

Parametrisering av kraftfelt for ReaxFF med H, C, Si og Ge

Magne Inderberg Søby

Master i lærerutdanning med realfag
Oppgaven levert: Juni 2008
Hovedveileder: Jon Andreas Støvneng, PHYS

Sammendrag

Det er laget et treningssett for å parametrisere et kraftfelt for ReaxFF gjennom DFT beregninger for systemer bestående av H, C, Si, Ge. Det er gjort beregninger på 45 molekyler med forskjellige endringer av strukturer som strekk av bindinger, bøyning av 1-3ledds vinkler og endring av torsjonsvinkel. Dette er inkludert som geometrier og energier. Det er gjort beregninger på reaksjonsenergier for systemene. Dette er supplert med periodiske beregninger av krystallstrukturer for gjeldende atomer.

Det eksiterer per dags dato kraftfelt for ReaxFF for systemer med bindinger H-H, C-H, C-H, Si-H, og Si-Si. Det er gjort DFT beregninger som stemmer godt overens med dagens kraftfelt for energier. Også H-Si-Si-H torsjon ble godt beskrevet selv om kun Si-Si torsjon var parametrisert i kraftfeltet. ReaxFF klarer ikke å beskrive diamanstruktur for krystaller av Si og C.

Forord

Dette prosjektet er det siste arbeidet som gjøres for å fullføre en Mastergrad i fysikk med lærerutdanning ved NTNU. Det har blitt utført våren 2008 og skal tilfredsstillende 30sp(studie poeng).

Instituttet for fysikk ved NTNU gjør blant annet forskning på tredje generasjons solceller, og det er ønske om et verktøy for å simulere molekylodynamikk med store klynger. Dette eksisterer per dags dato med kvantemekaniske beregninger, men det er meget ressurs- og tidkrevende. En stipendiat forsker på solceller som består av lag med karbon, silisium og germanium. Det er tidkrevende å gjøre eksperimentelle forsøk, så å ha mulighet for å modellere dynamikken for store grupper atomer før eksperimenter starter har vært ønskelig.

Denne oppgave handler da blant annet om å parametrisere et kraftfelt for programvaren ReaxFF slik at det kan brukes til simulering konstruksjonen av solceller på atomært nivå ved bruk av C, Si og Ge terminert med hydrogen.

Utviklingen av kraftfeltet er på produksjonsstadiet, men resultatene er ikke ferdig ennå. En del av oppgaven blir derfor å sammenligne de resultater vi har fra beregninger med kvantemekaniske beregninger på eksisterende kraftfelt.

Takk til..

Takk til veiledere Jon Andreas Støvneng og Per Olof Åstrand for mange lure svar på dumme spørsmål og god hjelp med oppgaven. Takk til Adri van Duin for filer som beskriver eksisterende kraftfelt i ReaxFF.

Big bear-hug to Emiliano Pombo for all the help with all the linux perl scripting and regex commands.

Innhold

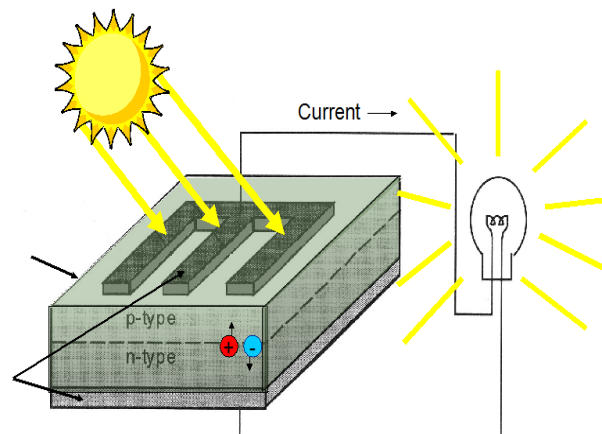
1	Innledning	5
1.1	Solceller	5
1.2	Krystallstrukturer	8
2	Kraftfelt	9
2.1	Generelt	9
2.2	Ikke-reaktive kraftfelt	10
2.3	Reaktive kraftfelt	10
2.4	ReaxFF	11
3	Kvantemekanikk innledning	13
4	Density Functional Theory	15
4.1	Innledning	15
4.2	Teori	16
4.3	Local Density Approximation	17
4.4	Exchange forbedring	18
4.5	Correlation forbedring	19
5	Metode	19
5.1	Programvare	19
5.2	Basis sett	19
6	Resultater	21
6.1	Resultater fra ReaxFF og DFT	21
7	Diskusjon	31
8	Molekyler i treningssettet	34

1 Innledning

1.1 Solceller

Så mye som $89PW(10^{15}W)$ energi ankommer jordens overflate, og vi mennesker forbruker omtrent $15TW(10^{12}W)$. Vi har altså mye energi som kan utnyttes, og i verden i dag med økende energiforbruk er det et marked for å utvikle teknologi for å utnytte denne energien. Solenergi har fordelen, i tillegg til det å være konstant (bare avhengig av været), at den kommer også til å ha mye lengre levetid enn for eksempel fossile energikilder.

Solenergi transformeres direkte til elektrisitet ved bruk av solceller. Disse har tradisjonelt bestått av to halvledere med p doping og n doping. To halvledere satt sammen som er dopet med hver sin type dopatomer, gir opphav til en barriere og interne elektriske felt som må til for å få noe effekt ut av en slik solcelle.

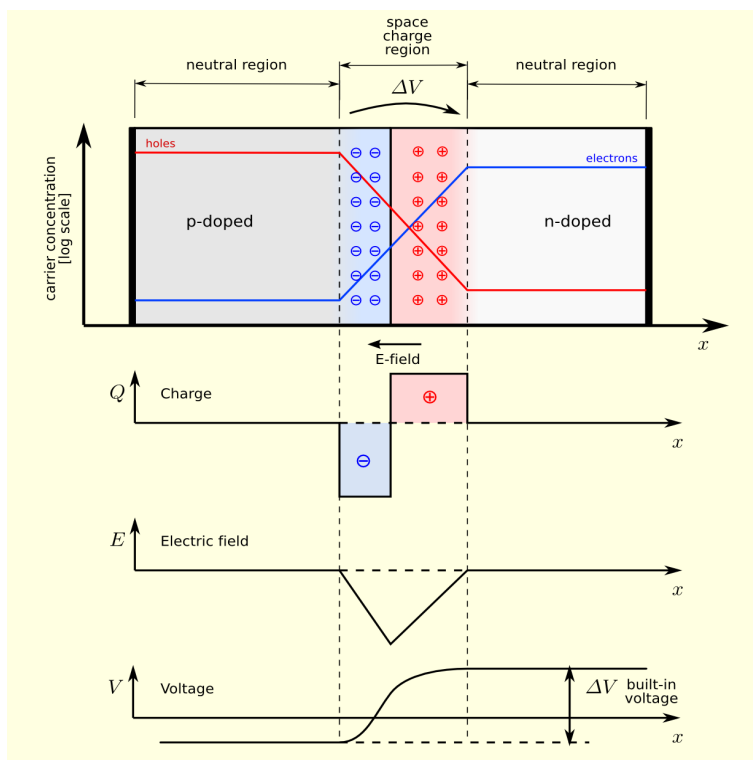


Figur 1: Beskrivelse av en solcelle og hvordan dopingmaterialene plasseres i forhold til innkommende sollys

Hensikten med å bruke to materialer dopet med n og p er å skape et internt elektrisk felt. Fotoner som kommer inn fra sola eksiterer elektron-hull par, og et internt elektrisk felt vil sørge for at en del av elektronene og hullene forsvinner ut i kontaktene. Vi får da generert en elektrisk strøm. Uten et elektrisk felt vil elektron-hull parene rekombinere, og den elektriske strømmen er tapt.

Selv med np-doping og et elektrisk felt er det fortsatt mye tap i en solcelle. De forskjellige halvledermaterialene kan bare absorbere lys i visse deler av spektraet. Lyset er kvantisert slik at bare fotoner med høy energi (avhengig av materialet) kan slå løs elektroner og danne elektron-hull par. Hvis fotoner med for høy energi kommer inn, ek-

siteres elektronene til et enda høyere energinivå før de faller ned til energinivået til ledningsbåndet. Vi får energitap i form av varme for cella som tilsvareer differansen mellom de to energiene. En overflate vil også ha en viss refleksjon av sollys. Defekter i krytallene fører også til tap av energi ved at energien i fotonene blir absorbert for samme verdier for vibrasjonsfrekvensene for krytallstrukturene.



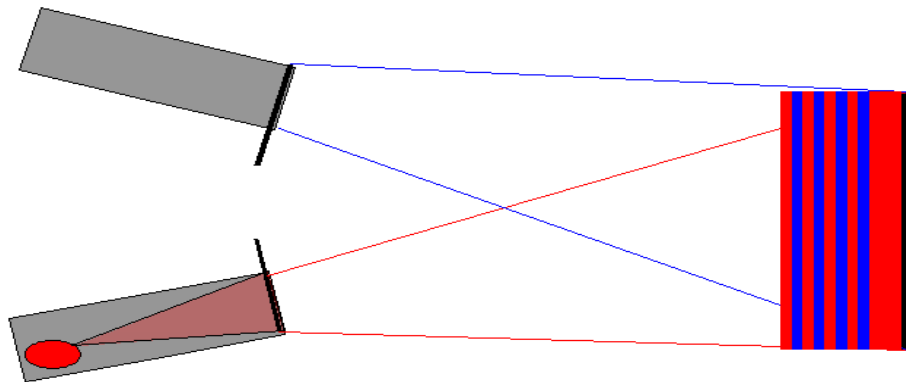
Figur 2: De to linjene i den øverste figuren beskriver konsentrasjonen av hull og elektroner. Den nest øverste figuren beskriver hvor det vil være overskuddsladninger for at det elektriske feltet vil dannes. Figur nummer 3 (fra toppen) viser hvordan det elektriske feltet forandrer på seg. Det dytter på ladninger i området hvor det er overskuddslektroner og trekker i det andre området. Dette ser vi på at stigningen til grafen skifter fortegn ved barriereposisjonen. På figur nummer 4 ser vi hvordan det innebygde potensialet forandrer seg i cella, som følge av ladningsfordelingen og da det elektriske feltet. Publisert på <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Pn-junction-equilibrium-graphs.png> under GNU Free Documentation License

Hvis man bare tar hensyn til tap i innkommende fotoner med for høy eller for lav energi, vil det være en teoretisk maksimal effekt på omtrentlig 30% i en solcelle (se [16]). Da antas termisk likevekt og at ett foton tilsvarer ett elektron-hull par. Dette lar seg gjøre med et båndgap på mellom 1.2 og 1.4eV.

Tross den relativt lave effekten, bygges det stadig flere og større systemer for å produsere elektrisitet¹. Interessen for å gjøre selve solcellen mer effektiv er derfor stor, og det forskes kontinuerlig. Siden båndgapet mellom valensbåndet og ledningsbåndet er en gitt størrelse og alle elektroner (eller hull) som eksiteres uten å komme helt opp representerer energitap, kan det være av interesse å innføre flere energibånd mellom valensbåndet og ledningsbåndet.

En måte å få gjort dette på er å konstruere solceller med kvanteprikker. Dette gir en mulighet til å øke effektiviteten opp mot 66%^[14]. En kvanteprikk er en samling atomer (gjerne en halvleder) hvor noen eksiterte egentilstander til elektronene kan være bundet i tre romlige dimensjoner. Til sammenligning vil en kvantebrønn gi bundne tilstander i en romlig dimensjon.

Måten dette lages på i en solcelle, er at det legges lagvis halvledermaterialer med forskjellige gitterkonstanter.



Figur 3: Halvledermaterialene legges lagvis som stråler fra to forskjellige kilder. Disse kan lukkes og åpnes etter ønske slik at tykkelsen på lagene kan kontrolleres godt.

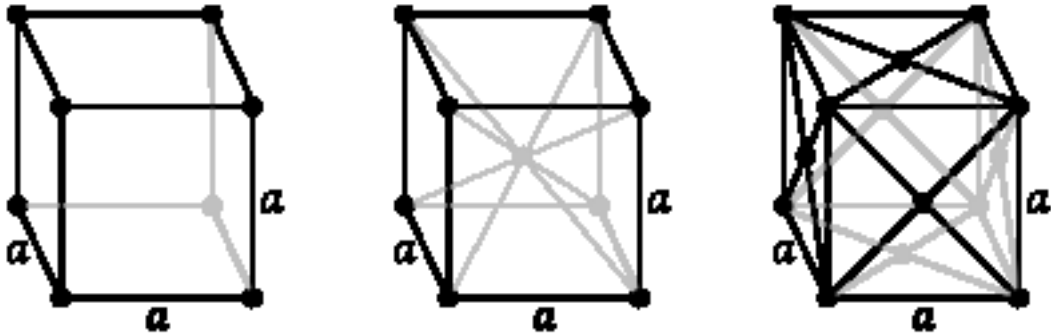
Effekten av forskjellige gitterkonstanter er at når denne cellen konstrueres vil materialet med størst gitterkonstant tilpasse seg den med mindre gitterkonstant. Effekten er at utstrekningen av materialet i dimensjonen som ikke ligger mot det andre materialet vil forandre seg og materialet vil få en økt spenning. Etersom det legges flere lag vil spenningen øke til det kollapser. Materialet med størst gitterkonstant vil tilpasse det med mindre, og overskuddsmaterialet vil danne øyer for å minske spenningen. Det er her det dannes kvanteprikker.

¹Kraftverk med 72 000 solceller bygget i USA, desember 2007. <http://www.nextenergynews.com/news1/next-energy-news12.18c.html>

1.2 Krystallstrukturer

Ett sett atomer plassert i en viss struktur som repeterer seg selv i systemet er hva vi kalles en krystallstruktur. En kan tenke seg atomer som sammen danner mange små bokser som er periodisk oppstilt ved siden av hverandre. Disse boksene kan ha forskjellige symmetriske egenskaper med utgangspunkt i hvor atomene som danner boksene er plassert, og hvor mange atomer som danner de enkelte boksene. Hvis man tenker for seg disse boksene som ter-dimensjonale objekter finnes det 14 forskjellige slike strukturer[8]. De kalles *Bravais* strukturer.

De strukturene som blir omtalt i denne teksten er



Disse har kubiske strukturer så alle sidelengdene er like lange. Å plassere slike ved siden av hverandre i alle retninger skaper da et krystallgitter. Gitterkonstanten i et slikt system vil da være a , gitt at sidelengden, er gitt som a . Alle kjente krystallstrukturer passer inn i en av de 14 strukturene (3 som er direkte beskrevet her).

Hvis noen atomer avviker fra en perfekt beskrivelse av et *Bravais* kan både de elektriske og termiske egenskapene til strukturen forandres. Avvik fra den gitte strukturen kalles *defekter*.

Krystallstrukturer har også vibrasjonsfrekvenser, som beskrives gjennom fononer. Man ser på atomene satt sammen som fjærer, og siden antallet atomer er endelig blir fononene kvantisert.

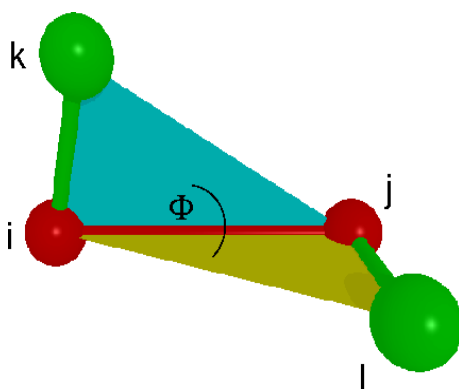
2 Kraftfelt

2.1 Generelt

Utgangspunktet for teorien for kraftfelt er at man ser på atomer som partikler og ønsker å beskrive kreftene mellom disse ved hjelp av klassisk mekanikk. På enklest mulig måte kan man si at man plasserer atomer som punkter i rommet og antar at de er koblet sammen med mekaniske fjærer.

$$E(\vec{r}) = E_{bindinger}(\vec{r}) + E_{1-3ledd}(\vec{r}) + E_{torsjon}(\vec{r}) + E_{elektrostatisk}(\vec{r}) + E_{vdW}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Hvert energiledd er en sum over atomer i systemet. Eksempelvis vil et C_2H_6 molekyl ha 7 energiledd for de kovalente bindingene. 1 C-C ledd og 6 like C-H ledd. Det første leddet beskriver hvordan energien forandrer seg for systemet ettersom bindingslengden mellom to atomer forandrer seg. Det andre leddet beskriver hvordan energien til systemet forandrer seg hvis man endrer på en vinkel som tre atomer danner. Torsjonsleddet beskriver energien når torsjonsvinkelen forandres.



Figur 5: Illustrasjon på hvordan en torsjonsvinkel er definert i et 4 atomers molekyl. Vi ser at atomene k-i-j-l danner en vinkel mellom planene definert ved atomene k-i-j og i-j-l. Torsjonsvinkelen er da vinkelen mellom planene her definert ved Φ .

Bilde hentet fra http://www.itap.physik.uni-stuttgart.de/~imd/userguide/util_config.html Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Stuttgart

Det elektrostatiske potensialet kommer fra coulombpotensialet hvor vi ser på punktladninger gitt som

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Her er da q_k ladningen til atom nr k , som befinner seg i ny posisjon \vec{r}_k . Permittiviteten i vakuum er konstanten ϵ_0 .

Van der Waals interaksjonene kan bli modellert med et Lennard-Jones potensial

$$E_{vdW} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

med ϵ_{ij} som beskriver dybden i potensialbrønnen for energien mellom to atomer. Den endelige avstanden hvor $E_{vdW} = 0$ beskrives med σ_{ij} , og lengden mellom atomene er r_{ij} .

2.2 Ikke-reaktive kraftfelt

Ikke-reaktive kraftfelt forutsetter en gitt bindingsstruktur i molekylene som modelleres og den type kraftfelt tillater ikke at bindinger brytes. De interne potensialene kan da for eksempel modelleres med harmoniske potensialer. Eksempelvis

$$E_{bindinger} = \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2 \quad (2.4)$$

$$E_{1-3ledd} = \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.5)$$

Konstantene k_r og k_θ beskriver størrelsen av potensialet, og r_0 og θ_0 er referansepunkter for bindingslengde og vinkelen i et 1-3ledd. Vi ser at ved uendelig lange bindingslengder vil potensialet gå mot uendelig, så disse funksjonene vil ikke tillate å bryte bindinger. Torsjonsleddet defineres ofte utifra

$$E_{torsjon} = c_n \cos(n(\varphi - \varphi_0)) \quad (2.6)$$

som beskriver rotasjon omkring en n -tallig rotasjonsakse.

2.3 Reaktive kraftfelt

For å kunne modellere systemer som forandrer seg i kjemisk forstand over tid, er man også interessert i kraftfelt hvor bindinger kan brytes

og dannes. Dette er som sagt ikke mulig i ikke-reaktive kraftfelt. Siden bindingene skal kunne forandre seg (og brytes og oppstå) må reaktive kraftfelt ha en metode for å beskrive bindingene som er tilstede i et system.

En metode som er utviklet for å takle dette problemet er innføringen av *Bond Order*. *Bond Order* er funksjoner som med de samme parametrene som brukes til å beskrive ikke-reaktive kraftfelt kan beskrive flere forskjellige bindingstilstander for atomer. For eksempel, kovalente enkeltbindinger, dobbeltbindinger og trippelbindinger. Med dette kan *Bond Order* funksjoner da brukes til å kunne beskrive kjemiske reaksjoner mer korrekt.

Bond Order (omtalt som BO heretter) er et konsept utviklet av L. Pauling[1]. BO er konkret et tall mellom 1 og 3 som beskriver bindingen mellom to atomer. Eksempelvis er BO til H-H 1 mens BO til C=C er 2. Det er utviklet flere potensialer som bruker BO, eksempelvis Tershoff potensial som her beskriver et potensial mellom to atomer,

$$E_{ij} = E_R(r_{ij}) + b_{ij}E_A(r_{ij}) \quad (2.7)$$

Et annet eksempel er et Brenner potensial,

$$E_{ij} = E_R(r_{ij}) + \bar{b}_{ij}E_A(r_{ij}) \quad (2.8)$$

Her er E_R angitt for potensialet som beskriver de frastøtende kreftene mellom atomene, mens E_A beskriver tiltrekningskraften. Forskjellen her er hvilke parametre som tas med i BO-funksjonen b_{ij} og \bar{b}_{ij} . Hensikten med BO-funksjonene er å beskrive at styrken i bindinger er avhengig av omgivelsene, det vil si andre atomer. Eksempelvis vil den være lavere med mange andre atomer nærliggende. Begge potensialene tar hensyn til bindingslengder og vinkler mellom atomene, mens Brenner i tillegg bruker funksjonaler av antall atomer i systemet. BO-funksjonene er avhengige av å måtte parametriseres for hvert enkelt atom som skal brukes.

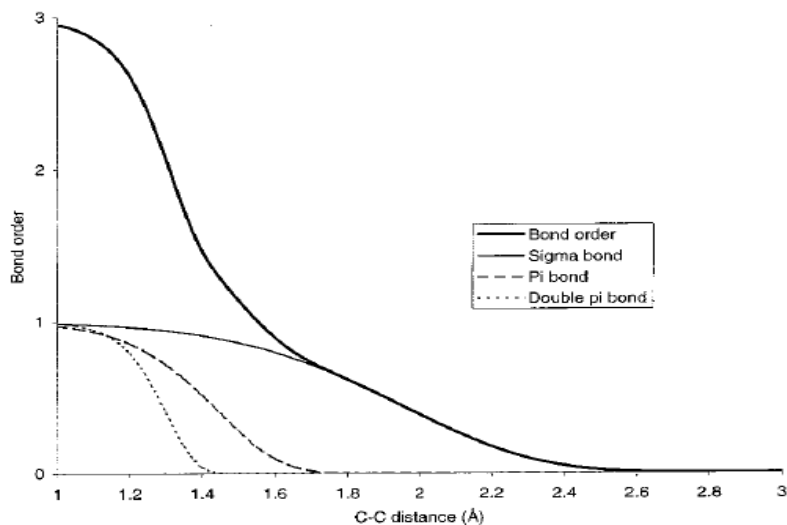
Eksempel på parametrisering av Tershoff potensial for Si og C kan finnes i [19]. Parametrisering av hydrokarboner kan finnes i [5].

2.4 ReaxFF

Som andre kraftfelt bruker *ReaxFF* en totalenergi som er en sum av partielle energier.

$$E_{system} = E_{binding} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{torsjon} + E_{vdW} + E_{elektrostatisk} \quad (2.9)$$

ReaxFF bruker BO til å beskrive alle de interne potensialene, samt korreksjons termene ($E_{over} + E_{under} + E_{pen}$). BO blir beregnet utifra σ , π og $\pi\pi$ bindinger.



Figur 6: BO funksjoner for tre typer bindinger mellom to C atomer [20]

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp[p_{bo,1}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}})^{p_{bo,2}}] + \exp[p_{bo,3}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}})^{p_{bo,4}}] + \exp[p_{bo,5}(\frac{r_{ij}}{r_0^{2\pi}})^{p_{bo,6}}] \quad (2.10)$$

For bruk av *ReaxFF* må tall for $p_{bo,k}$ parametriseres. Dette er for eksempel gjort for silisiumoksid-molekyler [2] ved hjelp av kvantemekaniske beregninger.

ReaxFF bruker da disse BO til å beregne energipotensialer for bindinger, 1-3ledd og torsjonsvinkler. Eksempelvis er det viktig at energibidraget fra 1-3ledds valensvinkler går mot 0 når BO'ene til ett eller flere av atomene går mot 0.

3 Kvantemekanikk innledning

Kvantemekanikken ble utviklet av europeiske fysikere på 1920-tallet [10] fordi en rekke eksperimentelle resultater ikke var forenlige med den klassiske fysikken. Man hadde tidligere observert ting som ikke kunne forklares, men det oppstod problemer når man gjorde klassiske beregninger på fenomener som ikke stemte overens med eksperimenter.

En kvantemekanisk bølge med tilhørende partikkel kalles vanligvis en bølgefunksjon, ψ . Den inneholder alt av informasjon om partikkelen den beskriver, så målet med kvantemekanikken er å finne løsningen på den. Dette refererer da til å løse Schrödingerligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Hvis potensialet V er uavhengig av tiden, kan vi skrive ligningen som et produkt av den romlige bølgefunksjonen og den med hensyn på tiden, $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})T(t)$ [13]. Dette gir oss en mulighet til å regne ut energien(e) for en partikkel.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Uttrykket i klammeparentes i forrige ligning er *Hamilton-operatoren* slik at det blir skrevet som $H\Psi = E\Psi$ hvor

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]$$

som er summen av den kinetiske energien og den potensielle. Det er relativt få systemer som kan løses eksakt. De som kan er partikkel i boks, harmonisk oscillator, partikkel på ring, partikkel i kule, hydrogenatomet samt en del andre mer eller mindre enkle systemer. Alle disse trenger grensebetingelser for å la seg løse. utfordringen i å løse mangepartikkelsystemer kvantemekanisk.

Det finnes ingen eksakte løsninger av Schrödingerligningen for systemer som involverer tre eller flere partikler. Når vi får atomer med to eller flere partikler må vi også ta hensyn til *spinn* til hver partikkel. Spinn defineres utifra det magnetiske kvantetallet m_s , som for elektroner kan være $\pm\frac{1}{2}$. Elektroner er *fermioner* slik at de kan okkupere en gitt romlig tilstand med henholdsvis spinn opp og spinn ned ($\pm\frac{1}{2}$).

Hvilemassen for protoner er 1836 ganger så stor som elektronets. Dette medfører at forflytning av en atomkjerne vil gjøre at de tilhørende

elektronene vil omstille seg omtrent momentant. Ved da å anta at elektronenes bølgefunksjon kun er avhengig av posisjonen av atomkjernen får vi en separasjon av den totale bølgefunksjonen

$$\Psi_{tot}(\text{nukleoner}, \text{elektroner}) = \Psi(\text{nukleoner})\Psi(\text{elektroner}) \quad (3.3)$$

Dette er *Born-Oppenheimer approksimasjonen*. Denne kan vi da bruke til å separere Hamiltonoperatoren for nukleoner og elektroner, $H = H_{elektroner} + H_{nukleoner}$.

$$H\Psi = (H_{el} + H_{nu})\Psi_{el}\Psi_{nu} = E\Psi_{el}\Psi_{nu} \quad (3.4)$$

$$= \left(-\sum_i \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{n \neq m} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n - \vec{r}_m|} - \sum_{in} \frac{e^2 Z(n)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n - \vec{r}_m|} \right) \Psi_{el} \quad (3.5)$$

$$+ \left(-\sum_n \frac{\hbar}{2m_n} \nabla_n^2 + \sum_{n \neq m} \frac{e^2 Z(n)Z(m)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n - \vec{r}_m|} \right) \Psi_{nu} \quad (3.6)$$

Det vi ønsker ved videre metoder er derfor å kunne beregne $H_{el}\Psi_{el}$ slik at vi får energier for hele systemet. Dette må beregnes kvantemekanisk på grunn av elektronets egenskaper som spinn.

Det vi ønsker er å beregne molekylorbitaler. Ved bruk av *Born-Oppenheimer approksimasjonen* kan dette reduseres til molekylorbitalene for elektronene, men vi ender fortsatt opp med problemer med mange partikler. Man kan ikke løse systemer med mange partikler analytisk med kvantemekanikk. Det er derfor utviklet mange metoder for å løse disse numerisk. Et av problemene er å kunne avgjøre om en funnet bølgefunksjon er bedre enn en annen. Dette løses ved hjelp av et variasjonsprinsipp,

$$\frac{\int \psi_i^* H \psi_i d\vec{r}}{\int \psi_i^* \psi_i d\vec{r}} \geq E_0 \quad (3.7)$$

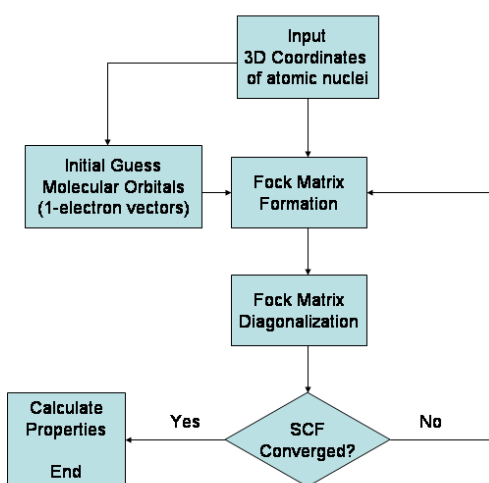
Jo nærmere vi kommer grunntilstanden, jo lavere blir energien. Enpartikkel bølgefunksjoner er her beskrevet som

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (3.8)$$

DDet vil si en lineær kombinasjon av atomære orbitaler. Dette brukes så i en *Fock-operator* ($f_j(1)$)

$$f_j(1) = H^{kjern}(1) + \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (3.9)$$

$J_j(1)$ er coulomb operatoren, $K_j(1)$ er *exchange* operatoren og H^{kjern} er (3.6). Disse er bygd opp av de opprinnelige atomære orbitalene, og ettersom man regner ut nye orbitaler oppdateres disse, man får en ny *Fock-operator*. Dette pågår til man får grunntilstandene. 7 illustrerer en slik iterativ algoritme.



Figur 7: Illustrasjon av prosessen for en Hartree Fock beregning. Det er diagonaliseringen av matrisen som er det som krever regnekraft. Iterasjonen foregår til forandringen i elektronenergien fra en iterasjon til den neste er under en valgt verdi.

Bildet hentet fra wikipedia under GNU Free Documentation License, Version 1.2

Metoden vi har benyttet er en annen type kvantemekaniske beregninger.

4 Density Functional Theory

4.1 Innledning

På slutten av 1920 tallet ble det utviklet en sammenheng mellom den kinetiske energien til elektroner og elektrontettheten. Thomas-Fermi modellen (1927) ble utviklet for å beskrive tettheten av elektroner i et atom. De brukte en basis av statistiske modeller og kom frem til

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) \partial^3 \vec{r} \quad (4.1)$$

$\rho(r)$ er elektrontettheten og den avhenger ikke av $3N$ variable, men heller av den romlige koordinaten \vec{r} . T_{TF} er en funksjonal av $\rho(r)$. En funksjonal lar en funksjon bli avbildet til en skalar. De kunne med denne modellen beregne energien til et system ved i tillegg å bruke de klassiske beskrivelsene av nukleon-elektron potensialet samt elektron-elektron potensialet. TF-modellen hadde en del svakheter men det er vist at for eksempel vil tettheten av ladning være uendelig ved kjernen, men den vil ikke avta eksponensielt, men som r^{-6} [12].

4.2 Teori

Hohenberg og Kohn gjorde et gjennombrudd på fronten for DFT når de i 1964 [15] viste at energien for grunntilstanden og andre egenskaper kunne defineres fra elektrontettheten. Funksjonalen for energien kan da skrives som

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\partial\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (4.2)$$

Den store utfordringen her er å finne $F[\rho(\vec{r})]$. Elektrontettheten er gitt for en bølgefunksjon som

$$\rho(r) = \psi(r)\psi^*(r) = |\psi(r)|^2 \quad (4.3)$$

slik at for et system med N elektroner vil den totale elektrontettheten være

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.4)$$

Vi ser da her at ved å bruke elektrontettheten som input for våre beregninger får vi mange færre variable enn hvis vi hadde brukt bølgefunksjoner. Bølgefunksjonen for hvert elektron vil ha $3N$ variable, mens for elektrontetthet ender vi opp med den romlige koordinaten \vec{r} .

For ett sett med elektroner som påvirker hverandre ble det foreslått at løsningen kunne tilnærmes med

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{KE}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (4.5)$$

som er summen av den kinetiske energien, elektron-elektron coulomb potensialet, og det siste leddet som skal beskrive bidragene fra *exchange* og *correlation*. Hvis man skriver ut dette vil det se ut som (innsatt (4.5) i (4.2))

$$E[\rho(\vec{r})] = - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) \right) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (4.6)$$

Hvorav den kinetiske energien (andre ledd) er den samme som for et system med elektroner som ikke er i påvirkning fra hverandre. E_{XC} finnes ved at potensialet for "exchange" og "correlation" henger sammen med energien som

$$V_{XC}[\vec{r}] = \left(\frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right) \quad (4.7)$$

Ligning (4.6) og (4.9) utgjør sammen med (3.8) er det som kalles Kohn-Sham ligningene (heretter omtalt som KS) [22]. Input for å løse DFT beregninger er da ett sett med orbitaler for å løse elektronenergien. Dette ønsker vi å gjøre fordi variasjonsprinsippet sier oss at (jfr 3.7)

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \geq E_{GT} \quad (4.8)$$

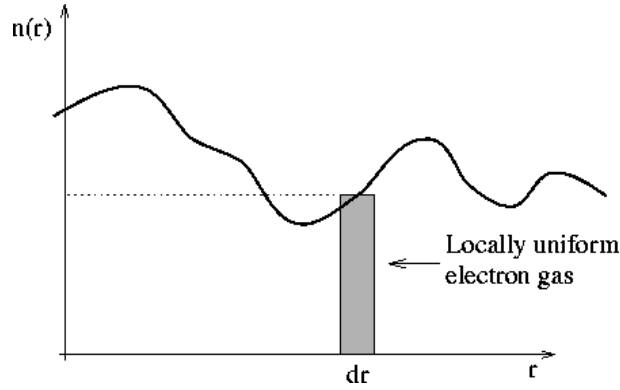
Hvor E_{GT} er energien for grunntilstanden. (Se blant annet [12] for bevis). I tillegg må vi ha en tilnærming til E_{XC} . Metoden for å beregne DFT blir altså

1. Man starter med ett sett elektronorbitaler.
2. Løser dette med hensyn på KS-ligningene. Og får $\rho(\vec{r})$ fra (3.8).
3. Dette brukes med (4.6) og (4.9) for å få ett nytt sett med orbitaler.
4. Begynn på nytt til konvergens er oppnådd.

4.3 Local Density Approximation

En måte å få en tilnærming på E_{XC} er å bruke "Local Density Approximation" (heretter omtalt som LDA). Det vil si at for hvert punkt \vec{r} i

en elektrongass antar man at man kan erstatte den faktiske elektrontettheten $\rho(\vec{r})$ med en konstant elektrontetthet. Det er verd å merke seg at den konstante elektrontettheten er forskjellig for hvert punkt \vec{r} .



Figur 8: Bilde hentet fra <http://www.ewels.info/science/thesis/html/node13.html> #fig:t_fermi , Dr Chris Ewels, Institute of Materials, Nantes

Det totale bidraget fra E_{XC} kan da beregnes ved å integrere over hele rommet

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.9)$$

$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ finnes allerede gjennom beregninger i for eksempel QMC(Quantum Monte Carlo)[13] med en meget høy nøyaktighet ($\approx 0.1\%$)[22]. Tilnærmingen gir generelt gode resultater, men bedre for større systemer.

4.4 Exchange forbedring

LDA er ikke helt korrekt og har en tendens til gi noe mindre "exchange" energi for molekyler. En metode å løse dette er på å bruke en "Generalized Gradient Approximation"(GGA) for å korrigere dette. Becke[4] foreslo følgende korreksjon

$$E_X^B = -\beta \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}}}{2^{\frac{1}{3}}} \frac{x^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1} x} d\vec{r} \quad (4.10)$$

$$x = \frac{2^{\frac{1}{3}} |\nabla \rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (4.11)$$

med β som en konstant.

4.5 Correlation forbedring

Korrelasjons beskrivelsen til LDA er heller ikke helt korrekt. Dette korrigeres igjen med utgangspunkt i GGA. Lee, Young og Parr[6] utledet følgende for å tilpasse dette bedre

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{1}{1 + \partial\rho^{\frac{1}{3}}} (\rho + b\rho^{-\frac{2}{3}} [C_f \rho^{\frac{5}{3}} - 2t_w + \frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18} \nabla^2 \rho] \exp(-c\rho^{-\frac{1}{3}})) d\vec{r} \quad (4.12)$$

Den totale bidraget fra "exchange-correlation" blir da

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} - E_X^B - E_C^{LYP} \quad (4.13)$$

Dette er det man kaller BLYP funksjonale som også ble brukt i DFT beregningene gjort her.

5 Metode

5.1 Programvare

DFT beregninger ble gjort på NJORD som er en 67 IBM p575+ med 16-way noder, 1.9GHz dual-core cpus og 2464 GiB minne. Av programvare vi hadde tilgjengelig var det ADF(2007)[9] og Gaussian(03)[?] som var aktuelle. ADF ble valgt grunnet bedre kjøreegenskaper gjennom NJORD. Gaussian utnytter cpuene den blir tildelt på en node mye dårligere enn ADF. ReaxFF ble kjørt på et LINUX-cluster gjennom avdelingen for beregningskjemi her på NTNU.

Strekk av bindinger og bøyning av vinkler i DFT ble gjort ved at man satte en koordinat til en viss verdi, og låste den for så å optimere geometrien og beregne minimumsenergien. De optimerte geometriene fra DFT ble brukt som input koordinasjon for beregningene i ReaxFF. Også ReaxFF ble kjørt med låste koordinater (j.fr BOND/ANGLE/TORSION RESTRAINT i [21]).

5.2 Basis sett

Valget av basissett beskriver input for våre elektronorbitaler. Et minimalt basissett har en funksjon for hver orbital som atomet har elek-

troner i.

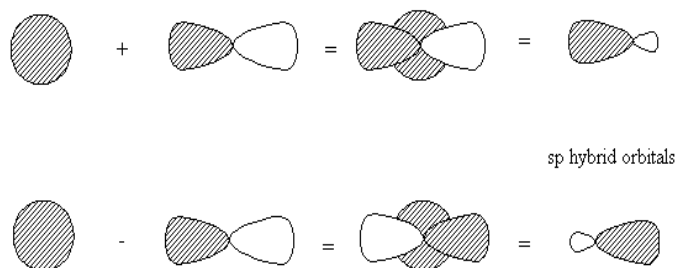
$$\Phi(\vec{r}) = \sum c_n \chi_n$$

$$\Psi = \Phi \Xi$$

Elektroner kan som tidligere beskrevet ha spinn opp eller ned slik at et minimalt basissett for eksempelvis karbonatomet har da tre basisfunksjoner, χ og med spinn funksjonen Ξ , får vi totalt 6 basisfunksjoner.

Minimale basissett har problemer med at hver radiale komponent til hver orbital ikke kan variere i en beregning. Dette medfører at orbitalene ikke kan ekspandere eller forminske i henhold til de molekylære omgivelsene. Dette kan løses ved at man innfører flere basisfunksjoner for hver orbital. Eksempelvis hvis man dobler antall basisfunksjoner, kan orbitalene lages som lineærkombinasjoner av en sammentrukket og en ekspandert.

Økt antall basisfunksjoner kan også gi problemer. Eksempelvis vil ladningsfordelingen for et hydrogen fortone seg annerledes hvis hydrogenet er i et molekyl, enn hvis det står alene. Alene vil elektrontettheten fordele seg symmetrisk omkring kjernen, mens i et molekyl, vil den tiltrekkes mot andre kjerner som er til stede. Dette kan gi et noe feil bilde av orbitalene som i eksempelet med hydrogenatomet (se figur 9).



Figur 9: Figuren lengst til venstre er et hydrogenatom med 1s orbital og en jevn ladningsfordeling rundt kjernen. Neste figur beskriver en ladningsfordeling hvis atomet hadde hatt 1p orbital. Ved å innføre polare funksjoner for man en ujevn fordeling av ladning rundt hydrogenatomet. Dette er relevant fordi atomer med høyere elektronnegativitet som binder seg til hydrogen vil skape en ujevn fordeling av ladning rundt hydrogenmolekylet (eksempelvis oksygen i vann med H_2O).

Publisert av Angel C. de Dios, Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, DC 20057
<http://bouman.chem.georgetown.edu/S02/lect12/sp.gif>

Problemer som dette løses ved at det innføres polariseringsfunksjoner i basissettet. De har et høyere kvantetall slik at de vil beskrive orbitaler med høyere energinivåer. Beskrivelsene av polare molekyler blir da bedre. Eksempelvis vil polare funksjoner for hydrogenatomet da beskrive p-orbitaler.

Basissettet brukt i ADF er av typen TZP. TZP står for "core double zeta valence triple zeta polarized basis set". Man har da her dobbelt antall basisfunksjoner for kjernen (i forhold til minimum), trippelt antall for valenselektronene samt en polariseringsfunksjon. ADF bruker typen "Slater Type Orbitals"(STO)[17]. Andre basissett kan være av typen "Gaussian Type Orbitals"(GTO). Forenklet er forskjellen på disse

$$\begin{aligned} STO &\sim \exp^{-kr} \\ GTO &\sim \exp^{-kr^2} \end{aligned}$$

TZP har delte orbitalfunksjoner for atomkjernen og valensorbitalenet. I tillegg er det i dette prosjektet brukt "frozen core" parametre. Følgende orbitaler ble "fryst" for å øke regneeffektiviteten.

- C: 1s
- Si 2p
- Ge 3p

Dette er en vanlig tilnærming fordi det er stort sett valensorbitalene som beskriver de kjemiske egenskapene til et atom.

6 Resultater

6.1 Resultater fra ReaxFF og DFT

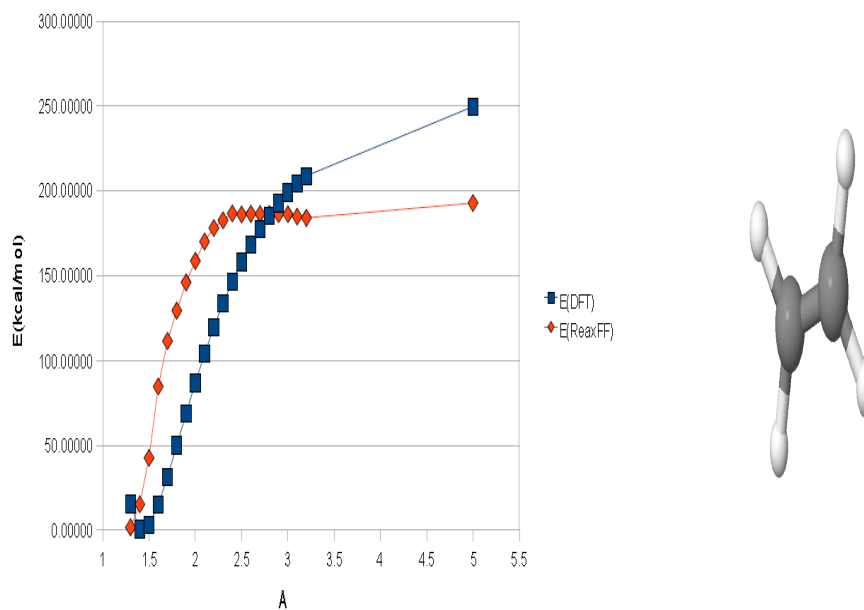
De kraftfelt som er parametrisert har både karbon, silisium og hydrogen som en del av parametriseringa. Det er beskrevet bindinger, vinkler og torsjoner mellom disse internt (altså C-C, Si-Si, H-H), samt mellom C-H, og Si-H. Alle grafer med energier er beskrevet som differanse mellom den optimerte energien for den mest stabile strukturen med frie parametre², og den optimerte geometrien i beregningspunktet med en parameter låst fast. Det siste punktet i grafer med strekk av bindinger er en differanse mellom energiene til den optimerte geometrien for startstruktur og sluttstruktur. Eksempelvis vil punktet i

²den mest stabile strukturen vil være den strukturen med lavest energi, gitt frie parametre

grafen i tabell 1 ved 5Å være differansen mellom C_2H_4 og to CH_2 , uten låste parametre.

Tabell 1: Grafen viser energien som funksjon av avstanden i C-C bindingen gitt som $10^{-10}m, \text{\AA}$, fra DFT og ReaxFF beregninger. Molekylbilder ⁴ viser tilstanden med lavest energi. Noen vil ligge mer eller mindre inn i planet for å gi en visuell bedre beskrivelse av molekylet.

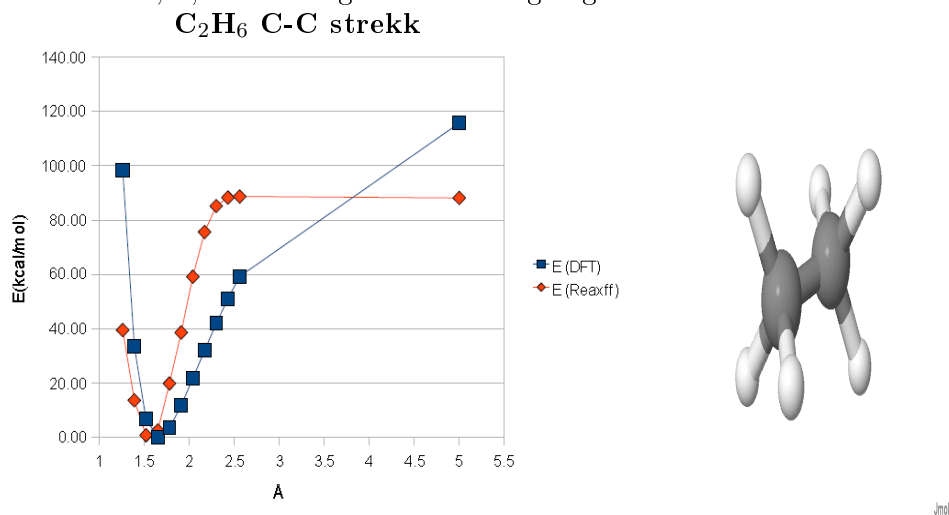
C_2H_4 C-C strekk



Molekylet er bygget som en plan struktur [23]. Hvis vi sammenligner grafen fra tabell 1 med figur 6. i [20] finner vi samme tendensen i forandring av systemets energi. Energidifferansen hvis man sammenligner punkt fra punkt varierer fra 14 kcal/mol nær den grunntilstanden hvor alle parametre er frie, til ca. 80 kcal/mol ved cirka 1.8Å. Hvis vi igjen sammenligner dette med figur 6 fra [20] ser vi at det er størst avvik i omtrent dette området. Vi ser at at begge grafene går mot 0 ved omtrentlig samme bindingslengde så den mest stabile tilstanden er omtrent den samme for ReaxFF og DFT. Vi har en differanse mellom DFT og ReaxFF på bindingslengden med tanke på minimums energien på $R_0(DFT) - R_0(ReaxFF) = 0.1\text{\AA}$.

Fra grafen i tabell 2 differanse mellom DFT og ReaxFF på bindingslengden med tanke på minimums energien på $R_0DFT - R_0ReaxFF = 0.13\text{\AA}$. Denne grafen kan også sammenligne med figur 5 i [20]. Vi ser at DFT beregningene for både eten og etan gir en høyere dissosiasjonsenergi enn det ReaxFF forutsier (se punktene ved 5Å fra grafene i tabell

Tabell 2: Grafen viser energien som funksjon av avstanden i C-C bindingen gitt som 10^{-10}m , Å, fra DFT og ReaxFF beregninger.



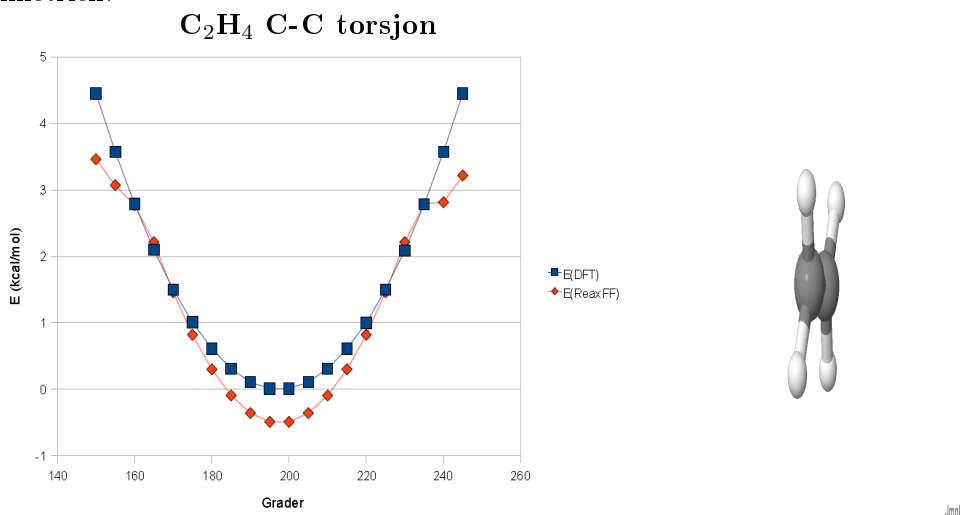
1 og 2).

$$E_{C_2H_4}(DFT) - E_{C_2H_4}(ReaxFF) = 56.79$$

$$E_{C_2H_6}(DFT) - E_{C_2H_6}(ReaxFF) = 27.58$$

Energiene er gitt i kcal/mol som i grafene. Hvis vi sammenligner dette med figur 5 og 6 i [20] finner vi de samme forskjellene.

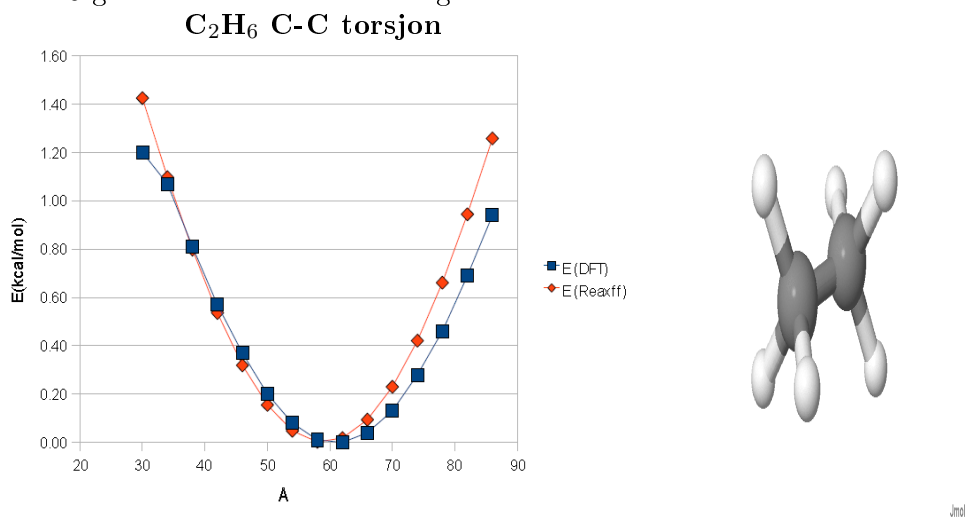
Tabell 3: Grafen viser energien som funksjon torsjonsvinkelen i grader for H-C-C-H i eten fra DFT og ReaxFF beregninger. Merk at skaleringen for energiaksen til grafen i tabell 3 er veldig liten i forhold til grafen i tabell 1. Beregningene er over et 90 graders intervall. Dette vil være nok fordi et plant molekyl som eten vil gjenta energien for strukturene på grunn av symmetrien.



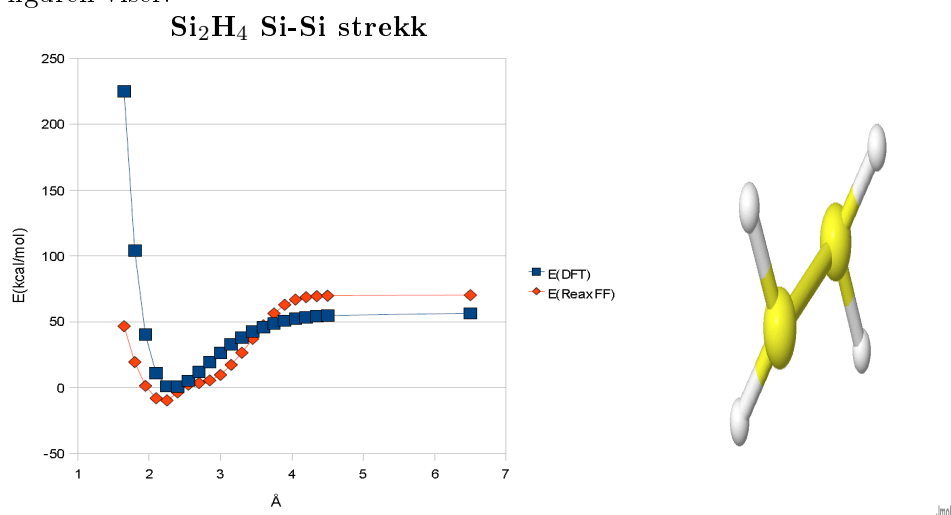
Både beregningene fra DFT og ReaxFF gir like minimumsverider for torsjonsvinkelen.
 $\Phi_0(DFT) = [195, 200]$ grader og $\Phi_0(ReaxFF) = [195, 200]$ grader.
 Reax avviker fra minimumsenergien i minimumspunktene med 0.5kcal/mol.

ReaxFF og DFT har en struktur med minimumsenergi på $\Phi_0(DFT) = 62$ grader og $\Phi_0(ReaxFF) = 58$ grader. Det bør merkes at energidifferansen fra 58 til 62 grader for både DFT og ReaxFF er på 0.01 kcal/mol.

Tabell 4: Grafen viser energien som funksjon torsjonsvinkelen i grader for H-C-C-H i etan fra DFT og ReaxFF beregninger. Beregningene er over et 60 graders intervall. Dette vil være nok fordi et plant molekyl som eten vil gjenta energien for strukturene symmetrisk etter en dreining på 60 grader. Etter 120 grader vil vi få tilbake energien vi startet med.



Tabell 5: Grafen viser energien som funksjon av avstanden i Si-Si bindingen gitt som 10^{-10} m, Å, fra DFT og ReaxFF beregninger. Det er vist eksperimentelt at Si₂H₄ har en transbøyd geometri for den mest stabile strukturen[7] som figuren viser.

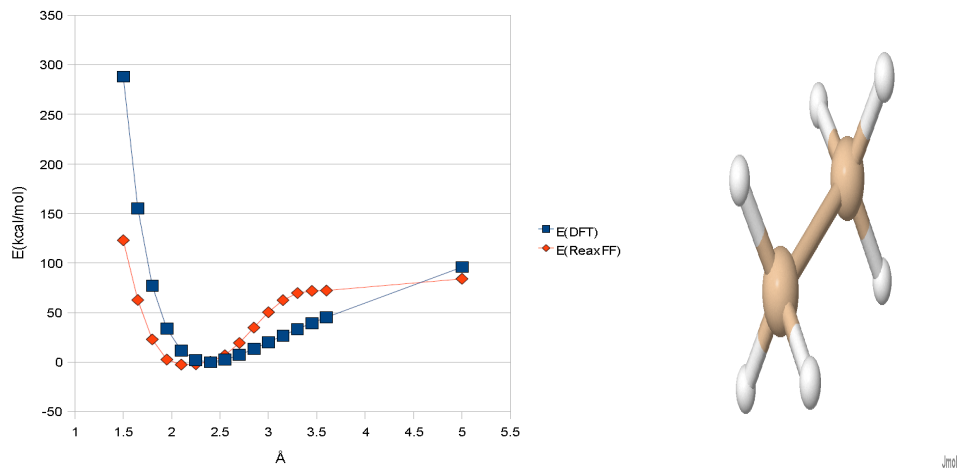


Vi har en differanse mellom DFT og ReaxFF på bindingslengden med tanke på minimums energien på $R_0(DFT) - R_0(ReaxFF) = 0.15\text{Å}$ fra grafen i tabell 5. Hvis vi sammenligner med figur 4 [3] har

den de samme verdiene for differansen i bindingslengden for minimumsenergien.

Tabell 6: Grafen viser energien som funksjon av avstanden i Si-Si bindingen gitt som 10^{-10}m , Å, fra DFT og ReaxFF beregninger.

Si-2H₆ Si-Si strekk

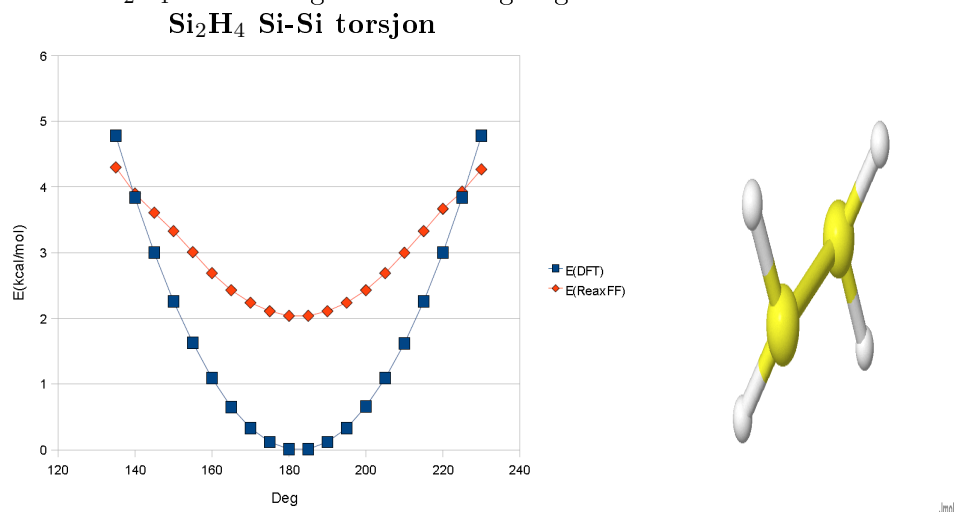


Beregningene fra DFT og ReaxFF ga samme verdi for bindingslengden i minimums energien, 2.4Å. DFT beregningene for Si₂H₄ gir en lavere dissosiasjonsenergi enn det ReaxFF forutsier. For Si₂H₆ gir den høyere (se punktene ved 5Å 6Å fra grafen i tabell 5 og 6Å fra grafen i tabell ??).

$$E_{Si_2H_4}(DFT) - E_{Si_2H_4}(ReaxFF) = -13.80$$

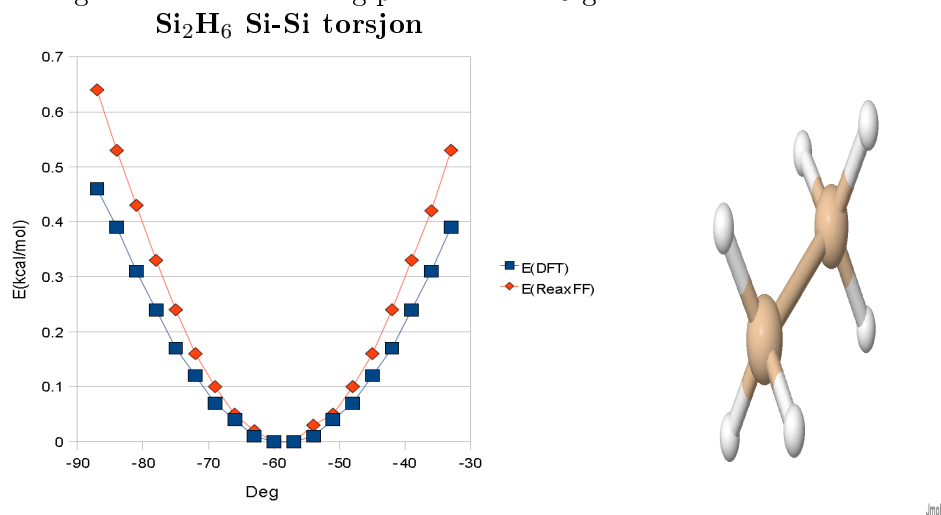
$$E_{Si_2H_6}(DFT) - E_{Si_2H_6}(ReaxFF) = 11.88$$

Tabell 7: Grafen viser energien som funksjon torsjonsvinkelen i grader for H-Si-Si-H i Si_2H_4 fra DFT og ReaxFF beregninger.



Fra grafen i tabell 7 ser vi at Reax avviker fra minimumsenergien i minimumspunktene med 2kcal/mol. Både beregningene fra DFT og ReaxFF gir like minimumsverdier for torsjonsvinkelen. $\Phi_0(DFT) = [180, 185]$ grader og $\Phi_0(ReaxFF) = [180, 185]$ grader.

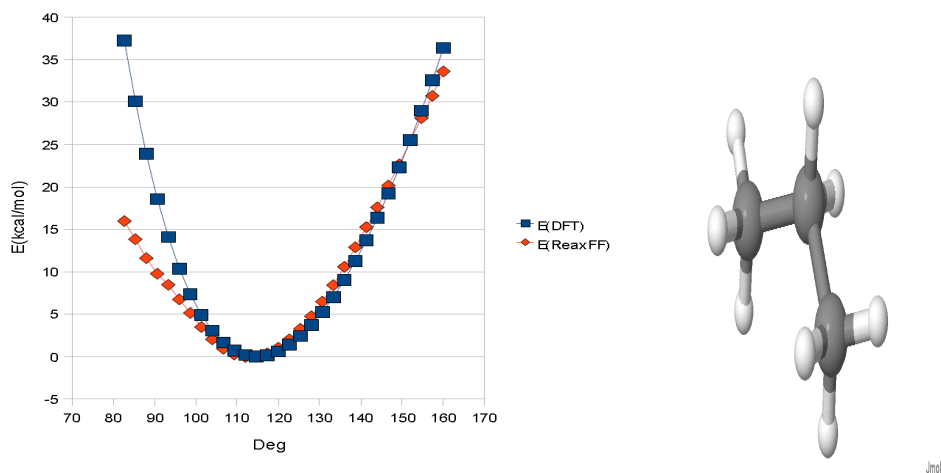
Tabell 8: Grafen viser energien som funksjon torsjonsvinkelen i grader for H-Si-Si-H i Si_2H_6 fra DFT og ReaxFF beregninger. Her vil også strukturen repetere seg selv etter en dreining på mer enn 120 grader



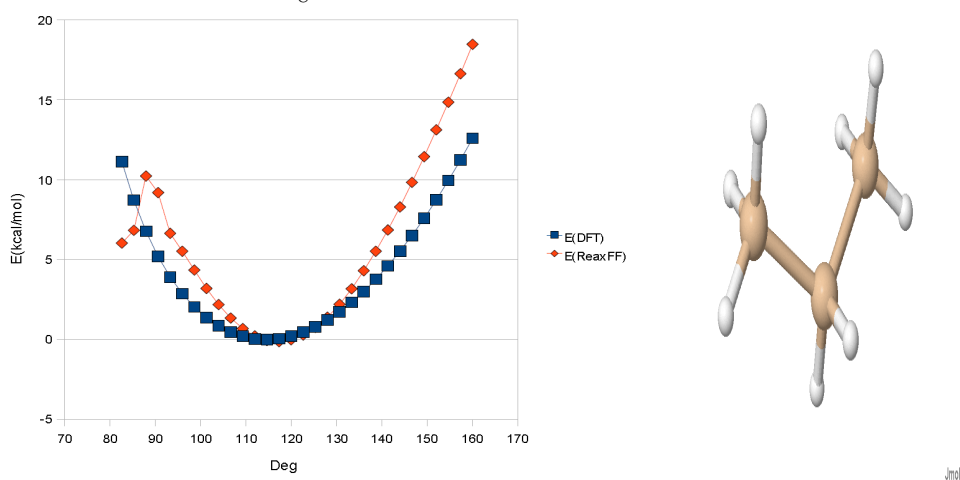
Fra grafen i tabell 8 beregningene fra DFT og ReaxFF gir like minimumsverdier for torsjonsvinkelen. $\Phi_0(DFT) = [57, 60]$ grader og $\Phi_0(ReaxFF) = [57, 60]$ grader. Både DFT og ReaxFF har samme min-

imums energi i disse punktene.

Tabell 9: Energien som funksjon av grader i vinkelen som dannes C-C-C.
CCCH₈ 1-3ledd



Tabell 10: Energien som funksjon av grader i vinkelen som dannes Si-Si-Si.
SiSiSiH₈ 1-3ledd



1-3ledds minimumsverdine for både C₃H₈ (se grafen i tabell 9) og Si₃H₈ (se grafen i tabell 10) gir minimumsenergi for vinkel, $\theta_0 = 114.7$ grader. Energidifferansene mellom DFT og ReaxFF beregninger for θ_0 er $\delta E_0 = 0.01$ kcal/mol for C₃H₈ og $\delta E_0 = 0.07$ kcal/mol for Si₃H₈.

Det er gjort periodiske beregninger på krystallstrukturer for C og Si som skal sammenlignes. Strukturene man har sammenlignet er

- FCC(Face Centered Cubic).
- BCC(Body Centered Cubic).
- SC(Simple Cubic).

Tabell 11: Sammenligning av minimumsenergiene med de gitterkonstantene som ga lavest energi for forskjellige krystallstrukturene. Krystallene er av C terminert med hydrogen.

Karbonkrystall					
DFT			ReaxFF		
		SC			SC
$\Delta E(\text{kcal/mol})$	FCC	-47.51	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	FCC	-92.23
$\Delta E(\text{kcal/mol})$	BCC	-56.34	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	BCC	-61.88

Tabell 12: Sammenligning av minimumsenergiene med de gitterkonstantene som ga lavest energi for forskjellige krystallstrukturene. Krystallene er av Si terminert med hydrogen.

Gitterkonstant(pm), Karbon		
	DFT	ReaxFF
SC	177	177
FCC	311	289
BCC	236	219

Har sammenlignet karbonkrystall med sc struktur med de andre strukturene fordi det var denne som var mest stabil med hensyn på minimumsenergien for både ReaxFF og DFT i tabell 11. Vi ser samtidig av tabell 12 for gitterkonstanter at både DFT og ReaxFF har samme gitterkonstant for sc strukturen. For de andre strukturene har ReaxFF en lavere gitterkonstant. Vi ser ganske store forskjeller i minimumsenergi for fcc strukturene. Differansen mellom gitterkonstantene er 22 pm for fcc og 17 pm for bcc. Tidligere studier av for eksempel Li-krystallstrukturer[18] ga forskjeller for fcc og bcc på 5 pm. Forskjellene her er med andre ord en 3 – 4 ganger større noe også energiforskjellene for fcc skulle tilsi.

Tabell 13: Sammenligning av minimumsenergiene med de gitterkonstantene som ga lavest energi for forskjellige krystallstrukturene. Krystallene er av Si terminert med hydrogen.

Silisiumkrystall					
DFT			ReaxFF		
		SC			SC
ΔE (kcal/mol)	FCC	-10.37	ΔE (kcal/mol)	FCC	-19.53
ΔE (kcal/mol)	BCC	-9.04	ΔE (kcal/mol)	BCC	-13.27

Gitterkonstant(pm), Silisium		
	DFT	ReaxFF
SC	251	251
FCC	392	417
BCC	311	311

For de periodiske beregningene ble det ikke tatt hensyn til diamantstruktur for hverken karbon eller silisium. DFT beregninger har blitt gjort på disse systemer og for karbon var minimumsenergien 65 kcal/mol lavere for diamant enn for sc. For silisium gjaldt det samme, men her var forskjellen noe mindre, 12 kcal/mol.

Tabell 14: Beregninger gjort i ReaxFF. E_{BO} er bidrag fra bindingsenergi. E_{Atom} er bidrag fra over og underkoordinasjon. E_{val} er bidrag fra valens vinkel. E_{vdW} er bidrag fra van der Waahls kreftene. Det er flere ledd som kan gi bidra, men disse er null for alle systemene, så de er utelatt (se [21] beskrivelse av fort.74 filen) Alle bidrag er gitt som kcal/mol.

System	E_{BO}	E_{Atom}	E_{val}	E_{vdW}	Sum
C_d	-470.5	-21.0	21.2	165.5	-304.8
C_{sc}	-261.7	-6.2	68.8	64.7	-134
C_{fcc}	-228.7	-5.5	141.7	50.33	-42.17
C_{bcc}	-244.5	-6.4	123.8	54.7	-72.4
Si_d	-343.2	-12.6	15.5	135.3	-205
Si_{sc}	-226.9	0.4	75.5	37.7	-113.3
Si_{fcc}	-159.1	-0.8	48.7	17.4	-93.8
Si_{bcc}	-203.8	-1.5	79.9	25.3	-100.1

7 Diskusjon

De parametrene som er direkte beskrevet i kraftfeltet som beregningene ble kjørt på og som er

- Bindingsenergi
 - C-C (enkel og dobbel)
 - Si-Si (enkel og dobbel)
- 1-3 ledd
 - C-C-C
 - Si-Si-Si
- Torsjon
 - H-C-C-H
 - C-C
 - Si-Si

Som vi ser var det ikke parametre for Si-Si torsjon terminert med hydrogen. Resultatene av forandring i torsjonsvinkelen for systemer med H-Si-Si-H ble likevel godt beskrevet (se resultatene til grafene i tabell 7 og 8). Dette kan tyde på at hydrogenterminering i beregningene av torsjonsvinkler ikke er nødvendig hvis man skal parametrisere et kraftfelt for ReaxFF.

Beregningene i ReaxFF på diamant er på to atomer, slik at det blir gjort en geometri optimering. Det ble satt antall iterasjoner til 0, slik at kun single point energien skulle beregnes. Hvis man sammenligner periodiske beregninger fra DFT og ReaxFF med diamantstruktur som referansepunkt, og med hensyn på fcc får vi eksempelvis en differanse i karbon 150 kcal/mol. Fra tabell 6.1 ser vi at ReaxFF beregner veldig høye verdier for E_{BO} . Dette tyder på at periodiske beregninger for diamantstruktur gir ReaxFF en overvurdering av bindingsenergien siden det er mer enn ett atom i beregningene.

Referanser

- [1] G. C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Phys. Rev.*, (**B31**,6184 - 6196), 1985.
- [2] Alejandro Strachan Shannon Stewman Qingsong Zhang Xin Xu Adri C. T. van Duin and William A. Goddard. <http://www.wag.caltech.edu/home/duin/publications.html>, 2002.
- [3] Alejandro Strachan Shannon Stewman Qingsong Zhang Xin Xu Adri C. T. van Duin and William A. Goddard. Reactive force field for silicon and silicon oxide systems. <http://www.wag.caltech.edu/home/duin/papers/SiSiO2.pdf>, 2002.
- [4] A.D. Becke. *Phys. Rev.*, (**38**, A3098-3100), 1988.
- [5] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B*42, (**15**, 9458-9471), 1990.
- [6] W. Yang R.G. Parr C. Lee. *Phys. Rev.*, (**B37**, 785-789), 1988.
- [7] Mario Vazdar Mirjana Eckert Maksi Davor Margeti. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, (**4**, 647-658), 2004.
- [8] S.R. Elliott. *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley and Sons ltd., 1998.
- [9] Amsterdam Density Functional. <http://www.scm.com/>, 2007.
- [10] P.C. Hemmer. *Kvantemekanikk*. Tapir akademisk forlag, 1993.
- [11] an open-source Java viewer for chemical structures in 3D Jmol. <http://jmol.sourceforge.net/>.
- [12] R.O. Jones. Introduction to density functional theory and exchange-correlation energy functionals. *Computational Nanoscience: Do It Yourself* <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>, (**31**, 45-70), 2006.
- [13] Andrew R. Leach. *Molecular Modelling, principles and applications*. Pearson Education Limited, 1996.
- [14] A.J. Nozik. *Physica E*, (**14**, 115-120), 2002.
- [15] W. Kohn P. Hohenberg. *Phys. Rev.*, (**136**, B864), 1964.
- [16] W. Shockley and H. J. Queisser. *J. Appl. Phys.*, (**32**, 510), 1961.
- [17] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, (**36**, 57-64), 1930.
- [18] A. van Duin W.A. Goddard H.M. Lee S.S. Han. *Phys. Chem. A*, (**109**, 4575-4582), 2005.

- [19] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, (**39**, 5566-5568), 1989.
- [20] A. van Duin. Reaxff: A reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, (**105**,9396-9409), 2001.
- [21] A. van Duin. Reaxff user manual. <http://www.wag.caltech.edu/home/duin/manual.html>, 2002.
- [22] A.D. Becke R.G. Parr W. Kohn. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.*, (**100**, 12974-12980), 1996.
- [23] The Free Encyclopedia Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene>.

8 Molekyler i treningssettet

Følgende systemer er det kjørt DFT beregninger på som skal brukes i treningssettet for å parametrisere kraftfeltet til ReaxFF.

Molekyl	Strekk	1-3ledd	Torsjonsvinkel
H			
H ₂			
CH ₂			
CH ₃			
CH ₄			
SiH ₂			
SiH ₃			
SiH ₄			
GeH ₂			
GeH ₃			
GeH ₄			
C ₂ H ₃			
C ₂ H ₄	C-C C-H		H-C-C-H
C ₂ H ₅			
C ₂ H ₆	C-C C-H	C-C-H	H-C-C-H
Ge ₂ H ₃			
Ge ₂ H ₄	Ge-Ge Ge-H		H-Ge-Ge
Ge ₂ H ₅			
Ge ₂ H ₆	Ge-Ge Ge-H		H-Ge-Ge-H

Tabell 15: Det er kjørt energiminimeringer på alle systemer, i tillegg i til forskjellige strekk og bøyninger

Kjedestruktur	Strekk	1-3ledd	Torsjonsvinkel
GeCH ₄	Ge-C		H-Ge-C-H
GeCH ₆	Ge-C	C-Ge-H Ge-C-H	H-Ge-C-H
Si ₂ H ₄	Si-Si		H-Si-Si-H
Si ₂ H ₆	Si-Si	Si-Si-H	H-Si-Si-H
SiCH ₄	Si-C		H-Si-C-H
SiCH ₆	Si-C C-H	C-Si-H Si-C-H	H-Si-C-H
SiGeH ₄	Si-Ge	Ge-Si-H	H-Si-Ge-H
SiGeH ₆	Si-Ge	Ge-Si-H Si-Ge-H	H-Si-Ge-H
C ₃ H ₈		C-C-C	
C ₂ GeH ₇		C-C-Ge	
C ₂ SiH ₈		C-C-Si	
CGeCH ₈		C-Ge-C	
CGe ₂ H ₈		C-Ge-Ge	
CGeSiH ₈		C-Ge-Si	
CSiCH ₈		C-Si-C	
CSiGeH ₈		C-Si-Ge	
CSi ₂ H ₈		C-Si-Si	
GeCGeH ₈		Ge-C-Ge	
Ge ₃ H ₈		Ge-Ge-Ge	
GeSiGeH ₈		Ge-Si-Ge	
SiCGeH ₈		Si-C-Ge	
SiCSiH ₈		Si-C-Si	
SiGe ₂ H ₈		Si-Ge-Ge	
SiGeSiH ₈		Si-Ge-Si	
Si ₂ GeH ₈		Si-Si-Ge	
Si ₃ H ₈		Si-Si-Si	
Adamantanstruktur			
C ₁₀ H ₁₆			
Si ₁₀ H ₁₆			
Ge ₁₀ H ₁₆			
C ₆ Si ₄ H ₁₆			

Tabell 16: På adamantanstrukturene er det kun kjørt energiminimeringer.

Krystallberegninger		
Atomtyper	Kubisk struktur	Gitterkonstant
C	FCC	311
C	FCC	247
C	FCC	262
C	FCC	276
C	FCC	289
C	FCC	300
C	FCC	321
C	FCC	330
C	FCC	339
C	FCC	348
C	FCC	356
C	BCC	236
C	BCC	187
C	BCC	199
C	BCC	210
C	BCC	219
C	BCC	228
C	BCC	244
C	BCC	251
C	BCC	258
C	BCC	264
C	BCC	270
C	SC	177
C	SC	140
C	SC	149
C	SC	157
C	SC	164
C	SC	171
C	SC	183
C	SC	188
C	SC	193
C	SC	198
C	SC	203
C	D	355
C	D	282
C	D	299
C	D	315
C	D	330
C	D	343
C	D	366
C	D	377
C	D	387
C	D	397
C	D	406

Tabell 17: Krystallstrukturer med C som atom det er kjørt beregninger på.
FCC, BCC, SC og diamant strukturer

Krystallberegninger		
Atomtyper	Kubisk struktur	Gitterkonstant
Si	FCC	392
Si	FCC	311
Si	FCC	331
Si	FCC	348
Si	FCC	364
Si	FCC	378
Si	FCC	405
Si	FCC	417
Si	FCC	428
Si	FCC	439
Si	FCC	449
Si	BCC	311
Si	BCC	247
Si	BCC	262
Si	BCC	276
Si	BCC	289
Si	BCC	300
Si	BCC	321
Si	BCC	330
Si	BCC	339
Si	BCC	348
Si	BCC	356
Si	SC	251
Si	SC	199
Si	SC	212
Si	SC	223
Si	SC	233
Si	SC	242
Si	SC	259
Si	SC	267
Si	SC	274
Si	SC	281
Si	SC	287
Si	D	544
Si	D	432
Si	D	459
Si	D	483
Si	D	505
Si	D	525
Si	D	562
Si	D	578
Si	D	594
Si	D	609
Si	D	623

Tabell 18: Krystallstrukturer med Si som atom det er kjørt beregninger på. FCC, BCC, SC og diamant strukturer

Krystallberegninger		
Atomtyper	Kubisk struktur	Gitterkonstant
Ge	FCC	434
Ge	FCC	344
Ge	FCC	366
Ge	FCC	385
Ge	FCC	403
Ge	FCC	419
Ge	FCC	448
Ge	FCC	461
Ge	FCC	474
Ge	FCC	486
Ge	FCC	497
Ge	BCC	338
Ge	BCC	268
Ge	BCC	285
Ge	BCC	300
Ge	BCC	289
Ge	BCC	300
Ge	BCC	314
Ge	BCC	326
Ge	BCC	349
Ge	BCC	359
Ge	BCC	369
Ge	BCC	378
Ge	BCC	387
Ge	SC	270
Ge	SC	214
Ge	SC	228
Ge	SC	240
Ge	SC	251
Ge	SC	261
Ge	SC	279
Ge	SC	287
Ge	SC	295
Ge	SC	301
Ge	SC	309
Ge	D	575
Ge	D	456
Ge	D	485
Ge	D	511
Ge	D	534
Ge	D	555
Ge	D	594
Ge	D	611
Ge	D	628
Ge	D	643
Ge	D	658
Ge	D	658

Tabell 19: Krystallstrukturer med Ge som atom det er kjørt beregninger på. FCC, BCC, SC og diamant strukturer

Krystallberegninger		
Atomtyper	Kubisk struktur	Gitterkonstant
SiC	ZB	435
SiC	ZB	345
SiC	ZB	367
SiC	ZB	386
SiC	ZB	404
SiC	ZB	420
SiC	ZB	449
SiC	ZB	462
SiC	ZB	475
SiC	ZB	487
SiC	ZB	498
SiC	RS	403
SiC	RS	320
SiC	RS	340
SiC	RS	358
SiC	RS	374
SiC	RS	389
SiC	RS	416
SiC	RS	428
SiC	RS	440
SiC	RS	451
SiC	RS	461
SiC	CSCL	266
SiC	CSCL	211
SiC	CSCL	224
SiC	CSCL	236
SiC	CSCL	247
SiC	CSCL	257
SiC	CSCL	275
SiC	CSCL	283
SiC	CSCL	290
SiC	CSCL	298
SiC	CSCL	304
SiC	HEX	307
SiC	HEX	244
SiC	HEX	259
SiC	HEX	273
SiC	HEX	285
SiC	HEX	296
SiC	HEX	317
SiC	HEX	326
SiC	HEX	335
SiC	HEX	343
SiC	HEX	351

Tabell 20: ZB er sinkblende struktur. HEX er hexagonal struktur. RS er "Rock Salt" struktur.