strontium og bly antok vi kunne oppstå når den ene krystallen grodde på den andre. Dette var helt i begynnelsen av oppgaven, og i ettertid kan det kanskje sies at dette er en altfor enkel argumentasjon, men på dette tidspunktet var det greit å kunne avgrense arbeidsmengden noe. Dermed ble en del ad hoc-argumenter brukt, noe som i ettertid kanskje ikke viste seg å være det mest optimale. Den videre utviklingen i arbeidet viste seg jo senere å mer eller mindre overflødiggjøre resultatene for alle molekyler sammensatt av annet enn kun strontium, siden arbeidsmengden forbundet med å parametrisere strontium, titan og oksygen og ulike kombinasjoner av dem viste seg å være for stor for denne oppgaven. Refleksjonene som lå til grunn for utvalget av fireatomige molekyler ble derfor ikke ført videre, dermed vil argumentene for disse ikke bli videre diskutert, siden det ikke har blitt trukket noen flere konklusjoner eller kommet noen nye argumenter i løpet av tiden siden oppgavens start.

En god del av de første beregningene gikk ganske bra, men særlig for en del treatomige molekyler var det vanskelig å få bølgefunksjonen i beregningene til å konvergere. Det ble derfor prøvd ut ulike numeriske triks som ADF har mulighet til å gjøre, blant dem DIIS, som er beskrevet i delkapittel 2.6.3. For å perfektionere utregningen av bølgefunksjonen måtte vi ha brukt veldig mye tid til å prøve ut et enormt antall ulike kombinasjoner av disse triksene, derfor bestemte vi at så lenge de fleste jobber gikk greit så fikk det holde med de numeriske småmetodene vi hadde prøvd ut. Det endelige resultatet ble inputfiler som inneholdt følgende nøkkelord:

```
symmetry nosym
restricted
noncollinear
relativistic spin zora
```

Dette gjaldt for alle resultatene presentert i tabell 1 og 2, med unntak av Sr_2 i tabell 1, hvor kun restricted, relativistic, zora og spin ble brukt. Selv med disse forsøkene på å gjøre det enklere for bølgefunksjonen å konvergere var det fortsatt problemer med en rekke av molekylene. Etter litt diskusjon ble vi enige om å prøve å fylle opp ledige valensplasser i atomene. Vi tenkte at ledige valenselektroner muligens kunne skape problemer for kalkuleringen av bølgefunksjonen, og testet det ut ved å fylle opp med hydrogenatomer. Strontium har normalt sett to ledige elektroner i ytterste skall,

titan har fra to til fire, mens bly vanligvis har fire. Oksygen mangler to elektroner i ytterste skall[34]. Ved å fylle opp med hydrogenatomer i forhold til disse tallene, fant vi at svært mange beregninger som tidligere ikke hadde vært mulig å få til ble muliggjort med dette grepet. For å få sammenlignbare resultater ble dette gjort for alle molekylene, og ikke bare for de som det var problemer med. Det var likevel en god del molekyler som det viste seg så vanskelige å få resultater for at de ble droppet fra resten av arbeidet. Disse inkluderer SrTiSr, TiSrTi, Ti₃ og Sr₂Ti. Det kan se ut som ulike kombinasjoner av strontium og titan går dårlig, og dette inntrykket ble forsterket av at for fireatomige molekyler konvergente bølgefunksjonen ikke for hverken PbTiSrTi, SrTi₂Sr, TiPbTiSr, SrTiOTi eller TiSrOSr. Derimot konvergente PbTiSrO greit, så det kan se ut til at SrTi-kombinasjoner ikke er helt umulige å beregne med DFT. Det er vanskelig å finne artikler med tidligere arbeid på molekyler av denne typen, siden de fleste artikler som i det hele tatt nevner strontium og titan dreier seg om ulike former for strontiumtitanat, og særlig SrTiO₃ finnes det en rekke artikler om[35][36]. Grunnen til problemene med strontium og titan får derfor være et eksempel på et mulig videre arbeid med utgangspunkt i denne rapporten.

4.2.3 ReaxFF og tilhørende DFT-resultater

Hovedmålet med denne rapporten var helt fra begynnelsen av å konstruere et kraftfelt for alle de forskjellige molekylene og krystallene som har blitt presentert i rapporten, og etter mange beregninger og nitidig tilpassing av parametre lyktes det endelig å få på plass et fungerende kraftfelt for strontium. De tilhørende parametrene i dette kraftfeltet har allerede blitt presentert i 4.1.3, sammen med volumkurvene som viser at det for fasene BCC, FCC, D og SC er et ganske bra samsvar mellom resultatene for DFT og resultatene oppnådd ved å kjøre ReaxFF-beregninger med parametrene satt til de man finner i delkapittel 4.1.3. For HCP er resultatene betraktelig mindre samsvarende, men for punkter nærme bunnpunktet er samsvaret bedre enn for gitterkonstanter som er større eller mindre enn bunnpunktet. Siden det neppe finnes en særlig naturlig kjemisk reaksjon som kan føre til at strontiumatomene i en HCP-struktur blir presset så tett sammen, er energinivået for små volum av mindre interesse. Det vil dermed si at det første målet har blitt oppnådd, at minst ett av atomene i SrTiO₃-krystallen har blitt parametrisert. For å kunne gjøre beregninger på andre molekyler enn kun Sr_x, måtte det mange flere beregninger som tok for seg hvordan bindingsstrekk, vinkelbøying og vridning mellom strontium og et annet atom oppfører seg. Det viste seg at det dessverre ikke var nok tid til å starte på dette arbeidet, siden det mest sannsynlig hadde vært meget tidkrevende. I stedet ble det heller fokusert på å teste ut hvor godt strontium-kraftfeltet kunne modellere ulike

strontium-molekyler. Til dette formålet konstruerte vi en rekke forskjellige molekyler med varierende antall atomer, et enslig Sr-atom, Sr₂₋₇ og Sr₁₃. I begynnelsen var det et ganske stort problem at det tilsynelatende var umulig å finne strontium-molekyler med flere atomer enn tre som det gikk an å finne en konvergerende bølgefunksjon for. Blant annet var Sr₄, med alle strontiumatomene strukket ut langs ei linje, umulig å finne et energiminimum for. Etter litt diskusjon med veileder, J. A. Støvneng, prøvde vi å gjøre beregninger på et konstruert strontium-molekyl med 7 strontium-atomer. Tanken bak det var at i tillegg til å ha to elektroner i ytterste skall, har strontium også ti ledige plasser i 4d, hvis energinivå faktisk ligger over nivået for 5s, hvor de to valenselektronene befinner seg[34]. Derfor kunne man muligens anta at strontium ville ønske å fylle opp disse plassene. Vi så derfor for oss et Sr₇H₂-molekyl som vi mente muligens kunne ha noe for seg. Dette molekylet er illustrert i figur 46. Etter å ha kjørt en beregningsjobb med geometrioptimering på denne geometrien, fant vi overraskende nok ut at molekylet ble seende ut som i figur 47, med en tilsynelatende symmetrisk struktur av fem strontiumatomer, og to atomer med bindinger til et av sideatomene. Den symmetriske strukturen hadde vi sett flyktig i en artikkel som handlet om beregninger på strontiumklynger[37], og dermed hadde vi et godt utgangspunkt for å prøve ut DFT-beregninger på disse strukturene. Alle beregningene gikk uten problemer for Sr₂₋₇ og Sr₁₃. Sr₈₋₁₂ var ikke symmetriske, og derfor vanskeligere å bygge opp, dessuten var det lite tid til å gjøre noe særlig mer arbeid. Resultatet av DFT-beregningene kan leses i tabell 4, sammen med beregninger gjort med ReaxFF. For å forenkle diskusjonen av disse resultatene blir det i tabell 5 gitt bindingsenergi per strontiumatom for både ReaxFF og DFT.

<i>Sr-molekyl</i>	<i>DFT-energi (kcal/mol)</i>	<i>ReaxFF-energi (kcal/mol)</i>
Sr	0.00	-0.16
Sr ₂	-1.82	-1.52
Sr ₃	-5.15	-3.04
Sr ₄	-9.71	-4.57
Sr ₅	-10.91	-5.49
Sr ₆	-8.90	-6.32
Sr ₇	-14.01	-7.00
Sr ₁₃	-17.44	-9.86

Tabell 5: Bindingsenergi per strontiumatom.

Tallene i tabell 5 inneholder ingen nye resultater, men er kun en utregning av bindingsenergi per strontiumatom. Dette regnestykket er ganske enkelt, og satt opp på følgende måte:

$$\text{Bindingsenergi per atom} = \frac{\text{Bindingsenergi for Sr}_x}{x} - \text{Energien for Sr}$$

Det kan se ut til at ReaxFF-resultatene samsvarer best med DFT-beregningene for små klynger av strontium, mens de for enkeltmolekyler ikke ser ut til å forutse nedgangen i stabilitet mellom fem og seks atomer, hvor bindingsenergien per atom øker fra -10.91 kcal/mol til -8.90 kcal/mol i DFT-beregningene. Et annet kriterium er derimot å se hvordan det forholder seg for større reaksjoner, med mange strontiummolekyler som reagerer for å forme andre molekyler. For eksempel vil reaksjonen $2\text{Sr}_4 + \text{Sr}_6 \rightarrow 2\text{Sr}_7$ gi følgende utregning for forskjellen i energi (alt i kcal/mol):

$$\begin{aligned} \text{DFT: } & 2 \cdot (-38.84) + (-53.41) = 2 \cdot (-98.05) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 65.01 \\ \text{ReaxFF: } & 2 \cdot (-18.90) + (-38.86) = 2 \cdot (-50.10) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 23.54 \end{aligned}$$

Et annet eksempel kan være $4\text{Sr}_5 \rightarrow 5\text{Sr}_4$:

$$\begin{aligned} \text{DFT: } & 4 \cdot (-54.57) = 5 \cdot (-38.84) + \Delta E \rightarrow \Delta E = -24.08 \\ \text{ReaxFF: } & 4 \cdot (-28.26) = 5 \cdot (-18.90) + \Delta E \rightarrow \Delta E = -18.24 \end{aligned}$$

Et annet eksempel kan være $\text{Sr}_6 + \text{Sr}_7 \rightarrow \text{Sr}_{13}$:

$$\begin{aligned} \text{DFT: } & (-53.41) + (-98.05) = (-226.77) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 75.31 \\ \text{ReaxFF: } & (-38.86) + (-50.10) = (-130.24) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 41.28 \end{aligned}$$

Et annet eksempel kan være $3\text{Sr}_4 + 2\text{Sr}_2 + 5\text{Sr}_7 \rightarrow 3\text{Sr}_{13} + 4\text{Sr}_3$:

$$\begin{aligned} \text{DFT: } & 3 \cdot (-38.84) + 2 \cdot (-3.64) + 5 \cdot (-98.05) = 3 \cdot (-226.77) + 4 \cdot (-15.45) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 128.06 \\ \text{ReaxFF: } & 3 \cdot (-18.90) + 2 \cdot (-3.36) + 5 \cdot (-50.10) = 3 \cdot (-130.24) + 4 \cdot (-9.61) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 115.24 \end{aligned}$$

Et siste eksempel kan være $5\text{Sr}_5 + 4\text{Sr}_7 + 8\text{Sr}_6 \rightarrow 5\text{Sr}_{13} + 9\text{Sr}_4$:

$$\begin{aligned} \text{DFT: } & 5 \cdot (-54.57) + 4 \cdot (-98.05) + 8 \cdot (-53.41) = 5 \cdot (-226.77) + 9 \cdot (-38.84) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 391.08 \\ \text{ReaxFF: } & 5 \cdot (-28.26) + 4 \cdot (-50.10) + 8 \cdot (-38.86) = 5 \cdot (-130.24) + 9 \cdot (-18.90) + \Delta E \rightarrow \Delta E = 168.72 \end{aligned}$$

Det disse beregningene viser er at for reaksjoner med et stort antall strontiumatomer involvert så vil resultatene fra ReaxFF som vi har oppnådd i denne rapporten gi ganske gode resultater i forhold til å finne den relative energiforskjellen mellom ulike sider av reaksjonsligningen. I artikkelen som beskrev de ulike strontiumklyngene[37] ble det også angitt at Sr_4 , Sr_7 og Sr_{13} var såkalte magiske nummer, det vil si molekyler som er ekstra stabile. Dette blir delvis bekreftet av DFT-beregningene, som viser svært liten forskjell mellom Sr_4 og Sr_5 med hensyn til bindingsenergi per atom, samtidig som Sr_{13} har størst bindingsenergi per atom av alle molekylene som er undersøkt. For

store reaksjoner vil derimot størrelsesordenen av energiforskjellene være viktigere enn at alle enkeltenergiene for de forskjellige molekylene er pinlig nøyaktige, og dette har blitt vist ved at DFT og ReaxFF har relativt godt sammenfall i disse tilfellene. Vi vil derfor konkludere med at strontium-kraftfeltet viser tilfredsstillende nøyaktighet sett i forhold til beregninger på strontiumklynger. Illustrasjoner av disse klyngene kan finnes i vedlegg 2, kapittel 8.2.3

I tillegg til store molekyler var også en del av tanken bak kraftfeltet at det burde kunne forutsi i best mulig grad hvordan et bindingsstrekk og en vinkelbøying mellom henholdsvis to og tre atomer ville påvirke energien i systemet. På samme måte som for strontiumklyngene var DFT-resultater for bindingsstrekk og vinkelbøying utgangspunktet for ReaxFF-beregningene. En sammenligning mellom disse to for bindingsstrekk kan finnes i figur 9, mens sammenligningen for vinkelbøying kan finnes i figur 10. Vi bestemte oss for å ikke benytte oss av beregningene som var blitt gjort tidligere, det vil si beregningene på Sr_2 og Sr_3 og tilhørende bindingsstrekk og vinkelbøying, siden alle disse hørte med i beregningene som var gjort på molekyler med hydrogen plassert på ledige valensplasser. Siden vi ikke hadde tid til å finne parametre for bindingen mellom strontium og hydrogen, bestemte vi oss istedenfor å gjøre beregningene for Sr_2 og Sr_3 om igjen, men denne gangen uten hydrogenatomer og med kun restricted, relativistic og zora som nøkkelord i inputfilen. Siden disse molekylene kun inneholdt strontiumatomer, antok vi at spinn-banekobling ikke var nødvendig, som argumentert for i prosjektrapporten[1]. Etter at DFT-beregningene hadde blitt fullført, tok vi den endelige geometrien som hadde blitt utregnet her og kjørte en beregning med ReaxFF på den samme geometrien. Dermed fikk vi sammenlignbare resultater for de forskjellige bindingslengdene for både DFT og ReaxFF.

Både figur 9 og figur 10 gir etter vår mening et ganske klart argument for at strontiumkraftfeltet som har blitt utviklet er godt i stand til å gi beregninger i samsvar med DFT-beregningene. Særlig figur 9 viser noe vi vil karakterisere som en meget god korrelasjon mellom de to beregningsmetodene, og da særlig for verdier nærme bunnpunktet for bindingsenergien. At det for veldig sammentrykte bindinger er et større gap mellom DFT og ReaxFF kan antagelig forklares med at det under forhold hvor energien vil divergere fordi bindingslengden går mot null, er forholdene for atomene mye vanskeligere å modellere uten en meget avansert kvantemekanisk betraktning av problemet. Det ser ut til at bunnpunktet for ReaxFF-beregningene er litt forskjøvet mot en mindre bindingsverdi, og sammen med bunnpunktet ser også alle de andre punktene å være forskjøvet med omtrent samme verdi. Grunnen til dette er uvisst, men forskyvingen er i størrelsesorden 0.2 Å og sånn sett relativt liten. Konklusjonen i denne rapporten er at kraftfeltet viser tilfredsstillende nøyaktighet, og at med hensyn til målet for oppgaven vil vi slå fast at strontium-parametrene er blitt funnet innen-

for en hensiktsmessig grad av usikkerhet. Når det gjelder figur 10, viser den en bedre nøyaktighet i forhold til bunnpunktet for bindingsenergien i molekylet, men det ser ut til at ReaxFF har problemer med å regne ut korrekte verdier, særlig gjelder dette for vinkler rundt 60° og energiøkningen mellom 90° og 120° . I tillegg ble det for 180° beregnet et lokalt minimum, men det ser ut til at ReaxFF ikke er i stand til å gjen-skape dette minimumet. Siden det likevel kan sies at den korrekte minimumsposisjon kan identifiseres med ReaxFF vil vi på samme måte som for bindingsstrekk hevde at strontiumkraftfeltet oppviser en hensiktsmessig grad av nøyaktighet, og på bakgrunn av disse argumentene konkludere med at det har lyktes å finne et reaktivt kraftfelt for strontium med basis i programmet ReaxFF.

4.3 Feilkilder

Det er potensielt mange feilkilder i beregninger som dette, men i denne rapporten er det antatt at mange av dem ligger i hvordan dataprogrammet regner. Det er derfor vanskelig å fastslå hva som ligger bak disse feilene uten å foreta en svært gjennomgående undersøkelse av beregningsmåten. Det er derfor kun antydninger til feilkilder oppgitt i denne delen av rapporten. Opplagte menneskelige feilkilder som at oppgavens forfatter for eksempel leser av feil tall i en arbeidsfil og lignende hendelser er vanskelige å vokte seg helt mot, men er for tilfeldige og vanskelige å systematisere til at de blir viet noe særlig oppmerksomhet i denne diskusjonen.

4.3.1 Fluktuerende bunnpunkt

Under arbeidet i BAND med å finne bunnpunktet for bindingsenergien ved hjelp av DFT har det på enkelte stoffer og for enkelte faser vært vanskelig å nøyaktig bestemme verdien, fordi bindingsenergien i et område rundt dette punktet har vist enten en meget jevn flathet, eller regelrett hatt flere bunnpunkt spredd rundt. Særlig har dette gjaldt for FCC, men i noe mindre grad også for de andre fasene. Grunnen til dette er vanskelig å fastslå men det kan muligens oppstå på bakgrunn av at nøyaktigheten for beregningene er satt til et visst nivå noe som gjør at de enkelte punktene kanskje ikke passer inn i denne oppdelingen av k -rommet. Disse feilkildene har som sagt blitt lite undersøkt, og lite relevannt litteratur har blitt funnet. Det er derfor for det meste slått fast at de finnes, men at denne feilen neppe utgjør noe stort problem for resultatene man er ute etter, siden forskjellen i energiene for de fluktuerende bunnpunktene er såpass liten at det neppe vil ha noen påvirkning på de endelige beregningene. I de tilfellene hvor det har blitt funnet flere distinkte bunnpunkt så har bunnpunktet med minst energi blitt valgt, mens for tilfeller hvor energien har vært lik over flere punkter, så har det midterste punktet blitt valgt som referanse i forhold til utregninger av volumkurver.

5 Videre arbeid

Det videre arbeidet for dette prosjektet var etter planen å parametrisere titan og oksygen på samme måte som for strontium, samt parametrisere ulike bindingsstrekk og vinkelbøyinger med forskjellige kombinasjoner av disse atomene. Dette ble det ikke tid til i denne oppgaven, så et videre arbeid vil derfor naturlig nok kunne ta utgangspunkt i dette målet, og videreføre de beregningene som allerede er blitt gjort. Det er mulig en del av dem burde vært gjort om igjen, siden en del av ADF-beregningene er gjort uten spinn-banekobling, og en del av beregningene tar hensyn til det.

Når det gjelder strontiumkraftfeltet utviklet i denne rapporten, er vår oppfatning at det er robust nok til å kunne brukes videre slik det er, men enkelte småjusteringer kan det selvsagt være rom for, om det er ønskelig, i et fremtidig prosjekt. Om det blir mulig, kan også det utarbeidede kraftfeltet brukes til å studere ulike krystaller og molekyler av de aktuelle grunnstoffene, hvor det mest nærliggende selvsagt er studier av groing av perovskittkrystallene PbTiO_3 på SrTiO_3 , som nevnt i kapittel 1.2. I tillegg til dette er det selvsagt åpent for mange andre bruksområder ved at man kan legge til enda flere atomtyper i kraftfeltet, og dermed gjøre det mulig å studere en rekke andre systemer.

6 Konklusjon

I denne oppgaven har det blitt gjort DFT-beregninger som har resultert i volumkurver for krystallfasene FCC, BCC, SC og D for strontium og titan, samt HCP for strontium. I tillegg til krystallfasene B1, B2, Cubic og L1₀ for SrTi, B2 for SrO og kubisk SrTiO₃. Videre har det blitt gjort geometrioptimeringer for en rekke ulike molekyler med alt fra ett til fire hovedatomer, hvor det i tillegg har blitt lagt til hydrogenatomer der det fantes ledige valenselektroner. Til sammen innbefatter geometrioptimeringen 36 ulike molekyler, blant disse er en rekke strontiummolekyler, med antall atomer mellom 2 og 13. De siste DFT-beregningene som ble gjort i denne oppgaven var bindingsstrekk, vinkelbøying og vinkeldreining av ni forskjellige molekyler, i tillegg til en bindingsstrekk på Sr₂ og en vinkelbøying på Sr₃. Resultatene fra disse beregningene kan alle finnes i kapittel 4.1 eller kapittel 8. På bakgrunn av resultatene for de ulike krystallfasene til strontium ble det konstruert et reaktivt kraftfelt med programmet ReaxFF, ved å tilpasse parametrene i kraftfeltet til de oppnådde krystallverdiene. Dette kraftfeltet ble deretter testet ut ved å sammenligne resultatene fra DFT-beregningene på strontiummolekylene samt bindingsstrekkingen og vinkelbøyingen, med de samme resultatene oppnådd ved å kjøre en ReaxFF-beregning med parametrene funnet ved sammenligningen med strontiumkrystaller. Ut fra disse sammenligningene kunne vi trekke noen konklusjoner:

- Kraftfeltet klarer i meget stor grad å reprodusere DFT-resultatene for krystallfasene FCC, BCC, SC og D, som man kan se i figur 8. For HCP er samsvaret mye mindre, særlig for verdier for gitterkonstanten a som ligger langt fra energibunnpunktet. Grunnen til at HCP-fasen ser ut til å være vanskelig å reprodusere er uvisst, men det kan argumenteres for at det ikke spiller like stor rolle om ytterpunktene har korrekte verdier, i forhold til hvorvidt beregningene rundt likevektsverdien er korrekte. Konklusjonen er at kraftfeltet for strontium gir en tilfredsstillende modellering av energiforandringer i en rekke strontiumkrystaller som funksjon av gitterkonstanten.
- For ulike strontiummolekyler, Sr₁₋₁₃, er de beregnede verdiene for ReaxFF og DFT til en viss grad samsvarende. Særlig gjelder dette for Sr og Sr₂, hvor forskjellen er svært liten. For større molekyler er forskjellen større, men likevel er samsvaret tilfredsstillende nok i våre øyne. Konklusjonen i denne rapporten er at ReaxFF gir tilfredsstillende resultater også i dette tilfellet, samt at for store reaksjoner som involverer mange av de beregnede molekylene er samsvaret mellom DFT og ReaxFF godt.
- Kraftfeltet ser ut til å være godt nok til å reprodusere en korrekt energikurve for bindingsstrekk av Sr₂, men det ser ut til å forskyve likevektspunktet en anelse mot

en mindre a -verdi enn for DFT, og for små a -verdier er samsvaret mindre, men alt i alt kan vi konkludere med at kraftfeltet viser seg tilfredsstillende også i dette tilfellet.

- For vinkelbøying av Sr_3 kan vi konkludere med at likevektspunktet samsvarer med likevektspunktet funnet med DFT, men at den relative energiforskjellen mellom bunnpunktet og toppunktet for energien er litt for lite i forhold til DFT. I tillegg klarte ikke ReaxFF å forutse et lokalt minimum for energien, som DFT fant ved 180° .

Alt i alt konkluderte vi med at kraftfeltet som har blitt utviklet for strontium tilfredsstiller de fleste krav i stor nok grad til å kunne brukes videre til annet arbeid. Vi bemerket også at en del av dette videre arbeidet kunne være å gjøre forbedringer med hensyn til HCP-fasen.

7 Litteratur

Referanser

- [1] K. T. Olsen, *Tetthetsfunksjonalteori brukt på krystaller av Sr, Ti og O* (NTNU Tapir, Trondheim, 2008)
- [2] G. Oftedal, *Towards a DFT-based reactive force field for lead, strontium, titanium, and oxygen*. (NTNU Tapir, Trondheim, 2009)
- [3] A. C. T. van Duin, Y. Zeiri, F. Dubnikova, R. Kosloff og W. A. Goddard III, Atomistic-Scale Simulations of the Initial Chemical Events in the Thermal Initiation of Triacetoneperoxide, *publisert via <http://www.wag.caltech.edu/publications>* (2005)
- [4] A.T.J. van Helvoort, Ø. Dahl, B.G. Soleim, R. Holmestad, og T. Tybell, Appl. Phys. Lett. **86**, 92907 (2005).
- [5] G. Oftedal, *Density functional theory applied to bulk crystals of Pb, Ti and O combinations, for parametrising of the PbTiO₃ crystal* (NTNU Tapir, Trondheim, 2008)
- [6] C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, J. Junquere og P. Ghosez, Phys. Rev. Lett. **94**, 047603 (2005)
- [7] M. Dawber, C. Lichtensteiger, M. Cantoni, M. Veithen, P. Ghosez, K. Johnston, K. M. Rabe og J. M. Triscone, Phys. Rev. Lett. **95**, 177601 (2005)

- [8] H. Tabata, H. Tanaka og T. Kawai, *App. Phys. Lett.* **65** 1970 (1994)
- [9] Y. Ishibashi, N. Ohashi og T. Tsurumi, *Jap. J. App. Phys.* **39** 186 (2000)
- [10] C. Bungaro og K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* **65** 224106 (2002)
- [11] F. Le Marrec et al. *Phys Rev B* **61** R6447 (2000)
- [12] J. M. Seminario og P. Politzer, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, (Elsevier, New Orleans, 1995)
- [13] P. Hohenberg og W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
- [14] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*, (Department of physics, University of California, Santa Barbara, 1999)
- [15] C. Adamo og V. Barone, *Jour. of Chem. Phys* **116**, 5933 (2002)
- [16] www.scm.com
- [17] J. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954)
- [18] U. von Barth og C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **21** 2222 (1980)
- [19] E. van Lenthe, E. J. Baerends, og J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597(1993)
- [20] E. Van Lenthe, A. Ehlers og E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **110**, 8943(1999)
- [21] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980)
- [22] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, Chichester, (2006)
- [23] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
- [24] A. C. T. van Duim og S. R. Larter, *Org. Chem.* **29**, 1043 (1998)
- [25] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, og W. A. Goddard III *J. Phys.Chem. A* **105** 9396 (2001)
- [26] W. A. Goddard III, A. van Duin, K. Chenoweth, M. Cheng, S. Pudar, J. Oxgaard, B. Merinov, Y. H. Jang og P. Persson, *Topics in Catalysis*, **38**, 93 (2006)
- [27] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin og W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 1040 (2007)

- [28] I. Mayer, *Int. Jour. of Quant. Chem.* **29**, 477 (1986)
- [29] A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, Harlow,(2001)
- [30] A. B. F. Duncan og J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 217 (1953)
- [31] <http://goldbook.iupac.org/A00238.html>
- [32] www.notur.no
- [33] <http://www.wag.caltech.edu/home/duin/>
- [34] <http://webelements.com>
- [35] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis og G. Borstel, *Comp. Mater. Sci.* **29**, 165 (2004)
- [36] E. A. Kotomin, R. I. Eglitisc, J. Maiera og E. Heifets, *Thin Sol. Films* **400** 76 (2001)
- [37] J. E. Hearn, R. L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **107**, 4674 (1997)

8 Vedlegg

8.1 Vedlegg 1

8.1.1 BAND-tabeller for strontium

<i>Verdi for a (Å), FCC</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), BCC</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
4.89	-4.33	3.87	-5.33
5.20	-18.11	4.11	-18.68
5.47	-25.95	4.32	-26.16
5.72	-30.28	4.52	-30.26
5.95	-32.14	4.70	-32.13
6.16	-32.77	4.87	-32.59
6.36	-32.38	5.03	-32.24
6.55	-31.42	5.18	-31.26
6.72	-30.09	5.32	-29.98
6.89	-28.52	5.45	-28.50
7.05	-26.76	5.57	-26.77

Tabell 6: Volumkurve for relativistiske beregninger på strontium FCC og BCC, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

<i>Verdi for a (Å), SC</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), D</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
3.16	-5.04	7.98	-5.40
3.36	-14.27	8.48	-11.99
3.53	-18.45	8.92	-17.13
3.69	-20.63	9.33	-20.47
3.84	-21.08	9.70	-21.96
3.98	-21.45	10.05	-22.51
4.11	-21.21	10.37	-22.09
4.23	-20.89	10.68	-21.37
4.34	-20.37	10.97	-20.12
4.45	-19.65	11.24	-18.85
4.56	-18.61	11.50	-17.38

Tabell 7: Volumkurve for relativistiske beregninger på strontium SC og D, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

<i>Verdi for a (Å)</i>	<i>Verdi for c (Å)</i>	<i>Energi(kcal/mol)</i>
3.42	5.75	-5.15
3.64	6.11	-18.4
3.83	6.44	-25.89
4.00	6.73	-29.91
4.16	7.00	-31.83
4.31	7.25	-32.45
4.45	7.48	-32.08
4.58	7.70	-31.15
4.70	7.91	-29.74
4.82	8.11	-28.01
4.93	8.30	-26.30

Tabell 8: Volumkurve for relativistiske beregninger på strontium HCP, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

8.1.2 BAND-tabeller for titan

<i>Verdi for a (Å), FCC</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), BCC</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
3.29	-56.36	2.63	-68.82
3.50	-97.74	2.79	-102.81
3.68	-120.59	2.94	-123.52
3.85	-133.95	3.07	-134.49
4.01	-140.45	3.20	-140.36
4.15	-142.32	3.31	-141.56
4.28	-141.52	3.42	-140.16
4.41	-138.83	3.52	-137.18
4.53	-135.06	3.61	-133.40
4.64	-130.84	3.70	-128.90
4.75	-126.01	3.79	-123.81

Tabell 9: Volumkurve for relativistiske beregninger på titan FCC og BCC, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

<i>Verdi for a (Å), SC</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), D</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
2.14	-58.03	4.60	-107.12
2.27	-90.55	4.89	-144.27
2.39	-108.65	5.15	-162.79
2.50	-118.15	5.38	-173.32
2.60	-122.44	5.60	-178.72
2.69	-123.55	5.80	-179.99
2.78	-122.59	5.99	-179.04
2.86	-120.24	6.16	-176.95
2.94	-117.08	6.33	-174.07
3.01	-113.71	6.49	-170.71
3.08	-109.87	6.64	-167.07

Tabell 10: Volumkurve for relativistiske beregninger på titan SC og D, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

8.1.3 Andre BAND-tabeller

<i>Verdi for a (Å), B2</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), B1</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
3.16	-54.17	5.23	-43.12
3.36	-91.45	5.56	-73.66
3.53	-111.05	5.85	-89.52
3.69	-122.34	6.12	-98.00
3.84	-127.77	6.36	-101.81
3.98	-129.14	6.59	-102.93
4.11	-128.24	6.80	-102.28
4.23	-125.96	7.00	-100.37
4.34	-122.91	7.19	-97.72
4.45	-118.87	7.37	-94.54
4.56	-114.04	7.54	-91.03

Tabell 11: Volumkurve for relativistiske beregninger på SrTi B2 og B1, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

<i>Verdi for a (Å), Cubic</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), L1₀</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
2.61	-41.93	3.97	-55.13
2.77	-72.25	4.22	-94.44
2.92	-89.10	4.44	-115.64
3.05	-97.54	4.64	-126.78
3.18	-101.81	4.83	-131.83
3.29	-102.92	5.00	-132.95
3.40	-102.28	5.16	-131.61
3.50	-100.37	5.31	-128.89
3.59	-97.89	5.46	-124.89
3.68	-94.64	5.59	-120.69
3.77	-91.03	5.72	-115.91

Tabell 12: Volumkurve for relativistiske beregninger på SrTi Cubic og L1₀, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

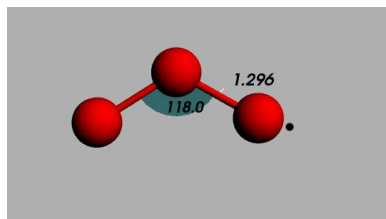
<i>Verdi for a (Å), B2</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Verdi for a (Å), SrTiO₃</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
2.52	-76.35	3.16	-258.90
2.68	-163.48	3.36	-570.89
2.82	-205.87	3.53	-721.66
2.95	-227.08	3.69	-799.73
3.07	-236.27	3.84	-834.27
3.18	-238.81	3.98	-843.39
3.28	-237.56	4.11	-837.45
3.38	-233.98	4.23	-823.40
3.47	-229.29	4.34	-805.37
3.56	-223.61	4.45	-783.83
3.64	-217.99	4.56	-759.81

Tabell 13: Volumkurve for relativistiske beregninger på SrO B2 og SrTiO₃, inkludert ZORA-korreksjoner. Funksjonalen RPBE blir benyttet.

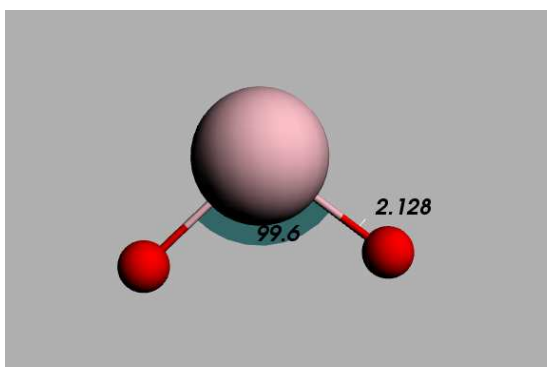
8.2 Vedlegg 2

8.2.1 To og tretomige molekyler

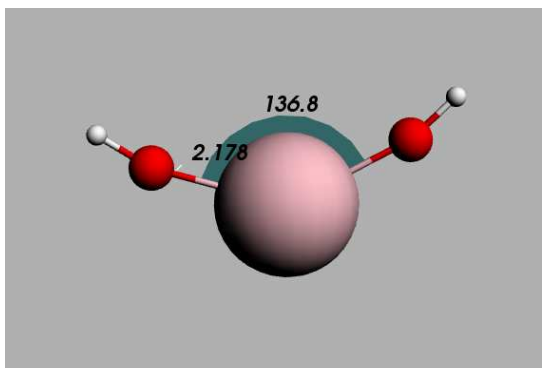
I dette vedlegget vil det bli gitt illustrasjoner av alle molekylene presentert i tabell 1. For å bedre få et bilde av atomenes oppbygning er det også gitt bindingslengder og vinkler på figurene. Hydrogenatomene har blitt ignorert i denne sammenheng, siden de i utgangspunktet ikke var tenkt å være med i beregningene.



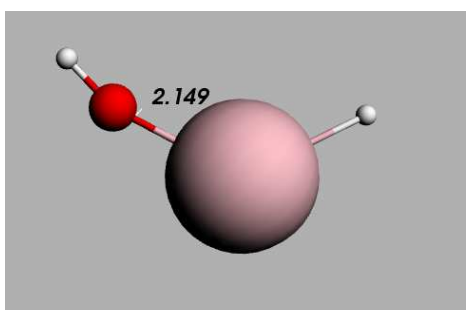
Figur 11. Denne figuren viser O_3 .



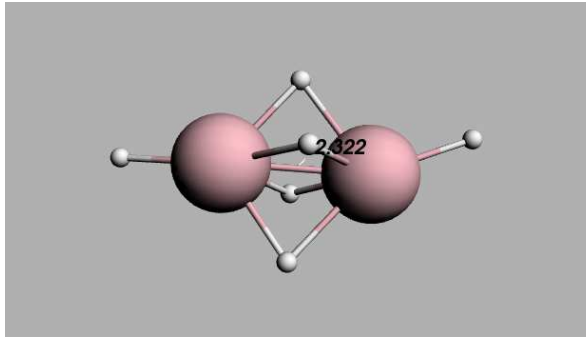
Figur 12. Denne figuren viser OPbO.



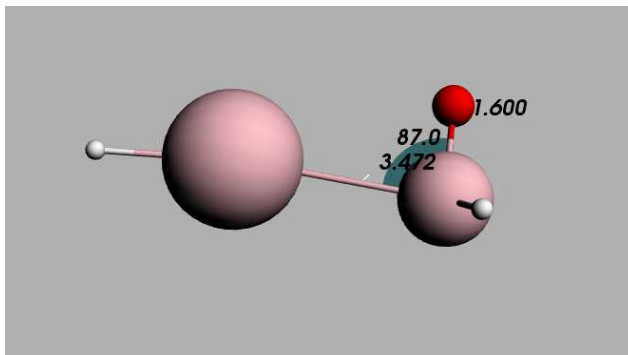
Figur 13. Denne figuren viser HOSrOH.



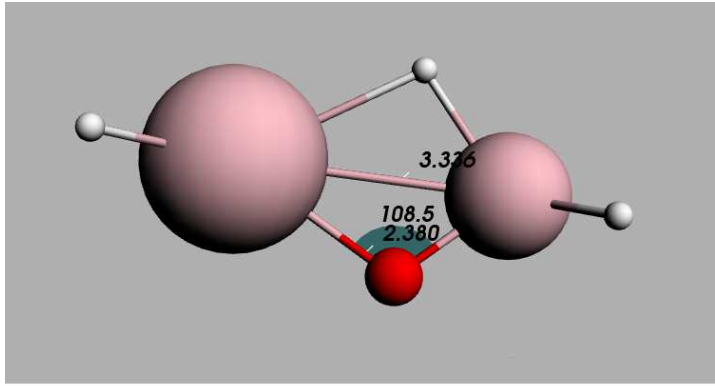
Figur 14. Denne figuren viser HSrOH.



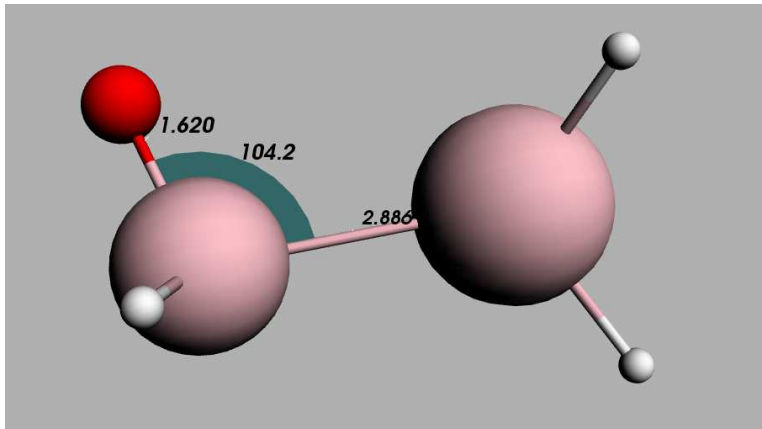
Figur 15. Denne figuren viser TiH_3TiH_3 .



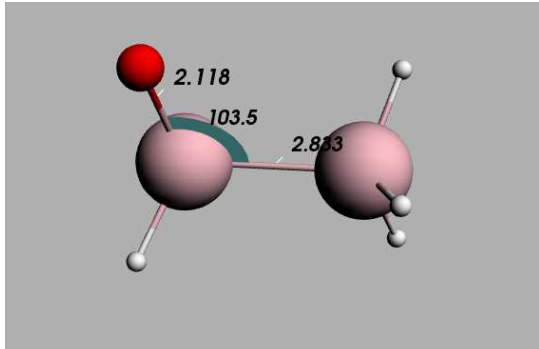
Figur 16. Denne figuren viser SrTiOH .



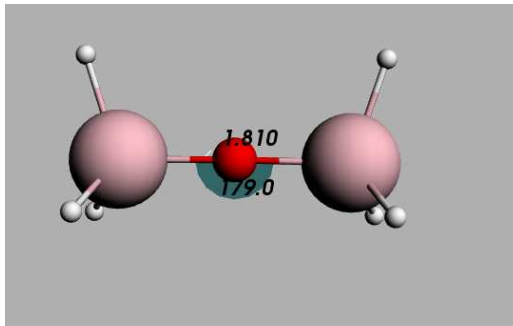
Figur 17. Denne figuren viser HSrOTiH₃.



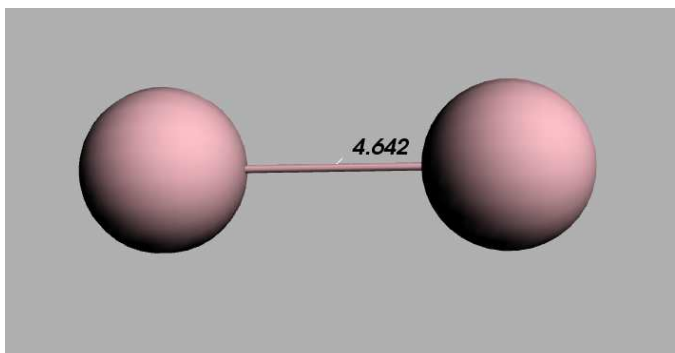
Figur 18. Denne figuren viser H₃TiPbOH.



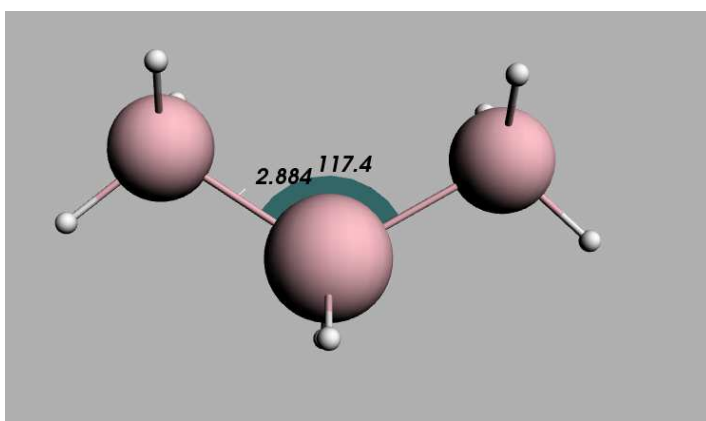
Figur 19. Denne figuren viser $\text{H}_3\text{Ti}_2\text{OH}$.



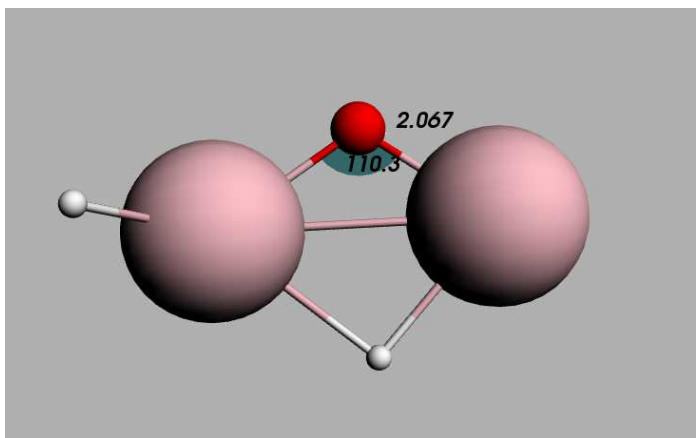
Figur 20. Denne figuren viser $\text{H}_3\text{TiOTiH}_3$.



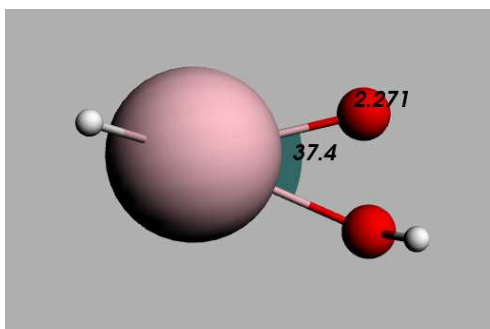
Figur 21. Denne figuren viser Sr₂.



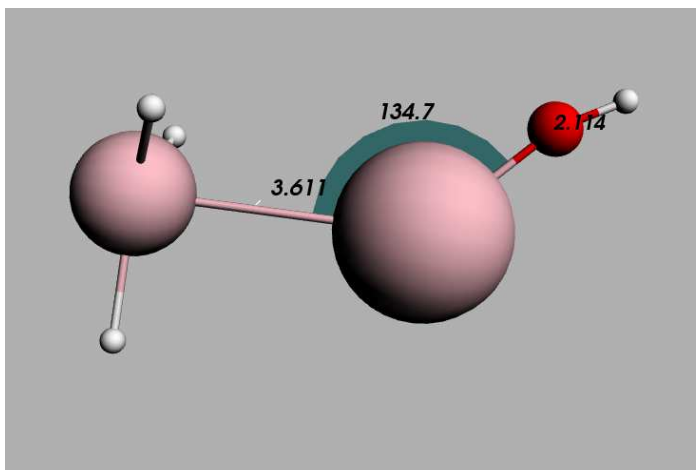
Figur 22. Denne figuren viser H₃TiPbH₂TiH₃.



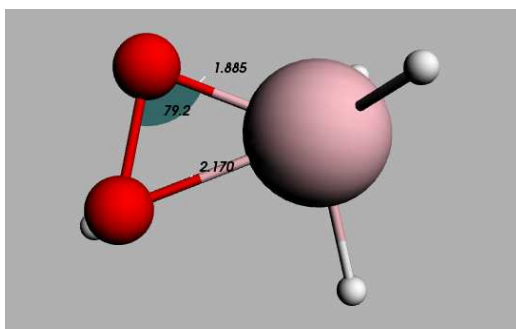
Figur 23. Denne figuren viser HSrOSrH.



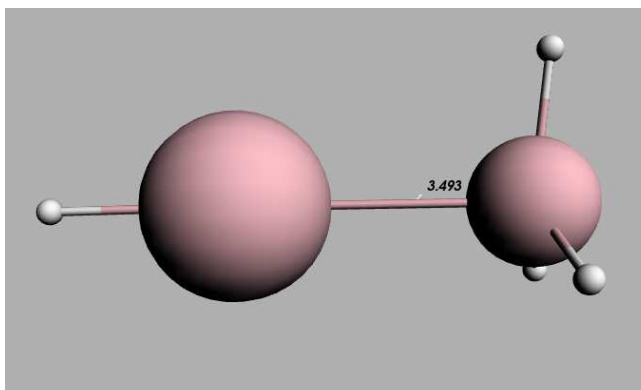
Figur 24. Denne figuren viser HSrO₂H.



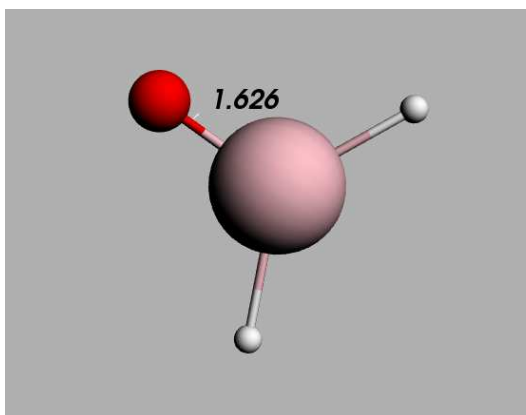
Figur 25. Denne figuren viser H₃TiSrOH.



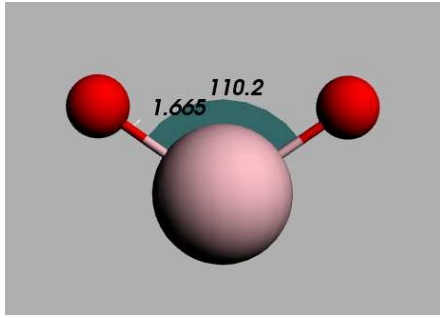
Figur 26. Denne figuren viser H₃TiO₂H.



Figur 27. Denne figuren viser HSrTiH_3 .

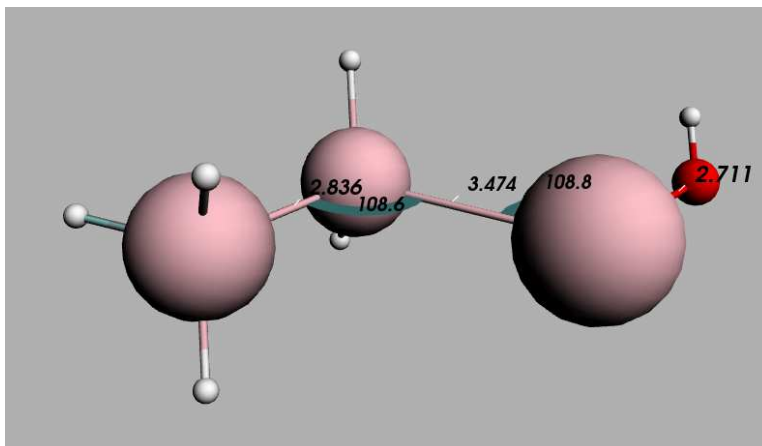


Figur 28. Denne figuren viser H_2TiO .

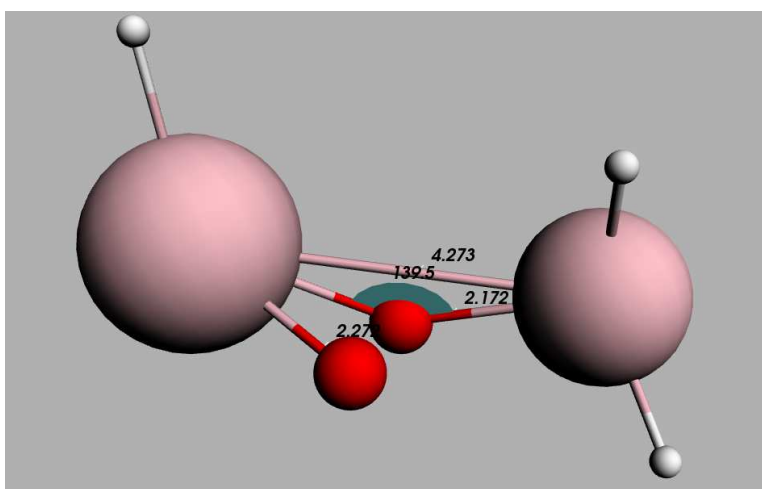


Figur 29. Denne figuren viser OTiO.

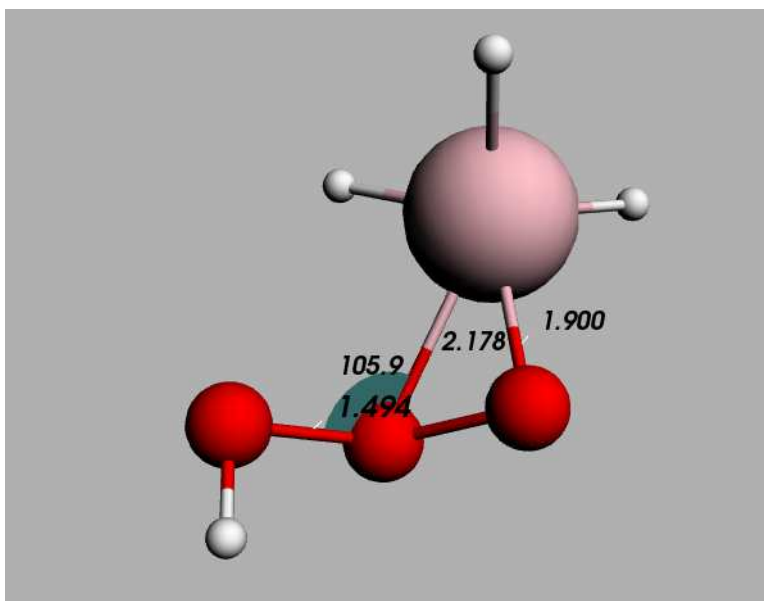
8.2.2 Fireatomige molekyler



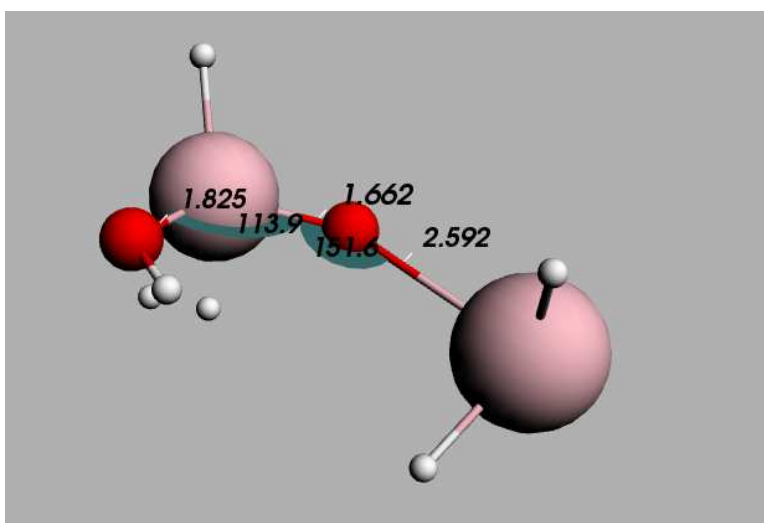
Figur 30. Denne figuren viser $\text{H}_3\text{PbTiH}_2\text{SrOH}$.



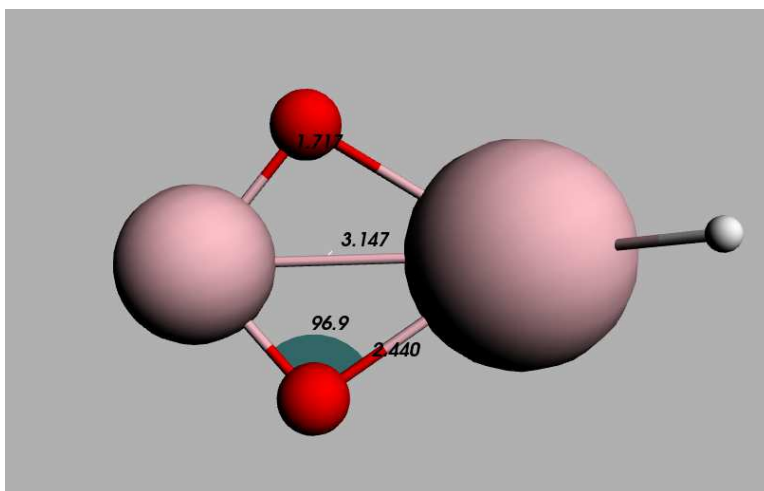
Figur 31. Denne figuren viser HPbO_2SrH .



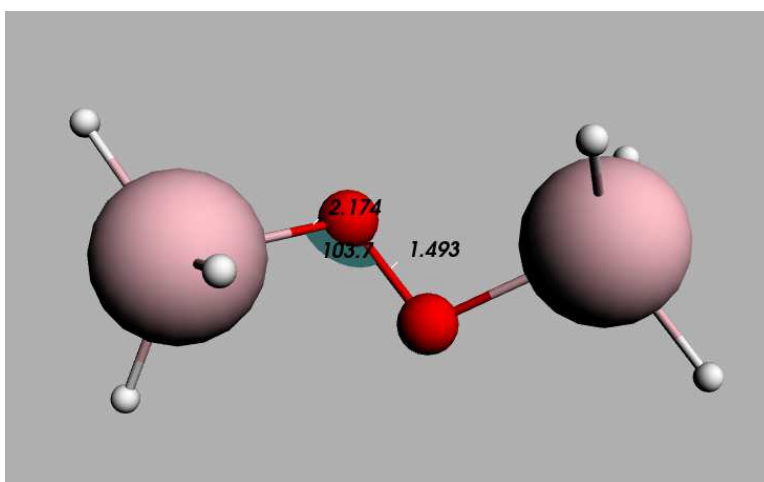
Figur 32. Denne figuren viser $\text{H}_3\text{TiO}_3\text{H}$.



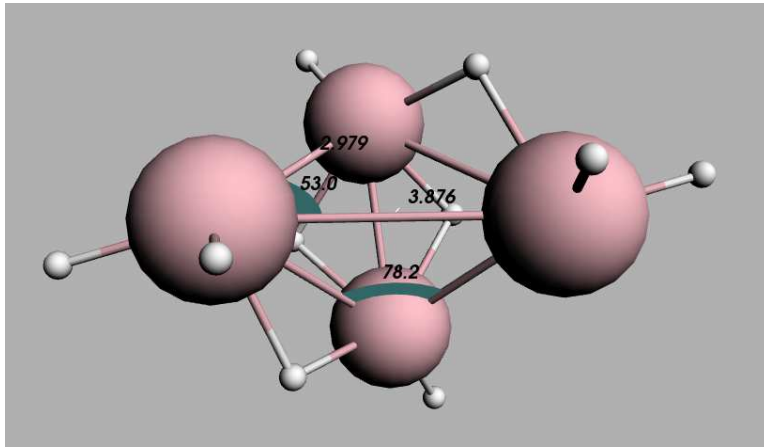
Figur 33. Denne figuren viser $\text{H}_3\text{TiPbH}_2\text{O}_2\text{H}$.



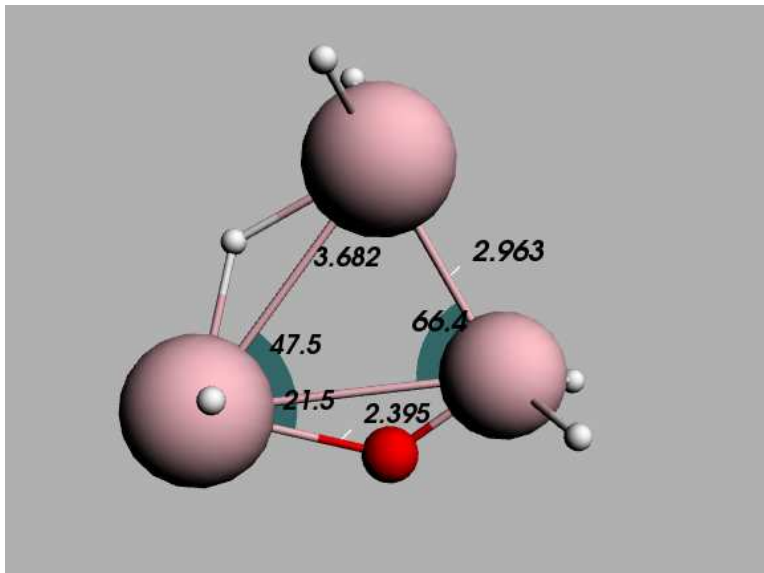
Figur 34. Denne figuren viser HSrOTiOH.



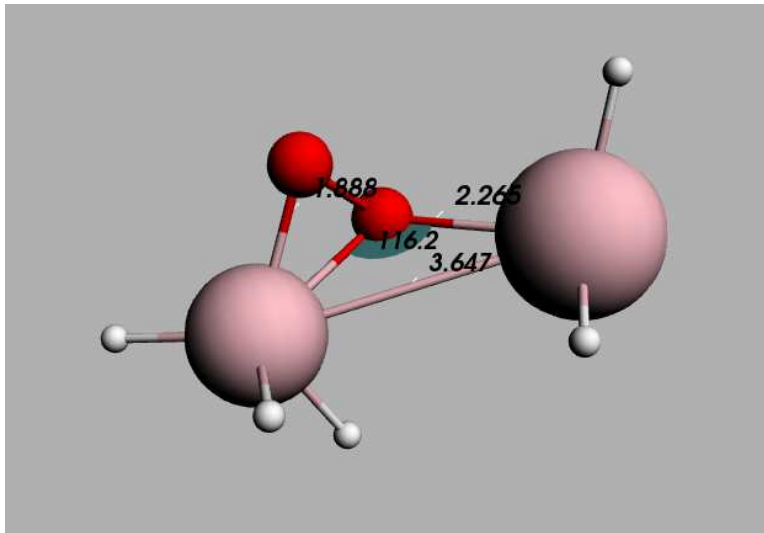
Figur 35. Denne figuren viser H₃PbO₂PbH₃.



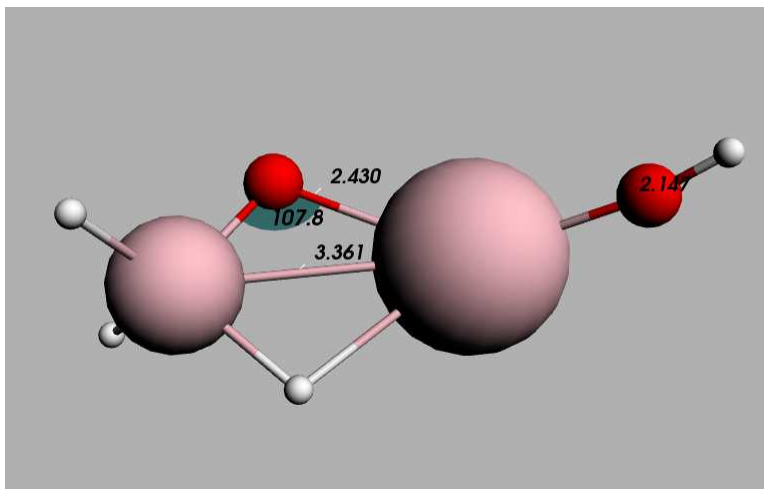
Figur 36. Denne figuren viser $H_3TiPb_2TiH_2PbH_3$.



Figur 37. Denne figuren viser H_3PbTiH_2PbHO .



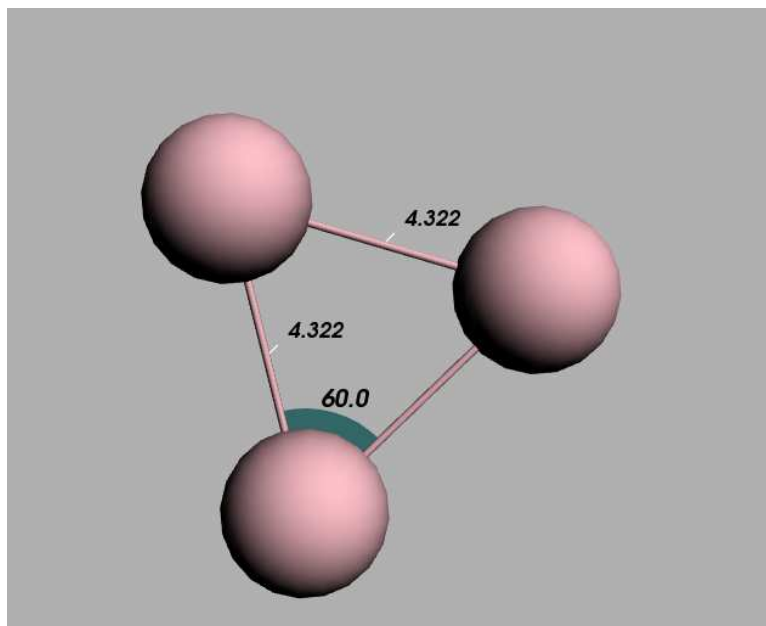
Figur 38. Denne figuren viser $\text{H}_3\text{PbO}_2\text{TiH}_3$.



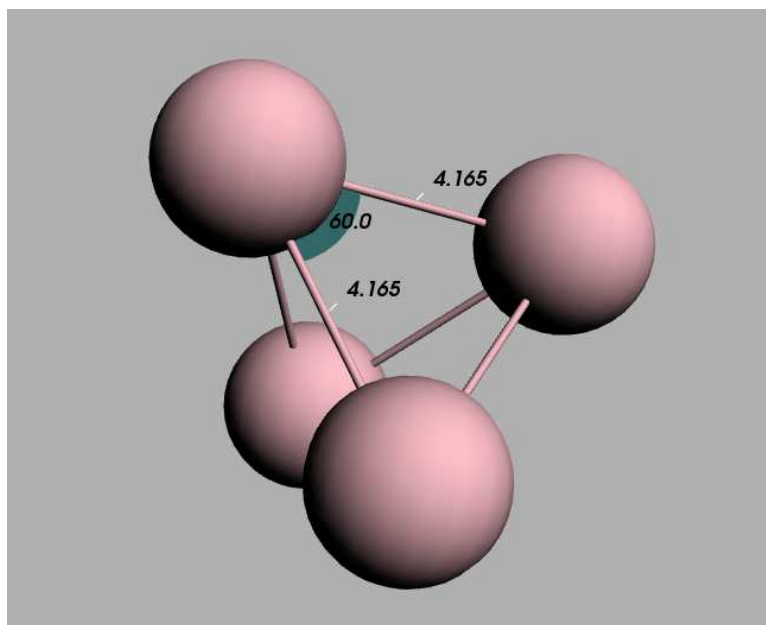
Figur 39. Denne figuren viser HOSrOTiH_2 .

8.2.3 Sr-molekyler

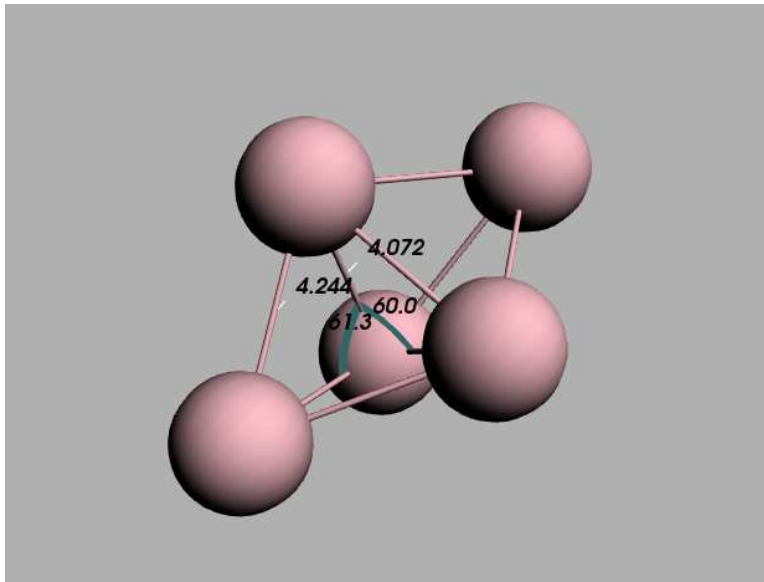
Her vil det bli presentert figurer for forskjellige strontium-molekyler. Ulike vinkler og bindingslengder vil også bli vist, for å gi et inntrykk av symmetrien i disse molekylene.



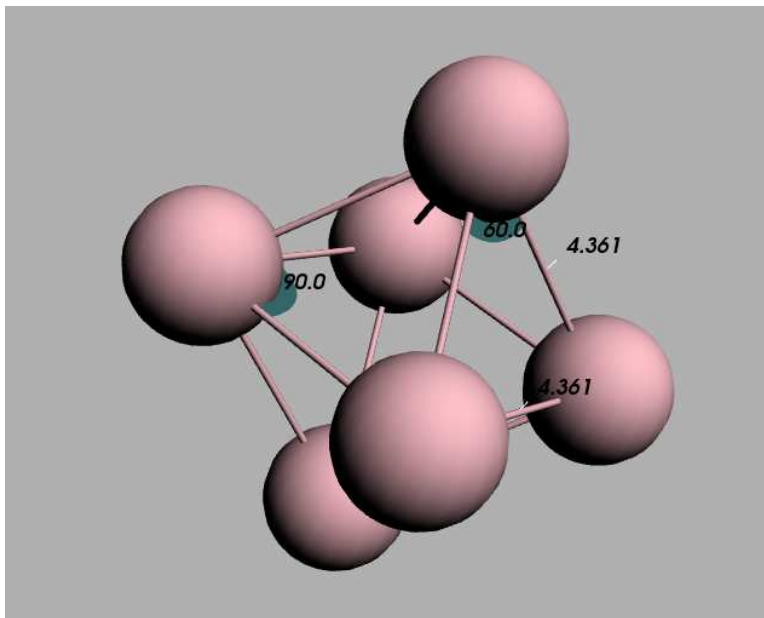
Figur 40. Denne figuren viser geometrien for Sr_3 .



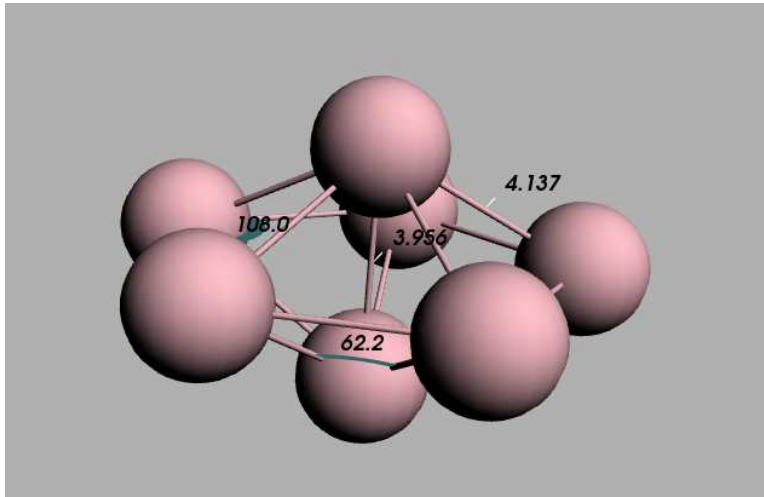
Figur 41. Denne figuren viser geometrien for Sr_4 .



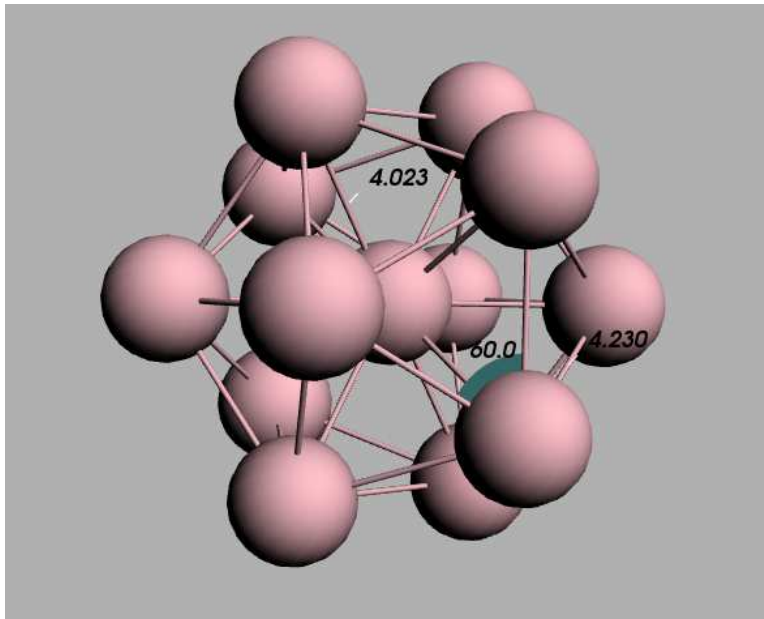
Figur 42. Denne figuren viser geometrien for Sr₅.



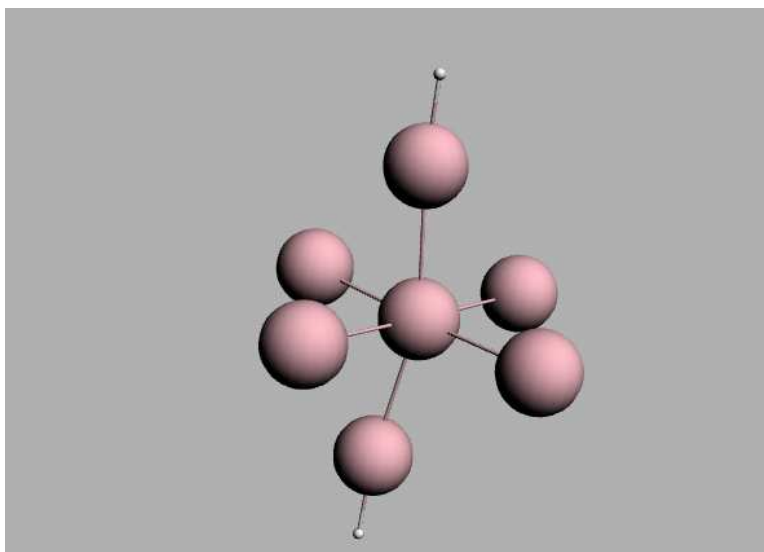
Figur 43. Denne figuren viser geometrien for Sr₆.



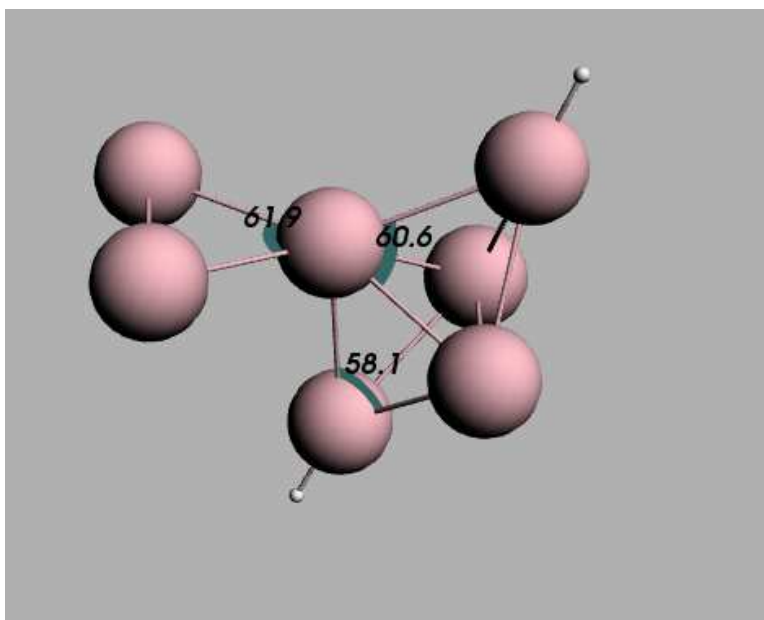
Figur 44. Denne figuren viser geometrien for Sr₇.



Figur 45. Denne figuren viser geometrien for Sr₁₃.



Figur 46. Denne figuren viser geometrien for HSr_7H . Dette var testgeometrien vi prøvde ut, som nevnt i kapittel 4.2.3.



Figur 47. Denne figuren viser geometrien for HSr_7H etter geometrioptimering, som nevnt i kapittel 4.2.3.

8.3 Vedlegg 3

I dette vedlegget vil det bli gitt tabeller over ulike bindingsstrek, vinkelbøyinger og vinkelvridninger for forskjellige kombinasjoner av strontium, bly, titan og oksygen, samt hydrogen. En oversikt over molekylene som har blitt undersøkt her kan finnes i tabell 1.

8.3.1 Bindingsstrek

<i>Avstand (Å)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Avstand (Å)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
1.30	-616.96	2.25	-654.66
1.41	-636.44	2.36	-653.36
1.51	-648.15	2.46	-652.22
1.62	-654.68	2.57	-651.26
1.72	-657.71	2.67	-650.52
1.83	-658.47	2.78	-649.98
1.93	-657.80	2.88	-649.64
2.04	-657.28	2.99	-649.67
2.14	-656.02	3.09	-650.04
		3.20	-650.60

Tabell 14: Beregnede verdier for bindingsstrek mellom 1.3 Å og 3.2 Å for $\text{H}_3\text{Ti}_2\text{H}_3$.

<i>Avstand (Å)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Avstand (Å)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
1.6	-246.16	2.5	-337.72
1.7	-289.94	2.6	-333.07
1.8	-318.01	2.7	-328.23
1.9	-334.85	2.8	-323.35
2.0	-343.85	2.9	-318.55
2.1	-347.47	3.0	-313.90
2.2	-347.54	3.1	-309.44
2.3	-345.39	3.2	-305.22
2.4	-341.94	3.3	-301.22

Tabell 15: Beregnede verdier for bindingsstrek mellom 1.6 Å og 3.3 Å for HSrOH .

<i>Avstand (Å)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Avstand (Å)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
1.0	208.08	1.6	-428.71
1.1	-55.50	1.7	-426.17
1.2	-222.44	1.8	-416.45
1.3	-325.39	1.9	-402.83
1.4	-384.39	2.0	-387.44
1.5	-419.07	2.1	-371.61
		2.2	-356.17

Tabell 16: Beregnede verdier for bindingsstrek mellom 1.0 Å og 2.2 Å for H₂TiO.

8.3.2 Vinkelbøying

<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
50	-184.47	117.8	-293.10
60	-242.93	120	-290.53
70	-245.99	130	-285.10
80	-232.04	140	-274.06
90	-213.60	150	-258.43
100	-277.06	160	-239.34
110	-288.76	170	-219.86
		180	-218.63

Tabell 17: Beregnede verdier for vinkelbøying mellom 50° og 180° for O₃.

<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
127.06	-320.63	153.53	-333.05
132.35	-323.66	158.82	-334.63
137.65	-326.45	164.12	-335.86
142.94	-328.96	169.41	-336.76
148.24	-331.17	174.71	-337.29
		180	-337.46

Tabell 18: Beregnede verdier for vinkelbøying mellom 127.06° og 180° for OPbO.

<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
90.00	-533.20	137.65	-542.67
95.29	-535.58	142.94	-542.60
100.59	-537.48	148.24	-542.44
105.88	-539.03	153.53	-542.23
111.18	-540.27	158.82	-542.00
116.47	-541.23	164.12	-541.78
121.76	-541.91	169.41	-541.60
127.06	-542.36	174.71	-541.48
132.35	-542.60	180.00	-541.44

Tabell 19: Beregnede verdier for vinkelbøying mellom 90° og 180° for HOSrOH.

<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
90.00	-436.03	137.65	-434.94
95.29	-442.17	142.94	-430.09
100.59	-446.11	148.24	-424.97
105.88	-448.21	153.53	-419.81
111.18	-448.75	158.82	-414.86
116.47	-447.96	164.12	-410.41
121.76	-446.01	169.41	-406.77
127.06	-443.08	174.71	-404.31
132.35	-439.33	180.00	-403.43

Tabell 20: Beregnede verdier for vinkelbøying mellom 90° og 180° for OTiO.

<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
90.00	-439.15	137.65	-432.03
95.29	-437.71	142.94	-431.96
100.59	-436.32	148.24	-431.97
105.88	-435.11	153.53	-432.03
111.18	-434.11	158.82	-432.13
116.47	-433.32	164.12	-432.25
121.76	-432.74	169.41	-432.37
127.06	-432.37	174.71	-432.46
132.35	-432.16	180.00	-432.50

Tabell 21: Beregnede verdier for vinkelbøying mellom 90° og 180° for HSrO₂H.

8.3.3 Vinkeldreining

Vinkeldreiningen støtte på en del problemer med utregningene, dermed er det kun resultatet for H₃Ti₂H₃ som det var mulig å oppnå, og dette resultatet kan se ut til å være lite brukbart også siden det viser en meget ujevn oppførsel rundt bunnpunktet. Det har ikke vært tid til diskusjon av grunnen til dette, så resultatene presentert i tabell 22 må tas med en smule forsiktighet, ja endog muligens gjøres om igjen. Det får dog være en beslutning som tas ved en eventuell videreføring av dette arbeidet.

Dreiningen har foregått ved å justere vinkelen som spennes ut av et hydrogenatom tilknyttet det ene titanatomet, de to titanatomene og et hydrogenatom tilknyttet det andre titanatomet.

<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>	<i>Vinkel (Grader)</i>	<i>Energi (kcal/mol)</i>
40.00	-654.04	70.00	-658.03
43.33	-655.49	73.33	-654.87
46.67	-656.72	76.67	-653.72
50.00	-657.66	80.00	-652.62
53.33	-658.26	83.33	-651.66
56.67	-658.47	86.67	-650.88
60.00	-658.35	90.00	-650.30
63.33	-658.48	93.33	-649.90
66.67	-658.35	96.67	-649.68
		100.00	-649.61

Tabell 22: Beregnede verdier for vinkeldreining mellom 40° og 100° for H₃Ti₂H₃.