

Optimering av ReaxFF kraftfeltparametre for germanium

Kari Alvilde Jensen

Master i lærerutdanning med realfag
Oppgaven levert: Desember 2009
Hovedveileder: Jon Andreas Støvneng, IFY

Sammendrag

Det har blitt parametrisert to forskjellige versjoner av et reaktivt kraftfelt for germanium. Det ene kraftfeltet, omtalt som ReaxFF1, er basert på et treningssett som ble utviklet i M. I. Søby sin masteroppgave [1]. Dette treningssettet består kun av energikurver $E(a)$ for de fire germaniumkrystallene enkel kubisk, flatesentrert kubisk, romsentrert kubisk og diamant. Her er a gitterkonstanten. Treningssettet for det andre kraftfeltet, som er omtalt som ReaxFF2, består i tillegg av molekylene Ge_n ($n = 2 - 10$), samt strekk av den interatomære avstanden i Ge_2 og bøyning av vinkelen i Ge_3 . Geometrien i de to treningssettene er optimert med tetthetsfunksjonalteori (DFT), med funksjonale BLYP. Programmene som er benyttet er ADF og ADF-BAND. ReaxFF1 er godt tilpasset DFT-resultatene for krystaller, men gir ikke gode resultater for Ge -molekyler. Optimeringen av ReaxFF2, som er en videreutvikling av ReaxFF1, er ikke fullstendig konvergent, men er på god vei til å bli det. Dette kraftfeltet gir, som ventet, bedre energier for Ge_n molekyler ($n = 2 - 10$), men for strekk av bindingen i Ge_2 og bøyning av vinkelen i Ge_3 er ReaxFF2 foreløpig ikke godt nok optimalisert. Det konkluderes med at parametriseringen av germanium ikke er fullstendig. Denne oppgaven gir likevel et godt utgangspunkt andre kan bygge videre på, for at germanium skal kunne bli tilfredsstillende parametrisert i ReaxFF.

Abstract

Two different versions of a reactive force field for germanium have been parametrized. One of the force fields, named ReaxFF1, is based on a training set that was developed by M. I. Sjøby in his master's thesis [1]. This training set consists of energy curves $E(a)$ for the four different germanium crystals square cubic, face centered cubic, body centered cubic and diamond, where a is the lattice constant. The training set for the other force field, named ReaxFF2, consists in addition to the crystals of the molecules Ge_n ($n = 2 - 10$), Ge_2 with different interatomic distances, and Ge_3 with different angles. Density Functional Theory (DFT), with the BLYP-functional, has been used to optimize the geometries in the training sets. The programs that have been used are ADF and ADF-BAND. Compared with the DFT results for the crystals the parametrization of ReaxFF1 appears to be good. However, for germanium molecules, this parametrization yields rather poor results. The optimization of ReaxFF2, which is a further development of ReaxFF1, is not fully converged, but is getting there. As expected, this force field yields better energies for the Ge_n molecules ($n = 2 - 10$). However, ReaxFF2 is not fully optimized for Ge_2 with different interatomic distances and Ge_3 with different angles. Hence, the conclusion is that the parametrization of germanium is not complete. This thesis can still give a good basis that others can build upon, so that germanium can be satisfactorily parametrized in ReaxFF.

Forord

Denne oppgaven er skrevet som en avsluttende oppgave for studieprogrammet *Lektorutdanning i Real FAG* (LUR), som er et femårig masterprogram. Oppgaven er skrevet over to semestre, 7.5 sp (studiepoeng) våren 2009 og 22.5 sp høsten 2009, og tilsvarer 30 sp. Fagkoden for oppgaven er FY3950.

Jeg vil gjerne takke Jon Andreas Støvneng for å ha vært en fantastisk veileder som alltid har vært tilgjengelig for store og små spørsmål. Du har vært til uvurderlig hjelp gjennom hele oppgaven. En varm takk rettes også til familie og venner som har stilt opp på ulike måter underveis i oppgaven og spesielt ved innspurten av den.

Innhold

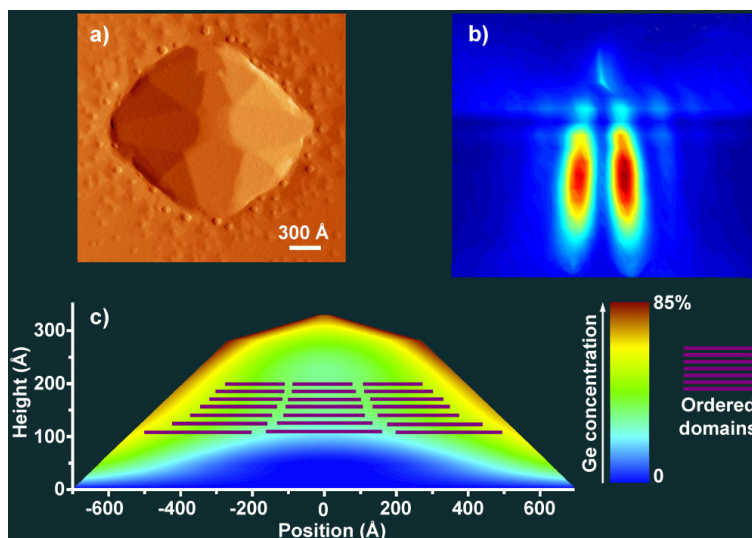
1	Innledning	1
2	Teori	5
2.1	Germanium	5
2.2	Krystallstrukturer	6
2.3	Symmetri	8
2.4	Kvantemekanikk	10
2.4.1	Density Functional Theory (DFT)	10
2.5	Kraftfelt	14
3	Beregningsmetoder	17
3.1	Amsterdam Density Functional (ADF)	17
3.2	Spartan	18
3.3	ReaxFF	18
3.3.1	Utviklingen av ReaxFF	18
3.3.2	Viktige inputfiler	19
3.3.3	Energilikningen	20
3.3.4	Geometrioptimering i ReaxFF	27
3.3.5	Parametrisering av ReaxFF	27
3.3.6	Kraftfeltoptimering i ReaxFF	28
4	Resultater og diskusjon	33
4.1	ADF-beregninger	33
4.2	Problemer knyttet til beregningene ved kraftfeltoptimeringen	38
4.3	De ferdigparametriserte kraftfeltene	38
4.4	Testing av kraftfeltene	42
5	Oppsummering og konklusjon	51
6	Videre arbeid	53
A	Energilikningen til ReaxFF	59
A.1	Overkoordinasjonsenergi	59
A.2	Underkoordinasjonsenergi	59
A.3	Frie elektronpar energi	60
A.4	Valensvinkel energi	60
A.5	Penalty/Straffe-energi	61
A.6	3-atomig konjugasjonsenergi	61
A.7	4-atomig konjugasjonsenergi	61
A.8	Torsjonsvinkelenergi	62
A.9	Trippelbindingsenergi	62
B	Oversikt over kraftfeltparametrene	63
C	Resonans	69

D Konjugasjon	71
E Kraftfeltet optimert mhp. krystaller, ReaxFF1	73
F Kraftfeltet optimert mhp. krystaller og molekyler, ReaxFF2	75
G Kraftfeltoptimering kun mhp. krystaller, ReaxFF1	77
H Kraftfeltoptimering mhp. krystaller og molekyler, ReaxFF2	79

1 Innledning

Et tema som stadig blir tatt opp i media er utsiktene til at det skal oppstå en global energikrise. Fornybare energikilder kommer sterkere i fokus, deriblant solceller. I løpet av 30 minutter vil solstrålene som kommer inn til jorden tilsvare et års forbruk av alle de tradisjonelle energikildene til dagens samfunn [2]. Håpet om å kunne utnytte denne enorme energikilden maksimalt har ført til økt forskning på nettopp solceller. I Norge har det vokst frem en betydelig solcelleindustri. Det er i første rekke i avsidesliggende områder med lite forbruk, langt fra det elektriske nettet, at solcellene har fått et marked. Totalt er det i dag installert mer enn 100 000 solcellepaneler i hytter og fritidshus. Andre typiske bruksområder for solcellepaneler i Norge er fyrlykter og lysbøyer. I dag har mer enn 2000 fyrenheter, som tidligere brukte gass og parafin, byttet til solceller. Kystdirektoratet har dessuten bestemt at alle fyrlykter (fra lysbøyer til fyrtårn) som ikke har tilgang til elektrisitet, skal forsynes med solenergi [3].

På NTNU foregår også forskning på solceller. Det utvikles nå tredje generasjons solceller i håp om å kunne utnytte mer av solenergien, og dermed få ned brukskostnadene. Ved å gjøre båndgapet til en halvleder mindre øker evnen dens til å absorbere fotoner. Dette gjøres blant annet ved å innføre flere energibånd i halvledermaterialet i solcella. I tredje generasjons solceller kan dette gjøres ved hjelp av kvanteprikker. Figur 1 viser en kvanteprikk av germanium laget oppå et silisium materiale. En kvanteprikk kan ha en størrelsesorden



Figur 1: a) Et mikroskopisk bilde av overflaten til en kvanteprikk av germanium laget oppå silisium. b) og c) viser kvanteprikkens indre struktur [4].

på alt fra et par nanometer (10^{-9} m) til flere hundre nanometer. Den er en samling av atomer, forskjellig fra de i det omgivende halvledermaterialet, hvor noen av de eksiterte tilstandene til elektronene kan være bundet i tre romlige dimensjoner, noe som medfører diskrete energinivåer [5]. Ved å endre på strukturen til en kvanteprikk endres også dens energinivåer. Posisjonen til en kvanteprikk må bestemmes når den lages, da denne ikke

kan endres i ettertid. Prosessen for å lage en 3. generasjons solcelle er vanskelig. Problemet ligger i at kvanteprikkene har en så liten utstrekning. Dette gjør dem svært vanskelig å lage uten uønskede forurensninger.

For å kunne studere og videreutvikle vekstmetodene og de ferdige kvanteprikkene er det viktig med gode numeriske metoder eller teoretiske modeller som kan simulere atomer og bindingene mellom dem ved hjelp av energiberegninger. Innen kvantemekanikken finnes det forskjellige metoder som forenkler beregningene. En av de mest vanlige og nøyaktige kalles *Density Functional Theory* (DFT). For å kunne få eksakte kvantemekaniske løsninger må Schrödingerlikningen løses. Dette blir nesten alltid komplisert, tidkrevende og i noen tilfeller umulig å løse. DFT gjør et godt forsøk på dette, men er tidkrevende på store systemer. Derfor er det utviklet en alternativ måte å gjøre dette på ved bruken av *kraftfelt*. Årsaken til at bruken av kraftfelt er mindre tidkrevende er at metoden ignorerer elektronene fullstendig, og regner ut energien til systemet kun som en funksjon av atomenes kjerneposisjoner ved hjelp av klassisk mekanikk. Dette gjør det mulig å regne på komplekse systemer og likevel få akseptabel nøyaktighet på en redusert tid. Kraftfeltenes fundament er en rekke parametre som er tilpasset et treningssett. Et treningssett baserer seg på kvantemekaniske beregninger og/eller på eksperimentelle data utført på små systemer. Parametrene til et kraftfelt finnes ved hjelp av optimalisering av kraftfeltet. Dette gjøres ved sammenlikning med de kvantemekaniske beregningene (treningssettet) og ved å variere de varierende parametrene.

Det finnes flere ulike kraftfeltmodeller. En som fortsatt er under utvikling, og som denne oppgaven dreier seg om er *ReaxFF*. Utviklingen av kraftfeltet ReaxFF startet rundt år 2000, og grunnleggerne er Adri van Duin ved California Institute of Technology, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant og William A. Goddard III. Den første publikasjonen for ReaxFF kom i 2001. Den inneholdt parametriseringer av hydrokarboner [6]. I ettetid har det blitt gitt ut flere parametersett til ReaxFF for ulike grunnstoffer, men det er fortsatt en del som gjenstår. Germanium (Ge) er et av stoffene som ikke er blitt parametrisert. Det er dessuten et stoff som det forskes på i bruken av tredje generasjons solceller. Tidligere masterstudent ved NTNU, M. I. Sjøby, jobbet i masteroppgaven sin med å lage treningssett for ReaxFF for blant annet germanium [1]. Selve parametriseringen av germanium er ikke blitt utført, og det er nettopp det denne oppgaven tar for seg.

Oppgaven starter i kapittel 2 med en gjennomgang av teorien. Deretter blir oppgavens beregningsmetoder beskrevet i kapittel 3. Disse baserer seg på teorien som ble beskrevet i det foregående kapitlet. Ved hjelp av beregningsmetodene i kapittel 3 framstilles det to ulike kraftfelt/parametersett for germanium. Det ene kraftfeltet, som blir omtalt som ReaxFF1, har et treningssett som kun inneholder beregninger utført på germaniumkrystaller. Det andre kraftfeltet, som blir omtalt som ReaxFF2, har derimot et treningssett som i tillegg til krystallberegningene inneholder beregninger på molekylene Ge_n ($n = 2 - 10$), strekk av bindingslengden til Ge_2 og bøyning av vinkelen i Ge_3 . Begge kraftfeltene optimeres utelukkende med utgangspunkt i beregnede energidifferanser, der alle geometrier er optimert med DFT. I kapittel 4 presenteres og diskuteres resultatene som er funnet for å kunne bestemme de to ulike kraftfeltene, selve kraftfeltene og testingen av kraftfeltene. Deretter i kapittel 5 følger det en kortfattet oppsummering av de viktigste resultatene

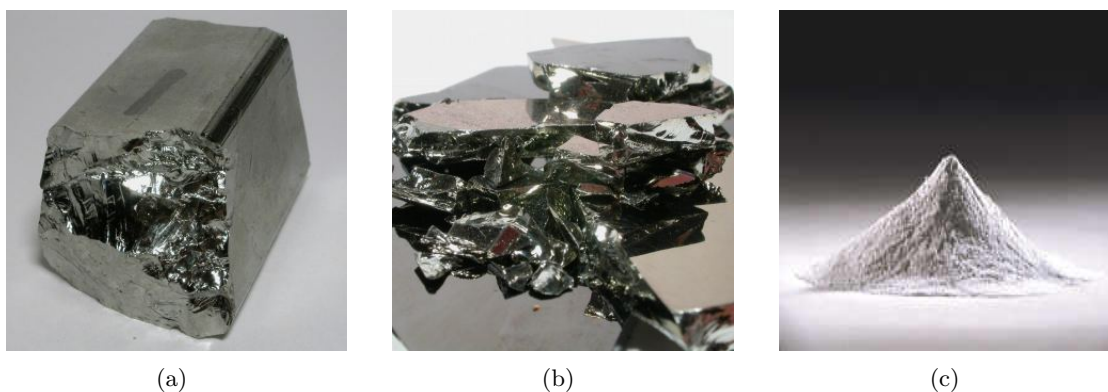
og en konklusjon av oppgaven. Til slutt vil det i kapittel 6 bli forklart hvilke resultater i oppgaven som eventuelt kan forbedres eller bygges videre på. I kapitlene 2, 3 og 4 vil det innledningsvis bli gitt en kort forklaring på hvordan de er bygd opp.

2 Teori

Siden oppgaven går ut på å parametrisere grunnstoffet germanium, vil teorikapittelet starte med en kort introduksjon av germanium i 2.1. Noen av energiberegningene i oppgaven vil bli utført på germaniumkrystaller. Disse ulike krystallstrukturene er derfor kort forklart i 2.2. For å kunne sammenlikne molekylstrukturer i oppgaven blir det brukt symmetri. I 2.3 vil det bli gitt en introduksjon av symmetribegrepet og notasjonen som blir brukt for å forklare de ulike symmetriene. I oppgaven blir det hovedsaklig brukt to forskjellige programmer. Det ene, Amsterdam Density Functional (ADF), baserer seg på kvantemekanikk. I 2.4 blir det presentert den kvantemekaniske metoden som programmet ADF bygger på. Det andre programmet er et program som har implementert kraftfeltet ReaxFF. Dette programmet kalles også for ReaxFF. Det baserer seg på klassisk mekanikk gjennom bruken av kraftfelt. I 2.5 blir det forklart hva et kraftfelt er og teorien bak det.

2.1 Germanium

Navnet til grunnstoffet germanium (Ge) kommer av Germania som er det latinske navnet for Tyskland. Det var nemlig en tysker, vitenskapsmannen Clemens Winkler, som oppdaget grunnstoffet i 1886. Grunnstoffet er en halvleder. Det er sølvfarget, hardt og sprøtt [7]. Figur 2 viser bilder av germanium i ulike former. Germanium kan stort sett finnes i malmer der



Figur 2: (a) Blokk med germanium [8]. (b) Germaniumskiver [9]. (c) Germanium i pulverform [10].

det er stor forekomst av andre metaller. Det kan også finnes i enkelte kullforekomster, der det utgjør oppimot 2%. I 1947 ble det oppdaget at germanium kunne brukes til å lage transistorer. Dette førte til at den beskjedne verdensproduksjon på 100 kg Ge pr. år i 1947 raskt steg til omlag 150 tonn Ge pr. år. Transistoren er nemlig den viktigste byggesteinen i datamaskiner, mobiltelefoner og de fleste andre elektroniske apparater. Det var dermed stoffet germanium som bidro til at den elektroniske revolusjonen gjorde sitt inntog på den tiden. Stoffet er i dag stort sett erstattet av andre halvledermaterialer som silisium og galliumarsenid innen halvlederindustrien. I stedet blir germanium benyttet i stor grad i spesialglass i form av stoffet germaniumoksid. Disse glassene bryter lyset godt, de har altså en høy brytningsindeks. Slike glass benyttes derfor i vidvinkel-linser. Glasset blir også benyttet i enkelte fiberoptiske kabler. Siden noen GeO_2 -holdige glass har den egenskapen at de slipper gjennom infrarødt lys, blir de utnyttet i nattekikkerter og i varmebildekameraer. I

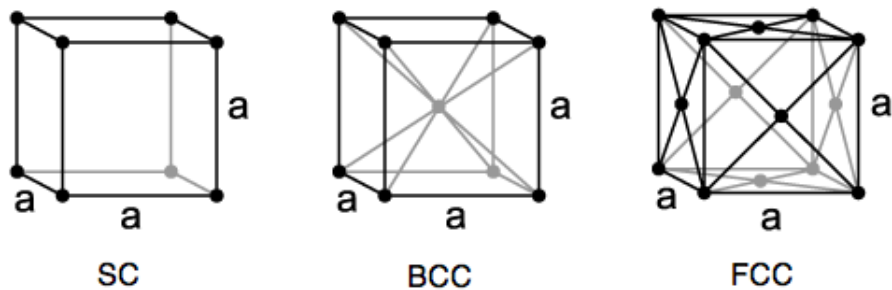
dag har grunnstoffet germanium mange bruksområder, og den årlige verdensproduksjonen ligger på omlag 80 tonn [7]. De siste årene har halvlederindustrien fått en ny interesse for germanium, og det forskes nå på bruken av stoffet i tredje generasjons solceller. I tabell 1 blir det gitt utfyllende informasjon om grunnstoffet.

Tabell 1: Egenskaper til germanium [11] [12].

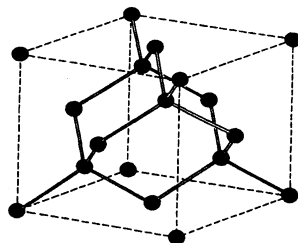
Egenskap	Germanium
Symbol	Ge
Atomnummer	32
Farge	Sølvfarget
Atomvekt	72,6 g/mol
Tetthet	5,3 g/cm ³
Elektronkonfigurasjon	2, 8, 18, 4
Smeltepunkt	937°C
Kokepunkt (ved 1 atm)	2830°C
Struktur i grunntilstanden	Diamant
Båndgap	0.661 eV
Elektrisk ledningsevne	2.17 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

2.2 Krystallstrukturer

Den romlige anordning av atomer, ioner eller molekyler som bygger opp krystallene kalles for krystallstrukturer [13]. Basisen i en krystallstruktur er enhetscella. Ei primitiv enhetscelle er et volum som fyller hele rommet når det translateres med alle vektorene i et Bravaisgitter. Et Bravaisgitter er et gitter der det romlige mønsteret av punkter ser identisk ut fra ethvert punkt. Det finnes 14 ulike Bravaisgitre [14]. Med andre ord, et krystallgitter fås ved å repetere den samme fysiske enheten periodisk i rommet i mønsteret av et Bravaisgitter. Figur 3 viser tre av strukturene som blir brukt i denne oppgaven, henholdsvis et enkelt kubisk gitter (simple cubic, sc), romsentrert kubisk gitter (body centered cubic, bcc) og flatesentrert kubisk gitter (face centered cubic, fcc). Diamantstrukturen kommer i tillegg (figur 4). Her vil gitterkonstanten til de forskjellige gitrene tilsvare a som er vist i figuren. I det enkle kubiske gitteret (sc) ligger det altså atomer i punktene $(0,0,0)$, $(a,0,0)$, $(0,a,0)$, $(0,0,a)$, $(a,a,0)$, $(a,0,a)$, $(0,a,a)$ og (a,a,a) . Diamantstrukturen består av et fcc-gitter og en base med et atom i $(0,0,0)$ og et i $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$. Den er vist i figur 4. Volumet pr. atom i de fire forskjellige strukturene er vist i tabell 2.



Figur 3: Figuren viser henholdsvis et enkelt kubisk gitter (simple cubic, sc), romsentrert kubisk gitter (body centered cubic, bcc) og flatesentrert kubisk gitter (face centered cubic, fcc) [15].



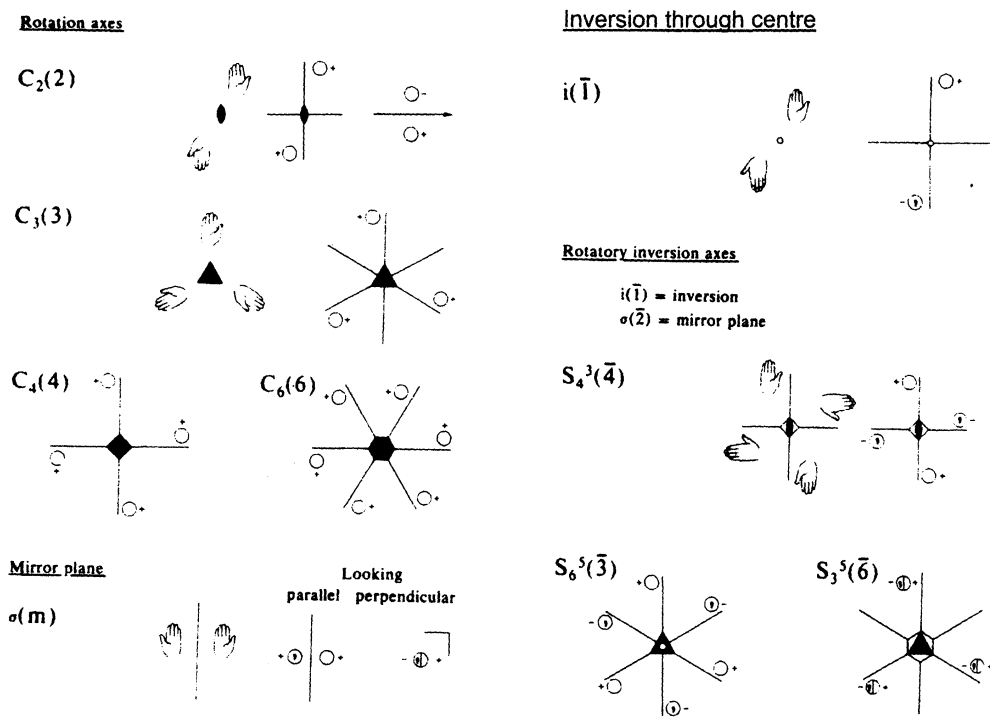
Figur 4: Diamant krystallstrukturen (d) [16].

Tabell 2: Volum pr. atom for de ulike krystallstrukturene.

Krystallstruktur	Ant. atomer i a^3	Volum pr. atom
SC	1	a^3
BCC	2	$a^3/2$
FCC	4	$a^3/4$
Diamant	8	$a^3/8$

2.3 Symmetri

Symmetri blir ofte brukt for å kunne beskrive eller sammenlikne molekyler. Det finnes flere ulike notasjoner for å beskrive symmetrier, deriblant *Schönflies*-notasjonen og *Hermann-Mauguin*-notasjonen [16]. I denne oppgaven blir det benyttet Schönflies-notasjonen. En symmetrioperasjon som blir utført på et molekyl (eller en krystall), som inneholder denne bestemte symmetriegenskapen, flytter på atomene på en slik måte at dette ikke vil ha noen betydning. Molekylet vil tilsynelatende se helt likt ut, og det befinner seg i en ekvivalent posisjon. Et trivielt eksempel vil være å multiplisere et objekt med identitetsoperatoren. Andre operasjoner kan innebære rotasjon, inversjon, refleksjon og translasjon. En forklaring på hva noen av disse innebærer gis i figur 5. Det skilles mellom to typer symmetrioperasjoner, og de deles inn i punktgrupper (point-symmetry) og romgrupper (space-symmetry). Til sammen finnes det 32 forskjellige punktgrupper og 230 forskjellige romgrupper [16]. Romgruppene inneholder alle symmetrioperasjonene som er mulig for de ulike krystallene. Ved å sette alle translasjonsoperasjonene i romgruppene lik null vil gruppene redusere



Figur 5: Figuren gir en forklaring på noen av symmetriene i punktgruppen og deres notasjon i Schönfliessystemet. De åpne ringene betegner det objektet som det skal utføres symmetrioperasjonen på, altså molekylet eller krystallen. Pluss og minus sier om objektet er henholdsvis over eller under papirplanet. En oppdelt sirkel beskriver to objekter oppå hverandre, et under og et over papirplanet. Et komma inni en sirkel beskriver et enantiomorft (speilvendt) objekt, dette er speilvendt i forhold til de sirklene uten komma inni. [16]

seg til punktgrupper. I et molekyl er det ingen krav om translasjonssymmetri, og det vil derfor ikke være noen grense på antall punktgrupper. I praksis viser det seg derimot at de vanligste punktgruppene til molekylene er inneholdt i de 32 forskjellige punktgruppene til krystallene [17]. I denne oppgaven blir det kun brukt noen av de 32 forskjellige punktgruppene for å beskrive de ulike germaniummolekylene. Disse blir forklart nedenfor, med tilhørende Schönflies symbol [17] [18]:

E : identitetsoperatoren.

C_n : rotasjon gjennom $2\pi/n$. Gruppene har dermed en n -tallig rotasjonsakse.

σ : refleksjon i et plan.

σ_h : refleksjon i det horisontale planet.

σ_v : refleksjon i det vertikale planet.

σ_d : refleksjon i det diagonale planet.

S_n : uekte rotasjon gjennom $2\pi/n$. Gruppene har en n -tallig inversjonsakse.

$i = S_2$: inversjon.

C_s : inneholder en 1-tallig rotasjonsakse og et speilplan vertikalt i forhold til denne.

C_{nv} : inneholder et σ_v refleksjonsplan i tillegg til C_n aksen. Det eksisterer n vertikale refleksjonsplan, separert med vinkelen π/n , rundt aksen C_n .

D_n : inneholder n 2-tallig akser vertikalt på hovedaksen C_n .

D_{nh} : inneholder elementene til D_n i tillegg til et horisontalt speilplan σ_h .

O : kalles for oktaedergruppen, siden oktaedre har denne symmetrien. Den inneholder 23 rotasjonselementer som blir nærmere forklart i [17].

O_h : inneholder hele O i tillegg til i , og er den største punktgruppen (48 elementer). Den inneholder den fullstendige symmetrien til et oktaeder.

Mer detaljert informasjon om de ulike symmetrioperasjonene finnes i [16], [17] og [18]. I denne oppgaven blir de ulike symmetriene hovedsaklig brukt til å redusere regnetiden til programmet ADF. For symmetriske molekyler bruker nemlig ADF bare en brøkdel av regnetiden for usymmetriske molekyler med lik størrelse. Symmetrien til molekylene kan altså gi en drastisk reduksjon av antall nødvendige beregninger i ADF [19].

2.4 Kvantemekanikk

Kvantemekanikken ble formulert av europeiske fysikere i 1925-1928. Den var et resultat av at en rekke eksperimentelle resultater var totalt uforenlig med klassisk fysikk [20]. Den mest grunnleggende likningen innen kvantemekanikken er Schrödingerlikningen som ble konstruert av Erwin Schrödinger i 1926. Den tidsavhengige Schrödingerlikningen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

gir en beskrivelse av en enkelt partikkel, for eksempel et elektron, med masse m og posisjonsvektor $\mathbf{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ som påvirkes av et eksternt potensial V ved tiden t . Her står Ψ for bølgefunksjonen til partikkelen, og den er et utgangspunkt for å bestemme mange av egenskapene til partikkelen. Den kan for eksempel ses på som en beskrivelse av dens bevegelse i form av at $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ er den romlige sannsynlighetstettheten for partikkelen. Konstanten \hbar står for Plancks konstant delt på 2π . Hvis V er tidsuavhengig, kan sammenhengen $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot T(t)$ benyttes, og likning (1) reduseres til den tidsuavhengige Schrödingerlikningen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Her er E partikkelens energi. Venstre siden av likning (2) skrives ofte som

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad (3)$$

der H er Hamiltonoperatoren. Den er da en operator for den kinetiske og den potensielle energien til partikkelen. Schrödingerlikningen kan kun løses eksakt for noen få enkle systemer. Den kan for eksempel ikke løses for systemer som inneholder tre eller flere partikler. Dermed er det ikke mulig å løse likningen for atomer med mer enn ett elektron. I dag er det utviklet flere forskjellige kvantemekaniske metoder som baserer seg på tilnærmelser slik at systemer med tre eller flere partikler kan løses. *Density Functional Theory* (DFT) er en av dem [5].

2.4.1 Density Functional Theory (DFT)

DFT bygger på ideen om at det er en sammenheng mellom den totale energien til elektronene og elektrontettheten. En del av egenskapene til et system, deriblant energien til grunntilstanden, er unikt definert ved hjelp av elektrontettheten [5]. Allerede på 1920-tallet ble det utviklet en modell, Thomas-Fermi modellen, som inneholder noen av DFTs grunnleggende elementer. Denne modellen ble bygd på tanken om at statistiske metoder kan brukes til å gi en tilnærming av fordelingen av elektronene i et atom. Antakelsene var at elektroner er uniformt fordelt i det 6-dimensjonale faserommet med to elektroner i hvert h^3 volum ($h = \text{Plancks konstant}$), og at det er et effektivt potensialfelt som igjen er bestemt av kjerneladningen og av fordelingen av elektronene [21]. Ut i fra dette kan hele Thomas-Fermi teorien utledes, en teori som ikke fikk noe gjennombrudd før en publikasjon ble utgitt av Hohenberg og Kohn i 1964 [22]. Teoremene deres viste at Thomas-Fermi modellen, for grunntilstanden, kan ses på som en tilnærming til DFT som i prinsippet er en eksakt teori.

Hohenberg og Kohns teoremer viser at grunntilstandsenergien og noen av de andre egenskapene til et system er unikt definert av elektrontettheten. Dette kan uttrykkes ved at energien E er en unik funksjonal av elektrontettheten $\rho(\mathbf{r})$,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4)$$

Her er første ledd en følge av vekselvirkningen mellom elektronene og et eksternt potensial, $V_{ext}(\mathbf{r})$, ofte grunnet Coulombkreftene fra kjernene. Det siste leddet er summen av den kinetiske energien til elektronene og et tillegg fra elektron-elektron vekselvirkningen. Siden antall elektroner, N , er endelig bestemt, har elektrontettheten en føring

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Denne føringen introduseres gjennom en Lagrange multiplikator, μ , som også er det kjemiske potensialet. Dette fører til at

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] = 0, \quad (6)$$

som igjen gir

$$\left(\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_{V_{ext}} = \mu. \quad (7)$$

Denne likningen kan omtales som DFTs Schrödingerlikning da den er den helt grunnleggende likningen som DFT baserer seg på. Her er antakelsene at det er et konstant eksternt potensial, som kan skyldes fikserte kjerneposisjoner [5].

I resten av kapitlet er det satt $m=1$ og $\hbar=1$, som er en vanlig notasjon for å forenkle likningene. Så langt ligger hovedproblemet i å vite hva funksjonale $F[\rho(\mathbf{r})]$ i likning (4) er. Kohn og Sham gav i 1965 ut en artikkel [23] som har hatt stor betydning for utviklingen av DFT. Denne foreslo en praktisk løsningsmetode for Hohenberg-Kohn teoremene for et sett av vekselvirkende elektroner. Kohn og Sham uttrykte $F[\rho(\mathbf{r})]$ som vist i likningen

$$F[\rho(\mathbf{r})] = E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (8)$$

der

$$E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (9)$$

og

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (10)$$

Det første leddet står her for kinetisk energi for et tilsvarende system med ikke-vekselvirkende elektroner og med lik elektrontetthet. Andre ledd beskriver elektron-elektron Coulomb energien, også kjent som Hartree elektrostatisk energi. Det siste leddet gir bidrag fra utveksling (exchange) og korrelasjon (correlation) [5]. Dette vil bli beskrevet mer grundig i en egen separat del nedenfor.

Det fullstendige energiuttrykket, $E[\rho(\mathbf{r})]$, for et system med N elektroner kan utledes ved å summere de to foregående likningene med elektron-kjerne vekselvirkningen,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A \cdot e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (11)$$

Kohn og Sham beskrev elektrontettheten, $\rho(\mathbf{r})$, til systemet som summen av $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ for N elektroner. Ved å sette dette sammen med passende variasjonsbetingelser førte det fram til en-elektron Kohn-Sham-likningene

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A \cdot e}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}[\mathbf{r}_1] \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (12)$$

Her står ε_i for orbitalenergien, og M for antall kjerner. En orbital er en bølgefunksjon. Den kan dermed beskrives som en en-partikkel-tilstand som maksimalt inneholder 2 elektroner (ett med spinn opp og ett med spinn ned). I disse en-elektron Kohn-Sham-likningene kalles V_{XC} for utvekslings- og korrelasjonspotensialet og er beskrevet av utvekslings- og korrelasjonsenergien på følgende måte

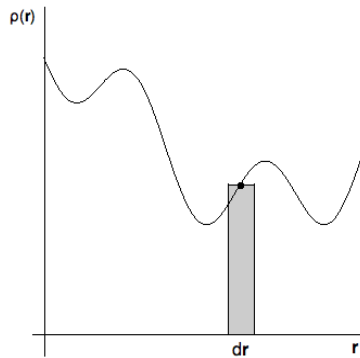
$$V_{XC}[\mathbf{r}] = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right). \quad (13)$$

Her er $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ og $r_{1A} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|$. Kohn og Sham endte altså opp med en en-partikkel-beskrivelse som, i prinsipp, gir en eksakt løsning av et mange-partikkelproblem. Dette førte til en drastisk forenkling av problemet uten at det gikk på bekostning av nøyaktigheten til resultatet.

For å løse Kohn-Sham likningene brukes en iterativ prosess. Det første som utføres er en initiell gjetning på tettheten som settes inn i likning (12). Derfra kan et sett med orbitaler bli funnet, noe som leder til en forbedret versjon av tettheten. Denne nye og bedre tettheten kan så på nytt settes inn i likning (12) og så videre. Men for å løse dette må E_{XC} bestemmes. Neste avsnitt tar for seg hvordan dette kan gjøres.

Utvekslings- og korrelasjonsenergien, E_{XC}

For å komme fram til E_{XC} kan det gjøres ulike tilnærmelser. I prinsippet burde det være mulig å bestemme E_{XC} siden forskjellen mellom E_{XC} og $E[\rho(\mathbf{r})]$ er veldefinert i likning (11). Men i praksis er dette neppe mulig. Det finnes derfor flere metoder for å estimere E_{XC} . En av dem er *Local Density Approximation* (LDA). LDA antar at elektrontettheten er konstant innen et volumelement $d\mathbf{r}$ som omgir et punkt \mathbf{r} , mens den konstante elektrontettheten $\rho(\mathbf{r})$ er forskjellig i hvert punkt \mathbf{r} . Dette forklares nærmere i figur 6.



Figur 6: Figuren viser hvordan LDA antar at elektrontettheten er konstant innen et volumelement $d\mathbf{r}$ som omgir et punkt \mathbf{r} .

Uttevslings- og korrelasjonsenergien, E_{XC} , er da gitt ved

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (14)$$

hvor det integreres over hele rommet. Her står $\epsilon_{xc}(\rho)$ for utvevslings- og korrelasjonsenergien pr. elektron i en uniform elektrongass med tetthet ρ [24]. Den kan deles opp i et utvevslingsbidrag og et korrelasjonsbidrag

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho), \quad (15)$$

der $\epsilon_x(\rho)$ kan bestemmes eksakt, $\epsilon_x(\rho) = -C\rho^{1/3}$ [24]. Her er C en konstant som er gitt ved $C = \frac{3e^2}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ [25]. Dette uttrykket for $\epsilon_x(\rho)$ gir da en eksakt løsning hvis det faktisk dreier seg om en uniform elektrongass. Det er derimot mer omfattende å finne $\epsilon_c(\rho)$. Denne er det ikke mulig å få et eksakt svar for ved å gjøre antakelsen om en uniform elektrongass. For å finne $\epsilon_c(\rho)$ utføres det en rekke simuleringer av numeriske kvantemekaniske *Monte Carlo* beregninger. Dette fører fram til et tilnærmet eksakt resultat. Det vil ikke bli gitt noen videre utdypning av denne metoden her [5][26].

LDA fungerer bra på mange områder, men den har også sine svakheter. Ved utregning av energidifferanser på nokså forskjellige strukturer ender LDA ofte opp med betydelig feil. Dette kan for eksempel skyldes at bindingsenergien for mange systemer blir for stor eller at energibarrierene i reaksjonene kan bli for små eller er ikke-eksisterende. Som påpekt ovenfor, blir utregningen av utvevslings- og korrelasjonsbidraget aldri helt korrekt. Feilen blir likevel ofte mindre enn forventet. Dette er fordi utvevslingsbidraget typisk blir underestimert mens korrelasjonsbidraget blir overestimert, slik at de to feilene opphever hverandre. Dette er hovedgrunnen til at LDA faktisk fungerer så bra som den gjør, til tross for dens enkelhet.

En metode som tar LDA et steg videre er *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Denne metoden har en energifunksjonal som ikke bare avhenger av tettheten ρ , men også som navnet tilsier, av gradienten av tettheten (variasjonen i tettheten). En generell form på energifunksjonalen $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ innen GGA er

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \approx \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (16)$$

GGA gir en mer korrekt beskrivelse av for eksempel bindingsenergi til molekyler enn det LDA gjør. Det var i hovedsak denne forbedringen som førte til at DFT ble en mer akseptert metode innen kjemi på begynnelsen av 1990-tallet [24]. GGA-teorien inneholder flere forskjellige funksjonaler, blant annet *Becke gradient-exchange correction*-funksjonalen og *Lee-Yang-Parr correlation*-funksjonalen. Disse to har deretter blitt kombinert med LDA og utgjør BLYP-funksjonalen. I dag er dette en ofte brukt funksjonal, og det er den som blir brukt i denne oppgaven [5].

2.5 Kraftfelt

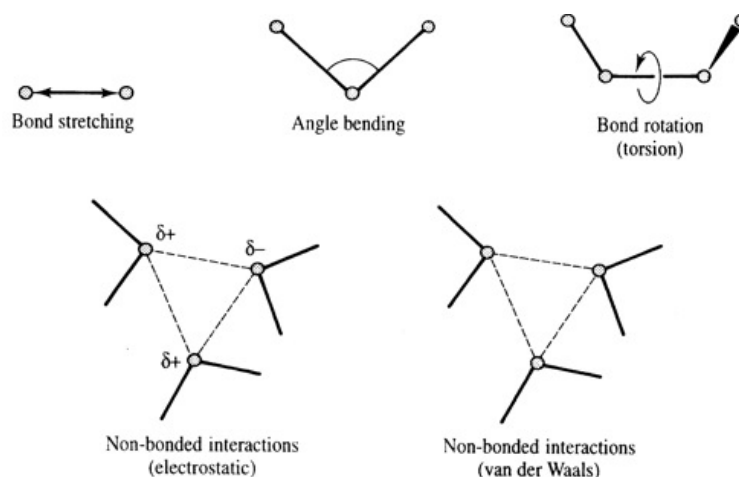
Som nevnt tidligere kan kvantemekaniske beregninger på store systemer være problematiske. Problemet ligger i at det blir svært mange partikler å ta hensyn til. Dette fører til at beregningene blir såpass omfattende at de, uansett hvilken kvantemekaniskbasert programvare de benytter seg av, vil gå tregt. Programvaren Amsterdam Density Functional (kapittel 3.1), som baserer seg på DFT og som blir benyttet i denne oppgaven, kan låse de innerste atomære orbitalene (frozen core approx.). Til tross for dette blir det likevel igjen et stort antall partikler å ta hensyn til for store systemer. Metodene til kraftfeltene ignorerer derimot elektronene fullstendig. De regner ut energien til systemet som en funksjon kun av kjerneposisjonene. Kraftfeltmetodene, også kalt molekylmekanikk, baserer seg på klassisk mekanikk. For kraftfeltene er den totale energifunksjonen for et system generelt gitt ved

$$E_{tot} = E_{bindende} + E_{ikke-bindende} = E_{stretch} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdW} + E_{elec} + \dots \quad (17)$$

De ulike leddene i energilikningen inneholder forskjellige parametre som er ulike for alle grunnstoffene. Energileddene kan ses på som straffebidrag for avviket fra likevektsstrukturen i form av bindingslengder, vinkler og så videre. Figur 7 viser en forklaring på disse avvikene. Ulike kraftfelt kan ha ganske så forskjellige energifunksjoner, men de fleste har med leddene vist i likning (17) [5].

Energileddene i likning (17) inneholder som sagt en rekke parametre. Disse parametrene bestemmes ved tilpasning mellom beregningene utført av kraftfeltene og et *treningssett*. Et treningssett inneholder for eksempel de geometriene og energien deres, som kraftfeltet skal optimaliseres med hensyn på. Energiberegningene som treningssettet baserer seg på er ofte kvantemekaniske beregninger på enkle systemer og/eller eksperimentelle målinger. Parametrene er selve byggesteinene i kraftfeltene. En viktig egenskap til kraftfeltene er dermed deres evne til å kunne benytte seg av parametre som i utgangspunktet er tilpasset relativt enkle systemer på større systemer.

Noen kraftfelt omtales som *reaktive kraftfelt*. Hovedforskjellen mellom reaktive og ikke-reaktive kraftfelt er at i ikke-reaktive kraftfelt må bindinger eksplisitt spesifiseres. I reaktive kraftfelt regnes det derimot ut om det eksisterer en binding og i så fall hvilken type binding. Dette gjøres ved hjelp av et konsept som heter *Bond Orders* (BO) [27]. BO er en funksjon som blant annet inneholder parametrene i kraftfeltet. Den beskriver bindingsforholdene



Figur 7: Beskrivelse av de vanligste bidragene til kraftfeltenes energilikning. Bidragene skyldes henholdsvis strekk av binding, bøyning av vinkel, torsjonsvridning, elektrostatiske krefter (Coulomb) og van der Waals-krefter. [5]

mellom atomer. Bindingsforholdene kan for eksempel være av typen kovalent enkeltbinding, dobbeltbinding og trippelbinding. BO kan finnes ut i fra interatomære avstander. Den blir kontinuerlig oppdatert mellom hver beregning, og bindinger tillates dermed å brytes/dannes [28]. Derav kommer navnet reaktive kraftfelt siden det tillates forandring i bindingsforholdene under simuleringene/beregningene. Leddene i energilikningen som inngår i $E_{bindende}$ inneholder alle BO-funksjonen. Dette gjelder da for eksempel for leddene som omhandler vinkel og torsjon*. Det er viktig at BO inngår i disse energileddene på en slik måte at den gir riktig konsekvens hvis bindinger skulle brytes. For eksempel skal E_{bend} og E_{tors} gå mot null når bindingene i vinklene brytes.

De to siste leddene E_{vdW} og E_{elec} beskriver energien, som skyldes ikke-bindende vekselvirkning i systemet, som følge av henholdsvis van der Waals-kraften og den klassiske Coulombkraften. Disse er dermed helt uavhengig av BO. Den klassiske Coulombkraften kommer som følge av vekselvirkningen mellom ladningene som er tilordnet de ulike atomene i systemet [5]. Ladningene blir tilnærmet å være punktladninger, og energien regnes ut i fra Coulombs lov

$$E_{elec} = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}, \quad (18)$$

der q_i og q_j er ladningen til henholdsvis atom i og atom j . Van der Waals-kreftene mellom to atomer er frastøtende for små interatomære avstander og tiltrekkende for større avstander. De tiltrekkende kreftene skyldes at midlertidige dipoler blir indusert under fluktuasjonen i elektronskyene til atomene. En slik dipol vil skape et elektrisk felt som induserer en polarisasjon i det andre atomet. De to atomene vil dermed tiltrekkes som følge av vekselvirkningen mellom dipolmomentene deres. Disse tiltrekkende kreftene omtales ofte som *London*

*Torsjonsvinkel mellom atomer a-b-c-d blir vinkelen mellom planene som atomene a-b-c danner og det b-c-d danner.

dispersjonskrefter og er relativt svake i forhold til de frastøtende kreftene. De frastøtende kreftene kan forklares ved hjelp av Paulis eksklusjonsprinsipp, som forbyr to elektroner i et system å ha like kvantetall. Vekselvirkningen skyldes elektroner med likt spinn og kalles derfor ofte for utvekslings(exchange)-krefter, men er også kjent som overlappkrefter. Utvekslingskreftene sørger for at elektronene rekonfigurerer seg og unngår romlig overlapp. Kjernene til atomene vil ikke lenger være like godt skjermet av elektronene som følge av den reduserte elektrontettheten. Dette medfører at det oppstår frastøtende krefter mellom kjernene [5]. Det finnes flere modeller for å beskrive van der Waals-kreftene. Energiledet E_{vdW} kan for eksempel tilnærmes ved hjelp av et såkalt *Morse-potensial*

$$E_{vdW} = D [1 - \exp(\alpha(r - r_{vdW}^0))]^2, \quad (19)$$

der $D > 0$, $\alpha < 0$ og $r_{vdW}^0 > 0$ er konstanter [29].

Ulike kraftfelt vil, som sagt tidligere, ha nokså forskjellige energifunksjoner. Derfor er det her ikke gitt noen videre utdypende informasjon om de ulike energiledene. Dette vil i stedet bli gjort i kapittel 3.3 som tar for seg ReaxFF som er kraftfeltet/programmet som er benyttet i denne oppgaven.

3 Beregningsmetoder

I dette kapitlet presenteres de ulike beregningsmetodene som blir brukt i oppgaven. Aller først i 3.1 presenteres programmet Amsterdam Density Functional (ADF), som brukes i denne oppgaven til å lage treningssett til kraftfeltet ReaxFF. Deretter blir det gitt en kort introduksjon til programmet Spartan i 3.2 siden dette blir brukt i stedet for ADF til å bygge molekylene. Til slutt, i 3.3, blir kraftfeltet og programmet ReaxFF detaljert beskrevet.

3.1 Amsterdam Density Functional (ADF)

Amsterdam Density Functional (ADF) er et program laget for å utføre beregninger på atomer og molekyler. I denne oppgaven ble det brukt til energiberegninger og geometrioptimeringer. Programkoden til ADF er skrevet i Fortran, og beregningene baserer seg på DFT. Programmet ble utviklet tidlig på 1970-tallet av hovedsaklig to forskergrupper innen teoretisk kjemi på *Vrije Universiteit* i Amsterdam og på *University of Calgary* i Canada [19]. I dag er det firmaet Scientific Computing & Modelling NV (SCM) som står for distribusjonen og vedlikeholdet av programmet. Disse har hovedkontor i Amsterdam [30]. Det finnes et separat program, ADF-BAND, som er laget spesielt for å kjøre beregninger på krystaller, overflater og polymerer. Begrunnelse for valget av ADF og valget av basissett, konvergenskriterier og andre parametre innen programmet ble gitt av M. I. Søby i hans masteroppgave [1] som er utgangspunktet for denne oppgaven.

ADF tilbyr mange ulike spesifikasjoner av kontrollparametre. I denne oppgaven er det blant annet benyttet *Frozen Core* som låser noen av de innerste orbitalene for å øke regneeffektiviteten. I det valgte basissettet for germanium låses orbitalene 1s-3p. Dette innebærer at 18 av germaniums 32 elektroner tilordnes den *frosne kjernen*, som da inneholder 9 romlige orbitaler. Det at germanium har 18 elektroner som er tilordnet en frossen kjerne, innebærer at orbitalene som disse elektronene befinner seg i ser likedan ut for alle Ge-atomer, uavhengig av hva slags molekyl atomet måtte befinne seg i. Bruken av forhåndsbestemt symmetri kan også redusere beregningstiden. Dette begrenser geometrien til å ha en viss symmetri gjennom beregningene, noe som fører til at antall frihetsgrader blir redusert. For de 14 ytterste elektronene til germanium ble det benyttet et *triple zeta*-basissett med en polariseringsfunksjon, såkalt TZP. Triple zeta betyr tre sett basisfunksjoner for å beskrive hver av de orbitalene der det faktisk befinner seg elektroner i et atom. For et Ge-atom vil det si 3d, 4s og 4p. Polariseringsfunksjonen er av type 4d. For germanium blir det dermed 36 basisfunksjoner som beskriver de 14 valenselektronene. Basisfunksjonene i ADF er *Slater Type Orbitals* (STO) [19]. For utvekslings- og korrelasjonsfunksjonalen er det valgt BLYP-funksjonalen.

Programmet ADF ble brukt for å utvide det allerede eksisterende treningssettet som M. I. Søby lagde i sin masteroppgave [1] for germanium. Dette treningssettet inneholdt alle krystallberegningene som er vist i vedlegg G. Programmet ble i tillegg brukt for å gi sammenlikningsverdier for de ferdiglagde kraftfeltene. Det ble utført energiberegninger til Ge₂ for ulike låste interatomære avstander. Grunnen til at det ikke ble gjort noen geometrioptimering er at føringen på avstanden låser den ene frihetsgraden som Ge₂ i utgangspunktet har. For Ge₃ ble det utført geometrioptimering for variasjon av vinkelen. Molekylet Ge₃

har i utgangspunktet 3 frihetsgrader, og med kun en føring er det nødvendig å benytte geometrioptimering. De resterende beregningene bestod av geometrioptimeringer for Ge_n ($n = 2 - 10$) uten føringer. Startgeometrien for disse 9 molekylene ble funnet med utgangspunkt i et teoretisk arbeid på Ge-molekyler [31].

Som nevnt tidligere benytter ADF seg av symmetriegenskapene til molekylene for å redusere regnetiden. Programmet kan derfor brukes til å kjenne igjen symmetrier i ulike molekyler ved å kjøre enkle energiberegninger til molekylene. I denne oppgaven ble det brukt til dette formålet siden ReaxFF ikke kan gi noen informasjon om symmetrier. Koordinatene til de ReaxFF-optimerte Ge_n -molekylene ($n = 3 - 10$) ble dermed puttet inn i ADF som deretter, etter en enkel energiberegningen, kunne gi informasjon om hvilke symmetrier molekylet hadde.

3.2 Spartan

Det å bygge molekylene Ge_n ($n = 4 - 10$) i ADF viste seg å være vanskelig. Dette ble i stedet utført i programmet Spartan som i likhet med ADF er laget for å utføre kvantemekaniske beregninger på atomer og molekyler. Spartan tilbyr en bedre og enklere metode enn det ADF gjør for å bygge molekyler med et grafisk grensesnitt. I Spartan finnes det for eksempel ferdiglagde likesidede femkanter, noe som gjør byggeprosessen mer effektiv. For mer informasjon om programmet, se [32]. Etter at molekylene var bygd ferdig i Spartan, ble xyz -koordinatene deres hentet ut og satt inn som utgangspunkt i ADF-beregningene.

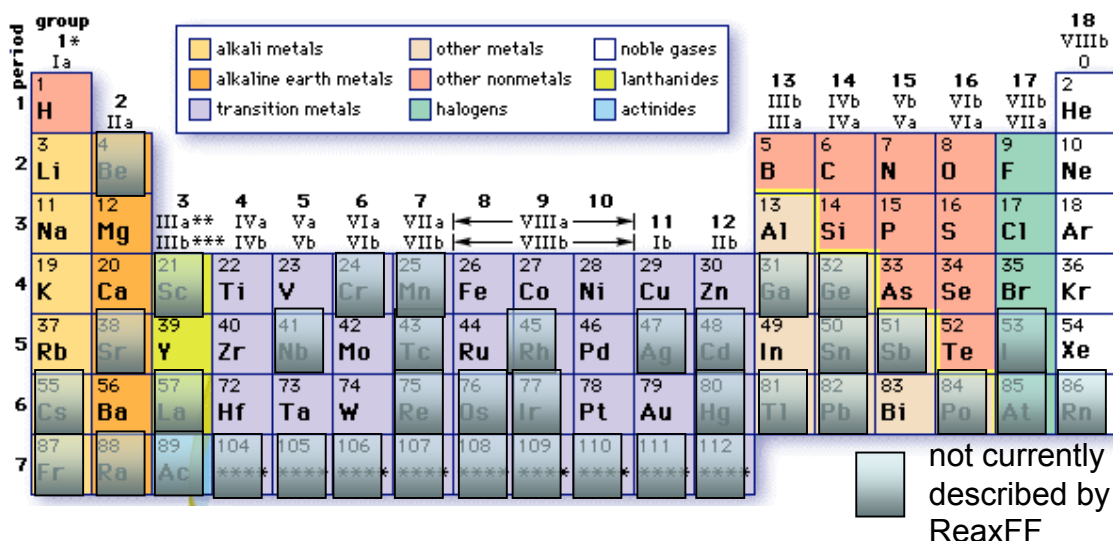
3.3 ReaxFF

Dette delkapittelet omhandler både programmet og kraftfeltet ReaxFF. Aller først vil det, i 3.3.1, bli gitt en kort introduksjon til utviklingen av ReaxFF. Dette handler om hva som er gjort og hvilke retningslinjer utviklingen skal følge. Deretter blir det i 3.3.2 gitt en oversikt over de viktigste inputfilene som må eksistere for å kunne kjøre programmet. I 3.3.3 blir det endelig gitt en grundig gjennomgang av energilikningen til ReaxFF. Videre blir det i 3.3.4 gitt en kort oversikt over hvilke minimeringsmetoder som er tilgjengelig og som ble brukt i geometrioptimeringer i ReaxFF. Mange av parametrene vil bli introdusert ved gjennomgangen av leddene i energilikningen i 3.3.3, men ikke alle. I 3.3.5 blir det derfor gitt en fullstendig oversikt over de ulike kraftfeltparametrene og egenskapene deres. Til slutt vil det i 3.3.6 bli gjennomgått hvordan selve kraftfeltoptimeringen foregår.

3.3.1 Utviklingen av ReaxFF

ReaxFF er et reaktivt kraftfelt, derav kommer navnet ReaxFF (reactive force field). Programmet ReaxFF er under stadig utvikling. Figur 8 viser hvilke grunnstoffer som var ferdig parametrisert i 2008. Det er fortsatt en del som gjenstår, deriblant germanium som denne oppgaven dreier seg om.

ReaxFF tar sikte på å lage overførbare parametre. Det vil si at parametre funnet ved sammenlikning med kvantemekaniske beregninger på enkle systemer skal kunne brukes for større systemer. For å sikre seg dette følger ReaxFF noen generelle retningslinjer [28]. Det



Figur 8: Oversikt over hvilke grunnstoffer som var parametrisert for ReaxFF i 2008 [33].

er blant annet ikke tillatt med diskontinuitet i energien eller kreftene, ikke engang under reaksjonene. Hvert element skal være beskrevet ved kun ett sett parametre. Det er ikke nødvendig, men selvsagt mulig å definere en reaksjon på forhånd. Hvis det er riktig temperatur og riktige kjemiske omgivelser til stede, vil reaksjonen automatisk skje. Disse egenskapene skal holdes fast gjennom utviklingen av programmet/kraftfeltet.

3.3.2 Viktige inputfiler

Selve programmet er skrevet i Fortran-77 og er på omlag 18 000 linjer. For å starte det må filen *reac* kjøres, men for å kunne gjøre dette må det eksistere fire inputfiler; *geo*, *exe*, *control*, *ffield*. Filene *geo*, *ffield* og *control* er alle formatsensitive filer. Filen *exe* er selve programfilen. Den rydder opp i gamle filer ved å slette disse eller ved å erstatte dem med oppdaterte versjoner. I tillegg er det denne filen som kaller på *reac* som starter selve programmet. Filen *ffield* er selve kraftfeltfilen. Et eksempel på denne vises i vedlegg E. Her er navnene på en del av parametrene endret i forhold til [34] siden den viste seg å inneholde noen feil. Begrunnelsen for endringene av navnene ble gjort ved å sammenlikne energilikningene med programkoden og rekkefølgen parametrene blir lest inn på. Filen *ffield* er delt inn i 7 blokker. Blokk 1 omhandler de generelle parametrene og strekker seg fra parameteren p_{boc} til p_{coa3} . Blokk 2 starter med r_0^σ , blokk 3 med D_e^σ og så videre. Filen *geo* inneholder alle geometrier som skal være med i beregningene og informasjon om hvilke type beregninger som skal utføres, for eksempel geometrioptimering med/uten føringer eller energiberegninger. Her er det viktig å være nøye med spesifiseringen av hvilken type beregninger som skal utføres, slik at det for eksempel ikke utføres geometrioptimeringer på geometrier som egentlig skulle ha en fast struktur. Filen *control* inneholder en rekke kontrollbrytere som kan ha betydning for utregningene. Disse er godt forklart i selve filen

og er enkle å endre på. Her kan det for eksempel endres på om det skal utføres en energiberegning eller en kraftfeltoptimering, og på nøyaktigheten i beregningen eller liknende. En fullstendig beskrivelse av de ulike filene gis i [28].

3.3.3 Energilikningen

ReaxFF regner ut den totale energien til et system ved hjelp av likningen

$$E_{system} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{C2} + E_{trip} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}. \quad (20)$$

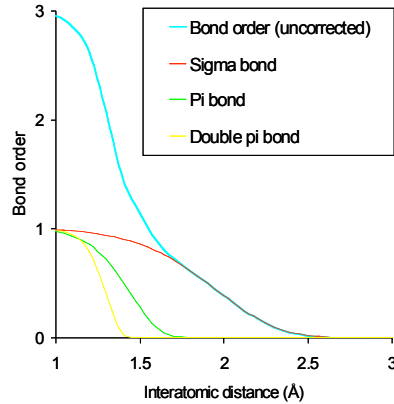
Her kalles E_{bond} , E_{over} , E_{val} , E_{tors} , $E_{vdWaals}$ og $E_{Coulomb}$ for de generelle energileddene, mens de resterende er laget for litt mer spesielle tilfeller. Informasjonen om de ulike energileddene som gis i dette kapittelet, er hovedsaklig hentet fra [34]. Alle kraftfeltparametrene som blir omtalt i dette delkapittelet, er detaljert beskrevet i tabellene i vedlegg B. I ReaxFF kan energileddene i likning (20) deles inn i bindende og ikke-bindende vekselvirkning. For å kunne diskutere den bindende vekselvirkningen, må begrepet Bond Order utdypes, og det blir derfor startet med en del som tar for seg dette. Deretter følger det et avsnitt om bindende vekselvirkning, et om ikke-bindende vekselvirkning og til slutt en oppsummerende del.

Bond Order

I likning (20) er E_{bond} det korrigerede energibidraget til bindingsenergien regnet ut i fra *Bond Orders* (BO). En fundamental antakelse i ReaxFF er at BO mellom atomer regnes direkte ut fra den interatomære avstanden [34]. ReaxFF skiller mellom bidrag fra sigma-, pi- og dobbel pi-bindinger. Likningen

$$\begin{aligned} BO'_{ij} &= BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} \\ &= (1 + \text{cutoff}) \cdot \exp \left[p_{bo1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[p_{bo3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \\ &\quad \exp \left[p_{bo5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

viser hvordan den ukorrigerede Bond Order BO'_{ij} avhenger av den interatomære avstanden r_{ij} . Hvis $BO'_{ij} = 0$, tilsvarer det ingen binding mellom atom i og atom j . Siden det ikke er mulig med flere elektronparbindinger enn det er i en trippelbinding, må BO'_{ij} ha begrensningen $0 \leq BO'_{ij} \leq 3$. I likningen står r_0^{σ} , r_0^{π} og $r_0^{\pi\pi}$ for referanseverdier for avstanden til henholdsvis sigma-, pi- og dobbel pi-binding. Det er derfor essensielt at $r_0^{\sigma} > r_0^{\pi} > r_0^{\pi\pi}$. Dette er fordi en dobbel pi-binding må ha kortere bindingslengde enn en pi-binding, og en pi-binding må ha en kortere bindingslengde enn en sigma-binding. Faktoren $1 + \text{cutoff}$ får liten betydning siden $\text{cutoff} = 10^{-4}$. Parametrene p_{bo1} , p_{bo3} og p_{bo5} må alle være negative slik at eksponentialfunksjonene blir avtakende. Dette er fordi BO skal gå mot null for store avstander. De resterende parametrene p_{bo2} , p_{bo4} og p_{bo6} i likning (21) må derimot være positive for å få ønsket form på BO-funksjonen. Et grafisk eksempel på BO-funksjonen for to karbonatomer er vist i figur 9. Der er det gitt en kurve for den totale BO-funksjonen og



Figur 9: Eksempel på grafisk fremstilling av BO som funksjon av interatomær avstand til to karbonatomer [33] (blå linje). De tre andre kurvene utgjør de forskjellige bindingstypene som BO-funksjonen inneholder.

tre kurver for de tre bindingstypene som inngår i BO-funksjonen. Den doble pi-bindingen vil være fullstendig til stede opp til en avstand på omlag 1 Å, mens den er neglisjerbar for avstander større enn omlag 1.5 Å. Tilsvarende er det for pi-bindingen med avstander 1.2 Å og 1.75 Å og for sigma-bindingen med avstander på omlag 1.5 Å og 2.5 Å.

Ved å summere opp alle BO'_{ij} for et atom, det vil si regne denne ut i forhold til alle naboatomene og summere disse, skal resultatet gi summen av alle elektronene i valensskallet (det ytterste skallet) til atomet. Dette er ikke alltid tilfellet. Derfor er det laget korreksjonsledd for å korrigere for dette. Det eventuelle avviket, Δ'_i , regnes ut på følgende måte:

$$\Delta'_i = \left(\sum_{j=1}^{naboer(i)} BO'_{ij} \right) - Val_i. \quad (22)$$

Her står Val_i for antall valenselektroner til atom i eller for antall bindinger det vanligvis kan danne hvis det antallet er mindre enn antall valenselektroner. I tillegg regnes det ut $\Delta_i^{'boc}$ for å korrigere for tilstedeværelsen av eventuelle ledige, det vil si ikke-bindende, elektronpar som vist i likningen

$$\Delta_i^{'boc} = \left(\sum_{j=1}^{naboer(i)} BO'_{ij} \right) - Val_i^{boc}. \quad (23)$$

Her er Val_i^{boc} summen av Val_i og eventuelle frie elektronpar for atom i . Verdien for Val_i^{boc} blir for eksempel lik fire for oksygen (2+2), nitrogen (3+1) og karbon (4+0). Germaniums verdi for Val_i^{boc} blir dermed satt til å være lik fire (4+0). Ved hjelp av Δ'_i og $\Delta_i^{'boc}$ blir korreksjonsleddene regnet ut slik:

$$\begin{aligned} BO_{ij}^{\sigma} &= BO'_{ij}{}^{\sigma} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}), \\ BO_{ij}^{\pi} &= BO'_{ij}{}^{\pi} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}), \\ BO_{ij}^{\pi\pi} &= BO'_{ij}{}^{\pi\pi} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}). \end{aligned} \quad (24)$$

Her er f_1 , f_4 og f_5 funksjoner gitt som

$$\begin{aligned}
 f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) &= \frac{1}{2} \left(\frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} + \frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right), \\
 f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) &= \exp(-p_{boc1} \cdot \Delta'_i) + \exp(-p_{boc1} \cdot \Delta'_j), \\
 f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) &= -\frac{1}{p_{boc2}} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[\exp(-p_{boc2} \cdot \Delta'_i) + \exp(-p_{boc2} \cdot \Delta'_j) \right] \right\}, \\
 f_4(\Delta_i^{'boc}, BO'_{ij}) &= \frac{1}{1 + \exp\left(-p_{boc3} \cdot \left(p_{boc4} \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta_i^{'boc}\right) + p_{boc5}\right)}, \\
 f_5(\Delta_j^{'boc}, BO'_{ij}) &= \frac{1}{1 + \exp\left(-p_{boc3} \cdot \left(p_{boc4} \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta_j^{'boc}\right) + p_{boc5}\right)}. \tag{25}
 \end{aligned}$$

Den korrigerede Bond Order funksjonen, BO_{ij} , er da gitt ved

$$BO_{ij} = BO_{ij}^\sigma + BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi}. \tag{26}$$

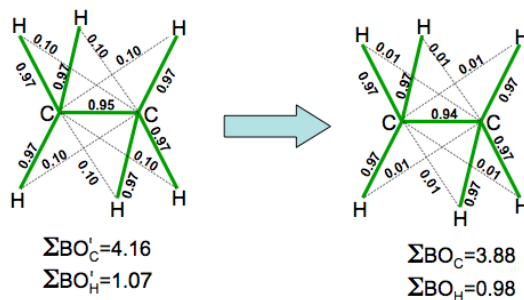
Her er det nå er fjernet de urealistiske og svake bindingene, og det er kun de sterke bindingene igjen.

Bindende vekselvirkningsenergi

Alle energileddene i likning (20) som på et eller annet vis inneholder BO omtales som bindende vekselvirkningsenergi. Energileddet E_{bond} er et av disse og er gitt ved

$$E_{bond} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp[p_{be1} (1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be2}})] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi}. \tag{27}$$

Til tross for korrigeringer av BO-funksjonen kan det fortsatt oppstå feil. Både germanium og karbon skal generelt ha 4 valenselektroner, og summen av BO_{ij} burde dermed bli lik 4, hverken større eller mindre. Dette er ikke alltid tilfelle som figur 10 viser.



Figur 10: Tallene i figuren til venstre viser en oversikt over ukorrigert Bond Order, BO'_{ij} , for C₂H₆ mens de i figuren til høyre viser en oversikt over korrigeret Bond Order, BO_{ij} , for det samme molekylet. Karbon skulle her fått tallverdi 4.00 og hydrogen 1.00. Dette får de altså ikke til tross for korrigeringer av BO [33].

Den ukorrigerste summen av BO for hydrogen og karbon er henholdsvis 1.07 og 4.16, det vil si at $\Delta'_H = 0.07$ og $\Delta'_C = 0.16$. Begge atomene har en for høy verdi. Etter korreksjonen som er vist i likningene (21)-(26) er summen av BO_{ij} for hydrogen og karbon henholdsvis 0.98 og 3.88. Nå er $\Delta_H = -0.02$ og $\Delta_C = -0.12$. Begge atomene har nå fått en bedre Δ_i -verdi enn den opprinnelige Δ'_i , men den er fortsatt ikke optimal da den er negativ i stedet for å være lik null. For å korrigere for dette legges det enten til et overkoordineringsledd eller et underkoordineringsledd. Det er det overkoordinerende leddet E_{over} som skal rette opp feilen E_{bond} vil gi hvis $\Delta_i > 0$. Hvis $\Delta_i < 0$, skal dette leddet gå raskt mot null. Hvis $BO_{ij} = 0$, skal også E_{over} være lik null. Det overkoordinerende leddet E_{over} er i tillegg avhengig av frie elektronpar. Atomet tillates nemlig å være overkoordinert hvis frie elektronpar blir splittet opp. Da er det E_{lp} som skal ta hensyn til dette (se neste avsnitt), og straffebidraget E_{over} reduseres som følge av dette. Hvis $\Delta_i < 0$, skal underkoordineringsleddet E_{under} rette opp feilen til E_{bond} . I E_{under} tas det med energibidraget for resonansen* til π -elektronet mellom de bundne underkoordinerte atomsentrene. Det underkoordinerende leddet E_{under} blir dermed kun tatt med hvis bindingene mellom det underkoordinerte atomet i og det underkoordinerte atomet j har en delvis pi-binding. Likningene for E_{over} og E_{under} vises henholdsvis i vedlegg A.1 og A.2.

Den korrigerste BO-funksjonen, BO_{ij} , inngår ikke bare i de tre foregående energileddene, men har også betydning for leddene E_{lp} , E_{val} , E_{pen} , E_{coa} , E_{tors} , E_{conj} og E_{trip} . Leddet E_{lp} gir et straffebidrag til energien som følge av tilstedeværelsen av frie elektronpar. Dette leddet blir tellende hvis et atom i utgangspunktet skulle ha ett eller flere frie elektronpar, mens differansen av BO og antall valenselektroner tilsier at atomet har et ikke-heltallig antall elektronpar. Når denne ikke-heltalligheten øker, fører det til at de frie elektronparene blir gradvis brutt opp. Likningen for E_{lp} gis i vedlegg A.3. I denne oppgaven har kraftfeltparameteren p_{lp2} blitt valgt lik null slik at E_{lp} ikke kan gi noe bidrag. Dette er også gjort for de liknende atomene C og Si i ReaxFF.

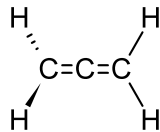
Noen av leddene i energilikningen (20) faller bort siden det, i denne oppgaven, kun blir sett på germaniumatomer. Alle bindinger blir derfor mellom germaniumatomer. Leddet E_{C2} tar eksplisitt for seg karbon-karbon-bindinger og faller dermed bort. Energibidraget fra E_{H-bond} oppstår på grunn av hydrogenbindinger, noe som ikke vil dannes mellom to germaniumatomer, og faller også bort.

Leddet E_{val} er det samme som E_{bend} som ble beskrevet i kapittel 2.5. Det gir et bidrag til energien på grunn av avviket i valensvinklene Θ_{ijk} i forhold til likevektsvinkelen Θ_0 . Det er også her essensielt at E_{val} går mot null når BO i valensvinkelen går mot null. Likevektsvinkelen Θ_0 avhenger av summen av pi-bindinger, SBO , til atom j . Ved utregningen av SBO tas det hensyn til eventuell over- eller underkoordinering av atom j og effekten av eventuelle frie elektronpar. Faktoren SBO beskriver dermed hvor mye pi-bindingskarakter bindingene i vinkelen har. Likningene for E_{val} vises i vedlegg A.4.

Det er bidraget fra E_{pen} som skal sørge for ivaretakelsen av den stabiliteten som oppstår hos systemer der to dobbeltbindinger deler samme atom i en valensvinkel. Et eksempel på

*Se vedlegg C for forklaring av begrepet resonans.

et slikt molekyl er stoffet allen (et hydrokarbon, propadien) som er vist i figur 11. Dette



Figur 11: Allen/propadien, som er et hydrokarbon, har et karbonatom som er bundet sammen med to andre karbonatomer med dobbeltbindinger [11]. En slik bindingsanordning fører til en ekstra stabilitet. Det er denne stabiliteten energileddet E_{pen} skal sørge for at blir ivarettatt.

energileddet tar også hensyn til eventuell over- og underkoordinasjon. I denne oppgaven er parameteren p_{pen} valgt lik null i likhet med nesten alle andre atomer i kraftfeltet. Ut i fra likningene i vedlegg A.5 fører dette til at E_{pen} også blir lik null. Det blir dermed opp til E_{bond} å ta hensyn til denne effekten som allen-liknende molekyler har på energien til molekylet.

Energileddet E_{coa} settes også til å være lik null. Dette gjøres ved å sette parameter p_{coa1} lik null slik som det er gjort for Si og C. Bidraget skyldes 3-atomig konjugasjon[†] og effekten det har på energien til molekylet. Tilsvarende er p_{cot1} satt lik null slik at energileddet E_{conj} også blir lik null. Dette er også gjort for Si (men ikke for C). Leddet E_{conj} skyldes eventuelle bidrag på grunn av 4-atomig konjugasjon. Likningene for E_{coa} og E_{conj} vises henholdsvis i vedlegg A.6 og A.7.

Leddet E_{tors} gir et bidrag til den totale energien til systemet på grunn av torsjonsvinkelen ω_{ijkl} sin rotasjonsbarriere. Her er det også en nødvendighet at E_{tors} går mot null når BO i torsjonsvinkelen går mot null. Likningen for E_{tors} vises i vedlegg A.8. I denne oppgaven har V_1 og V_2 blitt satt lik null siden dette er gjort for det liknende atomet Si (for C er det bare V_1 som er satt lik null). Dette fører til en betydelig forenkling av likningen for E_{tors} .

Det siste energileddet innen bindende vekselvirkning som ikke er blitt omtalt er E_{trip} . Dette leddet bidrar til å gjøre trippelbindinger mer stabile. Bidraget ble i utgangspunktet laget for trippelbindingen i karbonmonoksid (CO), for å gjøre den stabil og inert. Likningen for E_{trip} gis i vedlegg A.9. Dermed er alle energileddene som følger av bindende vekselvirkning blitt introdusert og det er vist hvordan de på hvert sitt vis avhenger av BO. I følge energilikningen (20) gjenstår det da to energiledd som ikke er blitt omtalt. Disse er ikke avhengig av BO og vil bli beskrevet i neste avsnitt som omhandler ikke-bindende vekselvirkningsenergi.

Ikke-bindende vekselvirkningsenergi

Den ikke-bindende vekselvirkningen består av to ledd, nemlig $E_{vdWaals}$ og $E_{Coulomb}$. Bidraget $E_{vdWaals}$ kommer av de relativt svake *van der Waals* kreftene som alltid eksisterer mellom atomene. Dette energibidraget er helt uavhengig av BO. Det vil si at $E_{vdWaals}$ er helt uavhengig av om bindinger brytes eller dannes. Bidraget regnes dermed ut for alle atomparene

[†]Se vedlegg D for forklaringen av begrepet konjugasjon.

i systemet, også de det finnes bindinger mellom. ReaxFF benytter seg av en *cutoff*-radius R_{cut} for van der Waals-krefter ved store avstander. For å unngå diskontinuitet i energien når atomene beveger seg inn og ut av den ikke-bindende *cutoff*-radien, introduseres det nedtrappings-korreksjonsfunksjonen *Tap*. Alle bidrag til den ikke-bindende vekselvirkningsenergien, $E_{ikke-bindende}$, må multipliseres med denne funksjonen for å sikre at det ikke forekommer diskontinuitet i energien. Selve nedtrappings-korreksjonsfunksjonen, som er et polynom av grad 7, er gitt ved

$$Tap = 20 \cdot \frac{r_{ij}^7}{R_{cut}^7} - 70 \cdot \frac{r_{ij}^6}{R_{cut}^6} + 84 \cdot \frac{r_{ij}^5}{R_{cut}^5} - 35 \cdot \frac{r_{ij}^4}{R_{cut}^4} + 1. \quad (28)$$

For å unngå sterk frastøtning mellom atomer som er bundet til hverandre benyttes det en avskjermingsfunksjon

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{p_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_W} \right)^{p_{vdW1}} \right]^{\frac{1}{p_{vdW1}}}. \quad (29)$$

Uttrykket for $E_{vdWaals}$ blir da

$$E_{vdWaals} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} - 2 \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right], \quad (30)$$

der α_{ij} og p_{vdW1} er tilpasningsparametre, og γ_W er en avskjermingsparameter. Alle tre finnes i kraftfeltet.

Bidraget $E_{Coulomb}$ skyldes Coulombkreftene mellom atomene, og er tidligere beskrevet i kapittel 2.5. I likhet med $E_{vdWaals}$ er $E_{Coulomb}$ i ReaxFF helt uavhengig av BO. Den må også multipliseres med nedtrappings-korreksjonsfunksjonen vist i likning (28) for å sikre en glatt overgang av energien rundt R_{cut} . Uttrykket for $E_{Coulomb}$ er gitt ved

$$E_{Coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + (1/\gamma_j)^3 \right]^{1/3}}. \quad (31)$$

Her er γ_j en avskjermingsparameter som, i likhet med hos $E_{vdWaals}$, benyttes for korte avstander for å utelukke sterk frastøtning mellom atomer som er bundet til hverandre. Verdien for $E_{Coulomb}$ er gitt i kcal/mol, r_{ij} er gitt i Å, og q_i og q_j er gitt i e (elementærladningen) slik at $C = 332.0638$. Ladningene q_i og q_j regnes ut av ReaxFF ved hjelp av en metode som heter *Electronegativity Equalization Method* (EEM) [35]. Det er også mulig å spesifisere ladningen i molekyler eller kjøre med fikserte ladninger ved hjelp av inputfilen *charges* [28]. Her vil det bli tatt for seg EEM siden det er denne som blir brukt i oppgaven. Polarisasjonseffekten som følge av ladningene q_i og q_j blir ikke fullstendig inkludert siden ladningen til atomene bare er fordelt på atomsentrene. Dermed kan for eksempel et plant molekyl ikke gi polarisasjon ut av planet. I EEM-metoden er det totale elektrostatiske energiledet på formen

$$E_{el} = \sum_i (E_{i,el}^{intra} + E_{i,el}^{inter}), \quad (32)$$

der $E_{i,el}^{intra}$ er et atomært bidrag (intraatomic) og $E_{i,el}^{inter}$ er et atom-atom-vekselvirkningsbidrag (interatomic). Ved hjelp av en Taylorrekke utvikles $E_{i,el}^{intra}$ på følgende måte:

$$\begin{aligned} E_{i,el}^{intra} &\approx E_{i,el}^{0,intra} + \left(\frac{\partial E_{i,el}^{intra}}{\partial q} \right) (q_i - q_i^0) + \left(\frac{\partial^2 E_{i,el}^{intra}}{\partial q^2} \right) \frac{(q_i - q_i^0)^2}{2} + \dots \\ &= E_{i,el}^{0,intra} + \chi_i^0 (q_i - q_i^0) + \eta_i^0 (q_i - q_i^0)^2 + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

Her er q_i , χ_i^0 og η_i^0 henholdsvis ladningen, elektronegativiteten og ”kjemisk hardhet” (chemical hardness) til atomet i . Den ”kjemiske hardheten” kan ses på som den inverse til den atomære kapasitansen [36]. Både χ_i^0 og η_i^0 er kraftfeltparametre. Dermed kan likning (32) skrives på formen

$$E_{el} = \sum_i \left[E_{i,el}^{0,intra} + \chi_i^0 (q_i - q_i^0) + \eta_i^0 (q_i - q_i^0)^2 + \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right]. \quad (34)$$

For å finne den optimale fordelingen av ladning må likning (34) minimeres. Den totale ladningen til systemet må samtidig holdes konstant, og det introduseres derfor en Lagrange-multiplikator i energilikningen slik at den får formen

$$L = \sum_i \left[E_{i,el}^{0,intra} + \chi_i^0 (q_i - q_i^0) + \eta_i^0 (q_i - q_i^0)^2 + \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] - \lambda \left(\sum_i q_i - Q_{tot} \right). \quad (35)$$

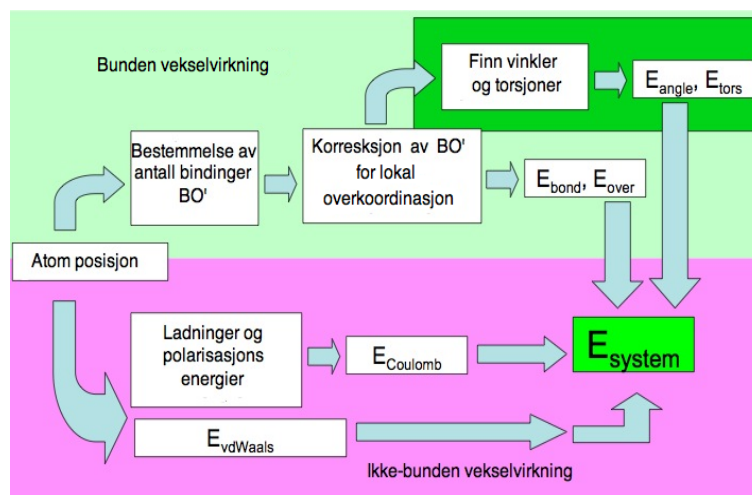
Deretter minimeres likning (35) med hensyn på q_i , og resultatet blir

$$\chi_i^0 + 2\eta_i^0 (q_i - q_i^0) + \sum_j \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \lambda = \frac{\partial E_{el}}{\partial q_i} = \chi_i. \quad (36)$$

Alle χ_i er da like når energien er ved et minimum, og det er på grunn av dette at metoden har fått navnet Electronegativity Equalization Method. Dette fører til $N_{atomer} - 1$ uavhengige lineære likninger. Ved hjelp av sammenhengen $\sum_i q_i = Q_{tot}$ gir det N_{atomer} likninger som kan ved hjelp av litt matriseregning benyttes til å finne q_i . Dermed kan $E_{Coulomb}$ bestemmes.

Oppsummering av energilikningen

Figur 12 oppsummerer fremgangsmåten til ReaxFF ved enkle energiberegninger. Her er det kun tatt med de generelle energileddene. Figuren viser at det første ReaxFF gjør er å ta inn informasjonen om posisjonene til atomene. Dette kommer fra filen *geo*. Beregningene blir deretter delt opp i bindende vekselvirkning og ikke-bindende vekselvirkning, i likhet med hva som ble gjort ovenfor i teksten. I den bindende vekselvirkningsdelen må det aller først bli bestemt antall bindinger i form av Bond Order. Deretter korrigeres Bond Order. Ut i fra dette kan E_{bond} og E_{over} regnes ut. Etter å ha regnet ut vinkler og torsjonsvinkler til molekylet/krystallen kan leddene $E_{angle} = E_{val}$ og E_{tors} regnes ut. De bindende vekselvirkningsleddene er nå bestemt. Den ikke-bindende vekselvirkningsenergien består av to ledd, $E_{Coulomb}$ og $E_{vdWaals}$. For å regne ut $E_{Coulomb}$ må det aller først regnes ut ladninger og polarisasjonsenergi. Leddet $E_{vdWaals}$ regnes derimot mer direkte ut i fra atomposisjonene. Den totale energien til systemet, E_{system} , fås ved å addere de ulike energileddene.



Figur 12: Oversikt over hvordan ReaxFF går frem i energiberegningene sine [33].

3.3.4 Geometrioptimering i ReaxFF

Det finnes tre forskjellige metoder i ReaxFF for å minimere den totale energien, E_{system} som er vist i likning (20), og de er som følgende:

1. Molekyl dynamikk-basert energiminimering.
2. Steepest descent maximum movement.
3. Conjugated gradient.

Valget mellom disse foretas i *control*-filen ved å justere på parameteren *imaxmo* til henholdsvis mindre enn null, større enn null eller lik null. I denne oppgaven er det minimeringsmetoden Conjugated gradient som benyttes. Den er en minimeringsmetode som er av første orden. Det vil si at den baserer seg kun på den førstederiverte for å finne energiminimumet. Mer informasjon om metoden finnes i [5].

3.3.5 Parametrisering av ReaxFF

Utfordringen i utviklingen av ReaxFF er selve parametriseringen av kraftfeltet for de ulike grunnstoffene. Vedlegg B viser en oversikt over alle parametrene som må tilpasses. Disse er stort sett alle med i et av leddene i energilikningen som er vist i likning (20). Unntaket er blant annet parameter 19 i blokk 2 i kraftfeltet, *Heat increment*. Denne parameteren skal tilsvare den kohesive energien til atomene, og den kommer som et tillegg til totalenergien til atomene i systemet. Den kohesive energien er energien som trengs for å danne separate nøytrale atomer (i sin elektroniske grunntilstand) fra det faste stoffet ved en temperatur på null kelvin og et trykk på 1 atmosfære. Her i denne oppgaven er det faste stoffet til germanium diamantstrukturen, siden det er minimumsstrukturen. Den kohesive energien til germanium blir satt til å være lik 88.8 kcal/mol, og er en av de ikke-varierbare parametrene [37].

Hele blokk 4, som strekker seg fra parameteren D_{ij} til r_0^{π} , i kraftfeltet er valgt å utelukkes. Dette er fordi denne blokken inneholder bare parametre som skal deles mellom ulike atomer mens det i denne oppgaven handler kun om en atomtype. Hele blokk 7, som strekker seg fra parameteren r_{hb} til p_{hb3} , er også utelukket siden denne inneholder parametre som omhandler hydrogenbindinger. Blokk 1, fra p_{boc1} til p_{coa3} , består av de faste generelle parametrene som er lik for alle grunnstoffene. I denne blokken er det derfor ikke gjort noen endringer, og den er lik som den som ble brukt i M. I. Sjøby sin oppgave [1].

Parameter nummer 6 i blokk 3 (*13corr*) er valgt lik 1.00 i likhet med alle andre atomer som så langt er parametrisert i ReaxFF. I samme blokken befinner parameteren *ovcorr* seg som nummer 15. Denne parameteren skal enten være lik null eller 1.00[†]. I denne oppgaven er den valgt lik null. Dette er gjort ved sammenlikning med liknende atomer som for eksempel silisium og ved å sette parameteren som varierbar og å se at den går mot null ved kraftfeltoptimeringen^{††}. Valget av de resterende parametrene og det eventuelle intervallet de kan variere innenfor er gjort ut i fra:

- betydningen av parametrene i energilikningen (20).
- sammenlikning med liknende ferdigparametriserte grunnstoff, for eksempel silisium og karbon.
- råd fra Adri van Duin, en av grunnleggerne av ReaxFF.

For en fullstendig oversikt over alle parametrene, inkludert egenskapene deres, se vedlegg B. Parametrene i vedlegget er delt opp i 4 tabeller som inneholder henholdsvis optimerbare parametre, ubrukte parametre, faste parametre og til slutt de da resterende parametrene som ikke direkte inngår i energilikningen. De ubrukte parametrene blir ikke brukt i programkoden, de blir kun lest inn (mange av disse har tidligere hatt betydning for koden, men har i senere tid blitt kommentert ut av programutviklerne). Av de *resterende* parametrene som ikke direkte inngår i energilikningen er det et par som inngår i blokk 1. Siden hele blokk 1 er låst, har det ikke vært noe poeng i å studere disse parametrene noe mer enn det som er beskrevet i tabellen. Parametrene *13corr* og *ovcorr* inngår for eksempel i denne tabellen. De andre parametrene i denne tabellen er satt lik null for alle grunnstoffene i de ferdiglagde kraftfeltene, og de har dermed også blitt satt lik null for germanium.

3.3.6 Kraftfeltoptimering i ReaxFF

For å utføre en kraftfeltoptimering i ReaxFF er det i tillegg til de vanlige inputfilene (*control*, *ffield*, *geo.exe*) nødvendig å ha med filene *iopt*, *params* og *trainset.in*. Det er *iopt* som spesifiserer, ved å inneholde tallet 1 (og ikke 0 som står for en vanlig kjøring av beregningene uten kraftfeltoptimering), at det skal utføres en kraftfeltoptimering. Hvordan parametrene til kraftfeltet skal endres bestemmes av inputfilen *params*. I denne filen bestemmes det hvilke kraftfeltparametre som skal endres, hvor mye de skal endres med, maksimalverdien deres og minimalverdien deres. Filen *trainset.in* inneholder informasjon om hvilke beregninger fra *geo*-filen kraftfeltet skal optimeres med hensyn på og sammenlikningsverdier for

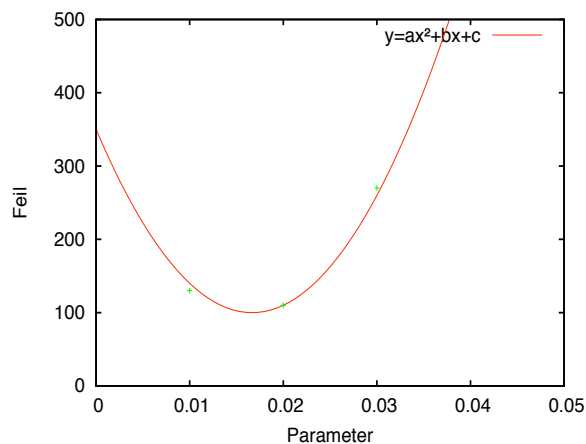
[†]Det vil si større eller mindre enn 0.001, da den inngår i et par if-løkker i programkoden.

^{††}Mindre enn 0.001.

disse beregningene. I denne oppgaven er sammenlikningsverdiene geometrioptimerte ved hjelp av programmet ADF ved bruk av BLYP-funksjonalen. ReaxFF sine energiberegninger benytter seg av geometriene som er optimert av ADF(BLYP). Først ved testing av kraftfeltene benytter ReaxFF seg av geometrioptimering. Det er viktig at navnene til de ulike geometriene benyttet i *trainset.in* stemmer eksakt overens med navnene for disse i *geo*. I tillegg inneholder *trainset.in* et tall, *weight*, for hver sammenlikningsverdi. Denne viser hvor mye feilen til hver beregning i ReaxFF skal vektet. I likning (42) vises det hvordan *weight* blir benyttet i beregningene for kraftfeltoptimeringen. Her vil det først bli beskrevet hvordan parametertilpasningen foregår og deretter feilestimeringsprosessen.

Parametertilpasning

For å optimere kraftfeltet varieres parametrene. I første omgang regnes det ut to nye parametre, p_{new+} og p_{new-} . Hvis den opprinnelige parameteren heter p_{old} , blir de to nye parametrene $p_{new+} = p_{old} + \Delta p$ og $p_{new-} = p_{old} - \Delta p$. Her er Δp endringen av den gamle parameteren som er spesifisert i *params*-filen. Feilen til kraftfeltet regnes ut for de tre ulike parametrene (p_{old} , p_{new+} og p_{new-}). Deretter blir det utført en parabeltilpasning for de tre kraftfeltfeilene med tilhørende parameter. I figur 13 vises det et eksempel på dette. Der



Figur 13: Parabeltilpasning for punktene p_{old} , p_{new+} og p_{new-} som i figuren tilsvarer x -verdiene, y -verdiene står for feilen til kraftfeltet.

står de tre prikkene for utregningene av feilen til kraftfeltet for de tre ulike parametrene. Likningen for parabeltilpasningen er gitt ved

$$y = ax^2 + bx + c, \quad (37)$$

der

$$\begin{aligned} a &= \frac{x_3(y_2 - y_1) + x_2(y_1 - y_3) + x_1(y_3 - y_2)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)(x_2 - x_3)}, \\ b &= \frac{x_3^2(y_1 - y_2) + x_2^2(y_3 - y_1) + x_1^2(y_2 - y_3)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)(x_2 - x_3)}, \\ c &= \frac{x_2x_3(x_2 - x_3)y_1 + x_3x_1(x_3 - x_1)y_2 + x_1x_2(x_1 - x_2)y_3}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)(x_2 - x_3)}. \end{aligned} \quad (38)$$

Her står x for parameterverdien og y for den tilhørende kraftfeltfeilen. Tilpasningen blir utført ut i fra de tre ulike verdiene for parameteren (x_1 , x_2 og x_3) med tilhørende verdi for feilen til kraftfeltet (y_1 , y_2 og y_3). For å finne x -verdien for bunnpunktet til grafen, som også tilsvarer den parameteren som gir lavest feil for kraftfeltet, benyttes likningen

$$x_{min} = -\frac{b}{2a}. \quad (39)$$

Hvis det skulle vise seg at $a < 0$, vil parabolen ha et toppunkt i stedet for et bunnpunkt, som overhodet ikke er interessant. Da vil programmet velge den av $p_{new\pm}$ som gir lavest kraftfeltfeil som ny parameter (siden det da er garantert at p_{old} ikke gir minst feil). Kraftfeltfeilen regnes ut for den nye parameteren x_{min} hvis $a > 0$. Deretter følger en sammenlikning av de nå fire (to kan nå eventuelt være like) parametrene med tilhørende kraftfeltfeil. Den som gir lavest feil velges. Hvis det er den opprinnelige parameteren som gir lavest feil, vil programmet prøve på nytt med halvert skritt lengde, det vil si med $p_{new\pm} = p_{old} \pm 0.5\Delta p$. Dette vil programmet prøve på opptil tre ganger (altså med $0.5\Delta p$, $0.25\Delta p$ og $0.125\Delta p$) hvis den gamle parameteren viser seg stadig å gi minst feil. Hvis den opprinnelige parameteren fortsatt gir minst feil, blir denne til slutt valgt. I *control*-filen er det dessuten mulig å velge en viss verdi som avgjør om det skal godtas en ny parameter så lenge kraftfeltfeilen ikke øker med mer enn denne verdien. Settes denne til null, vil programmet ikke godta økning i kraftfeltet. I denne oppgaven har denne blitt valgt lik null da det ikke er ønskelig, under noen som helst omstendigheter, at feilen skal øke.

De fleste parametrene i kraftfeltet er på en eller annen måte avhengige av hverandre. Den optimale verdien deres vil dermed forandre seg hver gang en annen parameter forandrer seg. Derfor burde beregningene fortsette helt til den totale feilen til kraftfeltet slutter å avta. Når feilen stopper å avta, må det vurderes om det er funnet et lokalt eller et globalt minimum. Denne en-parameter-optimeringsmetoden kan virke litt enkel, naiv og kanskje unødvendig tidkrevende, men den har sine fordeler. Den er lett å følge i selve optimeringsprosessen, og den kan enkelt avbrytes for å gjøre endringer underveis. Den vil i tillegg unngå å gi urealistiske verdier for kraftfeltparametrene. Det har visstnok blitt utforsket andre mer omfattende multi-parameter-optimaliseringsmetoder i håp om å kunne tilby en raskere optimaliseringsmetode for ReaxFF. Disse metodene viste seg derimot å være vanskelig å følge og kontrollere, og ble derfor ikke foretrukket av programutviklerne [38].

Feilestimering av kraftfeltet

Utrekningen av feilen til kraftfeltet blir gjort ut i fra de kvantemekaniske energiforskjellene ($\delta_Q(j)$) gitt i *trainset.in* og de tilsvarende verdiene som ReaxFF har regnet ut ($\delta_R(j)$). Likningen

$$\delta_R(j) = E_R(\vec{P}, K_0, a_{00}) - E_R(\vec{P}, K_j, a_{j0}) \quad (40)$$

viser hvordan $\delta_R(j)$ regnes ut. Her står $E_R(\vec{P}, K_j, a_{j0})$ for energien til en krystall eller et molekyl hvor K_j er dens struktur med føringen a_{j0} som kan være en vinkel, bindingslengde, gitterkonstant eller liknende. Leddet $E_R(\vec{P}, K_0, a_{00})$ står for energien til den strukturen som gir lavest energi og er ikke inneholdt i $E_R(\vec{P}, K_j, a_{j0})$ som den sammenliknes med. I begge energileddene står \vec{P} for parametersettet til kraftfeltet. Tilsvarende er det for $\delta_Q(j)$ som

vist i likningen

$$\delta_Q(j) = E_Q(K_0, a_{00}) - E_Q(K_j, a_{j0}), \quad (41)$$

der energien er kvantemekanisk utregnet ved hjelp av ADF. Utregningen av selve feilen, $\alpha_j(\vec{P})$ er vist i likningen

$$\alpha_j(\vec{P}) = \left[\frac{\delta_R(j) - \delta_Q(j)}{\text{weight}(j)} \right]^2. \quad (42)$$

Variabelen $\text{weight}(j)$ er, som nevnt tidligere, gitt som input i *trainset.in*. Den kan være stor eller liten, alt ettersom hvor mye det er ønskelig å vektlegge de forskjellige ReaxFF-utregningene. Det er verdt å påpeke at et stort tall for *weight* vil gi liten vektlegging mens et lite tall vil gi stor vektlegging. Den totale feilen til kraftfeltet, $\sigma(\vec{P})$, blir regnet ut i fra likningen

$$\sigma(\vec{P}) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \alpha_j(\vec{P}), \quad (43)$$

der j_{\max} tilsvarer antall energiforskjeller som skal inkluderes. For å kunne minimere feilen som kraftfeltet har i forhold til de kvantemekaniske beregningene må det finnes en $\vec{P} = \vec{P}^*$ som gir globalt minimum for $\sigma(\vec{P})$ i likning (43).

4 Resultater og diskusjon

I dette kapitlet vil alle resultatene i oppgaven bli presentert og diskutert. I 4.1 blir ADF-beregningene presentert og sammenliknet med [31]. Før det blir gått inn på selve kraftfeltene, vil det i 4.2 bli gjort rede for problemene som har oppstått i forbindelse med optimaliseringen av kraftfeltene. Deretter vil de ferdigparametriserte kraftfeltene bli presentert i 4.3. I 4.4 vil disse kraftfeltene bli testet, i form av geometrioptimering på Ge_n ($n = 2 - 10$) og på Ge_3 ved bøyning av vinkelen. De vil også testes for energiberegning av Ge_2 ved strekk av den interatomære avstanden til molekylet. Resultatene her sammenliknes med de tilsvarende resultatene funnet med ADF som ble presentert i 4.1.

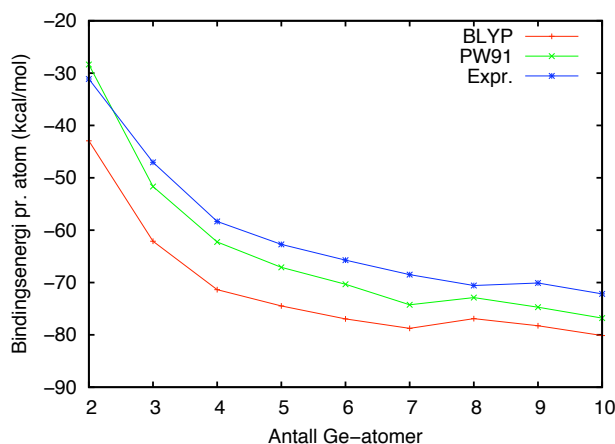
4.1 ADF-beregninger

For å kunne utvide treningssettet og få sammenlikningsverdier for å teste de ferdiglagde kraftfeltene ble det utført ADF-beregninger med BLYP-funksjonalen på 34 ulike geometrier. Her var 9 av beregningene geometrioptimering av Ge_n ($n = 2 - 10$) med startgeometrien hentet fra [31]. I [31] ble det brukt DMOL, som er et DFT-basert program distribuert av Molecular Simulations Inc. (MSI) [39], med PW91-funksjonalen. En sammenlikning av bindingsenergien funnet i denne oppgaven, de funnet med DMOL(PW91) og de eksperimentelle verdiene hentet fra [31], er vist i tabell 3. I ADF(BLYP) settes energien til

Tabell 3: Sammenlikning av laveste energikonfigurasjon for Ge_n ($n = 2 - 10$). E_b^{PW91} : teoretisk bindingsenergi pr. atom (dvs. $E_b = E_{\text{Ge}_n}/n - E_{\text{Ge}}$) utført i [31] med DMOL(PW91). $E_b^{Expr.}$: eksperimentell bindingsenergi pr. atom hentet fra [31]. E_b^{BLYP} : bindingsenergi pr. atom regnet ut i denne oppgaven med ADF(BLYP), der startgeometrien er hentet fra [31] sine DMOL(PW91)-beregninger.

n	E_b^{PW91} (kcal/mol)	$E_b^{Expr.}$ (kcal/mol)	E_b^{BLYP} (kcal/mol)
2	-28.36	-31.13	-42.94
3	-51.66	-47.04	-62.11
4	-62.26	-58.34	-71.36
5	-67.11	-62.72	-74.47
6	-70.33	-65.72	-76.95
7	-74.25	-68.49	-78.75
8	-72.87	-70.57	-76.90
9	-74.72	-70.10	-78.26
10	-76.79	-72.18	-80.13

Ge ($n = 1$) lik null kcal/mol. I figur 14 er bindingsenergiene, hentet fra tabell 3, plottet som funksjon av antall germaniumatomer. I utgangspunktet gav beregningene utført med DMOL(PW91) en sterkere bindingsenergi enn den eksperimentelle bindingsenergien. Avviket mellom disse var omtrent like stort over det hele, bortsett fra for Ge_2 som hadde en svakere bindingsenergi enn den eksperimentelle verdien. Med ADF(BLYP) ble dette avviket jevnt over større. ADF(BLYP) gir altså en sterkere bindingsenergi enn ved bruken



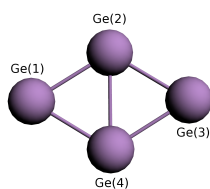
Figur 14: Bindingsenergien pr. atom til Ge_n ($n = 2 - 10$), hentet fra tabell 3, er plottet som funksjon av n .

av DMOL(PW91) eller eksperimentelle målinger. I tabell 4 blir det vist symmetrien som ble brukt til geometrioptimeringen av Ge_n ($n = 3 - 10$), ved bruken av DMOL(PW91). I ADF(BLYP) var symmetrien lik for alle n bortsett fra for $n = 10$. Det ble nemlig ikke

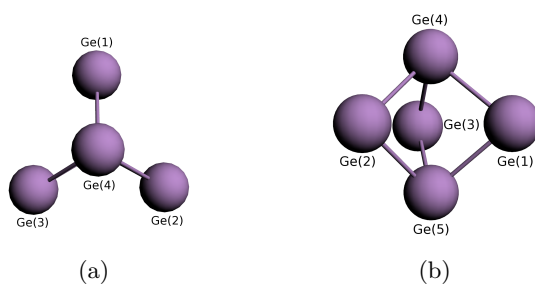
Tabell 4: Symmetrien brukt til geometrioptimeringen av Ge_n ($n = 3 - 10$) ved bruken av DMOL(PW91) i [31].

n	Geometri	Symmetri
3	Likebeinet trekant	C_{2v}
4	Rombe	D_{2h}
5	Trigonal bipyramide	D_{3h}
6	Fordreid oktaeder	D_{2h}
7	Pentagonal bipyramide	D_{5h}
8	Kapslet pentagonal bipyramide	NOSYM
9	Bikapslet pentagonal bipyramide	NOSYM
10	Tetrakapslet trigonal prisme	C_{3v}

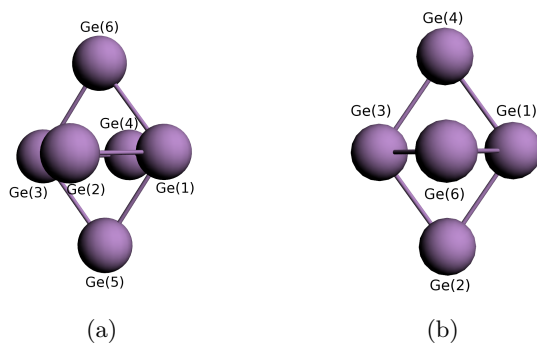
eksplisitt spesifisert symmetrien i input-filen til ADF(BLYP)-beregningene. Molekylet Ge_{10} (bygd i Spartan) hadde altså et for stort avvik i symmetrien til at ADF(BLYP), til tross for sin toleranse for visse små avvik i symmetrien, kunne fastslå noen symmetri. Den BLYP-optimerte geometrien for Ge_2 hadde en interatomær avstand på 2.48 Å. For Ge_3 ble det en likebeint trekant med toppvinkel på 87.8° og sideavstand på 2.35 Å for de to like sidene. Figur 15 viser den optimerte geometrien for Ge_4 . Denne er en rombe med sidelengder 2.52 Å. Figur 16 viser geometrien for Ge_5 sett fra to forskjellige vinkler. Den er en trigonal bipyramide med symmetri D_{3h} . Her danner atomene Ge(1), Ge(2) og Ge(3) (se figur 16) en likesidet trekant med sider på 3.39 Å. Avstanden mellom Ge(4) og Ge(5) er på 3.16 Å. Figur 17 viser den optimerte geometrien for Ge_6 fra to forskjellige synsvinkler. Denne



Figur 15: BLYP-optimert geometri for Ge₄, en rombe med symmetrien D_{2h} .

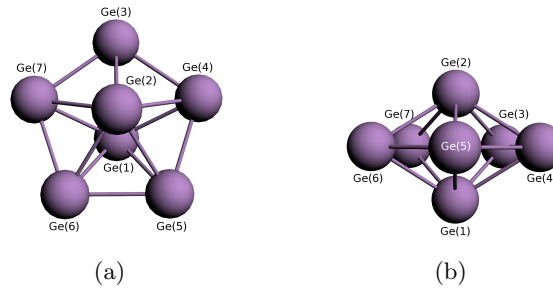


Figur 16: BLYP-optimert geometri for Ge₅, vist fra to forskjellige vinkler. Denne danner en trigonal bipyramide med symmetri D_{3h} .



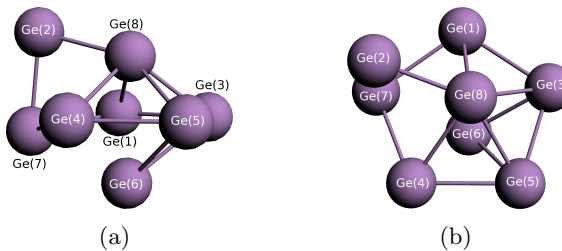
Figur 17: BLYP-optimert geometri for Ge₆, vist fra to forskjellige vinkler. Denne er et fordreid oktaeder med symmetrien D_{2h} .

er et fordreid oktaeder med symmetrien D_{2h} . Her danner atomene Ge(2), Ge(5), Ge(4) og Ge(6) et kvadrat med sidelengder 3.01 Å. Atomene Ge(1), Ge(2), Ge(3) og Ge(4) danner et parallelogram med vinkler 70.2° og 109.8° . Dette gjør også atomene Ge(1), Ge(5), Ge(3) og Ge(6) med tilsvarende vinkler. Figur 18 viser den BLYP-optimerte geometrien for Ge₇. Den er en pentagonal bipyramide med symmetrien D_{5h} . Her er sidekantene i femkanten



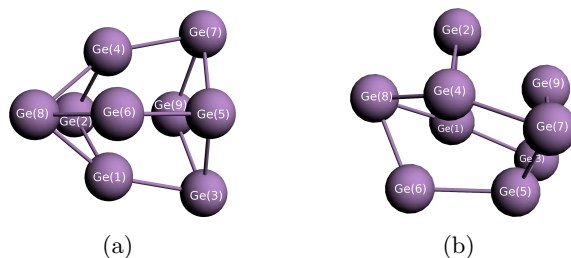
Figur 18: BLYP-optimert geometri for Ge₇, vist fra to forskjellige vinkler. Denne er en pentagonal bipyramide med symmetrien D_{5h} .

mellom atomene Ge(3), Ge(4), Ge(5), Ge(6) og Ge(7) like, og den er på 2.73 Å. Avstanden mellom Ge(1) og Ge(2) er på 2.85 Å. Disse ligger begge slik at de har like avstander ut til atomene i femkanten (2.72 Å). Figur 19 viser den BLYP-optimerte geometrien for Ge₈. Denne er blitt en fordreid kapslet pentagonal bipyramide. Atomene Ge(1), Ge(3), Ge(5) og

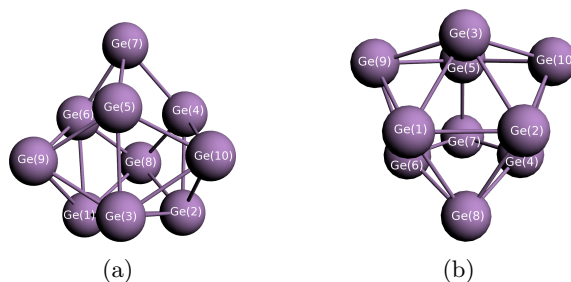


Figur 19: BLYP-optimert geometri for Ge₈, vist fra to forskjellige vinkler. Denne er en fordreid kapslet pentagonal bipyramide uten noen symmetriegenskaper.

Ge(4) ligger her i samme plan, mens Ge(7) ligger utenfor dette planet. Atomet Ge(2) har skjøvet atomet Ge(7) nedover og ut av planet til Ge(1), Ge(3), Ge(5) og Ge(4). Det har dessuten skjøvet på de andre atomene slik at molekylet ikke inneholder noen symmetri. Figur 20 viser geometrien som ADF kom fram til for Ge₉. Denne er blitt en fordreid bikapslet pentagonal bipyramide. Atomene Ge(2), Ge(8), Ge(6), Ge(5) og Ge(9) ligger tilnærmet i samme plan ($\pm 0.08^\circ$) og danner en irregulær femkant. Atomene Ge(1) og Ge(4) danner toppene i pyramidene med den irregulære femkanten som base. Atomene Ge(3) og Ge(7) er kapslene til pyramidene. Det er de som påvirker geometrien slik at molekylet ikke inneholder noen symmetrier. Figur 21 viser den BLYP-optimerte geometrien for Ge₁₀. Denne danner et fordreid tetrakapslet trigonalt prisme. Atomene Ge(1), Ge(2) og Ge(3) danner en likesidet trekant med sidelengder på 2.78 Å. Tilsvarende danner også atomene Ge(4), Ge(5) og Ge(6) en likesidet trekant, men med sidelengder på 3.06 Å. Atomet Ge(9) ligger slik at det ikke har lik avstand til atomene Ge(1), Ge(3), Ge(5) og Ge(6). Tilsvarende er det for



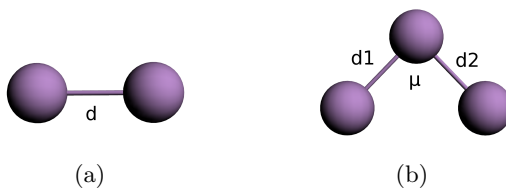
Figur 20: BLYP-optimert geometri for Ge_9 , vist fra to forskjellige vinkler. Denne er blitt en fordreid bikapslet pentagonal bipyramide som ikke inneholder noen symmetriegenskaper.



Figur 21: BLYP-optimert geometri for Ge_{10} , vist fra to forskjellige vinkler. Denne danner et fordreid tetrakapslet trigonalt prisme som ikke har noen symmetriegenskaper.

de andre kapslende atomene $\text{Ge}(10)$ og $\text{Ge}(8)$. Atomet $\text{Ge}(7)$ har derimot lik avstand på 2.58 Å til sine nærmeste atomer $\text{Ge}(4)$, $\text{Ge}(5)$ og $\text{Ge}(6)$. Molekylet er uansett så fordreid at det ikke inneholder noen symmetrier.

Av de resterende beregningene ble 11 stykker utført på Ge_2 for ulike interatomære avstander d og 14 stykker på Ge_3 for ulike vinkler μ . Dette er vist i henholdsvis figur 22(a) og 22(b). Resultatene for energien til alle disse beregningene fremgår i tabell 12, figur 41(b) og figur 41(c) i vedlegg H. Disse beregningene er ikke blitt sammenliknet med andre kvantemekaniske beregninger eller eksperimentelle verdier siden dette allerede er gjort for grunntilstanden til de to molekylene. I sammenlikningen med [31] sine energiberegninger, på Ge_n ($n = 2 - 10$) utført med DMOL(PW91) og eksperimentelt, gir ADF(BLYP) et tilfredsstillende resultat som kan brukes til å optimere kraftfelt for germanium.



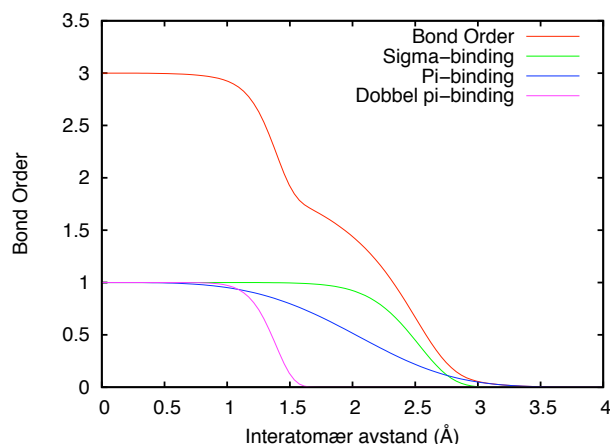
Figur 22: (a) Ge_2 med avstand d mellom atomene. (b) Ge_3 med vinkelen μ og avstandene $d1$ og $d2$ mellom atomene.

4.2 Problemer knyttet til beregningene ved kraftfeltoptimeringen

Underveis i denne oppgaven har det vært en del problemer knyttet til kraftfeltoptimeringen. I lang tid var den totale feilen til kraftfeltet som ble optimert svært ustabil, og den gjorde plutselig store sprang oppover. Det ble undersøkt flere trolig årsaker og blant annet gjort flere feilsøkinger i koden. Programmet er skrevet i Fortran-77 og er på hele 18 000 linjer. Det er dermed fort gjort å miste oversikten. Det ble funnet noen tilsynelatende unødvendige setninger i koden som ble forsøkt tatt vekk, uten at det fikk noe som helst betydning. Det ble forsøkt å legge inn egne if-løkker for å hindre at feilen skulle kunne gå opp, siden de originale ikke nødvendigvis dekket alle spesialtilfellene. Dette hjalp tilsynelatende ikke. Det viste seg til slutt at det, ved bruken av treningssettet fra [1], ble spesifisert geometrioptimering av krystallene. I *control*-filen til programmet var nemlig geometrioptimering satt som standardinnstillingen, ikke punktberging. Når denne feilen ble rettet opp, burde beregningene begynt å gå som de skulle, det vil si slik at den totale feilen gradvis skulle gå ned. Dette var ikke tilfelle. Nå viste det seg at noen av de optimerbare parametrene var kommet utenfor intervallet deres som ble spesifisert i *params*-filen. Dette skal i utgangspunktet ikke være mulig, men hadde skjedd på grunn av at feilen tidligere hadde gjort så store uforutsette sprang oppover. Etter at dette ble rettet opp gikk programmet som normalt, det vil si feilen begynte gradvis å gå stabilt nedover. Dette fortsatte det med i lang tid, helt til det plutselig begynte gjøre noen sjeldne sprang oppover. Årsaken til disse sprangene har ikke blitt funnet. De antas å skyldes numeriske feil eller de noe krunglete if-setningene i koden som ikke nødvendigvis tar høyde for alle spesialtilfellene som kan oppstå. For å løse dette problemet har det blitt valgt å følge nøye med koden og kontinuerlig lagre versjoner av kraftfeltet i tilfelle kraftfeltfeilen skulle gjøre et stort sprang oppover. Hvis slike store sprang inntreffer, kan det da bare settes inn den nyeste versjonen av kraftfeltet som fører det på rett spor igjen. Det er da viktig å følge med det slik at det ikke gjør samme spranget igjen. Hvis det fortsetter å gjøre dette, kan det lagres en versjon av kraftfeltet midt i kjøringen, når feilen fortsatt er lav, og starte den på nytt med denne versjonen. Kraftfeltoptimeringen får da et helt nytt utgangspunkt og havner mest sannsynlig ikke i samme uføre igjen, i hvert fall ikke på en stund.

4.3 De ferdigparametriserte kraftfeltene

Det er blitt parametrisert to forskjellige kraftfelt, omtalt som ReaxFF1 og ReaxFF2, for germanium. Her vil det bli gitt en oversikt over hvor godt kraftfeltene er optimert. BOKurven til hver av kraftfeltene vil også bli presentert og diskutert. Kraftfeltet som baserer seg kun på krystallberegninger, ReaxFF1, vil bli omtalt først. I vedlegg E blir dette ferdigparametriserte kraftfeltet vist. Tabell 11 i vedlegg G viser energiberegningene ReaxFF1 baserer seg på og den totale feilen for disse beregningene (sammenliknet med ADF(BLYP) [1]). Dette er hentet ut i fra *fort.99*-filen som er en av resultatfilene til kraftfeltoptimeringen. ReaxFF1 har kun en totalfeil på 56.3. Grafene i figur 39 i vedlegg G viser at ReaxFF1 er tilnærmet ferdig optimert. Det er et godt samsvar mellom ReaxFF1 og ADF sine beregninger på krystallstrukturene. For å få et estimat av hva som er en akseptabel verdi på totalfeilen ble det utført tilsvarende beregninger for kraftfeltet til indium (parametrisert av A. van Duin, grunnlegger av ReaxFF). Med lik vektning av feilen og et likt antall beregninger ble totalfeilen på omlag 600 for indium, så en totalfeil på 56.3 vil dermed være akseptabel.



Figur 23: Den ukorrigerede BO-funksjonen for germanium til kraftfeltet, ReaxFF1, optimert kun mhp. krystallberegninger. Her viser Bond-Order den totale ukorrigerede BO-funksjonen, mens de andre kurvene sigma-binding, pi-binding og dobbel pi-binding er enkeltbidragene i den ukorrigerede BO-kurven. Likningen for den ukorrigerede BO-funksjonen er gitt i likning (21).

Figur 23 viser den ukorrigerede BO-funksjonen* til ReaxFF1, som er gitt i likning (21). Formen på kurvene er omtrent lik den som ble vist for karbon i figur 9 (legg merke til at skalaen på grafen her starter på $x = 0$ mens den i figur 9 starter på $x = 1$). Germanium vil i følge dette ikke ha noen binding for interatomære avstander større enn omlag 3 Å, mens for karbon er denne avstanden på omlag 2.5 Å. Dette er logisk siden germanium er et større atom enn karbon. Det inneholder flere elektroner og har dermed en større utstrekning. Pi-bindingskurven til germanium avtar saktere enn det den gjør for karbon, og har dermed en kanskje litt uvanlig form. Dette vil ikke nødvendigvis føre til noen problemer, siden det kun er den totale BO-funksjonen som inngår i de ulike energileddene i energilikningen (20). Den ukorrigerede BO-funksjonen til ReaxFF1 ser dermed ut til å være tilfredsstillende.

Det andre parametriserte kraftfeltet, ReaxFF2, baserer seg i tillegg til krystallberegningene også på energiberegninger for Ge_n ($n = 2 - 10$), strekk av bindingslengden til Ge_2 og bøyning av vinkelen til Ge_3 . Geometriene til disse energiberegningene er de optimerte geometriene funnet med ADF(BLYP). Det ferdigparametriserte kraftfeltet, ReaxFF2, er vist i vedlegg F. Tabell 12 i vedlegg H viser energiberegningene ReaxFF2 baserer seg på og den totale feilen beregningene medfører, sammenliknet med ADF. Den totale feilen har en verdi på 1869.8, og den er litt i overkant stor. Figur 40 i vedlegg H viser energiberegningene for krystallene, hentet fra *fort.99*-filen, plottet som funksjon av volumet pr. atom for ReaxFF2 og ADF. I alle kurvene er grunntilstanden for diamantstrukturen valgt som nullpunkt, og energiene er regnet ut i forhold til denne. ReaxFF2 gir også et godt samsvar med ADF sine energiberegninger utført på krystallene. Samsvaret er ikke like godt som for ReaxFF1, som kun baserer seg på krystallberegninger. Det er likevel akseptabelt siden kurvene har

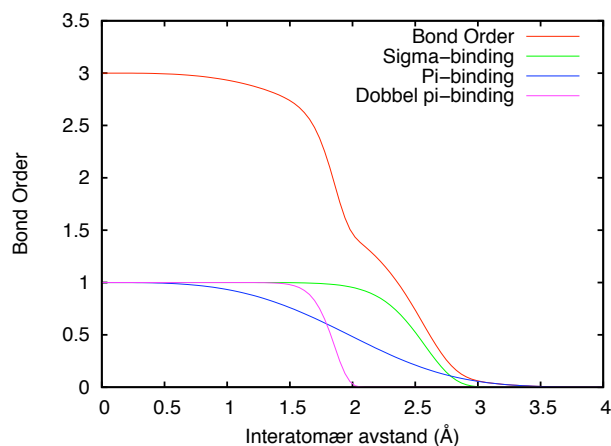
*Den korrigerede BO-funksjonen inneholder som oftest bare små endringer i forhold til den ukorrigerede, og det er derfor valgt å vise den ukorrigerede BO-funksjonen i stedet.

svært lik form og totalfeilen for krystallberegningene bare ligger på 173.8. De resterende energiberegningene som ReaxFF2 baserer seg på er vist i figur 41 i vedlegg H. Her viser figur 41(a) bindingsenergien som funksjon av antall atomer n i Ge_n for ReaxFF2 og ADF. Det er ikke lenger noe godt samsvar mellom kurven for ADF og kurven for ReaxFF2. Filen *fort.99* vist i tabell 12 (se vedlegg H) viser at de 9 molekylene drar opp den totale feilen med omlag 900. Bare molekylene Ge_4 og Ge_5 gir tilnærmet riktig bindingsenergi pr. atom i ReaxFF2. For molekylene Ge_2 og Ge_3 er bindingene mellom atomene altfor svak i forhold til i ADF. Bindingene i molekylene Ge_6 , Ge_7 , Ge_8 , Ge_9 og Ge_{10} er derimot for sterke i forhold til ADF. Det er altså ikke et optimalt samsvar mellom de to kurvene. Grafen i figur 41(b) viser energien til Ge_2 for ulike verdier av den interatomære avstanden for ReaxFF2 og ADF. Her er grunntilstanden til Ge_2 valgt som nullpunkt. Kurvene stemmer heller ikke her optimalt overens. ReaxFF2 gir litt mindre avstand (omlag 0.2 Å mindre) mellom atomene i grunntilstanden enn det ADF gjør. Kurven til ReaxFF2 flater tilsynelatende ut på omlag 23 kcal/mol for større interatomære avstander. Ut i fra grafen vist i figur 41(a) burde derimot kurven stige til oppimot det dobbelte[‡] av 67.3 kcal/mol, siden dette er bindingsenergien pr. atom for grunntilstanden til Ge_2 for ReaxFF2. Kurven til ReaxFF2 i figur 41(a) kan dermed ventes å stige opp mot 134.6 kcal/mol for enda større interatomære avstander enn det som er vist her. Dette forventes da å bli en nokså drastisk økning. Figur 41(c) viser energien til Ge_3 ved bøyning av vinkelen til molekylet for ReaxFF2 og ADF. Her vil ReaxFF2 at Ge_3 skal ha energiminimum ved en vinkel på 60°. Molekylet har da form som en likesidet trekant. ADF vil derimot at energiminimumet skal forkomme ved omlag 90°, og da i en likebeint trekant. Intuitivt er det vanskelig å si hvilken struktur, av en likesidet trekant (ReaxFF2) eller en likebeint trekant (ADF), som vil gi lavest energi i dette tilfellet. I følge [31], som ADF-beregningene baserer seg på, er det funnet at det er en likebeint trekant med toppvinkel på omlag 85° som skal gi grunntilstanden til Ge_3 . Kurven til ReaxFF2 har dessuten en litt spesiell form i forhold til ADF. Den vil i motsetning til ADF flate ut to ganger etter minimumspunktet før den når 180°. Den første utflatningen til ReaxFF2 skjer ikke så overraskende rundt ADF sitt bunnpunkt, og det kan tyde på at ReaxFF2 har et lokalt minimumspunkt der. Kurven flater deretter ut, i likhet med ADF, for vinkler rundt 180°. Utifra de 8 grafene, som er diskutert her og vist i vedlegg H, kan det fastslås at ReaxFF2 ikke er helt ferdig optimalisert, men det er kanskje på god vei til å bli det. Totalfeilen til kraftfeltet burde vært lavere, og samsvaret mellom de tre sistnevnte kurvene til ADF og ReaxFF2 burde vært bedre.

Figur 24 viser den ukorrigerste BO-funksjonen[†] til ReaxFF2, som er gitt i likning (21). BO-funksjonen til ReaxFF2 er relativt lik BO-funksjonen til ReaxFF1 (se figur 23). Hovedforskjellen ligger i at dobbel pi-bindingen til ReaxFF2 begynner å avta senere enn det den gjør for ReaxFF1. For ReaxFF2 vil det ikke eksistere noen dobbel pi-binding for avstander større enn omlag 2 Å, mens det for ReaxFF1 (vist i figur 23) ikke vil eksistere noen dobbel pi-binding for avstander større enn 1.5 Å. For ReaxFF2 vil dermed pi-bindingskurven begynne å avta før dobbel pi-bindingskurven. Som sagt tidligere er det kun den totale

[‡]Kurvene i figur 41(b) viser grunntilstandsenergien til hele molekylet Ge_2 , mens de i figur 41(a) viser energien til Ge_2 pr. atom. Derfor må energien til Ge_2 vist i figur 41(a) dobles ved sammenlikning av energien vist i figur 41(b).

[†]Den korrigerste BO-funksjonen inneholder som oftest bare små endringer i forhold til den ukorrigerste, og det er derfor valgt å vise den ukorrigerste BO-funksjonen i stedet.



Figur 24: Den ukorrigerde BO-funksjonen for germanium til kraftfeltet, ReaxFF2, optimert mhp. krystaller og molekyler. Her viser Bond-Order den totale ukorrigerde BO-funksjonen, mens de andre kurvene sigma-binding, si-binding og dobbel pi-binding er enkeltbidragene i den ukorrigerde BO-kurven. Likningen for den ukorrigerde BO-funksjonen er gitt i likning (21).

BO-funksjonen som inngår i energilikningen (20), og et slikt avvik vil da nødvendigvis ikke ha noen betydning. Hovedforskjellen mellom den totale BO-funksjonen til ReaxFF2 og til ReaxFF1 er at trippelbindingene til ReaxFF2 vil eksistere for litt større avstander enn hos ReaxFF1. Til tross for disse forskjellene er formen på den totale ukorrigerde BO-funksjonen til ReaxFF2 nokså lik den som ble vist for karbon i figur 9. Dermed vil denne ukorrigerde BO-funksjonen til ReaxFF2 være tilsynelatende tilfredsstillende.

4.4 Testing av kraftfeltene

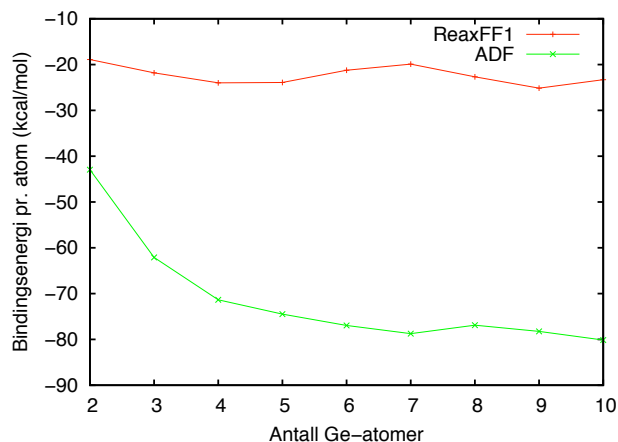
For å teste og sammenlikne de to parametriserte kraftfeltene, ReaxFF1 og ReaxFF2, er de blitt brukt til å kjøre geometrioptimeringer av Ge_n ($n = 2 - 10$). En oversikt over resultatene er gitt i tabell 5. Symmetrien til molekylene Ge_n ($n = 3 - 10$) er vist i tabell 6 for ADF(BLYP) og de to ulike kraftfeltene. Her vil det ikke bli gått inn på hva de ulike symmetrioperasjonene betyr. De vil kun bli brukt som et sammenlikningsverktøy for å se om ADF og de to ulike parametriserte kraftfeltene har lik geometri for de ulike molekylene. ReaxFF1 sine beregninger vil først bli presentert og diskutert. I figur 25 er det plottet bindingsenergien pr. atom for Ge_n ($n = 2 - 10$) som funksjon av n for ADF(BLYP) og ReaxFF1. Figuren viser at ReaxFF1 gir en svakere bindingsenergi enn det ADF gir for alle n . ReaxFF1 er optimert kun med hensyn på beregninger utført på krystaller. Derfor

Tabell 5: Sammenlikning av bindingsenergi pr. atom til Ge_n ($n = 2 - 10$) for ADF(BLYP), ReaxFF1 (kraftfelt optimert kun mhp. krystaller) og ReaxFF2 (kraftfelt optimert mhp. krystaller og molekyler). Her er det nå brukt geometrioptimering, både i ADF, ReaxFF1 og ReaxFF2, for de ulike molekylene.

Energiberegning	ADF(BLYP) (kcal/mol)	ReaxFF1 (kcal/mol)	ReaxFF2 (kcal/mol)
$(E_{\text{Ge}_2}/2) - E_{\text{Ge}}$	-42.94	-18.90	-69.01
$(E_{\text{Ge}_3}/3) - E_{\text{Ge}}$	-62.11	-21.80	-72.07
$(E_{\text{Ge}_4}/4) - E_{\text{Ge}}$	-71.36	-23.98	-75.05
$(E_{\text{Ge}_5}/5) - E_{\text{Ge}}$	-74.47	-23.91	-74.65
$(E_{\text{Ge}_6}/6) - E_{\text{Ge}}$	-76.95	-21.23	-71.95
$(E_{\text{Ge}_7}/7) - E_{\text{Ge}}$	-78.75	-19.90	-71.94
$(E_{\text{Ge}_8}/8) - E_{\text{Ge}}$	-76.90	-22.67	-76.91
$(E_{\text{Ge}_9}/9) - E_{\text{Ge}}$	-78.26	-25.15	-77.13
$(E_{\text{Ge}_{10}}/10) - E_{\text{Ge}}$	-80.13	-23.30	-75.72

Tabell 6: Sammenlikning av symmetri for Ge_n ($n = 3 - 10$) i ADF(BLYP), ReaxFF1 (kraftfelt optimert kun mhp. krystaller) og ReaxFF2 (kraftfelt optimert mhp. krystaller og molekyler).

n	ADF(BLYP)	ReaxFF1	ReaxFF2
3	C_{2v}	D_{3h}	D_{3h}
4	D_{2h}	D_{4h}	D_{4h}
5	D_{3h}	D_{3h}	D_{3h}
6	D_{2h}	O_h	D_{4h}
7	D_{5h}	D_{5h}	NOSYM
8	NOSYM	NOSYM	C_s
9	NOSYM	C_s	NOSYM
10	NOSYM	C_{3v}	NOSYM

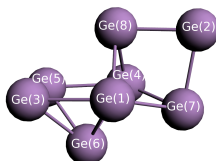


Figur 25: Bindingsenergien pr. atom til Ge_n ($n = 2 - 10$) er plottet som funksjon av n for ADF(BLYP) og ReaxFF1 (kraftfeltet som er optimert kun mhp. krystaller). Det er både i ADF og ReaxFF1 utført geometrioptimering av de ulike molekylene.

kan årsaken til for svak bindingsenergi være at mange av atomene i Ge_n har en lav koordinasjon i forhold til atomene i krystallene. Det hadde derfor vært interessant å undersøke om avviket i bindingsenergi hadde blitt redusert for en kvanteprikk av germanium. Det vil si for eksempel for et utsnitt av en diamantstruktur Ge_n med $n > 100$. Dette kunne da underbygget den hypotetiske årsaken til avviket i bindingsenergien. Siden dette er utenfor denne oppgavens omfang vil dette bli tatt for seg i kapittel 6, *Videre arbeid*.

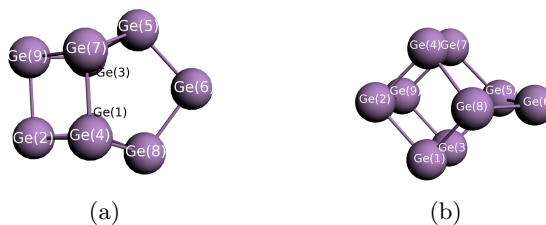
Strukturen til de geometrioptimerte molekylene til ReaxFF1 vil nå bli presentert og sammenliknet med de funnet med ADF(BLYP). Grunntilstanden til Ge_2 har i ReaxFF1 en interatomær avstand på 2.29 Å. Til sammenlikning har den i ADF en interatomær avstand på 2.48 Å. Dette gir et avvik på omlag 7% for geometrien til Ge_2 i ReaxFF1. Tabell 6 viser at ADF og ReaxFF1 har ulik symmetri for Ge_3 . I ReaxFF1 danner Ge_3 en likesidet trekant med sidelenger på 2.44 Å. I ADF danner Ge_3 derimot en likebeint trekant. To helt ulike strukturer, slik som symmetrisammenlikningen antydte. For molekylet Ge_4 viser tabell 6 at ADF og ReaxFF1 heller ikke har lik symmetri. I ADF blir Ge_4 en rombe med sidelengder på 2.52 Å. I ReaxFF1 blir geometrien et kvadrat med sidelengder på 2.42 Å. Molekylet Ge_5 har lik symmetri for ADF og ReaxFF1. Geometrien til Ge_5 er relativt lik for både ADF og ReaxFF1 siden de begge er trigonale bipyramider. Forskjellen mellom geometriene er at i ReaxFF1 har den likesidede trekanten i den trigonale bipyramiden omlag 0.16 Å kortere sidelengder enn i ADF. Geometriene er dermed tilnærmet like. Det er de ikke for molekylet Ge_6 , og symmetriene for dette molekylet viser seg dermed å være ulike. I ADF danner molekylet Ge_6 et fordreid oktaeder, hvorimot det i ReaxFF1 danner et regulært oktaeder med sidelengder på 2.53 Å. Geometriene for Ge_7 er relativt like, og symmetrien er dermed lik i ADF og ReaxFF1. I begge tilfellene danner Ge_7 en pentagonal bipyramide. Forskjellen i geometrien er at femkanten i den pentagonale bipyramiden har sidelengder som er omlag 0.26 Å kortere for ReaxFF1 enn for ADF. Geometriene for Ge_8 er vanskeligere å sammenlikne siden disse ikke har noen symmetri for noen av tilfellene. I ADF blir Ge_8

en fordreid kapslet bipyramide, som er vist i figur 19. Figur 26 viser geometrien til Ge_8 for ReaxFF1. Her står ikke lenger toppene i pyramidene, $\text{Ge}(8)$ og $\text{Ge}(6)$, overfor hverandre



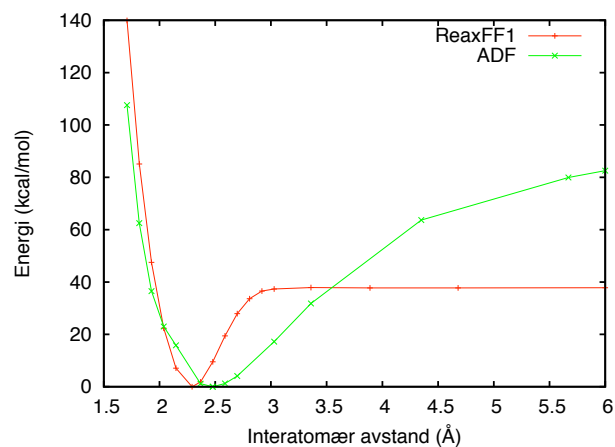
Figur 26: Den optimerte geometrien til Ge_8 i ReaxFF1 (kraftfeltet optimert kun mhp. krystallberegninger). Denne har ingen symmetriegenskaper.

i forhold til pyramidens grunnflate. Geometrien til ReaxFF1 kan eventuelt beskrives som en kraftig fordreid kapslet pentagonal bipyramide. Den er i alle fall ikke lenger lik ADF sin geometri. For Ge_9 blir geometrien enda mer fordreid. I ADF har Ge_9 i utgangspunktet ingen symmetri, og det blir en fordreid bikapslet pentagonal bipyramide som er vist i figur 20. I ReaxFF1 har Ge_9 symmetrien C_s . Figur 27 viser Ge_9 sett fra to ulike vinkler for ReaxFF1. Geometriene til ADF og ReaxFF1 for Ge_9 er helt klart blitt forskjellige. For

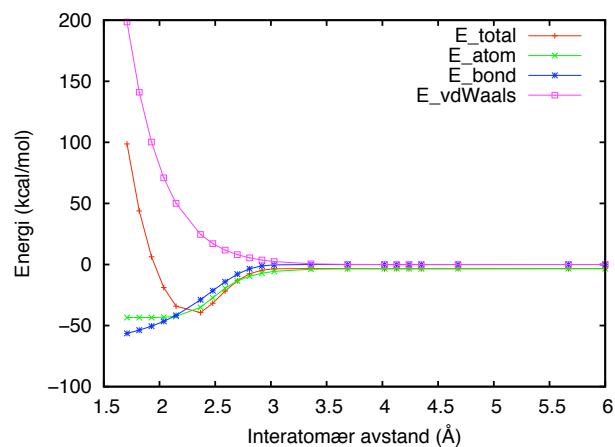


Figur 27: Den optimerte geometrien til Ge_9 i ReaxFF1 (kraftfeltet optimert kun mhp. krystallberegninger), sett fra to ulike vinkler. Denne har symmetrien C_s .

Ge_{10} er heller ikke symmetrien lik for ADF og ReaxFF1. Likevel er de begge tilsynelatende fordreide tetrakapslet trigonale prismer. Geometrien til Ge_{10} i ADF er vist i figur 21. Det er ikke satt inn noen tilsvarende figur for ReaxFF1 siden disse ser tilsynelatende like ut. Forskjellen ligger i at sidelengdene i de to likesidede trekantene i ReaxFF1 avviker med omlag ± 0.4 Å i forhold til de i ADF. Dermed er det under halvparten av molekyllene i ReaxFF1 som oppnår en tilnærmet lik geometri som den de hadde i ADF sine beregninger. Til tross for dette er bindingene til ReaxFF1 altfor svake i forhold til ADF for alle n . Dette gjenspeiler seg også i figur 28 som viser energien til Ge_2 som funksjon av den interatomære avstanden for både ADF og ReaxFF1. Grunntilstanden til Ge_2 , hentet fra tabell 5, er satt som nullpunkt. De to kurvene har ganske ulik form for avstander større enn den i grunntilstanden. For Ge-Ge avstander lengre enn i grunntilstanden, stiger kurven til ReaxFF1 relativt raskt i forhold til i ADF. Kurven til ReaxFF1 flater i tillegg mye tidligere ut enn det kurven til ADF gjør. Dette gjør den dessuten på en mye lavere verdi enn for ADF, som igjen viser at bindingsenergien til atomene er for lav i ReaxFF1. Årsaken til denne for tidlige utflatningen finnes i de ulike energileddene som er dominerende ved denne type utregning. Et plott av disse energileddene er vist i figur 29. Her står E_{atom} for det sammenlagte bidraget til E_{over} og E_{under} , men i dette tilfellet finnes det ingen overkoordinasjon og



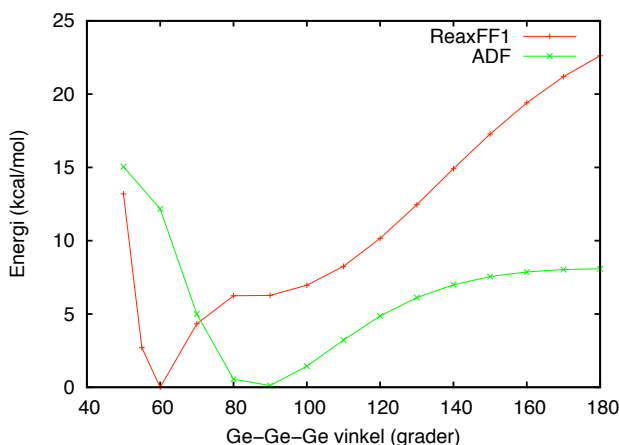
Figur 28: Her er det plottet energien til Ge_2 som funksjon av den interatomære avstanden for både ADF(BLYP) og ReaxFF1 (kraftfeltet optimert kun mhp. krystallberegninger). Grunntilstanden til Ge_2 , hentet fra tabell 5, er satt som nullpunkt.



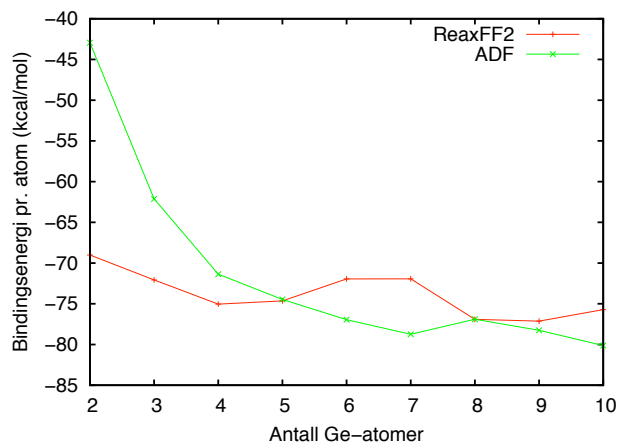
Figur 29: Her er det plottet de ulike dominerende energileddene i energilikningen og selve energilikningen til Ge_2 som funksjon av den interatomære avstanden for ReaxFF1. Leddet E_{atom} står for det sammenlagte bidraget til E_{over} og E_{under} . I dette tilfellet finnes ingen overkoordinasjon og dermed er $E_{\text{atom}} = E_{\text{under}}$.

dermed er $E_{\text{atom}} = E_{\text{under}}$. Her har tilsynelatende alle energileddene hver for seg en naturlig form. Det er for eksempel naturlig at E_{bond} vil gå mot null for avstander større enn omlag 3 Å utifra BO-funksjonen vist i figur 23. Kanskje burde denne avstanden vært strukket til 3.5 Å? Det er vanskelig å si nøyaktig hva som utgjør den feilaktige utflatningen til E_{total} , men det blir altså slik på grunn av summen av de tre leddene. For å rette opp i dette kunne det for eksempel vært lagt (stor) vekt på denne tilpasningen under optimeringen av kraftfeltet, men om det ville vært hensiktsmessig er en annen sak. Det er da viktig å spørre seg hvor betydningsfullt det er å ha et kraftfelt som har en perfekt tilnærming til dette tilfellet med Ge_2 . Ved for eksempel beregninger på kvanteprikker vil det kun være helt i overflaten at et germaniumatom bare er knyttet til ett annet germaniumatom. Dette blir da et grensetilfelle som ikke har den helt store betydningen for den totale energien til selve kvanteprikken. Det må da eventuelt tas hensyn til hvor mye dette skal vektlegges, i den videre utviklingen av kraftfeltet til germanium.

Figur 30 tar for seg den siste testen av kraftfeltet ReaxFF1. Her er det plottet energien til Ge_3 som funksjon av vinkelen i molekylet. Grunntilstanden til Ge_3 , hentet fra tabell 5, er valgt som nullpunkt. I ReaxFF1 er, som sagt, grunntilstanden til Ge_3 en likesidet trekant (60°). I ADF er den derimot en likebeint trekant med vinkel på 87.8° . Kurven til ReaxFF1 er dermed nokså ulik kurven til ADF. I ReaxFF1 ser det dessuten ut til at det eksisterer et lokalt bunnpunkt for en vinkel på omlag 85° , som er der grunntilstanden til ADF befinner seg. I likhet med testen for strekk av Ge_2 , kunne avviket i kurvene her blitt rettet opp hvis det for eksempel hadde vært lagt (stor) vekt på denne tilpasningen under optimeringen av kraftfeltet. Da ville også det samme spørsmålet, om dette er hensiktsmessig i forhold til bruken av kraftfeltet, dukke opp.



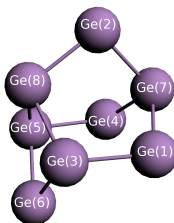
Figur 30: Her er det plottet energien til Ge_3 som funksjon av bøyning av vinkelen i molekylet for både ADF(BLYP) og ReaxFF1 (kraftfeltet optimert kun mhp. krystallberegninger). Grunntilstanden for både ReaxFF1 og ADF er valgt som nullpunkt. Det er brukt geometrioptimering for både ADF og ReaxFF1 med låst vinkel. Denne vinkelen låses trinnvis fra 50° til 180° .



Figur 31: Bindingsenergien pr. atom til Ge_n ($n = 2 - 10$) er plottet som funksjon av n for ADF(BLYP) og ReaxFF2 (kraftfeltet optimert mhp. krystaller og molekyler). Det er for både ADF og ReaxFF2 utført geometrioptimering av de ulike molekylerne.

Det er også utført de samme tre testene på ReaxFF2 (kraftfeltet som baserer seg på krystaller og molekyler). Figur 31 viser hvordan ReaxFF2, i forhold til ADF(BLYP), egner seg til geometrioptimering til Ge_n ($n = 2 - 10$). Her er bindingsenergien pr. atom for de ulike molekylerne Ge_n plottet som funksjon av n . Sammenliknet med tilsvarende graf for ReaxFF1, vist i figur 25, gir ReaxFF2 jevnt over et bedre resultat. ReaxFF1 gir kun bedre bindingsenergi enn ReaxFF2 for Ge_2 . I motsetning til ReaxFF1 gir ReaxFF2 en sterkere binding enn ADF for $n = 2, 3$ og 4 . ReaxFF2 gir derimot en tilnærmet eksakt bindingsenergi, i forhold til ADF, for Ge_5 , Ge_8 og Ge_9 . For de resterende molekylerne er avviket mellom ADF og ReaxFF2 på omlag 5 kcal/mol, og de har alle en svakere binding i ReaxFF2 enn i ADF. Tabell 6 viser at det kun er tre av symmetriene til ReaxFF2 som er lik ADF sine. To av disse er NOSYM og inneholder dermed ingen symmetrier. Grunntilstanden til Ge_2 har i ReaxFF2 en interatomær avstand på 2.34 Å. I ADF er den tilsvarende avstanden på 2.48 Å. Dette gir et avvik på omlag 5% for geometrien til Ge_2 i ReaxFF2. Energiforskjellen mellom ADF og ReaxFF2 for Ge_2 er derimot altfor stor (26.1 kcal/mol). For Ge_3 har ikke ADF og ReaxFF2 lik symmetri. Her danner Ge_3 i ADF en likebeint trekant. I ReaxFF2 danner Ge_3 derimot en likesidet trekant med sidelengder på 2.51 Å. Det vil si to helt forskjellige geometrier som gir en energiforskjell på omlag 10 kcal/mol. For Ge_4 er det også avvik mellom symmetriene og dermed avvik i geometriene. I ADF danner Ge_4 en rombe (2.52 Å) og i ReaxFF2 danner det et kvadrat med sidelengder på 2.47 Å. Energiforskjellen er på omlag 4 kcal/mol og er dermed ikke like stor som for de foregående molekylerne. Molekylet Ge_5 har lik symmetri for ADF og ReaxFF2. Hos begge danner det trigonale bipyramider, der avviket i sidelengden kun er på omlag 2%. Både geometrien og energien til Ge_5 for ADF og ReaxFF2 er dermed relativt like. Symmetrien til Ge_6 er ikke lik i ADF og ReaxFF2, men molekylerne har en tilsynelatende lik geometri siden de begge er fordreide oktaedre. Forskjellen ligger i avviket på omlag 5% til sidelengdene til kvadratene og parallelogrammene i de fordreide oktaedrene. For Ge_7 har de heller ikke lik symmetri. Her danner det i ADF en pentagonal bipyramide. I ReaxFF2 danner molekylet derimot en fordreid pentagonal

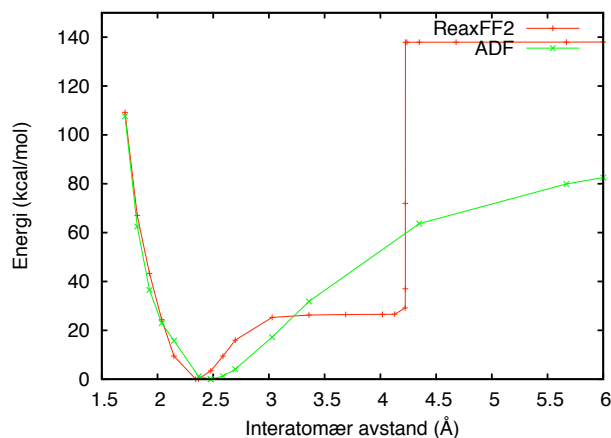
bipyramide. For det blotte øye ser den fordreide pentagonale bipyramiden helt lik ut som ADF sin geometri som er vist i figur 18. Forskjellen ligger i at femkanten i pyramiden til ReaxFF2 er irregulær. Det vil si at sidelengdene ikke er like store, de avviker fra hverandre med maksimalt 0.01 Å. Det er dessuten en lenger avstand mellom toppene i de to pyramidene i ReaxFF2 enn det er i ADF. Forskjellen her ligger på 0.69 Å. Det er derimot større forskjeller i geometrien til Ge_8 for ADF og ReaxFF2. Geometrien til Ge_8 er vist i figur 19 for ADF og i figur 32 for ReaxFF2. Det er ikke lenger mulig å se konturene av



Figur 32: Den optimerte geometrien til Ge_8 i ReaxFF2 (kraftfeltet optimert mhp. krystaller og molekyler).

den fordreide kapslede pentagonale bipyramiden til ADF i figur 32. Til tross for dette er bindingsenergien til Ge_8 tilnærmet identisk i ADF og ReaxFF2. Tilsvarende er det for Ge_9 . I ADF danner Ge_9 en fordreid bikapslet bipyramide vist i figur 20. I ReaxFF2 er denne geometrien ikke til å kjenne igjen. Geometrien ser tilsynelatende helt lik ut som den for ReaxFF1 vist i figur 27 til tross for at det er avvik i bindingslengdene. Her er også bindingsenergien pr. atom tilnærmet identisk hos ReaxFF2 og ADF. Det er derimot et større avvik mellom bindingsenergien i ReaxFF2 og ADF for Ge_{10} . Dette avviket ligger på omlag 4.4 kcal/mol. Geometrien til dette molekylet i ADF er vist i figur 21, og det danner et fordreid tetrakapslet trigonalt prisme. Geometrien til ReaxFF2 likner på ADF sin, men i ReaxFF2 er det fordreide trigonale prismet fordreid slik at trekantene i det ikke lenger er likesidede. Sammenlagt for alle Ge_n ($n = 2 - 10$) så er det ikke flere likheter mellom geometrien til ReaxFF2 og ADF enn det er for ReaxFF1 og ADF. Til tross for dette er det et mye bedre samsvar mellom bindingsenergiene til ReaxFF2 og ADF enn det er for ReaxFF1 og ADF.

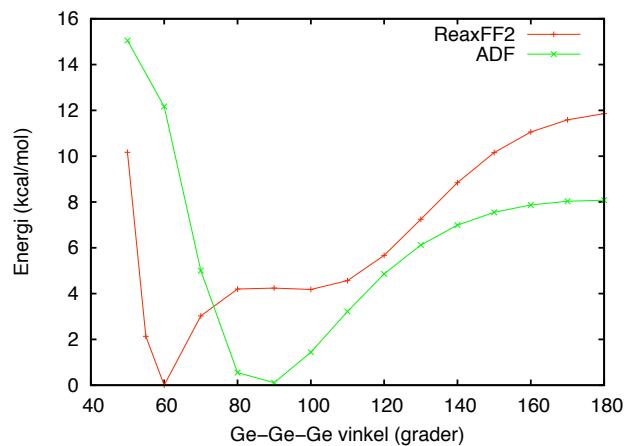
Kraftfeltet ReaxFF2 ble også testet for strekk av den interatomære avstanden til Ge_2 . Resultatet av dette er vist i figur 33. Her er grunntilstanden til Ge_2 , som er hentet fra tabell 5, valgt som nullpunkt. Formen til kurven til ReaxFF2 er svært ulik ADF for avstander større enn den i grunntilstanden. I likhet med ReaxFF1 sin kurve vist i figur 28 stiger kurven raskt for så å flate ut. Kurven til ReaxFF2 flater her ut på en lavere energi enn det kurven til ReaxFF1 gjør. Men i motsetning til for ReaxFF1 gjør kurven til ReaxFF2 plutselig et stort urealistisk hopp rundt 4.25 Å. Dette store spranget ble det tidligere, i kapittel 4.3 utifra figur 41(b), spådd at ReaxFF2 ville gjøre for en interatomær avstand større enn 3.4 Å. Kurven til ReaxFF2 går her fra å ha en energi på omtrent 27 kcal/mol til plutselig å ha en energi på omtrent 138 kcal/mol. Årsaken til dette store spranget skyldes kraftfeltparameteren $p_{\text{ovun}2}$. Parameteren er vist i vedlegg F som nummer 25 i blokk 2, og den har verdien -0.1489. Den inngår i energilikningen (44) i leddet E_{over} vist i likning (45) og E_{under} vist i likning (47), alle de tre likningene finnes i vedlegg A. Det er i E_{over} at $p_{\text{ovun}2}$ bidrar til det store hoppet kurven til ReaxFF2 gjør. I programkoden til ReaxFF er det nemlig laget



Figur 33: Her er det plottet energien til Ge_2 som funksjon av den interatomære avstanden for både ADF(BLYP) og ReaxFF2 (kraftfeltet optimert mhp. krystaller og molekyler). Grunntilstanden til Ge_2 , hentet fra tabell 5, er valgt som nullpunkt.

slik at leddet E_{over} blir lik null hvis $BO'_{ij} < \text{cutoff} = 10^{-4}$. Likningen for BO'_{ij} er vist i likning (21) i kapittel 3.3.3, og BO'_{ij} står for den ukorrigerede Bond Order. Parameteren cutoff finnes som parameter nummer 30 i blokk 1, og er dermed en fast parameter. Parameteren p_{ovun2} er E_{over} sin omvendte skaleringsfaktor, og burde ligge i intervallet $[-25, -2]$. Hvis den hadde gjort det, hadde E_{over} ikke gitt et så dramatisk hopp i energien siden den da ville være tilnærmet lik null ved en interatomær avstand på omlag 4.25 Å. I stedet går den nå fra å være relativt stor til plutselig å bli lik null når $BO'_{ij} < 10^{-4}$, det vil si for en interatomær avstand større enn omlag 4.25 Å. Det burde derfor i utgangspunktet stilles strenge krav til parameteren p_{ovun2} om å holde seg innenfor dette intervallet. Når dette gjøres i denne oppgaven, blir totalfeilen til kraftfeltet mye større enn det er kommet fram til her, og det er derfor valgt ikke å gjøre dette. I ReaxFF1 er derimot $p_{ovun2} = -13.2976$, og problemet med at energien til Ge_2 gjør et stort hopp er unngått. I dette tilfellet som kun omhandler to germaniumatomer, burde det dessuten ikke forekomme overkoordinasjon i det hele tatt, i hvert fall ikke for store interatomære avstander. Dermed burde E_{over} ikke gi noe som helst bidrag, men her er det altså den som gir hovedbidraget i energien. Dette er rett og slett feil.

Den siste testen på ReaxFF2 er geometrioptimering av Ge_3 ved bøyning av vinkelen. I figur 34 er dette illustrert, der energien til Ge_3 er plottet som funksjon av vinkelen for både ReaxFF2 og ADF(BLYP). Geometrien i grunntilstanden til Ge_3 for ReaxFF2 er, i likhet med for ReaxFF1, en likesidet trekant. Grunntilstanden finnes dermed når vinkelen er 60° i ReaxFF2. Avviket mellom kurvene her er også relativt stort. Det ser også ut til at det for ReaxFF2 eksisterer et lokalt minimumspunkt for en vinkel på omlag 85° , som er der grunntilstanden til ADF befinner seg.



Figur 34: Her er det plottet energien til Ge_3 som funksjon av bøyning av vinkelen i molekylet for både ADF(BLYP) og ReaxFF2 (kraftfeltet optimert mhp. krystaller og molekyler). Grunntilstanden til Ge_3 , optimert tidligere for både ReaxFF2 og ADF, er valgt som nullpunkt. Det er her brukt geometrioptimering for både ADF og ReaxFF2 med låst vinkel. Denne vinkelen låses trinnvis fra 50° til 180° .

5 Oppsummering og konklusjon

Det er blitt parametrisert to forskjellige kraftfelt for germanium. Det ene kraftfeltet baserer seg kun på krystallberegninger og omtales i oppgaven som ReaxFF1. Kraftfelt nummer to, som omtales som ReaxFF2, baserer seg i tillegg til krystallberegninger også på energiberegninger for molekylene Ge_n ($n = 2 - 10$), for Ge_2 ved strekk av den interatomære avstanden og for Ge_3 ved bøyning av vinkelen. Sammenlikningsverdiene til disse ulike beregningene er funnet ved hjelp av programmet ADF ved bruken av BLYP-funksjonalen. Optimaliseringen for ReaxFF1 er svært god. Kraftfeltet har en totalfeil på bare 56.3, og energikurvene til krystallene er dermed tilnærmet identiske med ADF sine. Ved bruken av ReaxFF1 til geometrioptimeringer av molekylene Ge_n ($n = 2 - 10$) gir det derimot en altfor svak bindingsenergi pr. atom i molekylene sammenliknet med ADF. Dette skyldes trolig at atomene i disse molekylene har en relativt lav koordinasjon i forhold til atomene i krystallene som kraftfeltet ble optimert med hensyn på. ReaxFF1 egner seg også dårlig til energiberegning ved strekk av den interatomære avstanden i Ge_2 og til geometrioptimering ved bøyning av vinkelen til Ge_3 . Men betydningen av disse to siste beregningene kan selvsagt diskuteres i forhold til hva kraftfeltet skal brukes til. I for eksempel en kvanteprikk vil disse to tilfellene kun omhandle noen tilfeller i overflaten/grensetilfellene, og den totale energien vil i liten grad påvirkes av dette. Optimeringen av ReaxFF2 er ikke like vellykket som for det andre kraftfeltet. Totalfeilen til ReaxFF2 ender opp på 1869.8. Likevel er det fortsatt et godt samsvar med ADF når det gjelder krystallberegningene. Det altfor store tillegget i feilen skyldes de resterende beregningene, som viser seg å ha nokså store avvik i forhold til ADF sine beregninger. Dette kraftfeltet kunne derfor ha trengt litt flere justeringer av parametrene for å bli optimalt. Til tross for dette egner det seg bedre enn ReaxFF1 på geometrioptimering av molekylene Ge_n ($n = 2 - 10$). Når det gjelder energiberegning av Ge_2 ved strekk av den interatomære avstanden og geometrioptimering av Ge_3 ved bøyning av vinkelen, så egner ikke ReaxFF2 seg noe bedre enn ReaxFF1. Ved strekk av den interatomære avstanden til Ge_2 gjør dessuten kurven til ReaxFF2 et urealistisk stort hopp for en avstand på omlag 4.3 Å. Dette skyldes kraftfeltparameteren p_{ovun2} som det trengs å justeres på. Denne bidrar til at leddet E_{over} har en altfor stor betydning, spesielt når leddet når sin cutoff-radius på omlag 4.3 Å.

Det kan med dette konkluderes med at germanium ikke er blitt fullstendig parametrisert, men at de to kraftfeltene er gode utgangspunkt for at germanium kan bli det. En slik parametrisering kan dessuten alltid videreutvikles til bedre å beskrive nye systemer, for eksempel sammen med andre grunnstoffer.

6 Videre arbeid

Denne oppgaven gir et utgangspunkt for mye spennende videre arbeid. Som nevnt tidligere, hadde det vært interessant å teste energiberegningene til ReaxFF1 på et utsnitt på $n > 100$ av diamantstrukturen til Ge_n ved sammenlikning med ADF(BLYP). Hypotesen er da at det vil bli en mindre feil mellom bindingsenergiene enn det ble for eksempel for Ge_{10} . Dette vil være en nokså tidkrevende prosess for ADF og eventuelt byggingen av selve molekylet (koordinatene) som skal settes som input i både ADF og ReaxFF1. Et annet videre arbeid kan være å teste kraftfeltene med molekylodynamikk, som er det overordnede målet med å utvikle parametersett, slik at de for eksempel kan brukes som hjelpemiddel i utviklingen av kvanteprikker i solceller. For å gjøre dette må kraftfeltene videreutvikles til ikke bare å omhandle germanium. Fellesparametrene til germanium og de andre grunnstoffene, som det skal utføres molekylodynamikk sammen med, er nødt til å optimaliseres. Det må da vurderes om for eksempel molekylodynamikktester skal tas med i treningssettet til kraftfeltet. Det ville også være interessant å finne ut hvorfor det stadig er problemer med at den totale feilen går opp under kraftfeltoptimeringen. Det er som sagt mulig med mange spennende prosjekter med denne oppgaven som utgangspunkt, og det finnes sikkert mange flere enn de som ble nevnt her.

Referanser

- [1] M. I. Sjøby, "Masteroppgave: Parametrisering av kraftfelt for ReaxFF med H, C, Si og Ge," *NTNU, Institutt for fysikk*, 2008.
- [2] T. Worren, "Kan solceller bidra til framtidens energiforsyning?." <http://web.ift.uib.no/fsem/files/Solceller-TuridWarren.pdf> Sist sett 09.11.09.
- [3] EnergiLink, "Solcelle." <http://energilink.tu.no/leksikon/solcelle.aspx> Sist sett 02.12.09.
- [4] A. Malachias, T.H. Metzger og M-I. Richard, "Bilde av en kvanteprikk laget av germanium." <http://www.esrf.eu/AboutUs/Applications/nanoscience> Sist sett 05.12.09.
- [5] A. R. Leach, *Molecular Modelling. Principles And Applications*. Pearson Education, 2. utgave, 2001.
- [6] A. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant og W.A. Goddard III, "ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 9396–9409, 2001.
- [7] Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo, "Germanium." <http://www.kjemi.uio.no/periodesystemet/vis.php?e=Ge&vis=alt> Sist sett 15.11.09.
- [8] T. Gray, "Bilde av germaniumblokk." http://www.neyco.fr/images/10_23_base_germanium.jpg Sist sett 16.11.09.
- [9] T. Gray, "Bilde av germanium i skiver." <http://theodoregray.com/periodictable/Samples/032.9/s7s.JPG> Sist sett 16.11.09.
- [10] P. van der Krogt, "Bilde av germanium i pulverform." <http://elements.vanderkrogt.net/images/germanium.jpg> Sist sett 16.11.09.
- [11] G. Alyward og T. Findlay, *SI Chemical Data*. John Wiley and Sons of Australia, 5. utgave, 2002.
- [12] Ioffe Physical Thechnical Institute, "Germanium." <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html> Sist sett 10.12.09.
- [13] G. Raade og R. S. Selbekk, "Store Norske Leksikon, Krystallstruktur." <http://www.sn1.no/krystallstruktur> Sist sett 09.11.09.
- [14] P.C. Hemmer, *Faste Stoffers Fysikk*. Tapir Forlag, 1987.
- [15] B. Zoetekouw, "Bilde tre ulike krystallstrukturer." http://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_crystal_system Sist sett 16.11.09.
- [16] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley and Sons, 6. utgave, 2008.
- [17] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, 1964.

- [18] F. Mo, *Forelesninger i krystallografi*. Inst. for røntgenteknikk, NTH, 1970.
- [19] Scientific Computing & Modelling NV, “ADF User’s Guide.” <http://www.scm.com/Doc/Doc2002/ADFUsersGuide.pdf> Sist sett 09.11.09.
- [20] P.C. Hemmer, *Kvantemekanikk*. Tapir Forlag, 5. utgave, 2005.
- [21] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [22] P. Hohenberg og W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 136, pp. 864–871, 1964.
- [23] W. Kohn og L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev. A*, vol. 140, pp. 1133–1138, 1965.
- [24] N. M. Harrison, “An Introduction to Density Functional Theory.” http://www.ch.ic.ac.uk/harrison/Teaching/DFT_NATO.pdf Sist sett 09.11.09.
- [25] S. Raimes, *Many-Electron Theory*. North-Holland, Amsterdam-London, 1972.
- [26] D. M. Ceperley og B. J. Alder, “Ground state of the electron Gas by a Stochastic Method,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [27] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin og W. Goddard, “ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 1040–1053, 2008.
- [28] A. van Duin, “ReaxFF User Manual.” http://www.wag.caltech.edu/home/duin/reax_um.pdf Sist sett 09.11.09.
- [29] H. S. Hansen, “Masteroppgave: Modelling of carbohydrates with a reactive force field,” *NTNU, Faculty of Natural Science and Technology, Department of Chemistry*, 2006.
- [30] Scientific Computing & Modelling NV, “Amsterdam Density Functional software.” <http://www.scm.com> Sist sett 09.11.09.
- [31] J. Wang, G. Wang og J. Zhao, “Structure and electronic properties of Ge_n ($n=2-25$) clusters from density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 205411, 2001.
- [32] Computational Chemistry, “Spartan.” <http://www.computational-chemistry.co.uk/spartan.html> Sist sett 09.11.09.
- [33] A. van Duin, “Reaxff force fields: Development of a transferable empirical method for atomic-scale simulations of chemical reaction.” http://www-mml.materials.ox.ac.uk/workshops/IPW2008/IPW2008_AdrinVanDuin.pdf Sist sett 30.11.09.
- [34] K. Chenoweth, A. van Duin, S. Dasgupta og W. Goddard, “Supporting information for the manuscript: Initiation Mechanisms and Kinetics for Pyrolysis and Combustion of JP-10 Hydrocarbon Jet Fuel,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 1040–1053, 2008.

- [35] D. M. Ceperley og B. J. Alder, "Electronegativity Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 4315–4320, 1986.
- [36] P. Geerlings, F. De Proft og W. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory," *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 1793–1874, 2003.
- [37] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 7. utgave, 1996.
- [38] A. van Duin, J. M. A. Baas og B. van de Graaf, "Delft Molecular Mechanics: A New Approach to Hydrocarbon Force Fields," *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, pp. 2881–2895, 1994.
- [39] B. Delley, "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, p. 508, 1990.
- [40] J. McMurry, *Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 4. utgave, 1996.

A Energilikningen til ReaxFF

Energilikningen til ReaxFF er gitt ved likningen

$$E_{system} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{C2} + E_{trip} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}. \quad (44)$$

I dette vedlegget vil det bli gitt de fullstendige likningene for de ulike energileddene i likning (44) som ikke ble gitt i selve oppgaven, med unntak av E_{C2} og E_{H-bond} siden de er helt uaktuelle for denne oppgaven [34].

A.1 Overkoordinasjonsenergi

Hvis $\Delta_i > 0$ er BO blitt utsatt for en overkoordinasjon, og energileddet for å korrigere for dette blir

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{nbond} p_{ovun1} \cdot D_e^\sigma \cdot BO_{ij}}{\Delta_i^{lp_{corr}} + Val_i + 10^{-8}} \cdot \Delta_i^{lp_{corr}} \cdot \left[\frac{1}{1 + \exp(p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lp_{corr}})} \right], \quad (45)$$

der

$$\Delta_i^{lp_{corr}} = \Delta_i - \frac{\Delta_i^{lp}}{1 + p_{ovun3} \cdot \exp(p_{ovun4} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{naboer(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) (BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi}) \right\})}. \quad (46)$$

Her er Δ_j^{lp} vist i likning (50) i avsnittet om frie elektronpar. Alle likningene for BO er vist i likningene (21)-(26) i kapittel 3.3.3. De resterende parametrene i likningen for E_{over} er parametre fra kraftfeltet. I [34] var ikke leddet 10^{-8} tatt med i likning (45), men det eksisterer i selve programkoden og er derfor tatt med her.

A.2 Underkoordinasjonsenergi

BO blir utsatt for en underkoordinasjon hvis $\Delta_i < 0$, og likningen for å korrigere for dette blir

$$E_{under} = \frac{(-p_{ovun5})}{1 + p_{ovun7} \cdot \exp \left[p_{ovun8} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{naboer(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) (BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi}) \right\} \right]} \cdot \frac{1 - \exp(p_{ovun6} \cdot \Delta_i^{lp_{cor}})}{1 - \exp(p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lp_{cor}})}. \quad (47)$$

Her er også Δ_j^{lp} vist i likning (50) i avsnittet om frie elektronpar. Alle likningene for BO er vist i likningene (21)-(26) i kapittel 3.3.3. De resterende parametrene i likningen for E_{over} er parametre fra kraftfeltet.

A.3 Frie elektronpar energi

For å kunne regne ut antall frie elektronpar til et atom må det regnes ut

$$\Delta_i^e = -Val_i^e + \sum_{j=1}^{naboer(i)} BO_{ij}, \quad (48)$$

som beskriver differansen mellom summen av den korrigerede BO, vist i likning (26), rundt atomsenteret og det totale antallet valenselektroner Val_i^e (gitt som parameter i kraftfeltet). Likningen for antall frie elektronpar blir da

$$n_{lp,i} = \text{int} \left(\frac{\Delta_i^e}{2} \right) + \exp \left[-p_{lp1} \left(2 + \Delta_i^e - 2 \cdot \text{int} \left(\frac{\Delta_i^e}{2} \right) \right)^2 \right], \quad (49)$$

der p_{lp1} er en av kraftfeltparametrene. For å kunne korrigere for eventuell ikke-heltallig forekomst av elektronpar, det vil si at elektronparene forsøkes å bli splittet opp, regnes det ut

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp,opt} - n_{lp,i} = 0.5 (Val_i^e - Val_i + n_{lp,i}) - n_{lp,i}. \quad (50)$$

Her tilsvarer $n_{lp,opt}$ det optimale antallet frie elektronpar for atom i . Likningen for energien knyttet til frie elektronpar blir da

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \cdot \Delta_i^{lp})}, \quad (51)$$

der p_{lp2} er en av kraftfeltparametrene.

A.4 Valensvinkel energi

Leddene E_{val} gir et bidrag på grunn av avviket i valensvinklene Θ_{ijk} i forhold til likevektsvinkelen Θ_0 . Likningen for E_{val} er gitt ved

$$E_{val} = (f_7(BO_{ij}))^2 \cdot f_8(\Delta_j) \left\{ p_{val1} - p_{val1} \cdot \exp \left[-p_{val2} (\Theta_0(SBO2) - \Theta_{ijk})^2 \right] \right\}, \quad (52)$$

der

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp \left(-p_{val3} \cdot BO_{ij}^{p_{val4}} \right), \quad (53)$$

$$f_8(\Delta_j) = p_{val5} - (p_{val5} - 1) \cdot \frac{2 + \exp(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angle})}{1 + \exp(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angle}) + \exp(-p_{val7} \cdot \Delta_j^{angle})} \quad (54)$$

og

$$\Delta_j^{angle} = -Val_j^{angle} + \sum_{n=1}^{naboer(i)} BO_{jn}. \quad (55)$$

Her står Val_j^{angle} for valensen til atom j , som også inngår i E_{tors} . For ikke-metaller er $Val_j^{angle} = Val_j^{boc}$. Likningen for SBO , som står for summen av antall pi-bindinger til atom j , er gitt ved

$$SBO = \sum_{n=1}^{naboer(j)} (BO_{jn}^{\pi} + BO_{jn}^{\pi\pi}) + \left[1 - \prod_{n=1}^{naboer(j)} \exp(-BO_{jn}^8) \right] \cdot (-\Delta_j^{angle} - p_{val8} \cdot n_{lp,j}), \quad (56)$$

og $SBO2$ blir da gitt ved

$$\begin{aligned} SBO2 &= 0 \quad \text{hvis } SBO \leq 0 \\ SBO2 &= SBO^{p_{val9}} \quad \text{hvis } 0 < SBO < 1 \\ SBO2 &= 2 - (2 - SBO)^{p_{val9}} \quad \text{hvis } 1 < SBO < 2 \\ SBO2 &= 2 \quad \text{hvis } SBO > 2. \end{aligned} \quad (57)$$

Funksjonen $\Theta_0(SBO2)$ som inngår i likningen for E_{val} blir da

$$\Theta_0(SBO2) = \pi - \Theta_{0,0} \cdot \{1 - \exp[-p_{val10} \cdot (2 - SBO2)]\}, \quad (58)$$

der $\Theta_{0,0}$ er en av de optimerbare kraftfeltparametrene. De resterende parametrene i likningene ovenfor, som ikke er blitt omtalt tidligere, er også parametre fra kraftfeltet.

A.5 Penalty/Straffe-energi

Likning

$$E_{pen} = p_{pen1} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp[-p_{pen2} \cdot (BO_{ij} - 2)^2] \cdot \exp[-p_{pen2} \cdot (BO_{jk} - 2)^2] \quad (59)$$

viser straffeenergilikningen som følge av den stabiliteten som oppstår hos systemer der to dobbeltbindinger deler samme atom i en valensvinkel. Her er funksjonen $f_9(\Delta_j)$ gitt ved

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j) + \exp(-p_{pen4} \cdot \Delta_j)}, \quad (60)$$

der p_{pen1} , p_{pen2} , p_{pen3} og p_{pen4} er parametre funnet i kraftfeltet.

A.6 3-atomig konjugasjonsenergi

For å korrigere for 3-atomig konjugasjon er energiledet

$$\begin{aligned} E_{coa} &= \exp\left[-p_{coa3} \left(-BO_{ij} + \sum_{n=1}^{naboer(i)} BO_{in}\right)^2\right] \exp\left[-p_{coa3} \left(-BO_{jk} + \sum_{n=1}^{naboer(i)} BO_{kn}\right)^2\right] \cdot \\ &\quad \frac{p_{coa1}}{1 + \exp(p_{coa2}\Delta_j^{val})} \exp[-p_{coa4}(BO_{ij} - 1.5)^2] \exp[-p_{coa4}(BO_{jk} - 1.5)^2] \end{aligned} \quad (61)$$

innført. Her er parametrene p_{coa1} , p_{coa2} , p_{coa3} og p_{coa4} kraftfeltparametre.

A.7 4-atomig konjugasjonsenergi

Energiledet E_{conj} er laget for å korrigere for 4-atomig konjugasjon og er gitt ved

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot [1 + (\cos^2 \omega_{ijkl} - 1) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl}], \quad (62)$$

der

$$\begin{aligned} f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) &= \exp[-p_{cot2}(BO_{ij} - 1.5)^2] \cdot \exp[-p_{cot2}(BO_{jk} - 1.5)^2] \cdot \\ &\quad \exp[-p_{cot2}(BO_{kl} - 1.5)^2]. \end{aligned} \quad (63)$$

Her er parametrene p_{cot1} og p_{cot2} kraftfeltparametre, og ω_{ijkl} står for torsjonsvinkelen.

A.8 Torsjonsvinkelenergi

Energiledet E_{tors} er gitt ved

$$\begin{aligned}
 E_{tors} = & f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin(\Theta_{ijk}) \cdot \sin(\Theta_{jkl}) \cdot \\
 & \left(\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega_{ijkl}) + V_2 \exp \left\{ V_4 (2 - BO_{jk}^\pi - f_{11}(\Delta_j, \Delta_k))^2 \right\} (1 - \cos \omega_{ijkl}^2) + \right. \\
 & \left. \frac{1}{2} V_3 (1 + 4 \cos \omega_{ijkl}^3 - 3 \cos \omega_{ijkl}) \right) \quad (64)
 \end{aligned}$$

og skal gi et bidrag til den totale energien til systemet på grunn av torsjonsvinkelen ω_{ijkl} sin rotasjonsbarriere. Her er

$$\begin{aligned}
 f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = & [1 - \exp(-p_{tor2} \cdot BO_{ij})] \cdot [1 - \exp(-p_{tor2} \cdot BO_{jk})] \cdot \\
 & [1 - \exp(-p_{tor2} \cdot BO_{kl})] \quad (65)
 \end{aligned}$$

og

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp \left[-p_{tor3} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}) \right]}{1 + \exp \left[-p_{tor3} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}) \right] + \exp \left[-p_{tor4} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}) \right]}. \quad (66)$$

Her er det gjort endringer i forhold til [34] siden det viste seg at det som var skrevet der ikke lenger samstemte med programkoden til ReaxFF. Parametrene $V_1, V_2, V_3, V_4, p_{tor2}, p_{tor3}$ og p_{tor4} er alle kraftfeltparametre.

A.9 Trippelbindingsenergi

For å sikre stabiliteten til trippelbindinger er det innført leddet

$$\begin{aligned}
 E_{trip} = & \frac{\exp \left[-p_{trip4} \left(\sum_{k=1}^{naboer(i)} BO_{ik} - BO_{ij} \right) \right] + \exp \left[-p_{trip4} \left(\sum_{k=1}^{naboer(j)} BO_{jk} - BO_{ij} \right) \right]}{1 + 25 \cdot \exp \left[p_{trip3} \cdot (\Delta_i + \Delta_j) \right]} \cdot p_{trip1} \cdot \\
 & \exp \left[-p_{trip2} (BO_{ij} - 2.5)^2 \right], \quad (67)
 \end{aligned}$$

der parametrene $p_{trip1}, p_{trip2}, p_{trip3}$ og p_{trip4} er parametre fra kraftfeltet som er like for alle grunnstoffene (de inngår alle i blokk 1).

B Oversikt over kraftfeltparametrene

Tabell 7: Tabellen består av de optimerbare/varierbare parametrene til kraftfeltene for germanium. Her står param. for parameternavnet som er gitt i filen *ffield* (vedlegg E og F). Likn. viser hvilken likning i oppgaven parametrene opptrer i. Kodenaavn er navnet til parameteren i selve programkoden til ReaxFF. Denne er tatt med her siden navnet nesten alltid er annerledes enn det er i filen *ffield*. Blokk og nr angir i hvilken blokk og hvilket nummer i blokken parameteren kan finnes i filen *ffield*. Noen parametre har spesielle kriterier og de er da tatt med under egenskap-kolonnen.

Param.	Likn.	Kodenaavn	Blokk	Nr	Egenskap	Kommentar
r_0^σ	(21)	rat	2	1	$r_0^\sigma > 0$	Referanselengde for sigma-bindinger.
r_{vdW}	(30)	rvdw	2	4	$r_{vdW} > 0$	Van der Waals radius.
D_{ij}	(30)	eps	2	5		Van der Waals dissosiasjons parameter.
γ_j	(31)	gam	2	6		Skjermingsfaktor for Coulombkreftene.
r_0^π	(21)	rapt	2	7	$r_0^\pi > 0$	Referanselengde for pi-bindinger.
α_{ij}	(30)	alf	2	9		Van der Waal parameter.
γ_W	(29)	vop	2	10	$\gamma_W > 0$	Skjermingsfaktor for Van der Waals-kreftene.
p_{ovun5}	(47)	valp1	2	12	$p_{ovun5} > 0$	Underkoordinasjonsparameter.
χ_{EEM}	(34)	chi	2	14		Elektronnegativitet.
η_{EEM}	(34)	eta	2	15		<i>Chemical hardness</i> .
$r_0^{\pi\pi}$	(21)	vnq	2	17	$r_0^{\pi\pi} > 0$	Referanselengde for dobbel pi-bindinger.
p_{boc4}	(25)	bo133	2	20	$p_{boc4} > 0$	BO-parameter.
p_{ovun2}	(45), (47)	vovun	2	25	$p_{ovun2} < 0$	Overkoordinasjonsparameter.
p_{val3}	(53)	vval1	2	26		Valensvinkelparameter.
p_{val5}	(54)	vval4	2	29		Valensvinkelparameter.
D_e^σ	(27)	de1	3	1	$D_e^\sigma > 0$	Dissosiasjonsenergi for sigma-bindinger.
D_e^π	(27)	de2	3	2	$D_e^\pi > 0$	Dissosiasjonsenergi for pi-bindinger.
$D_e^{\pi\pi}$	(27)	de3	3	3	$D_e^{\pi\pi} > 0$	Dissosiasjonsenergi for dobbel pi-bindinger.
p_{be1}	(27)	psi	3	4	$p_{be1} > 0$	BO-parameter.
p_{bo5}	(21)	pdo	3	5	$p_{bo5} < 0$	BO-parameter.
p_{bo6}	(21)	popi	3	7	$p_{bo6} > 0$	BO-parameter.
p_{ovun1}	(45)	vover	3	8	$p_{ovun1} > 0$	Overkoordinasjonsparameter.

forts. på neste side..

Tabell 7 – forts. fra forrige side

Param.	Likn.	Kodenavn	Blokk	Nr	Egenskap	Kommentar
p_{be2}	(27)	psp	3	9	$p_{be2} > 0$	BO-parameter.
p_{bo3}	(21)	pdp	3	10	$p_{bo3} < 0$	BO-parameter.
p_{bo4}	(21)	ptp	3	11	$p_{bo4} > 0$	BO-parameter.
p_{bo1}	(21)	bop1	3	13	$p_{bo1} < 0$	BO-parameter.
p_{bo2}	(21)	bop2	3	14	$p_{bo2} > 0$	BO-parameter.
$\Theta_{0,0}$	(58)	th0	5	1		Valensvinkelparameter.
p_{val1}	(52)	vka	5	2		Valensvinkelparameter.
p_{val2}	(52)	vka3	5	3		Valensvinkelparameter.
p_{val7}	(54)	vkac	5	5		Valensvinkelparameter.
p_{val4}	(53)	vval2	5	7		Valensvinkelparameter.
V_3	(64)	v3	6	3		Torsjonsparameter.
V_4	(64)	v4	6	4		Torsjonsparameter.

Tabell 8: Oversikt over ubrukte parametre i kraftfeltene for germanium. Kodenavn står for navnet parameteren har i selve programkoden til ReaxFF. Siden alle parametrene har navnet *n.u.* (not used) i *ffield* er det ikke tatt med noen egen kolonne for dette. Blokk-kolonnen viser i hvilken blokk i *ffield* filen parameteren finnes, og nr-kolonnen viser hvilket nummer parameteren har i blokken.

Kodenavn	Blokk	Nr
<i>vpar(14)</i>	1	14
<i>vpar(19)</i>	1	19
<i>vpar(23)</i>	1	23
<i>vpar(27)</i>	1	27
<i>vpar(35)</i>	1	35
<i>vpar(36)</i>	1	36
<i>valp2</i>	2	13
<i>sigqeq</i>	2	23
<i>vlp2</i>	2	27
<i>bom</i>	3	12
<i>vuncor</i>	3	16
<i>v2bo</i>	6	6
<i>v3bo</i>	6	7

Tabell 9: Oversikt over de faste(ikke-varierbare) parametrene til kraftfeltene for germanium. Her står param. for parameternavnet som er gitt i filen *ffield* (vedlegg E og F). Likn. viser hvilken likning i oppgaven parametrene opptrer i. Kodenaavn er navnet til parameteren i selve programkoden til ReaxFF. Denne er tatt med her siden navnet nesten alltid er annerledes enn det er i filen *ffield*. Blokk og nr angir i hvilken blokk og hvilket nummer i blokken parameteren kan finnes i filen *ffield*. Noen parametre har spesielle kriterier og de er da tatt med under egenskap-kolonnen.

Param.	Likn.	Kodenaavn	Blokk	Nr	Egenskap	Kommentar
<i>p_{boc1}</i>	(25)	vpar(1)	1	1	<i>p_{boc1}</i> > 0	BO-parameter.
<i>p_{boc2}</i>	(25)	vpar(2)	1	2	<i>p_{boc2}</i> > 0	BO-parameter.
<i>p_{coa2}</i>	(61)	vpar(3)	1	3		3-atomig konjugasjonsparameter.
<i>p_{trip4}</i>	(67)	vpar(4)	1	4		Trippelbindingsparameter.
<i>p_{trip3}</i>	(67)	vpar(5)	1	5		Trippelbindingsparameter.
<i>p_{ovun6}</i>	(47)	vpar(7)	1	7	<i>p_{ovun6}</i> > 0	Underkoordineringsparameter.
<i>p_{trip2}</i>	(47)	vpar(8)	1	8		Underkoordineringsparameter.
<i>p_{ovun7}</i>	(47)	vpar(9)	1	9	<i>p_{ovun7}</i> > 0	Undekoordineringsparameter.
<i>p_{ovun8}</i>	(47)	vpar(10)	1	10	<i>p_{ovun8}</i> > 0	Underkoordineringsparameter.
<i>p_{trip1}</i>	(67)	vpar(11)	1	11		Trippelbindingsparameter.
<i>p_{val6}</i>	(54)	vpar(15)	1	15		Valensvinkelparameter.
<i>p_{lp1}</i>	(49)	vpar(16)	1	16		Frie elektronpar-parameter.
<i>p_{val9}</i>	(57)	vpar(17)	1	17		Valensvinkelparameter.
<i>p_{val10}</i>	(58)	vpar(18)	1	18		Valensvinkelparameter.
<i>p_{pen2}</i>	(59)	vpar(20)	1	20		Straffeenergiparameter.
<i>p_{pen3}</i>	(60)	vpar(21)	1	21		Straffeenergiparameter.
<i>p_{pen4}</i>	(60)	vpar(22)	1	22		Straffeenergiparameter.
<i>p_{tor2}</i>	(65)	vpar(24)	1	24		Torsjonsparameter.
<i>p_{tor3}</i>	(66)	vpar(25)	1	25		Torsjonsparameter.
<i>p_{tor4}</i>	(66)	vpar(26)	1	26		Torsjonsparameter.
<i>p_{cot2}</i>	(63)	vpar(28)	1	28		4-atomig konjugasjonsparameter.
<i>p_{vdW1}</i>	(29)	vpar(29)	1	29		Van der Waal parameter.
100cutoff	(21)	vpar(30)	1	30		Har liten betydning for BO i likn. (21).
<i>p_{coa4}</i>	(61)	vpar(31)	1	31		3-atomig konjugasjonsparameter.
<i>p_{ovun4}</i>	(46)	vpar(32)	1	32	<i>p_{ovun4}</i> > 0	Overkoordinasjonsparameter.
<i>p_{ovun3}</i>	(46)	vpar(33)	1	33	<i>p_{ovun3}</i> > 0	Overkoordinasjonsparameter.

forts. på neste side..

Tabell 9 – forts. fra forrige side

Param.	Likn.	Kodenavn	Blokk	Nr	Egenskap	Kommentar
p_{val8}	(56)	vpar(34)	1	34		Valensvinkelparameter.
p_{coa3}	(61)	vpar(39)	1	39		3-atomig konjugasjonsparameter.
Val_i	(25), (22)	aval	2	2	$Val_i > 0$	Antall valenselektroner eller antall bindinger atomet danner.
$a.m$		amas	2	3		Atommassen.
Val_i^e	(48)	stlp	2	8	$Val_i^e > 0$	Antall valenselektroner.
Val_j^{angle}	(55)	valf	2	11	$Val_j^{angle} > 0$	Valensen for ikke-metaller. Varierbar parameter for metaller.
p_{lp2}	(51)	vlp1	2	18		Frie elektronparameter. Satt lik null, som for C og Si.
Heat incr.		vincr	2	19		Kohesiv energi til atomene.
p_{boc3}	(25)	bo132	2	21	$p_{boc3} > 0$	BO-parameter.
p_{boc5}	(25)	bo133	2	22	$p_{boc5} > 0$	BO-parameter.
Val_i^{boc}	(23)	vval3	2	28	$Val_i^{boc} > 0$	Val_i + ideelt antall frie elektronpar.
p_{coa1}	(61)	vka8	5	4		3-atomig konjugasjonsparameter. Satt lik null i likhet med mange andre av grunnstoffene f.eks. C og Si.
p_{pen1}	(59)	vkap	5	6		Straffeenergiparameter. Satt lik null, som for nesten alle av grunnstoffene (Si, men ikke C).
V_1	(64)	v1	6	1		Torsjonsparameter. Satt lik null, i likhet med for mange andre av grunnstoffene f.eks. C og Si.
V_2	(64)	v2	6	2		Torsjonsparameter. Satt lik null, som for Si.
p_{cot1}	(62)	vconj	6	5		4-atomig konjugasjonsparameter. Satt lik null, som for alle andre av grunnstoffene.

Tabell 10: Oversikt over de resterende parametrene til kraftfeltene for germanium. Alle disse er parametre som ikke direkte inngår i energilikningen og som ikke har en selvsagt verdi (som f.eks. atommassen). Mange av disse er satt til *n.u.* (not used) for alle grunnstoffene siden de har en slik verdi at de ikke får noen betydning for beregningene. Endres derimot verdien deres kan de selvsagt få en betydning for beregningen. Noen av parametrene er boolske parametre, det vil si lik en eller null. Her står param. for parameternavnet som er gitt i filen *ffield* (vedlegg E og F). Kodenaavn er navnet til parameteren i selve programkoden til ReaxFF. Denne er tatt med her siden navnet dens nesten alltid er annerledes enn det er i filen *ffield*. Blokk og nr angir i hvilken blokk og hvilket nummer i blokken parameteren kan finnes i filen *ffield*. Parametrenes verdi er tatt med under verdi-kolonnen, siden den er lik for begge kraftfeltene.

Param.	Kodenaavn	Blokk	Nr	Verdi	Kommentar
k_{C_2}	<i>vpar(6)</i>	1	6	$vpar(6) = 0$	Har med energiledet E_{C_2} å gjøre.
<i>swa</i>	<i>vpar(12)</i>	1	12	$swa = 0$	Nedre <i>Taper</i> -radius cutoff. Ser ikke ut til å ha noen betydning.
<i>swb</i>	<i>vpar(13)</i>	1	13	$swb = 10$	Øvre <i>Taper</i> -radius cutoff. Har med den ubundne vekselvirkningsenergien å gjøre i form av <i>Taper</i> -funksjonen.
<i>n.u.</i>	<i>vpar(37)</i>	1	37	$vpar(37) = 5$	Får ingen betydning siden den multipliseres med $vpar(38) = 0$. Skulle hatt med den deriverte av energien å gjøre.
<i>n.u.</i>	<i>vpar(38)</i>	1	38	$vpar(38) = 0$	Får ingen betydning når den er null. Skulle hatt med den deriverte av energien å gjøre.
<i>n.u.</i>	<i>vnphb</i>	2	16	$vnphb = 0$	Satt lik null for C og Si. Har med valg av donor- og akseptoratomer i forhold til H-bindinger.
<i>n.u.</i>	default	2	24	default = 0	Satt lik null for alle grunnstoffer i kraftfeltet.
<i>n.u.</i>	<i>rcore2</i>	2	30	$rcore2 = 0$	Satt lik null for alle grunnstoffer i kraftfeltet.
<i>n.u.</i>	<i>ecore2</i>	2	31	$ecore2 = 0$	Satt lik null for alle grunnstoffer i kraftfeltet.
<i>n.u.</i>	<i>acore2</i>	2	32	$acore2 = 0$	Satt lik null for alle grunnstoffer i kraftfeltet.
<i>13corr</i>	<i>v13cor</i>	3	6	$v13cor = 1$	Satt lik en for alle grunnstoffer i kraftfeltet.

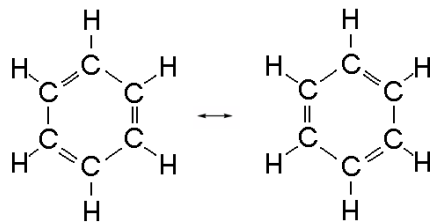
forts. på neste side..

Tabell 10 – forts. fra forrige side

Param.	Kodenavn	Blokk	Nr	Verdi	Kommentar
<i>ovcorr</i>	<i>ovc</i>	3	15	$ovc = 0$	Satt lik null eller en for alle grunnstoffer (Si lik null). Har med overkoordinasjon å gjøre.

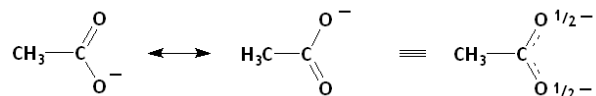
C Resonans

For å kunne representere visse uklassiske molekylstrukturer brukes begrepet resonans. Ta for eksempel benzenmolekylet C_6H_6 , som vist i figur 35 er det usikkert hvordan nettopp bindingene vil plassere seg da det finnes to ulike klassiske alternativer. Sannheten er da, som kan ses ved å tegne opp elektronorbitaler, at hvert karbonatom egentlig har en $BO_{ij}=1.5$ i stedet for at tre atomer har $BO_{ij}=1$ mens de tre resterende atomene har $BO_{ij}=2$ [40].



Figur 35: Resonans former for benzen, C_6H_6

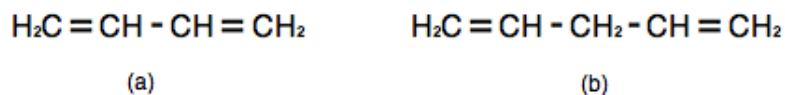
Tilsvarende blir det for eksempel for CH_3COO^- som vises i figur 36.



Figur 36: Resonansformer for acetationet, CH_3COO^-

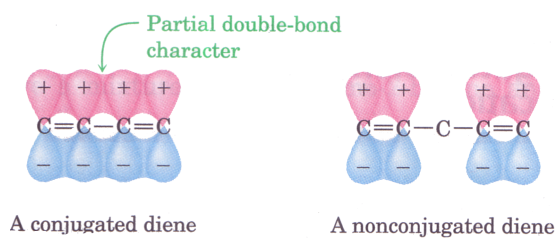
D Konjugasjon

Molekyler med dobbelt- eller trippelbindinger som er alternerende med enkeltbindinger kalles konjugerte [40]. Et eksempel på dette er vist i figur 37 der (a) er konjugert og (b) er ikke-konjugert. Molekylet som vises i figur 37 (a) er da et fireatomig konjugert molekyl.



Figur 37: (a) viser 1,3-butadien med alternerende dobbelt- og enkeltbindinger (konjugert). (b) viser 1,4-pentadiene med ikke-alternerende dobbelt- og enkeltbindinger (ikke-konjugert).

Effekten dette har på molekylet er vist i figur 38. Enkeltbindingen i figur 37 (a) får egentlig en BO som er større enn 1. Det vil si at bindingen vil inneholde noen av egenskapene til en dobbeltbinding og den er ikke en ren enkeltbinding slik som det fås to av i figur 37 (b).



Figur 38: Illustrasjon av hvordan konjugasjon påvirker BO. Figuren til venstre viser et konjugert molekyl mens figuren til høyre viser et ikke-konjugert molekyl. Enkeltbindingen i det konjugerte molekylet får en BO større enn en som vist i figuren. [40]

E Kraftfeltet optimert mhp. krystaller, ReaxFF1

Reactive MD-force field: Ge

```

39      ! Number of general parameters
50.0000 !p(boc1) Overcoordination parameter
9.4514 !p(boc2) Overcoordination parameter
30.0000 !p(coa2) Valency angle conjugation parameter
216.4305 !p(trip4) Triple bond stabilisation parameter
12.4838 !p(trip3) Triple bond stabilisation parameter
0.0000 !kc2 C2-correction
1.0701 !p(ovun6) Undercoordination parameter
7.5000 !p(trip2) Triple bond stabilisation parameter
11.9083 !p(ovun7) Undercoordination parameter
13.3822 !p(ovun8) Undercoordination parameter
-10.4637 !p(trip1) Triple bond stabilization energy
0.0000 !Lower Taper-radius (swa)
10.0000 !Upper Taper-radius (swb)
2.8793 !Not used
33.8667 !p(val6) Valency undercoordination
3.5895 !p(lp1) Valency angle/lone pair parameter
1.0563 !p(val9) Valency angle
2.0384 !p(val10) Valency angle parameter
6.1431 !Not used
6.9290 !p(pen2) Double bond/angle parameter
0.0283 !p(pen3) Double bond/angle parameter: overcoord
0.0570 !p(pen4) Double bond/angle parameter: overcoord
-2.4837 !Not used
5.8374 !p(tor2) Torsion/B0 parameter
10.0000 !p(tor3) Torsion overcoordination
1.8820 !p(tor4) Torsion overcoordination
-1.2327 !Conjugation 0 (not used)
2.1861 !p(cot2) Conjugation
1.5591 !p(vdW1) vdWaals shielding
0.0100 !Cutoff for bond order (*100) (cutoff)
5.2216 !p(coa4) Valency angle conjugation parameter
3.4021 !p(ovun4) Overcoordination parameter
38.5241 !p(ovun3) Overcoordination parameter
2.1533 !p(val8) 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 !p(coa3) Valency angle conjugation parameter
1      ! Nr of atoms;atomID;ro(sigma);Val;atom mass;Rvdw;Dij;gamma;ro(pi);Val(e)
      alfa;gamma(w);Val(angle);p(ovun5);n.u.;chiEEM;etaEEM;n.u.
      ro(pipi);p(lp2);Heat increment;p(boc4);p(boc3);p(boc5);n.u.;n.u.
      p(ovun2);p(val3);n.u.;Val(boc);p(val5);n.u.;n.u.;n.u.
Ge 1.9910 4.0000 72.6400 2.0988 0.1333 1.1193 1.6368 4.0000
12.4427 50.0000 4.0000 22.2820 0.0000 2.4905 10.6584 0.0000
1.3021 0.0000 88.8000 25.2131 0.0060 0.0787 0.0000 0.0000
-13.2976 2.6817 0.0000 4.0000 14.5730 0.0000 0.0000 0.0000
1      ! Nr of bonds;ar1;at2;De(sigma);De(pi);De(pipi);p(be1);p(bo5);13corr;p(bo6);p(ovun1)
      p(be2);p(bo3);p(bo4);n.u.;p(bo1);p(bo2);ovcorr;n.u.
1 1 127.2856 20.0000 136.2437 0.3996 -0.4579 1.0000 10.6579 0.4779
0.5131 -0.3132 3.7331 1.0000 -0.0764 10.3130 0.0000 0.0000
0      ! Nr of off-diagonal terms;at1;at2;at3;Dij;RvdW;alfa;ro(sigma);ro(pi);ro(pipi)
1      ! Nr of angles;at1;at2;at3;Thetao,o;p(val1);p(val2);p(coa1);p(val7);p(pen1);p(val4)
1 1 1 92.2443 10.6491 0.6494 0.0000 0.3871 0.0000 1.0457
1      ! Nr of torsions;at1;at2;at3;at4;;V1;V2;V3;V4;p(cot1);n.u.;n.u.
0 1 1 0 0.0000 0.0000 0.4656 -0.5494 0.0000 0.0000 0.0000
0      ! Nr of hydrogen bonds;at1;at2;at3;r(hb);p(hb1);p(hb2);p(hb3)

```


F Kraftfeltet optimert mhp. krystaller og molekyler, ReaxFF2

Reactive MD-force field: Ge

```

39      ! Number of general parameters
50.0000 !p(boc1) Overcoordination parameter
9.4514 !p(boc2) Overcoordination parameter
30.0000 !p(coa2) Valency angle conjugation parameter
216.4305 !p(trip4) Triple bond stabilisation parameter
12.4838 !p(trip3) Triple bond stabilisation parameter
0.0000 !kc2 C2-correction
1.0701 !p(ovun6) Undercoordination parameter
7.5000 !p(trip2) Triple bond stabilisation parameter
11.9083 !p(ovun7) Undercoordination parameter
13.3822 !p(ovun8) Undercoordination parameter
-10.4637 !p(trip1) Triple bond stabilization energy
0.0000 !Lower Taper-radius (swa)
10.0000 !Upper Taper-radius (swb)
2.8793 !Not used
33.8667 !p(val6) Valency undercoordination
3.5895 !p(lp1) Valency angle/lone pair parameter
1.0563 !p(val9) Valency angle
2.0384 !p(val10) Valency angle parameter
6.1431 !Not used
6.9290 !p(pen2) Double bond/angle parameter
0.0283 !p(pen3) Double bond/angle parameter: overcoord
0.0570 !p(pen4) Double bond/angle parameter: overcoord
-2.4837 !Not used
5.8374 !p(tor2) Torsion/B0 parameter
10.0000 !p(tor3) Torsion overcoordination
1.8820 !p(tor4) Torsion overcoordination
-1.2327 !Conjugation 0 (not used)
2.1861 !p(cot2) Conjugation
1.5591 !p(vdW1) vdWaals shielding
0.0100 !Cutoff for bond order (*100) (cutoff)
5.2216 !p(coa4) Valency angle conjugation parameter
3.4021 !p(ovun4) Overcoordination parameter
38.5241 !p(ovun3) Overcoordination parameter
2.1533 !p(val8) 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 !p(coa3) Valency angle conjugation parameter
1      ! Nr of atoms;atomID;ro(sigma);Val;atom mass;Rvdw;Dij;gamma;ro(pi);Val(e)
      alfa;gamma(w);Val(angle);p(ovun5);n.u.;chiEEM;etaEEM;n.u.
      ro(pipi);p(lp2);Heat increment;p(boc4);p(boc3);p(boc5);n.u.;n.u.
      p(ovun2);p(val3);n.u.;Val(boc);p(val5);n.u.;n.u.;n.u.
Ge 2.0933 4.0000 72.6400 2.0554 0.1284 1.1367 1.6159 4.0000
12.5739 15.3041 4.0000 26.0509 0.0000 2.6471 11.9127 0.0000
1.5910 0.0000 88.8000 11.7531 0.0012 0.0011 0.0000 0.0000
-0.1489 2.6026 0.0000 4.0000 16.0000 0.0000 0.0000 0.0000
1      ! Nr of bonds;ar1;at2;De(sigma);De(pi);De(pipi);p(be1);p(bo5);13corr;p(bo6);p(ovun1)
      p(be2);p(bo3);p(bo4);n.u.;p(bo1);p(bo2);ovcorr;n.u.
1 1 112.9504 94.4039 142.3315 0.2852 -0.0595 1.0000 17.8265 0.3468
0.5112 -0.3530 3.3941 1.0000 -0.0811 11.6638 0.0000 0.0000
0      ! Nr of off-diagonal terms;at1;at2;at3;Dij;RvdW;alfa;ro(sigma);ro(pi);ro(pipi)
1      ! Nr of angles;at1;at2;at3;Thetao,o;p(val1);p(val2);p(coa1);p(val7);p(pen1);p(val4)
1 1 1 78.5078 6.0226 2.0148 0.0000 0.2466 0.0000 1.0462
1      ! Nr of torsions;at1;at2;at3;at4;;V1;V2;V3;V4;p(cot1);n.u.;n.u.
0 1 1 0 0.0000 0.0000 1.5000 -0.5541 0.0000 0.0000 0.0000
0      ! Nr of hydrogen bonds;at1;at2;at3;r(hb);p(hb1);p(hb2);p(hb3)

```


G Kraftfeltoptimering kun mhp. krystaller, ReaxFF1

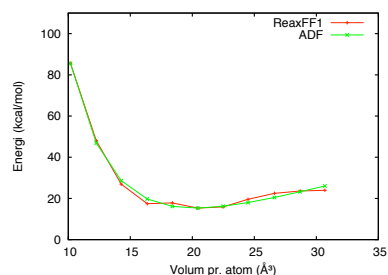
Tabell 11: Tabellen viser *fort.99*-filen til kraftfeltet optimert kun mhp. krystallstrukturer av germanium. Her betyr for eksempel Ege_d_575 energien til diamantstrukturen av germanium med gitterkonstant på 5.75Å. Feilen er regnet ut som vist i kapittel 3.3.6.

Energiberegning	ReaxFF1	ADF	Vekt	Feil	Totalfeil
Ege_d_575/ 8 – Ege_sc_270/ 1	-9.4284	-9.4100	0.0500	0.1354	0.1354
Ege_d_575/ 8 – Ege_bcc_338/ 2	-15.1759	-15.1900	0.0500	0.0796	0.2150
Ege_d_575/ 8 – Ege_fcc_434/ 4	-15.3191	-15.3200	0.0500	0.0003	0.2153
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_344/ 4	-70.2700	-70.2700	1.0000	0.0000	0.2153
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_366/ 4	-32.7075	-31.5300	1.0000	1.3865	1.6018
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_385/ 4	-11.6067	-13.3100	1.0000	2.9013	4.5032
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_403/ 4	-2.1428	-4.4300	1.0000	5.2314	9.7346
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_419/ 4	-2.5005	-0.8200	1.0000	2.8241	12.5587
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_448/ 4	-0.5737	-0.8800	1.0000	0.0938	12.6525
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_461/ 4	-4.2651	-2.6700	1.0000	2.5442	15.1967
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_474/ 4	-7.1597	-5.1600	1.0000	3.9988	19.1955
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_486/ 4	-8.2977	-7.9400	1.0000	0.1280	19.3235
Ege_fcc_434/ 4 – Ege_fcc_497/ 4	-8.6330	-10.7300	1.0000	4.3974	23.7208
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_268/ 2	-82.9299	-83.3500	1.0000	0.1765	23.8974
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_285/ 2	-39.5499	-38.2100	1.0000	1.7952	25.6926
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_300/ 2	-13.7408	-16.6600	1.0000	8.5220	34.2145
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_314/ 2	-3.2014	-5.7700	1.0000	6.5979	40.8124
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_326/ 2	-1.7042	-1.3700	1.0000	0.1117	40.9241
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_349/ 2	0.5385	-0.3500	1.0000	0.7894	41.7135
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_359/ 2	-1.3561	-1.7000	1.0000	0.1183	41.8317
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_369/ 2	-4.8669	-3.8500	1.0000	1.0341	42.8658
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_378/ 2	-7.1220	-6.2500	1.0000	0.7604	43.6262
Ege_bcc_338/ 2 – Ege_bcc_387/ 2	-8.2133	-8.9500	1.0000	0.5428	44.1690
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_214/ 1	-95.7291	-95.3300	1.0000	0.1593	44.3283
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_228/ 1	-41.8205	-42.6300	1.0000	0.6553	44.9837
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_240/ 1	-17.8796	-17.8900	1.0000	0.0001	44.9838
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_251/ 1	-5.4224	-6.3100	1.0000	0.7879	45.7716
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_261/ 1	-0.4925	-1.3300	1.0000	0.7015	46.4731
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_279/ 1	-1.3129	-0.8100	1.0000	0.2529	46.7260
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_287/ 1	-2.0748	-2.6100	1.0000	0.2864	47.0125
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_295/ 1	-4.0508	-5.1100	1.0000	1.1219	48.1344
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_302/ 1	-6.4511	-7.7200	1.0000	1.6101	49.7445
Ege_sc_270/ 1 – Ege_sc_309/ 1	-9.3269	-10.5800	1.0000	1.5702	51.3147
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_456/ 8	-96.9783	-97.8500	1.0000	0.7599	52.0746
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_485/ 8	-46.8668	-45.4200	1.0000	2.0934	54.1680
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_511/ 8	-20.3540	-19.1900	1.0000	1.3549	55.5228
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_534/ 8	-7.2399	-6.8500	1.0000	0.1520	55.6749
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_555/ 8	-1.4741	-1.4900	1.0000	0.0003	55.6751

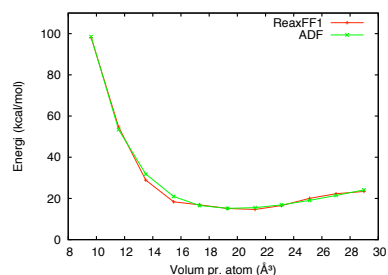
forts. på neste side..

Tabell 11 – forts. fra forrige side

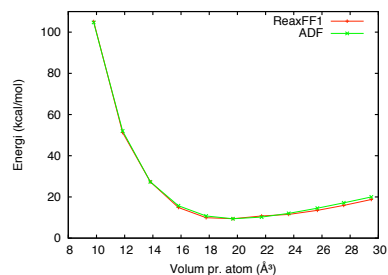
Energiberegning	ReaxFF1	ADF	Vekt	Feil	Totalfeil
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_594/ 8	-1.1100	-0.9100	1.0000	0.0400	55.7152
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_611/ 8	-3.3863	-2.9600	1.0000	0.1817	55.8969
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_628/ 8	-6.2617	-5.7700	1.0000	0.2418	56.1387
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_643/ 8	-9.0326	-8.6600	1.0000	0.1388	56.2775
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_658/ 8	-11.8830	-11.7900	1.0000	0.0087	56.2861



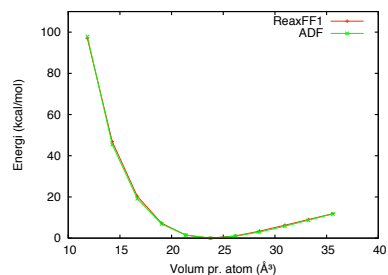
(a) FCC-struktur



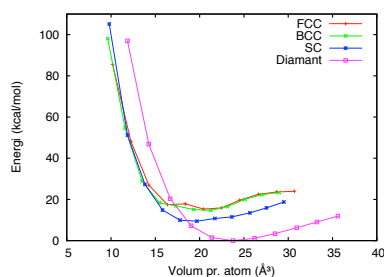
(b) BCC-struktur



(c) SC-struktur



(d) diamantstruktur



(e) ReaxFF1

Figur 39: De ulike grafene viser energiberegninger utført på ulike krystaller hvor gitterkonstanten a er blitt variert for både ReaxFF1 og ADF(BLYP). Grafene er laget ut i fra *fort.99*-filen til kraftfeltoptimeringen som er vist i tabell 11. ADF-energiene er her tatt fra [1]. ReaxFF1-energien baserer på punktberging av energien med samme geometri som ADF. Diamantstrukturen, med $a = 5.75$ Å, er den mest stabile strukturene og er blitt valgt som nullpunkt. Energiene er regnet ut pr. atom og er satt som funksjon av volum pr. atom.

H Kraftfeltoptimering mhp. krystaller og molekyler, ReaxFF2

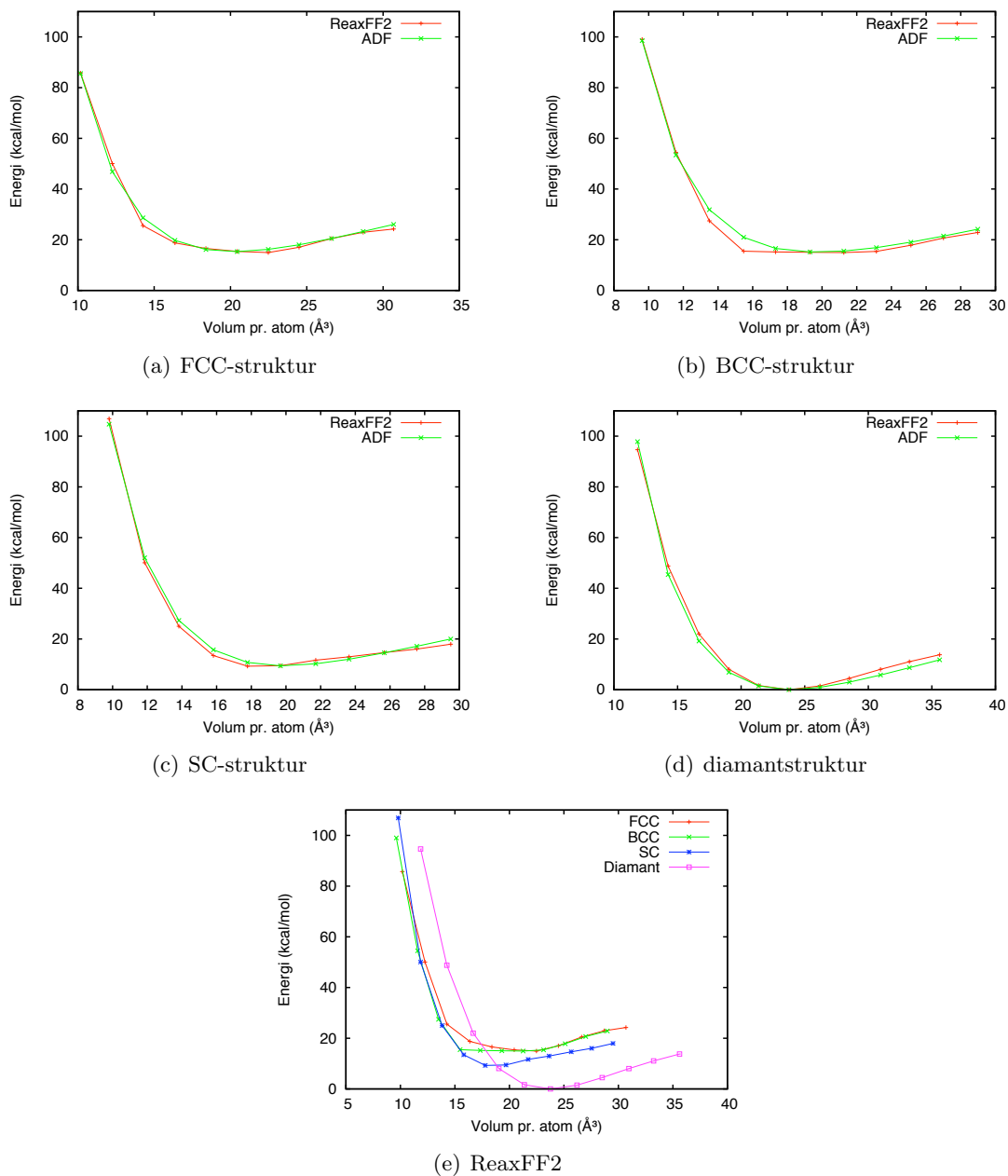
Tabell 12: Tabellen viser *fort.99*-filen til kraftfeltet optimert mhp. krystallstrukturer, Ge_n ($n = 1 - 10$), bindingstrekk av Ge_2 og vinkelbøyning av Ge_3 . Her betyr for eksempel Ege_d.575 energien til diamantstrukturen av germanium med gitterkonstant på 5.75Å. Strekk av bindingen til Ge_2 foregår i 11 steg (1.708 Å, 1.819 Å, 1.928 Å, 2.038 Å, 2.148 Å, 2.368 Å, 2.478 Å, 2.588 Å, 2.698 Å, 3.029 Å og 3.359 Å). Vinkelbøyningen starter på 50° og går med skritt lengde på 10° opp til 180°. Feilen er regnet ut som vist i kapittel 3.3.6.

Energiberegning	ReaxFF2	ADF	Vekt	Feil	Totalfeil
Ege_d.575/ 8 – Ege_sc.270/ 1	-9.4523	-9.4100	0.0500	0.7158	0.7158
Ege_d.575/ 8 – Ege_bcc.338/ 2	-15.0359	-15.1900	0.0500	9.4934	10.2092
Ege_d.575/ 8 – Ege_fcc.434/ 4	-15.4110	-15.3200	0.0500	3.3106	13.5198
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.344/ 4	-70.3044	-70.2700	1.0000	0.0012	13.5210
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.366/ 4	-34.6480	-31.5300	1.0000	9.7217	23.2427
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.385/ 4	-10.1411	-13.3100	1.0000	10.0420	33.2847
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.403/ 4	-3.3314	-4.4300	1.0000	1.2069	34.4916
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.419/ 4	-1.1403	-0.8200	1.0000	0.1026	34.5941
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.448/ 4	0.4618	-0.8800	1.0000	1.8005	36.3946
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.461/ 4	-1.6043	-2.6700	1.0000	1.1358	37.5304
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.474/ 4	-5.0709	-5.1600	1.0000	0.0079	37.5383
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.486/ 4	-7.5216	-7.9400	1.0000	0.1751	37.7134
Ege_fcc.434/ 4 – Ege_fcc.497/ 4	-8.8319	-10.7300	1.0000	3.6029	41.3163
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.268/ 2	-83.9974	-83.3500	1.0000	0.4191	41.7353
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.285/ 2	-39.4461	-38.2100	1.0000	1.5281	43.2634
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.300/ 2	-12.4233	-16.6600	1.0000	17.9495	61.2129
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.314/ 2	-0.4530	-5.7700	1.0000	28.2700	89.4829
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.326/ 2	-0.1466	-1.3700	1.0000	1.4968	90.9797
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.349/ 2	0.0928	-0.3500	1.0000	0.1961	91.1758
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.359/ 2	-0.3658	-1.7000	1.0000	1.7801	92.9559
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.369/ 2	-2.7854	-3.8500	1.0000	1.1333	94.0892
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.378/ 2	-5.6378	-6.2500	1.0000	0.3748	94.4640
Ege_bcc.338/ 2 – Ege_bcc.387/ 2	-7.8113	-8.9500	1.0000	1.2967	95.7607
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.214/ 1	-97.4435	-95.3300	1.0000	4.4667	100.2275
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.228/ 1	-40.6070	-42.6300	1.0000	4.0925	104.3199
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.240/ 1	-15.5730	-17.8900	1.0000	5.3683	109.6883
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.251/ 1	-4.0027	-6.3100	1.0000	5.3238	115.0121
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.261/ 1	0.1824	-1.3300	1.0000	2.2875	117.2995
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.279/ 1	-2.1924	-0.8100	1.0000	1.9111	119.2106
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.287/ 1	-3.5178	-2.6100	1.0000	0.8241	120.0348
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.295/ 1	-5.1924	-5.1100	1.0000	0.0068	120.0416
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.302/ 1	-6.5619	-7.7200	1.0000	1.3411	121.3827
Ege_sc.270/ 1 – Ege_sc.309/ 1	-8.4962	-10.5800	1.0000	4.3421	125.7248
Ege_d.575/ 8 – Ege_d.456/ 8	-94.6626	-97.8500	1.0000	10.1597	135.8844
Ege_d.575/ 8 – Ege_d.485/ 8	-48.7784	-45.4200	1.0000	11.2785	147.1630

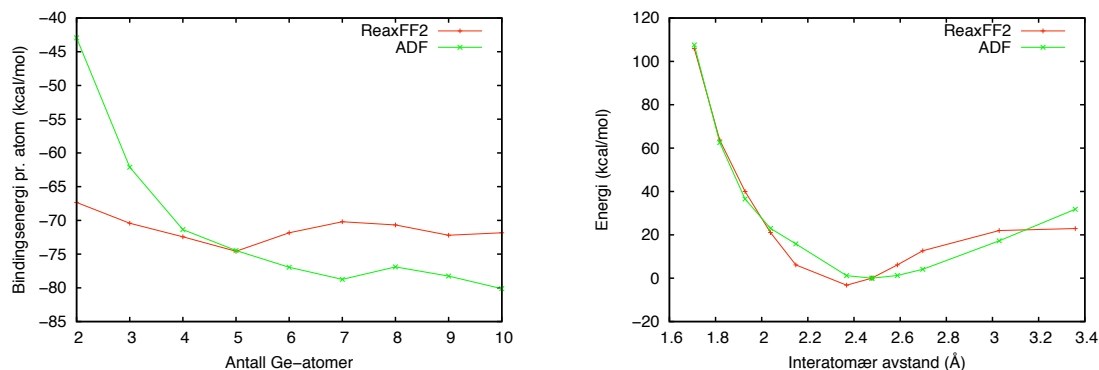
forts. på neste side..

Tabell 12 – forts. fra forrige side

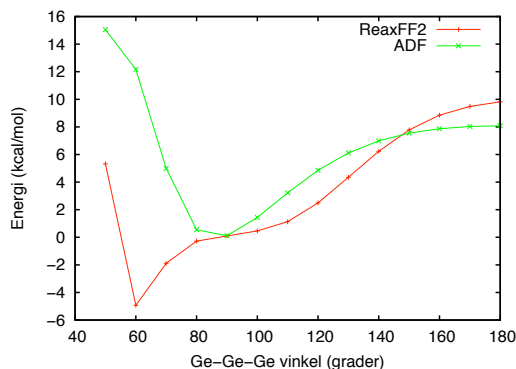
Energiberegning	ReaxFF2	ADF	Vekt	Feil	Totalfeil
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_511/ 8	-21.9972	-19.1900	1.0000	7.8802	155.0432
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_534/ 8	-8.0559	-6.8500	1.0000	1.4542	156.4974
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_555/ 8	-1.6382	-1.4900	1.0000	0.0220	156.5193
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_594/ 8	-1.4950	-0.9100	1.0000	0.3423	156.8616
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_611/ 8	-4.4526	-2.9600	1.0000	2.2279	159.0895
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_628/ 8	-8.0107	-5.7700	1.0000	5.0209	164.1104
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_643/ 8	-11.0599	-8.6600	1.0000	5.7596	169.8700
Ege_d_575/ 8 – Ege_d_658/ 8	-13.7710	-11.7900	1.0000	3.9242	173.7942
Ege/ 1 – Ege2/ 2	67.3377	42.9400	1.0000	595.2466	769.0407
Ege/ 1 – Ege3/ 3	70.4256	62.1100	1.0000	69.1487	838.1895
Ege/ 1 – Ege4/ 4	72.4397	71.3600	1.0000	1.1658	839.3553
Ege/ 1 – Ege5/ 5	74.5768	74.4700	1.0000	0.0114	839.3667
Ege/ 1 – Ege6/ 6	71.8396	76.9500	1.0000	26.1162	865.4828
Ege/ 1 – Ege7/ 7	70.2078	78.7500	1.0000	72.9691	938.4519
Ege/ 1 – Ege8/ 8	70.6777	76.9000	1.0000	38.7174	977.1693
Ege/ 1 – Ege9/ 9	72.2074	78.2600	1.0000	36.6345	1013.8038
Ege/ 1 – Ege10/ 10	71.8350	80.1300	1.0000	68.8070	1082.6108
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT1/ 1	-105.8889	-107.5900	1.0000	2.8937	1085.5045
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT2/ 1	-63.7051	-62.5100	1.0000	1.4283	1086.9328
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT3/ 1	-39.9821	-36.5100	1.0000	12.0557	1098.9885
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT4/ 1	-21.0485	-22.9900	1.0000	3.7693	1102.7578
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT5/ 1	-6.1420	-15.8200	1.0000	93.6631	1196.4209
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT7/ 1	3.2052	-1.1700	1.0000	19.1423	1215.5633
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT8/ 1	-0.0702	-0.0100	1.0000	0.0036	1215.5669
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT9/ 1	-6.1127	-1.2500	1.0000	23.6456	1239.2125
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT10/ 1	-12.6588	-4.1000	1.0000	73.2531	1312.4656
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT13/ 1	-21.9622	-17.2400	1.0000	22.2989	1334.7645
Ege2/ 1 – Ege2-Str_LT16/ 1	-22.9118	-31.8100	1.0000	79.1773	1413.9418
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT1/ 1	-5.3260	-15.0500	1.0000	94.5556	1508.4973
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT2/ 1	4.9297	-12.1700	1.0000	292.3980	1800.8954
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT3/ 1	1.8891	-5.0000	1.0000	47.4592	1848.3546
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT4/ 1	0.2770	-0.5500	1.0000	0.6839	1849.0385
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT5/ 1	-0.0960	-0.1100	1.0000	0.0002	1849.0387
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT6/ 1	-0.4603	-1.4400	1.0000	0.9598	1849.9985
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT7/ 1	-1.1339	-3.2200	1.0000	4.3517	1854.3502
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT8/ 1	-2.4950	-4.8600	1.0000	5.5934	1859.9436
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT9/ 1	-4.3495	-6.1200	1.0000	3.1346	1863.0782
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT10/ 1	-6.2294	-6.9900	1.0000	0.5785	1863.6567
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT11/ 1	-7.7802	-7.5500	1.0000	0.0530	1863.7097
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT12/ 1	-8.8513	-7.8700	1.0000	0.9630	1864.6727
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT13/ 1	-9.4853	-8.0300	1.0000	2.1179	1866.7905
Ege3/ 1 – Ege3_Angle_LT14/ 1	-9.8197	-8.0800	1.0000	3.0265	1869.8170



Figur 40: De ulike grafene viser energiberegninger utført på ulike krystaller hvor gitterkonstanten a er blitt variert for både ReaxFF2 og ADF(BLYP). Grafene er laget ut i fra *fort.99*-filen til kraftfeltoptimeringen som er vist i tabell 12. ADF-energiene er hentet fra [1]. ReaxFF2-energien baserer seg på punktberging av energien med samme geometri som ADF. Diamantstrukturen, med $a = 5.75\text{\AA}$, er den mest stabile strukturene og er valgt som nullpunkt. Energiene er regnet ut pr. atom og er satt som funksjon av volum pr. atom.



- (a) Bindingsenergien ($E_{\text{Ge}_n}/n - E_{\text{Ge}}$) som funksjon av antall atomer n i Ge_n . ADF har her brukt geometrioptimering av energien, mens ReaxFF2 har benyttet seg av punktberegning av energi med lik geometri som ADF sine optimerte.
- (b) Energien til Ge_2 for ulike verdier av den interatomære avstanden. Grunntilstanden til Ge_2 er satt som nullpunkt, denne er hentet fra graf (a). Her er det ingen frihetsgrader og det er dermed kun nødvendig med punktberegning av energien for både ADF og ReaxFF2.



- (c) Energien til Ge_3 ved bøyning av vinkelen for ReaxFF2 og ADF. Grunntilstandsenergien til Ge_3 , som er hentet fra graf (a), er her satt som nullpunkt. For ADF er det brukt geometrioptimering med låst vinkel, mens det for ReaxFF2 er brukt punktberegning med like geometrier som ADF sine optimerte.

Figur 41: Grafene viser ulike energiberegninger for både ReaxFF2 og ADF(BLYP). Det er blant annet disse energiberegningene kraftfeltet blir optimert med hensyn på. Grafene er dermed laget ut i fra *fort.99*-filen til kraftfeltoptimeringen som er vist i tabell 12.