

Parametrisering av Kraftfelt for ReaxFF

Ola Frisk

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

Sammendrag

Denne oppgaven tar for seg innsamling av data for optimerte geometrier, energier og ladninger for molekylstrukturer av aluminium, indium (gruppe 3-atomer) og arsen (gruppe 5-atom), samt hydrogen. All informasjon er samlet i et treningssett, som skal brukes for å lage parametre til ReaxFF – et beregningsprogram basert på reaktive kraftfelt. Det pågår for tiden et forskningsprosjekt på NTNU, der man prøver å lage solcelleskiver bestående av aluminumarsenid (AlAs) med indiumarsenid(InAs)-kvanterikker. Disse tre atomtypene er ikke tidligere blitt parametrisert sammen, og målet med oppgaven var å kunne framskaffe parametre til ReaxFF, som gjør det mulig å simulere dynamiske prosesser som er relevante for InAs/AlAs-baserte systemer.

Alle beregninger som er med i treningssettet er gjort med ADF2007, basert på kvantemekanikk (density functional theory, DFT), og inneholder 72 optimerte geometrier med mullikenladninger og 45 scan (strek av binding, vinkelbøyning og torsjon).

Takk til

Jeg vil gjerne takke medveileder Per-Olof for all hjelp jeg har fått underveis i oppgaven. En spesiell takk til veileder Jon Andreas Støvneng for all tid og hjelp underveis i hele oppgaven, som har vært til uvurderlig nytte.

INNHALDSFORTEGNELSE

| | | |
|----------|---|-------|
| 1 | Innledning | s. 5 |
| 2 | Solceller | s. 6 |
| 3 | Intro til beregningskjemi | s. 8 |
| | 3.1 Historie | s. 8 |
| | 3.2 Beregningsmetoder | s. 9 |
| | 3.3 Tungregnemaskiner gjør jobben | s. 9 |
| 4 | Kvantemekaniske beregninger | s. 9 |
| | 4.1 Innledning | s. 9 |
| | 4.2 Introduksjon til kvantemekanikk | s. 10 |
| | 4.3 DFT | s. 11 |
| | 4.3.1 Thomas-Fermi-metoden | s. 11 |
| | 4.3.2 Hohenberg-Kohn-teoremene | s. 12 |
| | 4.3.3 Det totale energi-uttrykket | s. 13 |
| | 4.3.4 Utvekslings- og korrelasjonsenergi | s. 14 |
| | 4.3.5 Oppbygging av molekylorbitaler | s. 16 |
| | 4.3.6 Utregning | s. 18 |
| | 4.4 Program | s. 19 |
| | 4.4.1 ADF | s. 19 |
| | 4.4.1.1 Basis-sett | s. 19 |
| | 4.4.1.2 XC-funksjonaler | s. 20 |
| | 4.4.1.3 Frozen core | s. 20 |
| | 4.4.1.4 Symmetri | s. 20 |
| | 4.4.1.5 Geometri-optimering | s. 21 |
| | 4.4.1.6 Linear Transit (LT) | s. 21 |
| | 4.4.1.7 Ladninger | s. 21 |
| | 4.4.2 GAUSSIAN | s. 21 |
| | 4.4.2.1 Innledning | s. 21 |
| | 4.4.2.2 Forskjeller mellom GAUSSIAN og ADF | s. 21 |
| 5 | Molekylmekanikk | s. 22 |
| | 5.1 Innledning | s. 22 |
| | 5.2 Tradisjonelle kraftfelt | s. 23 |
| | 5.2.1 Intermolekylære krefter | s. 23 |
| | 5.2.1.1 Elektrostatiske krefter | s. 23 |
| | 5.2.1.2 van der Waals-krefter | s. 23 |
| | 5.2.2 Intramolekylære krefter | s. 24 |
| | 5.2.3 Diskusjon | s. 26 |
| | 5.3 Molekyldynamikk (MD) | s. 26 |
| | 5.4 ReaxFF | s. 27 |
| | 5.4.1 Treningssett | s. 27 |
| | 5.4.2 Energiuttrykket | s. 28 |
| | 5.4.2.1 Bond Order | s. 28 |
| | 5.4.2.2 Ikke-bundne krefter | s. 30 |
| | 5.4.2.3 Ladninger | s. 31 |
| | 5.4.3 Programbeskrivelse | s. 32 |
| | 5.4.4 Restraint | s. 32 |
| 6 | Geometri-optimering | s. 33 |
| 7 | Validering av program til treningssettet | s. 34 |
| 8 | Treningssettet | s. 36 |
| | 8.1 Innledning | s. 36 |

| | | |
|------------|---|-------|
| 8.2 | Optimerte geometrier | s. 37 |
| 8.2.1 | AsH _x /AlH _x /InH _x (x=1,2,3) | s. 37 |
| 8.2.2 | InH ₂ AsH ₂ , AlH ₂ AsH ₂ | s. 38 |
| 8.2.3 | Stabile strukturer for XYH ₂ og XYH ₄ (X,Y=Al,As,In)? | s. 38 |
| 8.2.4 | Dimer | s. 39 |
| 8.2.5 | Ringer | s. 40 |
| 8.2.6 | 4-atomige systemer | s. 40 |
| 8.2.7 | 3-1 strukturer | s. 41 |
| 8.2.8 | Adamantan | s. 41 |
| 8.3 | Utelatte geometrier | s. 42 |
| 8.4 | Scans | s. 43 |
| 8.5 | Singlett eller triplett? | s. 44 |
| 8.6 | Ioner eller nøytrale dissosiasjonsprodukter? | s. 44 |
| 8.7 | ”Feil” utgangspunkt for scan | s. 45 |
| 8.8 | Like scan | s. 47 |
| 8.9 | Filformatet | s. 49 |
| 9 | ADF og ReaxFF-beregninger | s. 50 |
| 9.1 | Innledning | s. 50 |
| 9.2 | Reaksjonsenergier | s. 50 |
| 9.3 | Scans | s. 51 |
| 9.4 | Ladningsfordeling i ADF og ReaxFF | s. 52 |
| 9.5 | Periodiske strukturer | s. 52 |
| 10 | Oppsummering | s. 53 |
| 11 | Referanser | s. 55 |
| 12 | Vedlegg | s. 56 |

1 Innledning

Denne oppgaven er skrevet i forbindelse med programmet *lærerutdanning i realfag*, et femårig masterprogram. Dette er den avsluttende oppgaven, og tilsvarer 30 studiepoeng.

På NTNU satses det mye på forskning på fornybar energi, deriblant solceller. Tredje generasjons solceller har som mål å utnytte mer av solenergien, øke virkningsgraden, og dermed få ned kostnadene pr kWh. En av metodene som forsøkes er innføring av såkalte kvanteprikker i solcelleskivene. Solcelleskivene består av halvledere, og ved innføring av indiumarsenid (InAs) på en overflate bestående av aluminiumarsenid (AlAs) klarer man å skape disse kvanteprikkene, som fører til flere energibånd. Dermed kan en større andel av solas energi utnyttes og den teoretiske virkningsgraden øker. Men dette er fortsatt på forskningsstadiet, og som et ledd i denne forskningen ønsker man å gjøre datasimuleringer av denne prosessen.

ReaxFF er et program som er basert på reaktive kraftfelt, og dermed egnet til dette formålet. Den første publiseringen for dette programmet kom i 2001 og siden da har det kommet flere publiseringer med parametre for forskjellige sammenetninger av atomer. Parametre for hydrokarboner (C,H) kom aller først, i 2001. I 2004 kom parametre for aluminium og oksygen (Al/AIO), som vi har brukt i denne oppgaven. Parametre med karbon sammen med kobolt (Co), nikkell (Ni) og kopper (Cu) kom året etter. Samme år kom parametre for magnesium og hydrogen (Mg/MgH) og litium/karbon (Li/LiC). Senere har flere og flere atomtyper blitt parametrisert, og pr i dag er det ca 35 atomtyper som har fått parametre, med hovedvekt på de letteste atomtypene. Av "mine" atomtyper er det kun aluminium (i tillegg til hydrogen) som har parametre. Programmet gir de beste resultatene når atomsammensetningene har blitt parametrisert sammen, og ReaxFF inneholder altså ikke parametre for å kunne beskrive aluminium, indium og arsen sammen. Hovedmålet med denne oppgaven er å samle inn informasjon om disse atomtypene, samle dem i et treningssett og framskaffe disse parametrene til programmet. Informasjonen er samlet inn ved hjelp av kvantemekaniske beregninger basert på density functional theory (DFT), med programmet ADF.

Denne oppgaven starter med kort en gjennomgang av solceller og forskningen som foregår på NTNU (kapittel 2), før det i kapittel 3 gis en introduksjon til beregningskjemi. Kapittel 4 starter med en introduksjon til kvantemekanikk, og deretter følger den teoretiske

oppbyggingen av DFT. Kapitlet avsluttes med en gjennomgang av programmene ADF og GAUSSIAN. I kapittel 5 diskuteres molekylmekanikk og ReaxFF. Deretter følger et eget kapittel om metoder som brukes for geometri-optimering (kapittel 6), før resultatene fra prosjektet begynner. Kapittel 7 handler om validering av programmet som er brukt i denne oppgaven, og kapittel 8 omhandler treningssettet. I kapittel 9 har vi sammenlignet ADF- og ReaxFF-beregninger, og en oppsummering av oppgaven følger i kapittel 10. Referanser og vedlegg følger helt til sist.

2 Solceller

Bruk av solceller som energikilde er i stadig vekst, mye på grunn av at dette er en ”ren energikilde”. Det vil si at den plasseres i kategorien *fornybar energi*, og er derfor miljøvennlig. En annen grunn til den økende interessen er at solceller har et voldsomt potensiale, selv om solceller i dag ikke er den mest lønnsomme måten å framskaffe elektrisk energi på. Det satses derfor mye på å utvikle teknologien. Som navnet tilsier kommer energien fra sola, og derfor vil aldri kilden til energi være mangelvare. Gjennomsnittlig kommer det inn ca 1200 Watt/m² på jordas overflate. På en halvtime kommer det inn på jorda like mye energi som vi bruker på et helt år. I dag står solceller for omlag 1% av verdens strømforbruk^[1].

NTNU satser mye på forskning på fornybar energi, deriblant solceller. Forskningsprosjektet, som vi er en del av, forsker på såkalt tredje generasjons solceller. Første generasjons solceller er det som dominerer markedet i dag, og består av krystallisert silisium. I Norge finnes det flere fabrikker som lager solcelleskiver av silikon for kommersielt bruk. Utfordringen er at det er kostbart å lage slike solcelleskiver og at virkningsgraden er lav (effektivitetsgrense på 25%)^[2]. Andre generasjons solceller består av en tynn silisium-film på en glassplate og har lavere kostnader, men ikke så god kvalitet. Dermed er også her prisen pr kWh høy. Hovedmålet med tredje generasjons solceller er å få ned kostnaden pr kWh. Det er flere strategier som blir forsøkt, og en av dem er å innføre flere energibånd i halvlederen (engelsk: *intermediate energy band*), ved hjelp av *kvanteprikker*.

Ved å innføre flere energibånd i halvlederen (se fig. 2.1) håper man å få tak i et større spekter av den elektromagnetiske strålingen fra sola. I dagens solceller klarer man ikke å utnytte den infrarøde strålingen fra sola, som står for ca halvparten av solenergien^[1]. Denne strålingen har

lavere energi og med et lavere energisprang håper man å utnytte en større andel av fotonene fra sola.

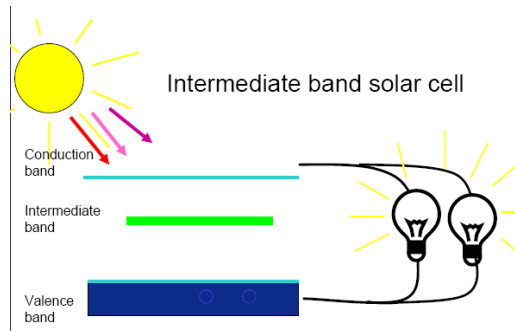


Fig 2.1 Flere energibånd innføres, som medfører at den teoretiske virkningsgraden økes^[1].

For å skape nye energibånd i halvlederen kan man bruke kvanteprikker. En kvanteprikk inneholder gjerne mellom 100 og 100000 atomer og utstrekningen på kvanteprikkene er 20-80 nm (diameter) og 2-20 nm (høyde) (dette er størrelsene til kvanteprikkene framstilt på NTNU). En kvanteprikk inneholder en annen type sammensetning av atomer enn resten av omgivelsene, i mitt tilfelle er det snakk om kvanteprikker bestående av indium og arsen i omgivelser med aluminium og arsen. Kvanteprikkene har et mindre båndgap enn resten av materialet, så hvis man plasserer mange slike kvanteprikker nært hverandre i en krystall, kan man skape seg ett eller flere nye energibånd.

Det er vanskelig å lage et solcellepanel på denne måten. Når størrelsen er på kvanteprikk-nivå, krever det mye å skape "rene" kvanteprikker. Framgangsmåten som brukes for å lage slike solcelleskiver, er å føre de forskjellige atom-typene inn på materialet i tur og orden. Aluminium og arsen "sprøytes" inn og danner fundamentet i solcelleskiva. Deretter "sprøytes" det inn indium og arsen, som har en større gitterkonstant enn resten av materialet. Dette fører til en såkalt *spinning*, den nye sammensetningen av atomer "organiserer seg selv" og danner kvanteprikker i en pyramidal form. Deretter kommer et nytt lag med grunnmaterialet, fulgt av et nytt lag med kvanteprikker.

Statusen i dag på NTNU er at de ikke klarer å skape den høye effektiviteten som er teoretisk mulig. Virkningsgraden er så lav som 1-2% på solcelleskivene som lages på NTNU (se fig. 2.2)^[3]. Grunnen er at kvaliteten på solcellepanelene som lages er for dårlige, noe som gir stor motstand og mye rekombinasjon av hull og elektroner. Det viser seg at det er svært vanskelig

å lage solcelleskiver med kvanteprikker i praksis, og spesielt vanskelig blir det når man legger flere lag med kvanteprikker.

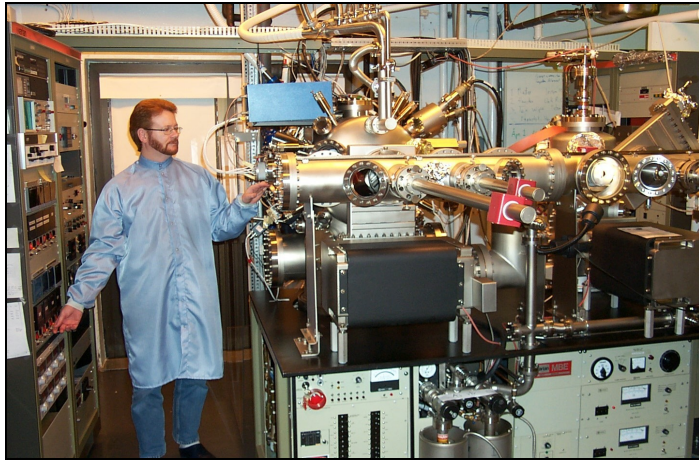


Fig 2.2 Fra laben på NTNU hvor det lages tredje generasjons solcelleskiver med kvanteprikker. ^[1]

3 Intro til beregningskjemi

3.1 Historie

Beregningskjemi er en egen vitenskapsgren, der man bruker datamaskiner som et sentralt hjelpemiddel for å løse kjemiske utfordringer. Av den grunn er ikke denne grenen spesielt gammel. På 40-tallet begynte maskinene å nå en sånn standard at man så smått kunne begynne å definere denne vitenskapsgrenen. Med utviklingen av datamaskinenes kapasitet har også beregningene kunnet utvikle seg til å bli mer avanserte og ikke minst mer nøyaktige, og det er stadig fornying og forbedring på dette området i dag.

Fra den spede start med å finne enkle bølgeligninger på 40-tallet har utviklingen fortsatt via semi-empiriske beregninger på ett atom-orbital (tidlig 50-tall), Hartree-Fock-beregning på et toatomig system (1956) og fleratomige beregninger med Gaussiske orbitaler (sent 50-tall). På 70-tallet kom de første programmene basert på kvanteteori, som gjorde arbeidet mer effektivt og skjøt fart i utviklingen. Et av disse var GAUSSIAN, som fortsatt er et populært software-program. *Journal of Computational Chemistry* kom første gang ut i 1980.

Beregningskjemi brukes i dag innen mange forskjellige forskningsfelt, det mest sentrale området er innen farmasien (*Drug design*). I den relativt nye vitenskapsgrenen nanoteknologi vil beregningskjemi være et sentralt element, og i materialteknologi brukes slike beregninger for å finne (nye og bedre) egenskaper til for eksempel klær eller byggematerialer. I Norge brukes beregningskjemi i utbredt grad i forskningsmiljøene på universitetene.

Det er mange forskjellige motivasjoner for å gjøre slike beregninger; finne frekvenser, energier, geometrier, energibarrierer eller reaksjonsmønstre. Og det finnes flere metoder å benytte seg av for å komme ”i mål”. En kjapp oversikt over metodene følger, mer utdypende om de akutte metodene i denne oppgaven følger senere.

3.2 Beregningsmetoder

Ab initio calculations/kvantemekaniske beregninger bruker ingen (semi-) empiriske data som grunnlag for sine beregninger. Det betyr at de kun er basert på kvantemekaniske beregninger, altså ved å løse Schrödinger-ligningen. Dette gjør dem nøyaktige, men også begrenset til systemer med få atomer. *Empiriske og semi-empiriske beregninger* er basert henholdsvis fullt og helt på empiriske parametre eller i sammenheng med Hartree-Fock-beregninger. Dette gjør beregningene svært billige, men de kan også være unøyaktige. En annen metode som ikke er basert på kvantemekanikk, og dermed forenkler jobben, er bruk av *kraftfelt*. Her brukes klassiske uttrykk (Hookes lov, Coulombs lov o.l.) i beregningene, og denne metoden er mye i bruk for å beskrive store systemer. På forhånd må man derimot ha empiriske data eller kvantemekaniske beregninger som grunnlag for å lage parametre til kraftfeltet, og disse parametrene passer best til systemer med like egenskaper. *Reaktive kraftfelt* er metoden som må brukes hvis man vil tillate at bindinger kan brytes og dannes.

3.3 Tungregnemaskiner gjør jobben

Kunnskapen som vi kan hente ut av kjemiske beregninger begrenses ofte av kapasiteten til datamaskinene som skal utføre jobben. Derfor er det viktig å oppgradere tungregnemaskinene jevnlig for å holde følge med den vitenskapelige utviklingen. Nylig ble tungregnemaskinen *Njord* satt opp på NTNU og er maskinen som ble brukt i denne oppgaven, og også av Meteorologisk Institutt. Lignende tungregnemaskiner finner vi også på UiO (*Titan*) og UiT (*Stallo*).

4 Kvantemekaniske beregninger

4.1 Innledning

Det finnes flere forskjellige metoder for kvantemekaniske beregninger, og en av de mest sentrale er DFT. Denne metoden har hatt en økende popularitet for å beskrive atomer og molekyler de siste tjue årene^[4]. Det er i dag en av de mest populære og nøyaktige metodene

innen kvantemekaniske beregninger og blir eksempelvis brukt til å kalkulere bindingsenergi i molekyler samt bånd-strukture i faste stoffer^[5]. En annen populær kvantemekanisk metode er Hartree-Fock^[6], som behandler bølgefunksjonene til alle elektronene i systemet uttrykt ved en Slater-determinant. DFT behandler også alle elektronene separat, men benytter seg av en elektrontetthetsfunksjon.

Vi skal i dette kapittelet ta en nærmere titt på DFT-metoden, først med en introduksjon til kvantemekanikk, før vi ser på den historiske oppbyggingen av metoden. Deretter kommer energiuttrykkene og oppsettet for å gjøre disse beregningene. Til slutt skal vi se på to aktuelle software-programmer, ADF og GAUSSIAN.

4.2 Introduksjon til kvantemekanikk

All informasjon er, ifølge kvantemekanikk, inneholdt i systemets bølgefunksjon, Ψ .

Bølgefunksjonen i seg selv beskriver ingen fysisk størrelse, og av den grunn var man i begynnelsen (ca 80 år siden^[7]) usikker på hvordan man kunne håndtere funksjonen og om den i det hele tatt var gyldig. Selv i dag er denne funksjonen vanskelig å forstå, men den er veldig beskrivende for et kvantemekanisk system, som ikke alltid følger de fysiske lover og regler som beskrives i klassisk mekanikk. Bølgefunksjonen beskriver hele atomet, det vil si både kjernen og elektronene. Men i beregningskjemi er vi som regel kun interessert i de elektroniske egenskapene, det vil si elektronene. Ved å bruke Born-Oppenheimer-approksimasjonen^[8]

$$\Psi_{total} = \Psi_{elektron} * \Psi_{kjerne} \quad (4.1)$$

kan vi fiksere kjernen og kun behandle elektronene kvantemekanisk. Det er stor masseforskjellen mellom kjerne og elektron, og av den grunn vil hastigheten til elektronene være mye større enn hastigheten til kjernen, $v_{elektron} \gg v_{kjerne}$. Derfor vil denne tilnærmelsen være god nok^[9]. Schrödinger-ligningen, oppkalt etter Erwin Schrödinger, er en av de mest kjente ligningene i kvantemekanikk^[10]. Elektronet er altså beskrevet ved hjelp av bølgefunksjonen, Ψ , og ligningen er på formen:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2} + V(r) \right] \Psi(r) = \epsilon_i \Psi(r) \quad (4.2)$$

De to første leddene representerer henholdsvis kinetisk energi (ofte med benevnning T) og potensiell energi (V) til elektronet, og sammen er de Hamiltonoperatoren til systemet. Denne operatoren gir en skarp egenverdi til energien, ϵ .

Som regel jobber man med et fler-atomig system, og Schrödinger-ligningen blir da:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(r_i) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (4.3)$$

der N er antall elektroner og $U(r_i, r_j)$ er elektron-elektron interaksjon.

Det finnes andre typer (hermitske) operatorer, \hat{O} , man kan bruke på bølgefunksjonen for å hente ut informasjon, for eksempel impuls eller spinnoperatorer. Egenverdiene, x_i , man kan hente ut av slike operatorer kan kun ta bestemte verdier, og har bestemte tilhørende egenfunksjoner Ψ_i .

En ting er at vi kan hente ut størrelser fra bølgefunksjonen, men vi kan også finne posisjoner. Ved å kvadrere bølgefunksjonen kan vi finne en sannsynlighet for fordelingen av elektronene. Dette gir oss en tetthetsfunksjon:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i|^2 \quad (4.4)$$

Schrödinger-ligningen ligger til grunn for kjemiske beregninger gjort med et kvantemekanisk fundament, men det å løse Schrödinger-ligningen nøyaktig er ikke alltid så enkelt. Det er kun i noen få tilfeller at man klarer å løse den eksakt, for eksempel partikkel i boks og i en ring og for hydrogen-atomet^[11]. Det å løse Schrödinger-ligningen eksakt for et molekyl med 10 atomer med dagens teknologi er umulig, men likevel bidrar den til å hente ut informasjon fra slike molekyler. Det kan vi få til ved å gjøre approksimasjoner underveis.

4.3 DFT

Density functional theory er en av metodene som kan brukes for å forenkle de kvantemekaniske uttrykkene til et noe mer håndterlig beregningsmateriale. Grunnideen til metoden er at det er en sammenheng mellom den totale elektroniske energien og elektrontettheten.

4.3.1 Thomas-Fermi-metoden

Allerede i 1927 kom Thomas-Fermi modellen som først beskriver elektrontetthet. De brukte statistiske modeller for å anslå fordelingen av elektroner i et atom. Den kinetiske energien i Thomas-Fermi modellen er på formen:

$$T^{TF}(\rho) = C_f \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr \quad (4.5)$$

Her er C_f en konstant og $\rho(r)$ er elektrontettheten^[12]. Hvis vi nå også inkluderer energi-uttrykket for kjerne-elektron og elektron-elektron, har vi energien til atomet med Thomas-Fermi-modellen. Selv om denne modellen er en god start, er den ikke spesielt nøyaktig, mest på grunn av måten interaksjonene mellom elektronene blir beskrevet.

4.3.2 Hohenberg-Kohn-teoremene

Det ble derimot mer sving på sakene da teoremene til Hohenberg og Kohn (HK) kom i 1964. Her finner vi mye av kjernen til DFT og på sett og vis den teoretiske begrunnelsen for metoden. Først og fremst slås det fast at det er en en-til-en-avbildning mellom elektrontetthets-funksjonen for grunntilstanden til et system og dets elektroniske potensial^[13]. Eller sagt med andre ord, for en bestemt elektrontetthet finnes et unikt bestemt elektronisk potensial. Derfra kan vi igjen finne bølgefunksjonen til systemet og, i prinsippet, alle tilhørende verdier. Løsningsveien er illustrert enkelt slik

$$\rho(r) \rightarrow \overset{H-K}{V_{pot}(r)} \rightarrow \overset{Schrödinger}{\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)} \rightarrow E_0 \quad (4.6)$$

Sagt på en litt enkel måte har vi nå ”bevist” at vi kan finne alle tilhørende energiverdiene til et system ut fra elektrontetthetsfunksjonen. Og da dette teoremet kom første gang, viste de faktisk kun at en slik en-til-en-avbildning eksisterer, men ikke et eksakt eksempel^[14]. Vi har dermed

$$E_i = E_i(\rho) \quad (4.7)$$

Et annet resultat av Hohenberg og Kohns teoremer er at for alle tettheter, ρ , vil den tilhørende energi-funksjonen være lik eller høyere enn energien til grunntilstanden,

$$E_i(\rho) \geq E_0 \text{ for alle } \rho \quad (4.8)$$

og at energifunksjonen kun gir grunntilstanden for den korrekte ”grunntilstands-tettheten”

$$E_i(\rho) = E_0 \text{ kun for } \rho = \rho_0 \quad (4.9)$$

Nå kan vi grovt skissere en måte å finne et energi-minimum for et system. Vi minimerer uttrykket for det elektriske potensialet med hensyn på elektrontetthets-funksjonen:

$$V_{pot}(\rho) \rightarrow V_{pot}^{\min} \quad (4.10)$$

Vi krever samtidig at

$$\rho(r) > 0 \text{ for alle } r, \text{ samt at} \quad (4.11)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (4.12)$$

I og med at vi jobber med elektroner, som er fermioner, må vi også kreve at elektrontetthets-funksjonen stammer fra en anti-symmetrisk bølgefunksjon.

Dette er en temmelig forenklet versjon av hvordan man finner grunntilstanden til et system, det er nemlig mange elementer involvert i en slik prosess. Vi skal ta en grundigere titt på hvordan energi-minimeringen egentlig foregår.

4.3.3 Det totale energi-uttrykket

Selv om vi har etablert at det finnes en en-til-en avbildning mellom potensialet og elektrontetthets-funksjonen, er det ikke like lett å finne den eksakte sammenhengen. Vi begynner med å se på energiuttrykket i sin enkleste form:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (4.13)$$

Det første leddet er interaksjonen mellom elektronene og kjernene, et enkelt klassisk uttrykk. Vi har tidligere fiksert kjernene gjennom Born-Oppenheimer approksimasjonen, og dermed beveger elektronene seg i realiteten i et eksternt potensial, derav betegnelsen V_{ext} . Dette leddet kan vi dermed skrive om til:

$$\int V_{ext}(r)\rho(r)dr = \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r)dr \quad (4.14)$$

der Z er ladningen på kjernen for atom A , og M er antall atomkjerner. Det andre leddet i ligning (4.13) er summen av den kinetiske energien til elektronene og bidragene fra elektron-elektron interaksjonene.

For å forenkle satte Kohn og Sham et referansesystem der elektronene er i en ikke-vekselvirkende tilstand og at elektrontettheten er lik den som er i det originale (og vekselvirkende) systemet^[15]. Videre foreslo de at det siste leddet i likning (4.13) blir:

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_{EE}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (4.15)$$

Her er E_{KE} den kinetiske energien gitt som:

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (4.16)$$

Den elektrostatiske energien fra alle parvise elektronkombinasjoner blir:

$$E_{EE}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4.17)$$

Det siste leddet, E_{XC} , stammer fra den noe ”ubehagelige” utvekslings- og korrelasjonsenergien, som vi kommer tilbake til i kapittel 4.2.4.

Det totale energiuttrykket finner vi ved hjelp av ligningen:

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (4.18)$$

Et resultat av Kohn-Sham er Schrödinger-ligningen for ett elektron:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right] \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (4.19)$$

Her er ε_i orbitalenergien og V_{XC} er gitt ved

$$V_{XC}(r) = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (4.20)$$

Schrödinger-ligningen gitt fra ligning (4.19) er en presis beskrivelse av elektronet og vi har foreløpig ikke gjort noen approksimasjoner. Men utvekslings- og korrelasjonsfunksjonalen (ligning 4.20) er ikke mulig å finne et eksakt svar på, og må dermed behandles spesielt. Hvordan denne utfordringen kan løses skal vi nå se nærmere på.

4.3.4 Utvekslings- og korrelasjonsenergi

Måten vi takler E_{XC} på er nøkkelen til suksess med bruk av DFT.^[16] Men det er til gjengjeld et veldig komplisert område av kvantemekanikken, og vi er nødt til å gjøre approksimasjoner. Det er viktig å gjøre disse så lite betydningsfulle som mulig, og det var nettopp målet med å sette referansesystemet slik vi gjorde tidligere. Størrelsene på de nøyaktige utregningene for kinetisk og potensiell energi er betydelig større enn de små tilnærmelsene vi må gjøre, og håpet er dermed at vi får fornuftige størrelser på de endelige resultatene^[17].

Det finnes flere metoder for å beregne E_{XC} , men vi skal se nærmere på to; LDA og GGA.

Local Density Approximation (LDA) er historisk sett den viktigste approksimasjonsmetoden i DFT^[18]. Vi starter med å ta utgangspunkt i utvekslings-energien til en uniform elektrongass; som er en kjent størrelse. Men korrelasjons-energien i en slik uniform, men vekselvirkende, gass er ikke like lett å finne. Tidligere brukte man perturbasjonsteori, men dette ble forkastet da kvantemekaniske beregninger basert på Monte Carlo (QMC) kom og forbedret resultatene betraktelig^[18]. Med dette utgangspunktet kan vi finne et uttrykk for energien som funksjon av elektron-tettheten, og finne utvekslings- og korrelasjonsenergi for en uniform elektron-gass:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int e_{xc}^{uniform}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (4.21)$$

Her er $e_{xc}^{uniform}$ uvekslings- og korrelasjonsenergien pr partikkel. Overraskende nok fungerer dette uttrykket veldig godt også for elektron-gasser som ikke er uniformt fordelt, som jo tilfellet er med atomer og molekyler i den virkelige verden. Dette kommer, enkelt sagt, av at LDA systematisk kansellerer feilene sine ved beregningene av utvekslings- og korrelasjonsenergien^[19].

I LDA lager man seg et lite området i punktet \mathbf{r} og utnytter at det lille området er homogent. Men som vi vet forandrer elektrontettheten seg for alle \mathbf{r} , og det hadde vært nyttig å ha informasjon om hvordan variasjoner i $\rho(r)$ påvirker E_{xc} . Og det er dette som er utgangspunktet for Generalized-Gradient Approximations (GGA). Ved å legge til denne ekstra gradientfaktoren til LDA-beregningene vil man øke nøyaktigheten. Verdt å merke seg er at man i tillegg øker beregningstida^[20]. I LDA er det essensielt kun en framgangsmåte som er korrekt, mens det i GGA er mange forskjellige metoder. En generell form for GGA-beregninger er

$$E_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) = E_{XC}^{LDA}(\rho) + \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} F(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (4.22)$$

der valget av funksjonen $F[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ skiller de forskjellige GGA-metodene.

I dette prosjektet har vi valgt å bruke GGA BLYP-funksjonalen. Dette er en mest populære metodene i beregningskjemii ^[21]. BLYP er satt sammen av en utvekslings-korreksjon (B) og en korrelasjons-korreksjon (LYP). Vi skal ikke gå nærmere inn i de spesifikke detaljene, men utvekslings-faktoren har formen

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - \beta \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}}}{2^{\frac{1}{3}}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} d^3r \quad , \quad (4.23)$$

$$\text{der } x = \frac{2^{\frac{1}{3}} |\nabla \rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \text{ og } \beta \text{ er en parameter}^{[22]}. \quad (4.24)$$

Dette ble publisert av Becke i 1988, derav *B88*-merket på funksjonen for utvekslingsenergi^[23]. Korrelasjons-faktoren er på formen

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} (\rho + b\rho^{-\frac{2}{3}} [C_F \rho^{\frac{5}{3}} - 2t_w + (\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}\Delta^2\rho)]) e^{-c\rho^{-\frac{1}{3}}} dr \quad (4.25)$$

$$\text{Med } t_w = \frac{1}{8} \frac{|\Delta \rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \Delta^2 \rho \text{ og } C_F, a, b, c \text{ og } d \text{ som parametre}^{[22]} \quad (4.26)$$

Denne ble også publisert i 1988, av Lee, Young og Parr, derav *LYP*-merket på funksjonen for korrelasjonsenergi^[24].

Jakten på å forbedre xc-funksjonalene er en kontinuerlig prosess, og gjør at beregningene blir mer og mer nøyaktige. Per i dag kan disse funksjonalene i de fleste tilfeller gi bindingsenergi med avvik på noen få kcal/mol^[25].

4.3.5 Oppbygging av molekylorbitaler

En helt sentral del av det å gjøre kvantemekaniske beregninger består i å kunne beskrive oppførselen til elektronene i molekylene. Elektronene er beskrevet med molekylorbitaler (MO), der det er maksimalt to elektroner i hver romlige molekylorbital: spinn opp eller spinn ned (Pauli-prinsippet). MO er en funksjon som avhenger av posisjonen, r . I tillegg er det en spinn-bølgefunksjon som avhenger av spinn. Disse to funksjonene beskriver spinn-orbitalene:

$$\Psi(r, \sigma) = \varphi(r) \chi(\sigma) \quad (4.27)$$

Hvis det er et oddetall elektroner i molekylet, vil det automatisk være et netto spinn. Dette er fordi et elektron kun kan innta to størrelser. Med et ulikt antall elektroner vil det derfor ikke være mulig å ha like mange elektroner med spinn opp som spinn ned. Har man et elektronspinn mer, enten opp eller ned, kalles konfigurasjonen for dublett. Man kan også ha et netto spinn i systemer med et like antall elektroner. I noen tilfeller kan slike formasjoner være mer stabile enn de uten netto spinn (singlett). Triplett eller kvintett, har netto elektronspinn på henholdsvis tre eller fem i den ene eller andre retningen. I de molekylene som er inkludert i

dette treningssettet er det kun et fåtall som har et netto spinn, og spinn har derfor ikke hatt en sentral del i denne oppgaven (se forøvrig kap 8.5).

Oppbyggingen av molekylorbitalene er en veldig viktig oppgave i DFT. Det er disse orbitalene som brukes for å løse Schrödinger-ligningen for å finne ønskede størrelser, som for eksempel energien. Molekylorbitalene er bygget opp på følgende måte:

$$\varphi_i^{MO} = \sum_k d_{jk} \chi_k \quad (4.28)$$

der d_{jk} er koeffisienter og χ_k er basisfunksjoner.

Enkelt sagt kan vi si at jo flere slike basisfunksjoner man inkluderer, jo bedre vil oppbyggingen av molekylorbitalene bli. Formen på basisfunksjonene kan variere. I ADF brukes Slater-type-orbitaler (STO) på formen

$$\chi_i = a_i e^{-\alpha_i r}, \quad (4.29)$$

Mens GAUSSIAN bruker Gaussian-type-orbitaler (GTO) på formen

$$\chi_i = a_i e^{-\alpha_i r^2} \quad (4.30)$$

(Her har vi valgt en s-orbital som eksempel).

For å øke nøyaktigheten kan man doble antallet funksjoner som beskriver hver atomorbital, dette kalles *double zeta*. En lineær kombinasjon av en mer lokalisert funksjon og en mer diffus funksjon vektet og danner sammen atomorbitalene. *Triple zeta* og *quadruple zeta* er utvidelse med enda flere funksjoner^[26].

I tillegg kan man velge å inkludere egne funksjoner for polarisering for å øke fleksibiliteten for beskrivelsen av molekylorbitalene og/eller legge til funksjoner som er tilrettelagt for store avstander, såkalte diffuse funksjoner. Det siste gjelder spesielt for store molekyler.

Et velkjent triks i slike beregninger er å vektlegge de ytterste atomorbitalene mer enn de som er mer lokaliserte. Dette gjøres fordi det er de ytterste elektronene som er mest betydningsfulle for et atoms egenskaper og er de som inngår i reaksjoner/bindinger med andre atomer. Det deles dermed inn i kjerneorbitaler og valensorbitaler. Kjerneorbitalene beskrives på en måte og valensorbitalene på en annen. Man slår rett og slett sammen alle orbitalene som ikke inneholder valenselektroner og beskriver dem med en (eller flere) felles funksjon(er). Og

den ene valensorbitalen, eventuelt begge, beskrives med egne funksjoner. Dette kalles *split valence*^[26].

Molekylorbitalene danner grunnlaget for å beskrive egenskapene til molekylet. Et minimalt basis-sett trenger like mange av disse MO som orbitaler molekylet okkuperer i grunntilstanden. Det vil for eksempel si at molekylet AlH_3 , som har tilsammen 16 elektroner, trenger 8 slike MO. I dette (minimale) tilfellet danner fem STO-funksjoner fra Al og en fra hver av de tre H-atomene molekylorbitalene som skal brukes for å finne egenskapene til molekylet. Men dette er et absolutt minimum, og vil ikke være spesielt nøyaktig. For å øke nøyaktigheten må man inkludere flere basisfunksjoner (for eksempel double/triple zeta), som fører til bedre beskrevne MO. Ved å legge til en funksjon for polarisering vil man også øke antall molekylorbitaler, og dermed økt frihetsgrad.

4.3.6 Utregning

Fra før har vi gjort antagelsen at vi kan bruke elektrontettheten som variabel og forenklet jobben vår. En av de viktigste resultatene som vi kan dra nytte av fra Kohn-Sham er at vi kan bruke en ett-elektron-modell for å finne energien^[25]. Denne antagelsen gjorde vi i likning (4.19) om kinetisk energi, kjerne-elektron potensialet og elektron-elektron potensialet. Altså løser vi Schrödinger-ligningen for ett og ett elektron, men likevel med grunnlag i en elektrontetthet.

Schrödinger-ligninga løses og gir oss nye, korrigerte bølgefunksjoner. Denne prosessen fortsetter til de nye bølgefunksjonene er omtrent lik den forrige. Denne prosessen kalles *self-consistent field procedure* (SCF).

Oppsummert er prosessen på følgende måte:

- 1: Gjett på et startpotensial $V^{(0)}(r)$
- 2: Løs Schrödinger-ligninga, og finn nye bølgefunksjoner
- 3: Elektronene inntar de nye bølgefunksjonene (med lavere energi), og bestem nytt $V(r)$
4. Punkt to gjentas helt til den nye bølgefunksjonen er temmelig lik den forrige.

I DFT brukes gjerne Fockoperatoren i stedet for Hamiltonoperatoren for å løse Schrödinger-ligninga. Vi skal ikke gå mer inn på dette enn å nevne at fockoperatoren er en ett-elektron-

operator og mer approksimativ enn den eksakte Hamiltonoperatoren. Fockoperatoren er på formen

$$\hat{F} = \hat{H} + \sum \hat{J} - \hat{K} \quad (4.31)$$

der \hat{H} er hamiltonoperatoren, \hat{J} er coulomboperator og \hat{K} er utvekslingsoperator.

Noe av grunnen til at DFT har blitt så populær som det har blitt, er at den er både billig beregningsmessig og nøyaktig.

4.4 Program

Det er veldig mange programmer i beregningskjemi som baserer seg på DFT^[12]. Alle har sin måte å løse problemene på, og vi skal se nærmere på de to programmene som ble brukt i dette prosjektet, ADF og GAUSSIAN, med hovedvekt på ADF.

4.4.1 ADF

Alle data som ligger til grunnlag for treningssettet for parametriseringa til ReaxFF i dette prosjektet er hentet fra beregninger gjort med Amsterdam Density Functional (ADF2007) (for validering og begrunnelse for valg av program, se kap. 7). Dette software-programmet har blitt utviklet helt siden 70-tallet, da det het HFS, og er fortsatt i kontinuerlig utvikling, spesielt fra forskningsgrupper i Amsterdam, Groningen og Calgary. Disse står også bak Scientific Computing & Modelling, som eier ADF^[27]. I dag er det et populært program og har et bredt bruksområde. Med ADF kan man blant annet gjøre single point energi-beregninger, geometri-optimeringer, finne frekvenser, transisjonstilstander og ladninger. I tillegg finnes ADF-BAND, som er tilpasset beregninger i periodiske strukturer. Vi skal nå se litt på noen av spesifikasjonene til ADF og valg som må gjøres av bruker.

4.4.1.1 Basis-sett

ADF benytter, i motsetning til de fleste andre programmer, Slater-type orbitaler (STO) istedet for Gaussian-type orbitaler (GTO). Motivasjonen er at man trenger mye færre funksjoner for å konstruere et basis-sett i forhold til GTO og at STO beskriver virkeligheten bedre^[28]. Det er i all hovedsak fem basis-sett å velge blant, i tillegg til basis-sett for spesialtilfeller, for eksempel ved relativistiske tilfeller. *SZ* er det minste og er et single-zeta basis-sett, *DZ* er et dobbel-zeta, *DZP* er også et dobbel-zeta, men inkluderer også en polarisasjonsfunksjon, *TZP* er dobbel-zeta for lokaliserte orbitaler og trippel-zeta for valensorbitaler samt

polarisasjonsfunksjon og den siste er *TZ2P*, som er lik *TZP*, men med dobbel polarisasjonsfunksjon. Verdt å merke seg er at polarisasjonsfunksjonen ikke gjelder for tyngre atomer enn Kr, altså for H, Al og As, men ikke In^[29].

Vi har valgt å bruke basis-settet *TZP* i dette prosjektet, som er et ”*core double zeta, valence triple zeta, polarized*” basis sett^[29]. Det vil si at det er to STO-funksjoner som beskriver kjerneorbitalene, og tre funksjoner som beskriver valensorbitalene, i tillegg til at det er en polarisasjonsfunksjon.

4.4.1.2 XC-funksjonaler

ADF støtter de fleste kjente metodene som brukes for å beskrive utvekslings- og korrelasjonsenergien, både innen LDA og GGA. Fra 2006 kunne man også bruke den velkjente B3LYP-metoden, som er den mest brukte funksjonalen i bruk for å lage treningssett til ReaxFF. En oversikt over hvilke metoder som kan benyttes i ADF, samt referanser til litteratur på området, kan finnes på programmets hjemmesider^[30].

4.4.1.3 Frozen core

En av spesialitetene som ADF tilbyr er den frivillige låsingen av orbitaler, *frozen core*. Beregningstiden går kraftig ned når man minker antallet elektroner som skal inkluderes i konstruksjonen av MO. Spesielt er det stor gevinst å bruke *frozen core* i store atomer. Når man velger å låse orbitaler, vil disse orbitalene være uforandret når atomet går fra å være et fritt atom og over i en molekylstruktur. Derfor bør man vite hvor sentrale de forskjellige orbitalene er slik at ikke beregningene blir unøyaktige. Men det er stor gevinst å hente på regnetiden i forhold til nøyaktigheten hvis dette gjøres riktig^[31]. Det er ikke alle orbitaler som kan låses i de forskjellige basis-settene, men det er noen alternativer til hver atomtype. (Dette blit testet i kap.7). Benevningen er av typen *Al.2p*, der det ytterste skallet som låses er angitt. I dette tilfellet låses altså alle skall til og med 2p, dvs: 1s, 2s og 2p.

For en fullstendig oversikt henvises det til hjemmesiden til programmet^[32].

4.4.1.4 Symmetri

Man kan velge å gjøre geometri-optimeringer med symmetri-begrensninger. CPU-tiden vil gå vesentlig ned på grunn av at man reduserer antall frihetsgrader betraktelig. Programmet finner

selv symmetrien fra input-datene, og man kan i tillegg definere ønsket symmetri selv. For oversikt over symmetrier, se hjemmesiden til SCM^[33].

4.4.1.5 Geometri-optimering

ADF bruker Quasi-Newton-metoden i sine geometri-optimeringer^[34] (se kap. 6).

4.4.1.6 Linear Transit (LT)

Dette er en måte å finne et reaksjonsmønster, transisjonstilstand eller energi-barriere på. Her varieres en valgfri koordinat i en valgfri steglengde og –antall. For eksempel kan man variere avstand, vinkel eller torsjonsvinkel i et system, men man kan kun variere én parameter av gangen. Egentlig er denne en rekke av geometri-optimeringer med en fastlåst parameter.

4.4.1.7 Ladninger

Det er tre forskjellige metoder i ADF som kan brukes for å beskrive ladningsfordelingen i et molekyl: *Mulliken*, *Hirshfeld* og *VDD*. Vi har brukt mulliken-ladninger i denne oppgaven. Enkelt sagt kan vi si at hvis vi summerer de forskjellige bidragene fra elektronenes bølgefunksjoner tilhørende et spesifikt atom i molekylet, finner vi ut hvor stor elektron-ladning dette atomet har. Denne størrelsen kan vi trekke fra kjerneladningen til atomet, og dermed finne en netto ladning til atomet.

4.4.2 GAUSSIAN

4.4.2.1 Innledning

Programmet er anerkjent og populært og derfor mye brukt. Programmet ble opprinnelig skrevet av John Pople, og navnet GAUSSIAN stammer fra hans bruk av gaussiske funksjoner for å øke hastigheten på beregningene^[35]. Dette er en av de eldste og mest tradisjonsrike beregningsprogrammene.

4.4.2.2 Forskjeller mellom GAUSSIAN og ADF

Gaussian bruker Gaussian-type-orbitaler (GTO), i motsetning til ADFs STO. Motivasjonen er at GTO er lettere å håndtere numerisk. En gaussisk funksjon multiplisert med seg selv vil gi en ny gaussisk funksjon, dessuten vil denne typen kurver ikke ha knekkpunkter.

Basis-settene til GAUSSIAN er bygget opp på omtrent samme måte som ADF. Bruk av *split valence set* legger mer vekt på valensorbitalene. Basis-settene er på formen X-YZg, der X,Y,Z

er et antall basisfunksjoner. X er antall basisfunksjoner for kjerneorbitalene, Y og Z er antall basisfunksjoner for henholdsvis de lokaliserte og diffuse valensorbitalene. Det er også mulig å legge til basisfunksjoner som tar hensyn til polarisering (betegnet *), funksjoner som beskriver skall med høyere kvantetall. I og med at gaussiske funksjoner avtar som e^{-r^2} blir beskrivelsen mindre nøyaktig når elektronene er langt unna kjernen. Dette kan det imidlertid kompenseres for ved å legge til ekstra basisfunksjoner for tilfeller der elektronene er langt unna kjernen (betegnet +)^[36].

I ADF kan man benytte *frozen core* for å forenkle beskrivelsen av kjerneorbitalene, og GAUSSIAN har en noe liknende variant. *Effective core potential* (ECP) bytter kjerneelektronene ut med et potensial, og dermed forsvinner basisfunksjonene som beskriver dem. Av den grunn går regnetiden ned. Dette potensialet kan også brukes for å beskrive eventuelle relativistiske effekter, som hovedsaklig har utspring i kjerneområdet^[37]. Noe av utfordringen til ECP er å beskrive overgangen mellom det introduserte potensialet og valensorbitalene som beskrives på ”vanlig” måte av basisfunksjoner. I overgangen må potensialet forsøke å etterligne interaksjonen mellom kjerneelektroner og valenselektroner^[38].

På de innledende testene vi gjorde (se kap 7) viste det seg at GAUSSIAN hadde i størrelsesorden dobbelt så lang regnetid som ADF.

5 Molekylmekanikk

5.1 Innledning

Vi har sett på hvordan man kan gjøre kvantemekaniske beregninger, som er gode og nøyaktige. Problemet er at de er svært kostbare å arbeide med. Ofte er man interessert i systemer som har mange atomer, for eksempel proteiner eller polymerer, og da blir den kvantemekaniske framgangsmåten altfor krevende. For å kunne gjøre beregninger på slike store systemer ($\sim >100$ atomer) bør man bruke kraftfelt. Selv om man stadig prøver å gjøre overføringsgraden større er ofte et kraftfelt bygget opp av parametre som er tilpasset til et spesielt system. Empiriske data og kvantemekaniske beregninger danner grunnlaget for å lage disse parametrene. Den vanligste måten er å se på atomene som ladede kuler festet sammen med fjærer^[39] og bare se på systemet som en funksjon av posisjoner^[40]. På engelsk kalles denne metoden Molecular Mechanics (MM).

5.2 Tradisjonelle kraftfelt

Kjente programmer som baserer seg på tradisjonelle kraftfelt er blant andre GROMOS^[41], AMBER^[42] og CHARMM^[43]. Vanligvis er et kraftfelt basert på inter- og intramolekylære krefter. Vi deler opp energi-uttrykket i disse to delene:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{ikke-bundet}} + E_{\text{bundet}} \quad (5.1)$$

5.2.1 Intermolekylære krefter

I dag er det mest vanlig å dele de intermolekylære kreftene inn i to deler; elektrostatiske interaksjoner (Coulombs lov) og van der Waals-krefter.

5.2.1.1 Elektrostatiske krefter

De forskjellige atomenes elektronegativitet vil gi opphav til en ujevn fordeling av elektroner i systemet. Den enkleste måten er å betrakte atomene som punktladninger, slik at bidraget til systemets potensielle energi blir

$$E_c = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (5.2)$$

5.2.1.2 van der Waals-krefter

Det viser seg fra eksperimenter at reelle gasser ikke oppfører seg som ideelle gasser, noe som første gang ble dokumentert av van der Waals. Disse avvikene kalles gjerne van der Waals-krefter^[44]. Disse kreftene består av en frastøtende kraft, på korte avstander, og en tiltrekkende kraft på lange avstander. Den tiltrekkende kraften kalles ofte *London dispersion force*.

Ladningene i et system er fluktuerende og påvirkes av det lokale miljøet. Dipoler dannes og er opphavet til tiltrekkende krefter, som virker over store avstander. Disse kreftene er ikke veldig sterke. De frastøtende kreftene er derimot ganske sterke. Opphavet til disse kreftene er Paulis eksklusjonsprinsipp, som forbyr elektroner å ha samme kvantetall i et system. Elektronene rekonfigurerer seg for å unngå romlig overlapp og det dannes dipoler. Disse frastøtende

kreftene er proporsjonale med $\frac{1}{r^6}$.^[45]

I et system vil det være stadig varierende tiltrekkende og frastøtende krefter som er involvert, som gjør det vanskelig å finne eksakte løsninger. Men i 1931 ble det foreslått en tilnærming

av Lennard-Jones, uten noen teoretisk begrunnelse, men som viser seg å stemme overraskende bra^[46].

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.3)$$

Her er ε dybden på potensialbrønnen, og σ er den distansen der potensialet er null. Det første leddet beskriver frastøtningen mellom to atomer, og det andre leddet beskriver tiltrekningen. Den tiltrekkende kraften, som er proporsjonal med r^{-6} , finnes det teoretiske beskrivelser for^[47], men den frastøtende kraften, proporsjonal med r^{-12} , er valgt mye på grunnlag av beregningsmessige hensyn, i og med at den er kvadratet av det tiltrekkende leddet^[48]. Egentlig skulle vi forventet en eksponensiell form på det frastøtende leddet, men likevel er Lennard-Jones-potensialet en populær framgangsmåte og mye brukt^[48].

5.2.2 Intramolekylære krefter

Nå skal vi se på krefter som virker mellom bundne atomer, og i all hovedsak er det tre forskjellige elementer vi skal diskutere; bindingslengder (l), vinkler mellom 3 atomer (a) og torsjonsvinkler (t). Dermed blir det første leddet i ligning (5.1)

$$E_{bundet} = E_l + E_a + E_t \quad (5.4)$$

Det er energetisk krevende å forandre bindingslengdene mellom atomene, og det elektriske potensialet i et system avhenger mye av dem. Tidligere ble det nevnt at atomenes bindinger kan betraktes som fjærer, og potensial kan da enkelt beskrives ved hjelp av en harmonisk oscillator med senter i likevektslengden, r_0 , på formen

$$E_l = \frac{k}{2}(r - r_0)^2 \quad (5.5)$$

Dette er en tilstrekkelig tilnærming nær likevektsverdien og er billig beregningsmessig. Vi noterer oss at energien går mot uendelig med økende r , og en mer nøyaktig beskrivelse kan vi få ved å innføre Morse-potensialet

$$V(r) = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \quad (5.6)$$

der D er dybden og a er bredden på potensialbrønnen, og r_0 er likevektsavstanden. Se fig (5.1) for å se forskjellen på harmonisk oscillator og Morse-potensialet.

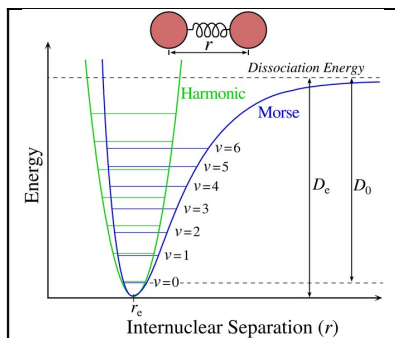


Fig 5.1^[49] Forskjellen mellom separasjonsenergien for en harmonisk oscillator og Morse-potensialet.

Energi-uttrykket for vinkel-bøyning mellom tre atomer kan sammenlignes med uttrykket for strekk av bindinger, og kan også uttrykkes ved hjelp av harmonisk oscillator,

$$E_a = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (5.7)$$

På grunn av at det kreves mindre energi for å endre en vinkel vekk fra likevektsverdien enn å strekke en binding, vil kraftkonstanten, k , være mindre her^[50]. I tillegg skiller dette leddet seg fra uttrykket for bindingslengden i og med at en vinkel ikke kan gå mot uendelig, men er periodisk.

Det siste leddet man inkluderer i den intramolekulære sammenhengen er torsjonsuttrykket, eller 1-4 leddet. Energien er på formen

$$V(\omega) = \frac{k}{2}(1 + \cos((n\omega - \gamma))) \quad (5.8)$$

som beskriver dreining om en n -tallig rotasjonsakse, med γ som en justeringsvinkel for å finne rett minimumsposisjon.

I noen kraftfelt betraktes torsjonsleddet som en del av de intermolekulære kreftene^[51]. For eksempel vil en sentral bidrags giver til økt energi være de frastøtende kreftene mellom (de ubundne) hydrogen-atomene ved rotasjon omkring C-C-aksen i etan.

Selv om systemer ofte kommer i strukturer der alle atomene er bundet sammen, så stopper vi gjerne å regne vekselvirkende atomer som intramolekulære ved fjerde ledd. Avstanden mellom det første og femte atomet er typisk så stor at vi kun trenger å se på de intermolekulære kreftene mellom dem.

Det samlede energiuttrykket med alle de overnevnte elementene kan dermed uttrykkes slik

$$E = \sum_{lengde} \frac{k}{2} (r - r_0)^2 + \sum_{vinkel} \frac{k}{2} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{torsjon} \frac{k}{2} (1 + \cos(n\theta - \gamma)) + \sum_{ikke-bunden} \left[4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) + \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 |r_1 - r_2|} \right] \quad (5.9)$$

5.2.3 Diskusjon

Bruk av kraftfelt har altså bidratt til at man kan gjøre beregninger på større systemer, som da ofte er de mest interessante. Men selv om systemene kan være store (flere tusen atomer) vil det kunne bli store feil når man ikke bruker kvantemekaniske beregninger. Dessuten er man avhengig av å ha gode parametre som input. Disse parametrene er gjerne basert på kvantemekanikk, men på små systemer, og derfor kan det være en utfordring å beskrive et stort systems oppførsel. Det finnes også kraftfelt som baserer seg fullt, eller delvis, på empiriske data.

En annen stor utfordring er å kunne beskrive ladningsfordelingen. Ladningene forandrer seg med tid og omgivelser, noe som er vanskelig å reprodusere i et kraftfelt. På grunn av atomers forskjellige oppførsler i forskjellige omgivelser er det vanskelig å beskrive alle typer sammensetninger av atomer. Derfor vil kraftfelt-parametre som er basert på samme system som det gjøres beregninger på være de beste. Overføringsgraden til ulike systemer er begrenset. I kvantemekaniske beregninger må man inkludere atom-numre, sammen med geometri, total ladning og spinn som input. I kraftfelt er det ikke et eksplisitt behov å inkludere ladning og spinn, men man må gjerne beskrive atomet bedre. For eksempel kan det være nødvendig å definere hvilken hybridisering et spesielt atom har, for å finne likevektsgeometriene^[52].

5.3 Molekyldynamikk (MD)

Det er også mulig å involvere en tidsavhengighet, det vil si at man tillater at atomer kan flytte på seg og gjerne gir dem en starthastighet. Dette kalles molekyldynamikk (MD). Men ved å innføre en tidsakse vil man også gjøre beregningen vesentlig dyrere. Riktignok blir enkeltberegningene ganske like som i MM (dog må man legge til ledd for kinetisk energi), men i MD må man gjøre mange slike beregninger for å kunne beskrive dynamikken tilstrekkelig. En annen vesentlig forskjell er at man gjerne definerer totalenergien til systemet på forhånd, ved hjelp av temperaturen, mens i MM søker man etter en tilstand som minimerer

energien. Dessuten vil det ikke være like rett fram å tillate reaksjoner mellom atomer i kraftfelt-metoden som i kvantemekanikk, i og med at alt må pre-defineres ved hjelp av parametrene. I en slik beregning involverer man flere elementer av vitenskapsteori; numeriske metoder til utregningen fra matematikk, mekanikk fra fysikk, kjennskap til kjemiske egenskaper samt dataalgoritmer til beregningene. Siden alt går temmelig fort i atomenes verden, er det ikke spesielt lang tidsakse det beregnes over. Mellom 1 nanosekund (10^{-9} s) og 1 mikrosekund (10^{-6} s) er vanlig, med en samplingstid på ca 1 femtosekund (10^{-15} s). Selve beregningene kan likvel ta veldig lang tid.

Noen programmer inneholder kun MM, mens andre inneholder MD. Vi skal nå se nærmere på kraftfeltprogrammet som ble brukt i denne oppgaven og som treningssettet ble laget for. Programmet kan gjøre både tradisjonelle geometri-optimeringer og dynamiske beregninger.

5.4 ReaxFF

Historien til ReaxFF er ganske kort, det er kun sju år siden den aller første publikasjonen kom, da parametre for hydrokarboner ble lansert i 2001. Bak programmet står California Institute of Technology, med Adri van Duin og William Goddard i spissen. Formålet med å utvikle ReaxFF var å dekke gapet mellom kvantemekaniske beregninger (QM) og Empiriske kraftfelt (EFF). QM har sin styrke i bruksbredde og nøyaktighet der EFF har en svakhet, men der QM må begrense seg til dynamiske reaksjoner under 100 atomer kan EFF ha flere tusen. Det er satt tre kriterier i bunn for ReaxFF; metoden skal ikke ha diskontinuetet i energi og krefter (også i reaksjoner), hvert element er beskrevet av kun én type parametre (automatisk tilpasning til omgivelsene) og man skal ikke trenge å pre-definere bindingsforholdene før beregningen starter.^[53]

5.4.1 Treningssett

Parametrene er fundamentet i alle ReaxFF-beregninger. Disse parametrene er tilpasset et såkalt treningssett. Et treningssett består av en samling kvantemekaniske beregninger som er gjort på små, håndterlige systemer. Settet skal helst inneholde geometrier, ladninger og energier for så mange relevante systemer som mulig, for det skapte kraftfeltet vil aldri kunne bli bedre enn de originale kvantemekaniske beregningene som er i bunn. Det å lage et treningssett er en omfattende jobb, derfor er det viktig å inkludere de riktige strukturene for å gjenskape de kjemiske egenskapene i kraftfeltet best mulig. Disse parametrene er den viktigste faktoren for kvaliteten på alle beregninger i ReaxFF.

5.4.2 Energiuttrykket

ReaxFF bruker flere ledd for å beskrive energien. Vi skal ikke gå inn på alle leddene, men vi skal ta en nærmere titt på noen av dem og det som er spesielt med ReaxFF.

5.4.2.1 Bond Order

Mange kraftfelt er basert på harmonisk oppførsel, og forutsetter at bindingene holder seg innen 75% av likevektspunktet^[53]. Problemet blir da at kraftfeltet ikke er i stand til å beskrive energiforløpet når en bindingslengde strekkes langt, som er tilfellet når en binding brytes. ReaxFF er et program som tillater at bindinger brytes og dannes og løser utfordringen i overgangene ved å innføre en egen funksjon for Bond Order (BO). Som følge av det vil bindingsenergien være avhengig av denne funksjonen. Denne funksjonen står i sentrum av ReaxFF sitt potensial^[54].

I ReaxFF predefinerer man ikke bindinger før beregningene, det skal funksjonen for bond order sørge for automatisk underveis. Funksjonen avhenger kun av avstanden mellom to atomer, og alle kombinasjoner med to atomer inkluderes. Verdien for BO_{ij} regnes ut for hver iterasjon i beregningen. Rekkefølgen blir enkelt sagt på følgende måte: Bond distance -> Bond Order -> Bond Energy^[55].

Uttrykket for den ukorrigerede bond order, BO'_{ij} , ser slik ut

$$BO'_{ij} = BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} = \exp\left(p_{bo,1} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\sigma}}\right)^{p_{bo,2}}\right) + \exp\left(p_{bo,3} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\pi}}\right)^{p_{bo,4}}\right) + \exp\left(p_{bo,5} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\pi\pi}}\right)^{p_{bo,6}}\right) \quad (5.10)$$

ReaxFF skiller mellom bidragene fra σ , π og $\pi\pi$ -bindinger, der

$p_{bo,1}$, $p_{bo,3}$, $p_{bo,5} < 0$ og $p_{bo,2}$, $p_{bo,4}$, $p_{bo,6} > 0$ er parametre som må fastsettes, og r_{σ} , r_{π} og $r_{\pi\pi}$ er referanselengder på bindingene^[56]. Hvis $BO_{ij}=0$ betyr det ingen binding mellom atom i og j , mens $BO_{ij}=1, 2$ eller 3 betyr henholdsvis enkeltbinding, dobbeltbinding og trippelbinding. Atomene kan med andre ord ha ulike bindingstilstander i forhold til andre atomer, det er kun avstanden mellom atomene som avgjør størrelsen på BO_{ij} (i tillegg til de fastsatte parametrene i ligning (5.11))

Fig. 5.2 viser et eksempel: bond order som funksjon av interatomær avstand for C-C i etyn, C_2H_2 :

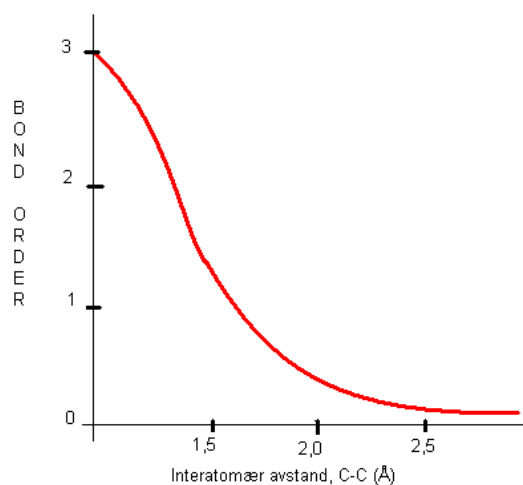


Fig 5.2 Bond order som funksjon av avstand mellom karbonatomene i etyn, C_2H_2 ^[57].

Hvis man summerer opp alle BO_{ij} for et atom, skal verdien i teorien være den samme som antall valenselektroner i det ytre skallet. Summen skal altså være 1 for hydrogen, 3 for aluminium og indium og 5 for arsen. Men dette er ikke alltid tilfellet, og derfor har ReaxFF korreksjonsfaktorer.

$$BO_{ij}^{\sigma} = BO'_{ij}{}^{\sigma} * f_1(BO_{ij}^{\sigma, \pi, \pi\pi}) \quad (5.11)$$

$$BO_{ij}^{\pi} = BO'_{ij}{}^{\pi} * f_2(BO_{ij}^{\sigma, \pi, \pi\pi}) \quad (5.12)$$

$$BO_{ij}^{\pi\pi} = BO'_{ij}{}^{\pi\pi} * f_3(BO_{ij}^{\sigma, \pi, \pi\pi}) \quad (5.13)$$

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (5.14)$$

$f_i(BO_{ij}^{\sigma, \pi, \pi\pi})$ ($i=1,2,3$) er sammensatte korreksjonsfunksjoner som avhenger av differansen mellom antall valenselektroner, val_i , og den totale BO rundt et atom

$$\Delta_i = -val_i + \sum BO'_{ij} \quad (5.15)$$

og i tillegg er det i korreksjonsfunksjonene inkludert en korreksjon for eventuelle ledige elektronpar. Korreksjonen fjerner urealistiske og svake bindinger, men beholder de sterke bindingene intakt. Verdt å merke seg er at korreksjonen kun gjelder for molekyl-systemer, ikke for metaller. Figur 5.3 viser hva korreksjonen gjør for bindingsforholdene i etan.

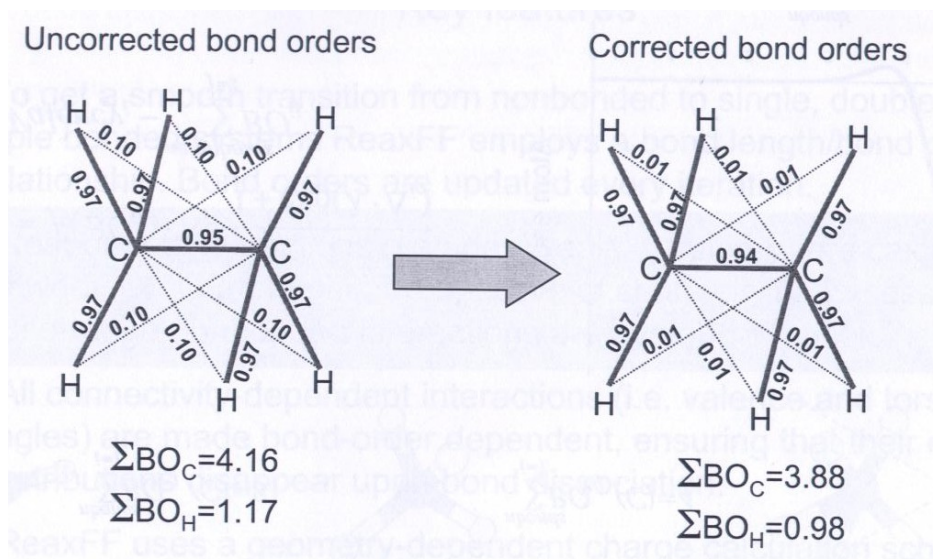


Fig. 5.3. Viser hvordan korreksjonsfunksjonene retter opp bond order i ReaxFF^[61].

De korrigerte uttrykkene for bindingsforholdene brukes til å finne bindingsenergien

$$E_{bond} = -D_e^\sigma BO_{ij}^\sigma \exp\left(p_{be,1}(1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be,2}})\right) - D_e^\pi BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} BO_{ij}^{\pi\pi}, \quad (5.16)$$

der $D_e^{\sigma/\pi/\pi\pi}$ og $p_{be,i}$ er parametre.

I tillegg er det i ReaxFF ledd som kompenserer for feil i energittrykket. Hvis et atom har ”feil” BO også etter korreksjonsfunksjonene, er det egne ledd som skal korrigerer energien hvis BO er for stor, E_{over} , eller for liten, E_{under} , såkalte *penalty terms*. Når elektroner i ledige elektronpar danner bindinger med andre atomer, kompenseres det med en energifaktor. Det er i tillegg egne energiledd for 3-atomig vinkelavhengighet og 4-atomig torsjonsavhengighet, med korreksjonsledd, samt et eget ledd for hydrogen-bindinger^[58]. Det er med andre ord et intrikat system som beskriver bindingsenergien i ReaxFF, men det som er felles for alle uttrykk er at de går mot null når BO går mot null^[59]. Det vil si at alle energibidrag som er bindings-avhengig (dvs: inneholder BO) skal forsvinne når bindingene brytes. Dette er for å sikre en glatt energikurve, og dette er helt sentralt for å kunne beskrive energien i et dynamisk system, som ReaxFF har som formål å gjøre. Det er ikke alltid at absolutt alle energileddene er nødvendige i beregningene, og de kan dermed settes til null.

5.4.2.2 Ikke-bundne krefter

I ikke-reaktive kraftfelt utelater man gjerne å inkludere elektrostatiske krefter mellom bundne atomer. Dette kan man ikke gjøre i dynamiske systemer, og i ReaxFF beregnes alle

intermolekylære krefter mellom alle atompar, uavhengig av bindingsforhold^[59]. Dermed unngår man å støte på problemer når bindinger oppløses.

ReaxFF bruker Coulomb- og van der Waals-krefter for å beskrive de ikke-bundne energitermene. Men atomer som er i et bindingsforhold eller deler vinkel (1-2 og 1-3 ledd) får en unaturlig sterk innvirkning på det ikke-bundne energiledet. Dette unngås ved såkalt skjerming, som er inkludert i energitermene fra Coulombs lov

$$E_{coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{1/3}} \quad (5.17)$$

Van der Waals-interaksjonene beskrives av et Morse-potensial

$$E_{vdWaal} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad (5.18)$$

$$\text{der } f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{p_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_w} \right)^{p_{vdW1}} \right]^{1/p_{vdW1}} \quad (5.19)$$

er bidraget fra skjerming.

Vi noterer oss at det også her er parametre involvert i uttrykkene. *Tap*, som vi finner i begge leddene, er Taper-korreksjon^[59]. Denne korreksjonen er en funksjon som avhenger av cut-off-radien til systemet. Cut-off-radien er avstanden der man slutter å regne atomer som bundet. Funksjonen er et polynom og er valgt slik at den 1., 2., og 3. deriverte av de ikke-bundne interaksjonene, som funksjon av avstand, er kontinuerlige og går mot null ved cut-off-radien^[58]. Det vil si at hvis to atomer er i en avstand nøyaktig lik cut-off-radien vil (det intermolekylære) energibidraget fra dette atompåret være null.

5.4.2.3 Ladninger

For å kunne beregne den elektrostatiske energien, må man ha informasjon om ladningsfordelingen i systemet. Men det er svært vanskelig å håndtere ladninger i MD, og det koster ofte mye beregningsmessig, så også for ReaxFF^[60]. For å forenkle noe skiller det ikke mellom elektroner og kjerner i dette programmet. Dermed vil alle atomer bli betraktet som punktladninger^[61]. Et atom kan forandre ladningen som følge av omgivelsene, slik at et karbon nært et hydrogen gjerne er positivt ladet, mens det nært et oksygen gjerne er negativt ladet^[62]. Ladningsparametrene består av elektronegativitet, kjemisk hardhet og en skjermings-

parameter. Disse blir optimert for å forsøke å reprodusere ladningsfordelingene fra de kvantemekaniske beregningene.^[62] Det finnes flere metoder for å regne ut ladninger. ReaxFF bruker Electronegativity Equalization Method (EEM) til å finne de geometri-avhengige punktladningene^[63]. ReaxFF har opplevd problemer med å klare å beskrive systemer som har netto ladninger^[64].

5.4.3 Programbeskrivelse

ReaxFF er ikke like rask sett i forhold til andre kraftfelt-programmer. Dette kommer fortrinnsvis av at det er et komplisert potensial-ledd som inneholder mange eksponensialfunksjoner, som er beregningsmessig kostbart^[65]. Likevel er programmet betydelig mindre kostbart enn dem som er basert på QM. Det er designet til bruk av MD, i tillegg til MM, på både periodiske strukturer og molekyler. En hake ved dette programmet er at resultatet avhenger av kvaliteten, og tilgangen på parametre. Det er pr i dag kun en håndfull atomkombinasjoner som er blitt parametrisert. Programmet er gratis, så også parametrene som er laget til programmet, og brukermanual ligger på programmets hjemmeside^[66]. For å kjøre programmet trenger man programmet og minimum fire filer: *exe*, som starter programmet, *ffield*, som er kraftfelt-parametrene der bindinger, vinkler, torsjonsvinkel o.l. blir beskrevet, *control*, der rammebetingelsene bestemmes (temperatur, antall iterasjoner, konvergenskrav, osv) og *geo*, som er input-geometri. I denne fila kan man også innføre *restraint*, som vi har benyttet i denne oppgaven.

5.4.4 Restraint

Det er fullt mulig å gjøre scan lignende det som ble gjort i ADF. Dette blir gjort ved å innføre en *restraint*, et ekstra energiledd. En definert kraftstørrelse legges til uttrykket i ReaxFFs potensial og sørger for at det er energetisk gunstig å holde den gitte strukturen. Dette energileddet kan brukes for å holde bindingslengder (BOND), vinkler (ANGLE) eller torsjonsvinkel (TORSION) i en ønsket størrelse. Energileddet (i dette tilfellet for bindingslengde) er på formen

$$E_{restraint} = Force1 * \left[1 - \exp(-Force2 * (R_{ij} - R_{12})^2) \right] \quad (5.20)$$

der *Force1* og *Force2* defineres av bruker og R_{12} er den ønskede avstanden. I *geo*-fila definerer man den ønskede geometrien, i dette tilfellet for vinkel, gjennom følgende tekststreng:

```
ANGLE RESTRAINT 2 5 8 100.000 500.000 5.000
```

Her defineres type restraint, atomnumre på involverte atomer, ønsket verdi på restraint-geometrien, og de to kraftverdiene, *Force1* og *Force2*, som er parametre i energiledet.

Det er ikke sikkert at det er energetisk optimalt å bli i den ønskede strukturen, til tross for det ekstra energiledet. Dette skiller seg dermed noe fra *linear transit* i ADF, som er en serie med fastlåste (*constrained*) geometrier.

6 Geometri-optimering

Det som ofte er det mest sentrale i beregninger på molekyler er å finne et energi-minimum, eller grunntilstanden til systemet. Dette kalles for geometri-optimering. De aller fleste molekyl-strukturene er så sammensatte at det ikke er rett fram å finne den mest stabile konfigurasjonen. Som regel er det mange likevektsgeometrier på energioverflata, og disse kalles *lokale minimum*. Den geometrien som har den laveste energien, og dermed er mest stabil, kalles for det *globale minimum*. Det er ikke alltid man vet om man har truffet et lokalt eller det globale minimum i en geometri-optimering, da minimeringsmetodene leter etter lavere energi-tilstander i forhold til der man starter fra. Det kan ofte være nødvendig med flere forskjellige start-strukturer for å lokalisere det globale minimum^[67]. Dette kan vi se eksempler på i denne oppgaven (kap 8).

En energioverflate kan sammenlignes med et landskap i naturen, med høydetrug og daler. Vi vil gjerne ende opp i dalbunnen, der energien er minst. Metodene som brukes for å finne ”dalbunnen” kan sammenlignes med å legge en ball i en gitt posisjon, og så skal metoden gjøre samme jobben som det gravitasjonen ville gjort i et reelt tilfelle. Det mest vanlige er å flytte på noen av atomene og se hvordan energien forandrer seg. Man ser på gradienten til energien og følger retningen der energien synker. Disse metodene baserer seg på energigradienten. De enkleste bruker 1.deriverte, og de mer avanserte bruker både 1.- og 2.deriverte.

Steepest descent bruker den 1.deriverte for å finne minimum^[68]. Ved å følge gradienten i et punkt vil man bli ledet ”rett ned bakken” mot minimum. Riktignok blir man ledet i rett retning, men det er verre å finne hvor langt det er. Alternativet er å bruke *line search*, som kan peke ut retningen og følge den til gradienten skifter fortegn, eller å bruke *arbitrary step approach*, der man søker seg stegvis framover. En annen metode som baserer seg på den 1.deriverte er *conjugate gradients minimisation*, som ligner på *steepest descent* i starten, men

i denne metoden er gradienten og retningen på de etterfølgende søkene ortogonale, og leter dermed ikke like ”rett fram” som steepest descent. Disse metodene er gode for å forlate høyenergi-områder, når startpunktet er langt unna minimum.

Newton-Raphson og *Quasi-Newton* bruker i tillegg den 2. deriverte av energikurven til å finne minimum og er dermed mer nøyaktige enn de overnevnte. *Newton-Raphson* er den dyreste metoden av disse to og bruker både Hessian-matrisen (kvadratisk matrise med andrederiverte av energifunksjonen) og den inverse Hessian-matrisen for å finne neste steg. Dette gjør at metoden ikke egner seg for systemer med mer enn ca 100 atomer^[69]. *Quasi-Newton-metoden* regnes som ”state of the art” i dag. For kvantemekaniske beregninger er denne metoden den mest populære. Metoden går ut på at man antar at funksjonen er tilnærmet kvadratisk i et område rundt minimum, og bruker gradienter og Hessian-matriser, dvs den 1.- og 2. deriverte, for å tilnærme seg minimum. Den store fordelene med denne metoden er at man ikke trenger å regne Hessian-matrisen og den inverse Hessian-matrisen for hvert steg. Isteden bruker man de etterfølgende gradientvektorene underveis til å oppdatere matrisene. Ved å gjøre dette sparer man seg for mange beregninger som koster mye.

Det er viktig å velge den metoden som passer best til beregningen som skal gjøres. Ofte brukes de mer robuste metodene (1. deriverte) i starten på et søk, mens de mer nøyaktige metodene (basert på den 2. deriverte) overtar i nærheten av energiminimum^[70].

7 Validering av program til treningssettet

Før vi startet med å samle data til treningssettet måtte vi velge hvilket program vi skulle bruke. I de publiserte artiklene, der lignende arbeid er gjort, er de fleste treningssettene laget med en versjon av programmet JAGUAR, og som regel med B3LYP-funksjonal og 6-31G** basis-sett^[69]. Vi ønsket å bruke programmet ADF fordi GAUSSIAN har vist seg å skalere dårlig på tungregnemaskinen, mens ADF er mer effektiv. I tillegg gir også ADF muligheten til å gjøre periodiske beregninger gjennom *ADF BAND*, og ga oss dermed muligheten til å ha samme program til begge typer beregninger i treningssettet. Men for å kunne bruke dette programmet måtte det valideres. Vi valgte å sammenligne ADF2007-beregningene med GAUSSIAN 03. Dette programmet har blitt brukt tidligere for å lage treningssett til ReaxFF, og vil derfor være en god pekepinn på om ADF-beregningene vil være i samsvar med det som tidligere er gjort.

I denne oppgaven vil alle energier være oppgitt i *kcal/mol*, avstander i \AA , og vinkler i *grader*.

1. Valg av basis-sett, ADF

I ADF valgte vi å teste basis-settene TZP og det utvidede TZ2P. Testingen ble utført på to forskjellige systemer, $\text{Al}_2\text{As}_2\text{H}_{10}$ (fig.1 vedlegg 1) og $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring (fig 2. vedlegg 1), der vi målte geometrier. I alle beregninger ble det brukt frozen core på arsen, As.3p, mens aluminium og hydrogen ikke hadde noen låste orbitaler. Tabell 7.1 viser sammenligningen mellom de to basis-settene.

| Molekyl | | TZP/GGA BLYP | TZ2P/GGA BLYP |
|--|----------|--------------|---------------|
| $\text{Al}_2\text{As}_2\text{H}_{10}$ | Al-As-Al | 127,4 | 128,4 |
| $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring | As-Al-As | 110,9 | 110,5 |
| $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring | As-Al-H | 124,6 | 124,7 |
| $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring | Al-As-H | 115,4 | 115,3 |

Tab.7.1 Geometri-sammenligning mellom to forskjellige basis-sett: TZP og TZ2P

Alle andre målte geometrier i de to systemene var like med en nøyaktighet på 0,01 \AA og 0,1°.

Av disse resultatene konkluderte vi med at vi fint kan bruke TZP basis-sett uten at det forringer kvaliteten på beregningene.

2. GAUSSIAN- og ADF-testing

Til GAUSSIAN-beregningene valgte vi å bruke et stort basis-sett, 6-311G**, samt B3LYP-funksjonal. I ADF brukte vi TZP BLYP, med 3 forskjellige varianter av frozen core; *stort* (Al, As.3p, In.4p), *middels* (Al.2p, As.3p, In.4p) og *lite* (Al.2p, As.3d, In.4d). I noen beregninger ble også effective core potential (ECP) brukt i GAUSSIAN. Kun et representativt utvalg av størrelser er tatt med, og presenterer her to reaksjoner i tabell 7.2:

(1): $2*\text{AlH}_3\text{AsH}_3$ (fig. 3, vedlegg 1) \rightarrow $\text{Al}_2\text{As}_2\text{H}_{10}+\text{H}_2$ (fig. 1, vedlegg 1) og

(2): $\text{As}_2\text{InAlH}_8$ (fig.4 vedlegg 1)+ H_2 \rightarrow $\text{As}_2\text{InAlH}_{10}$ (fig.5 vedlegg 1).

| Molekyl | | GAU | GAU (ECP) | ADF, lite | ADF, middels | ADF, stort |
|---------------------------------------|----------|-------|-----------|-----------|--------------|------------|
| AlH_3AsH_3 | Al-As | 2,70 | 2,73 | 2,78 | 2,76 | 2,74 |
| $\text{Al}_2\text{As}_2\text{H}_{10}$ | Al-As | 2,68 | 2,70 | 2,75 | 2,73 | 2,71 |
| H_2 | H-H | 0,74 | 0,74 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| $\text{As}_2\text{InAlH}_8$ | As-In | 2,99 | | 3,19 | 3,07 | 3,02 |
| $\text{As}_2\text{InAlH}_9$ | As-H | 1,51 | | 1,55 | 1,53 | 1,52 |
| $\text{As}_2\text{InAlH}_{10}$ | As-In | 3,03 | | 3,19 | 3,04 | 3,04 |
| AlH_3AsH_4 | H-As-Al | 120,2 | 119,9 | 121,1 | 121,0 | 120,9 |
| $\text{Al}_2\text{As}_2\text{H}_{11}$ | Al-As-Al | 125,7 | 124,3 | 130,9 | 127,9 | 127,4 |

| | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| As ₂ InAlH ₁₀ | In-As-Al | 135,8 | | 137,9 | 140,5 | 140,1 |
| As ₂ InAlH ₁₁ | In-As-Al | 123,0 | | 129,2 | 126,6 | 127,2 |
| | $\Delta E(1)$ | 11,04 | 10,24 | 12,51 | 10,55 | 10,56 |
| | CPU-tid (2) | 61 min | | 22 min | 26 min | 27 min |
| | $\Delta E(2)$ | 27,6 | | 14,36 | 20,05 | 20,13 |

Tab. 7.2 Sammenligninger i energier og geometrier for GAUSSIAN og ADF med forskjellige basis-sett.

Vi merker oss at det er relativt store avvik mellom *GAUSSIAN* og *ADF, lite*. Tendensen i beregningene viste at mange bindingslengder og –vinkler hadde avvik på over 5%, eller ca 0,2Å og 5°, samt til tider store avvik på reaksjonsenergier. Forskjellene mellom *GAUSSIAN* og *ADF, middels* var mindre. Med få unntak holdt avvikene i bindingslengde- og vinkel seg under 5%, oftest under 3%. Det var noe større avvik i reaksjonsenergiene, det største avviket var på 14 kcal/mol. Resultatene med *ADF, stort* la seg som regel mellom *GAUSSIAN* og *ADF, middels*, som man på forhånd kunne anta. Det var derfor også her godt samsvar i størrelsene på lengder og vinkler. Reaksjonsenergiene til *ADF, stort* var i alle tilfeller mindre enn 1 kcal/mol avvikende fra *ADF, middels*, så den totale forskjellen mellom de to sistnevnte metodene var minimale. Til slutt merker vi oss at CPU-tiden til ADF var under halvparten av GAUSSIAN.

Vi vurderte testresultatene fra ADF som tilfredsstillende og valgte derfor å gå for dette programmet. På grunn av den minimale differansen mellom *ADF, middels* og *ADF, stort* valgte vi den billigste løsningen, altså førstnevnte, mens den aller billigste løsningen *ADF, lite* ble ansett for å være for unøyaktig. Dermed ble også alternativet med GAUSSIAN (ECP), valgt bort.

8 Treningssettet

8.1 Innledning

Den desidert største delen av dette prosjektet har vært å samle inn data til treningssettet, gjort med ADF. Etter mye prøving og feiling endte vi til slutt opp med 72 optimerte geometrier og 45 scans, tilsammen 975 geometristrukturer, som dannet treningssettet for InAs/AlAs. Det er brukt hydrogen som terminering, der det var behov for det. Dette gjorde vi for å terminere åpne valenser, og skape ønskede bindingsforhold i molekylet. De aller fleste strukturene i treningssettene består av *closed shell*-strukturer, der alle molekylorbitalene har enten ingen eller to elektroner, altså null netto spinn. I starten prøvde vi i tillegg å holde oss til strukturer

der oktett-regelen er oppfylt, og for å oppnå det måtte vi (iallefall i små systemer) ha like mange atomer fra gruppe 3 og gruppe 5. Dermed endte vi opp med geometrier med enten to eller fire tunge atomer (tunge atomer: Al, In og As). Dette gikk vi noe bort fra etterhvert, men likevel er disse strukturene dominerende i treningssettet.

Alle beregningene er gjort på tungregnemaskinen Njord, og tilsammen har det blitt brukt ca 1450 CPU-timer til dette treningssettet. Treningssettet blir presentert i grove trekk: strukturer som er med, samt presentasjon og diskusjon på noen av problemstillingene som kom underveis. I figurene er det fargekoder på atomtypene: arsene er lilla, aluminum er grå, indium er brun og hydrogen er hvit. Fire- og to-atomige systemer henspiller på henholdsvis fire og to tunge atomer, og bakerst i denne rapporten er det figurer av alle optimerte geometrier.

8.2 Optimerte geometrier

Det var til tider vanskelig å ha en intuitiv forventning til systemets mest stabile struktur. I og med at atomer fra gruppe 3 og 5 oppfører seg forskjellig, ble det brukt mange CPU-timer for å finne ut om strukturen var i et lokalt/globalt minimum eller i en transisjonstilstand. Det ble mye testing og feiling på start-strukturer, og underveis har vi forkastet mange molekyl-strukturer. Til slutt endte vi med 72 optimerte geometrier (figurer av alle optimerte geometrier er i vedlegg 2) og mullikenladninger i treningssettet.

8.2.1 $\text{AsH}_x/\text{AlH}_x/\text{InH}_x$ ($x=1,2,3$)

Arsene har et ledig elektronpar når den har tre bindinger, og for å få plass til dette vil As-H-bindingene "trekkes unna". Dette kan sammenlignes med ammoniakk (NH_3). Det viste seg at denne egenskapen dukket opp i flere sammenhenger. Bindingene til arsen strukturerer seg helst i en pyramidal form, for å gjøre plass til det ledige elektronparet (fig. 8.2), mens den plane strukturen er mindre stabil (fig. 8.1).

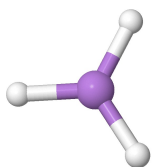


Fig.8.1 AsH_3 i en plan formasjon

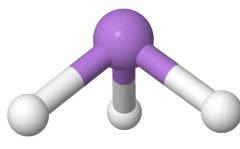


Fig.8.2 AsH_3 i en pyramidal formasjon

Det er betydelig energiforskjell mellom disse to strukturene: $E_{\text{plan}} = -275,63$ og

$E_{\text{pyramidal}} = -316,71$. Av samme grunn vil AsH_2 sin mest stabile struktur være med H-As-H-vinkel på 90° , og ikke den lineære (hhv $E_{90^\circ} = -217,66$ og $E_{\text{lin}} = -141,69$). InH_3 (fig.8.3) og AlH_3

sin mest stabile struktur er den plane, men for AlH_2 (fig. 8.4) og InH_2 er den bøyde strukturen mest stabil.

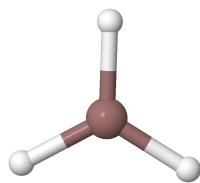


Fig. 8.3. InH_3 sin mest stabile struktur er plan

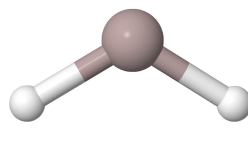


Fig 8.4 AlH_2 er mest stabil når H-Al-H ikke er lineær

8.2.2 InH_2AsH_2 , AlH_2AsH_2

Et godt eksempel på hvordan atomene tenderer til å ville strukturere seg på i forskjellige systemer vises i molekylet InH_2AsH_2 (fig. 8.5).

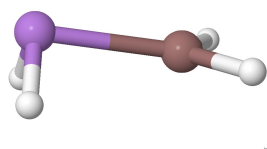


Fig.8.5 InH_2AsH_2 som viser hvordan arsen (lilla) og indium (brun) (og aluminium) ofte strukturere seg. Gruppe 3-atomer i den plane strukturen og gruppe 5-atomer i en pyramidal struktur med et ledig elektronpar.

8.2.3 Stabile strukturer for XYH_2 og XYH_4 (X,Y=Al,As,In)?

I mange tilfeller måtte vi sjekke hvordan bindingene med hydrogen skulle være i forhold til hverandre i molekylene. For As_2H_4 sjekket vi to tilfeller: trans (fig. 8.6) og cis (fig. 8.7).

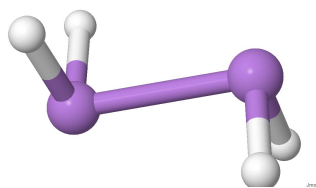


Fig. 8.6. As_2H_4 -trans, hydrogenene staggered

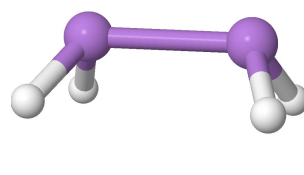


Fig. 8.7 As_2H_4 -cis, hydrogenene eclipsed

Det viste seg at As_2H_4 -trans ($E_{\text{trans}}=-482,85$) er den mest stabile av disse to ($E_{\text{cis}}=-480,16$), og trolig også det globale minimum for dette molekylet. Avstanden mellom de to arsen-atomene er 2,54 Å. I et torsjonsscan for H-As-As-H vil vi kunne forvente at det globale minimum er strukturen i fig. 8.6, basert på andre sammenlignbare molekyler. Vi kan anta at fig. 8.7 er en transisjonstilstand for As_2H_4 , da vi vil forvente lavere energi hvis vi dreier torsjonsvinkelen vekk fra denne formasjonen til alle de fire hydrogenene ligger åpne. På grunn av den lille energidifferansen mellom de to ovennevnte tilstandene er det rimelig å anta at dette er en enkeltbinding.

Når det gjelder As_2H_2 , så er også her ”trans-tilstanden” mer stabil enn ”cis-tilstanden”. ”Trans-tilstanden” har torsjonsvinkel H-As-As-H lik 180° (fig. 8.8), med $E_{180^\circ} = -315,13$, mens ”cis-tilstanden”, med torsjonsvinkel 0° , har $E_{0^\circ} = -312,68$.

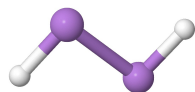


Fig. 8.8 Den mest stabile strukturen for As_2H_2

Det samme resultatet har vi for Al_2H_2 , In_2H_2 og AlHInH , AlHAsH og InHAsH .

Alle de tre molekylene Al_2H_4 , In_2H_4 og AlH_2InH_2 viser lik oppførsel, og i motsetning til eten, C_2H_4 , som ligner i struktur, har ikke de tre ovennevnte molekylene den mest stabile geometrien når hydrogenene er eclipsed. Fig. 8.9 viser Al_2H_4 som staggered, med $E_{\text{staggered}} = -397,37$, som er mer stabil enn eclipsed (fig. 8.10), med $E_{\text{eclipsed}} = -395,61$.

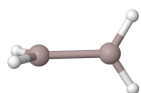


Fig. 8.9. Al_2H_4 -staggered, den mest stabile geometrien

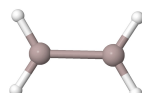


Fig. 8.10. Al_2H_4 -eclipsed, som ikke er like stabil.

Al_2H_4 -eclipsed er en transisjonstilstand. Dette kan vi se fra torsjon av H-Al-Al-H i kap. 9.3. Strekk av Al-Al-bindingen Al_2H_4 viser at dissosisjonsenergien er på ca 10 kcal/mol (kap. 9.3.1) og en likevektsgeometri med Al-Al-bindingslengde på 2,62 Å, og denne bindingen er dermed å anta som en enkeltbinding.

I molekylene AlH_3AsH_3 og InH_3AsH_3 finner vi likende egenskaper. Disse kan sammenlignes med etan, C_2H_6 , der hydrogenene ligger ”åpne”. Dette kan vi se fra optimert geometri for AlH_3AsH_3 (fig. 8.11)

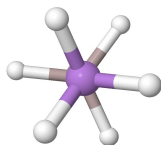


Fig. 8.11 Vi ser AlH_3AsH_3 gjennom Al-As-aksen. Aluminium-atomet ligger skjult bak arsen-atomet, og alle de seks hydrogenene er ”åpne”.

8.2.4 Dimer

Molekylene Al_2H_6 , In_2H_6 , As_2H_6 og AlH_3InH_3 var ikke mulige å skape på samme måte som for eksempel AlH_3AsH_3 (fig. 8.11) (se kap. 8.3), og derfor har vi med noen dimer-strukturer i

dette treningssettet. Disse strukturene viste seg å være stabile, og ble derfor inkludert. Alle de fire dimerne har samme form på geometrien, og et eksempel (Al_2H_6 -dimer) er vist i fig. 8.12.

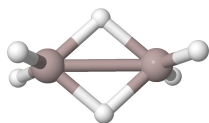


Fig. 8.12 To hydrogenbroer mellom aluminium-atomene i Al_2H_6 -dimer

8.2.5 Ringer

Det er tre forskjellige ring-strukturer med i treningssettet; en med aluminium og arsen, en med indium og arsen og en med aluminium, indium og arsen. For å finne den mest stabile formen på ringene, gjorde vi tester på $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring og $\text{In}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring. To forskjellige strukturer, ”båt” og ”stol”, ble testet for de to molekylene. Fig. 8.13. viser $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring-”båt” og fig. 8.14 viser $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring-”stol”.

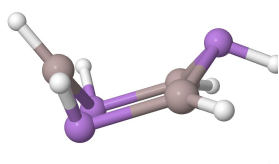


Fig.8.13 Båt-struktur på $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring

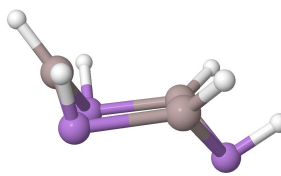


Fig.8.14 Stol-form på $\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6$ -ring

Resultatet var like for begge de to testede molekylene, stol-formen var ca 5 kcal/mol mer stabil enn båt-formen. ($E_{\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6\text{-ring-båt}}=-925,36$, $E_{\text{Al}_3\text{As}_3\text{H}_6\text{-ring-stol}}=-930,25$, $E_{\text{In}_3\text{As}_3\text{H}_6\text{-ring-båt}}=-837,73$ og $E_{\text{In}_3\text{As}_3\text{H}_6\text{-ring-stol}}=-842,06$).

8.2.6 4-atomige systemer

På utvalgte systemer med fire tunge atomer ble det gjort torsjonsscan, noe som gjorde det mulig å finne det globale minimum, samt transisjonstilstander. Det ble kun gjort scan på de 9 strukturene med oppfylt oktett-regel, altså av typen $\text{AsH}_3\text{AlH}_2\text{AsH}_2\text{AlH}_3$, men ikke på de 8 strukturene av typen $\text{AsH}_3\text{AlHAsHAlH}_3$. Det var noe overraskende at de fleste strukturene hadde et globalt minimum som ikke tilsvarte en X-Y-Z-W (X,Y,Z,W=Al,In,As) torsjonsvinkel, α , på 180° . Av de 9 hadde 6 et globalt minimum ved α ulik 180° . Dette gjaldt for eksempel $\text{AsH}_3\text{InH}_2\text{AsH}_2\text{InH}_3$, som vi kan se av fig. 8.14.

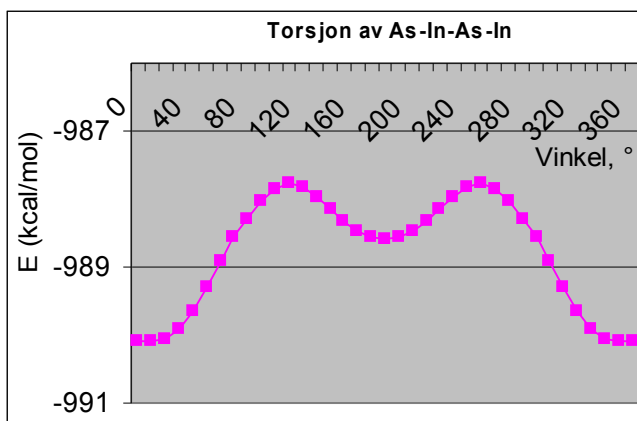


Fig.8.14 Torsjon av As-In-As-In i $\text{AsH}_3\text{InH}_2\text{AsH}_2\text{InH}_3$ viser at det globale minimumet ikke er ved $\alpha=180^\circ$.

De 3 strukturene som hadde et globalt minimum ved $\alpha = 180^\circ$ hadde alle to arsen-atomer i midten, altså strukturer på formen $\text{XH}_3\text{AsH}_2\text{AsH}_2\text{YH}_3$, ($\text{X}=\text{Al}, \text{In}$, $\text{Y}=\text{Al}, \text{In}$), uten at vi har noen god begrunnelse til hvorfor det er slik.

De 8 strukturene vi ikke har gjort torsjonsscan på kan ha en mer stabil struktur enn den som er inkludert i treningssettet. Dette må man nesten kunne forvente av de ovennevnte resultatene, som er sammenlignbare. Det viste seg å være vanskelig å få torsjonsscan på denne typen systemer til å konvergere, samt at strukturene hadde en tendens til å forandre form underveis. I tillegg var det ikke store energidifferanser mellom det lokale minimum på $\alpha = 180^\circ$ og det globale minimum ($\sim 2\text{-}3$ kcal/mol) på strukturene med oppfylt oktettregel. Av den grunn valgte vi å beholde de strukturene vi hadde.

8.2.7 3-1 strukturer

Det er 7 strukturer på denne formen, som har samme atomsammensetning som 4-atomig-systemene beskrevet i forrige kapittel. Forskjellen er at det her er et tungt atom i midten som er bundet med de tre andre tunge atomene. I fig. 8.15 ser vi $\text{AsH}_3\text{InH}(\text{AsH}_3)\text{InH}_3$, der det ene indium-atomet er i midten.

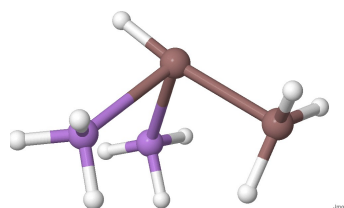
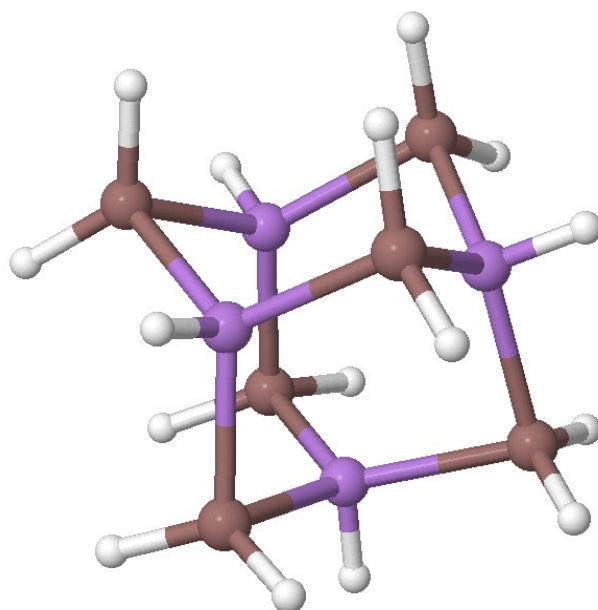


Fig.8.15 Her er et eksempel på 3-1 strukturene, figuren viser $\text{AsH}_3\text{InH}(\text{AsH}_3)\text{InH}_3$.

8.2.8 Adamantan

For å dekke behovet for noe større systemer i treningssettet, valgte vi adamantan-strukturer. I alt er det 12 av dem i treningssettet. Disse strukturene er diamant-lignende og motivasjonen for å lage dem er at atomene vil være i en bindingsstruktur som ligner den de har i en krystallstruktur. Adamantan-molekylene består av 10 tunge atomer, som er bundet i fire ringer. For å unngå at to like atomtyper er bundet sammen er formen på molekylene $\text{In}_6\text{As}_4\text{H}_{16}$ (fig. 8.16), eller $\text{In}_6\text{As}_4\text{H}_6$, med enten 6 gruppe 3-atomer og 4 gruppe 5-atomer, eller 4 gruppe 3-atomer og 6 gruppe 5-atomer.



Jmol

Fig. 8.16 Atomene i omgivelser som ligner de som er i krystallet, figuren viser $\text{In}_6\text{As}_4\text{H}_{16}$ -adamantan.

8.3 Utelatte geometrier

Noen geometrier ble utelatt fra treningssettet av forskjellige grunner. Det hadde for eksempel vært naturlig å inkludere XH_3XH_3 ($\text{X}=\text{Al}, \text{In}, \text{As}$), men det viste seg at disse strukturene ikke var stabile. Det vil si, disse strukturene delte seg i to og ble to stk XH_3 . Fig. 8.17 viser forløpet til geometri-optimeringa for In_2H_6 i ADF.

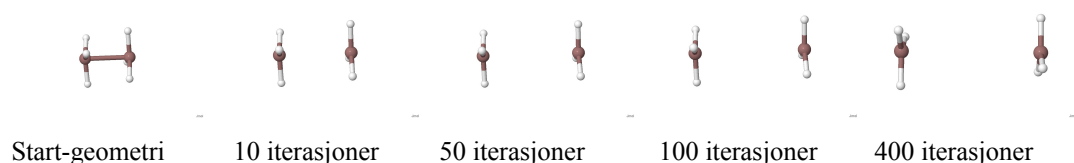


Fig. 8.17 In_2H_6 er ikke en stabil struktur, og deler seg i to like molekyler, InH_3 , i geometri-optimeringen i ADF.

Utelatt ble også det 4-atomige systemet, $\text{AsH}_2\text{AlAsInH}_2$ (fig.8.17). Her forsøkte vi å optimere molekylet $\text{H}_2\text{As-In=As-AlH}_2$, altså med dobbeltbinding mellom indium og arsen.

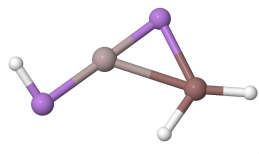


Fig. 8.18 $\text{AsH}_2\text{AlAsInH}_2$ forandret kraftig geometri under optimeringen i ADF, og ble ikke en struktur som ble valgt ut til treningssettet

Systemet forandret struktur under geometri-optimeringen, og som vi ser av figuren dannes det en ”binding” mellom In og Al (Al-In: 3,1 Å), som ikke var der i startgeometrien. Vi prøvde å kjøre med symmetri-begrensning, men vi visste ikke om dette var et minimum eller en transisjonstilstand og holdt derfor denne typen strukturer utenfor treningssettet.

I forsøket på å lage større systemer ble strukturer som $\text{In}_6\text{As}_6\text{H}_{26}$ (fig 8.16) forsøkt. Disse strukturene hadde vanskeligheter med å konvergere, samt at de ofte forandret form underveis, og da adamantan-strukturen ble forsøkt lot vi denne typen systemer være.

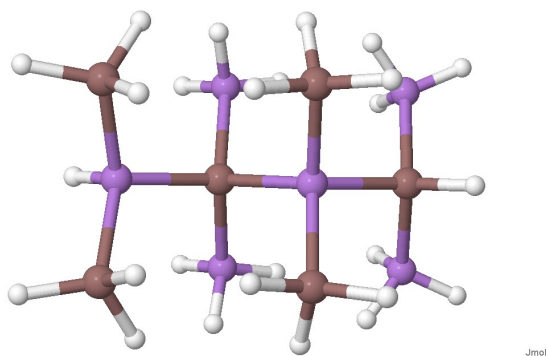


Fig. 8.19 Et forsøk på å lage større systemer, men som ble skrinlagt. Her er $\text{In}_6\text{As}_6\text{H}_{26}$.

8.4 Scans

Inkludert i treningssettet er det altså 45 scan, deriblant strekk, vinkelbøyning og torsjonsdreining. Alle kombinasjoner av strekk mellom de tre involverte atomtypene, samt strekk av X-H er med (tilsammen 20 stk). Vinkelbøyning med kombinasjoner av de tre atomtypene (med utgangspunkt i fire-atomige strukturer) er med, i tillegg til X-Y-H-bøyning (tilsammen 16 stk). Når det gjelder torsjonsdreining, har dette blitt gjort på de fire-atomige strukturene som har oppfylt oktett-regelen, tilsammen 9 torsjon-scan. En oversikt over alle scanene finnes i vedlegg 3, men presenterer her et eksempel: bøy av vinkelen As-In-Al i $\text{AsH}_3\text{InH}_2\text{AlH}_2\text{AsH}_3$ (fig. 8.20).

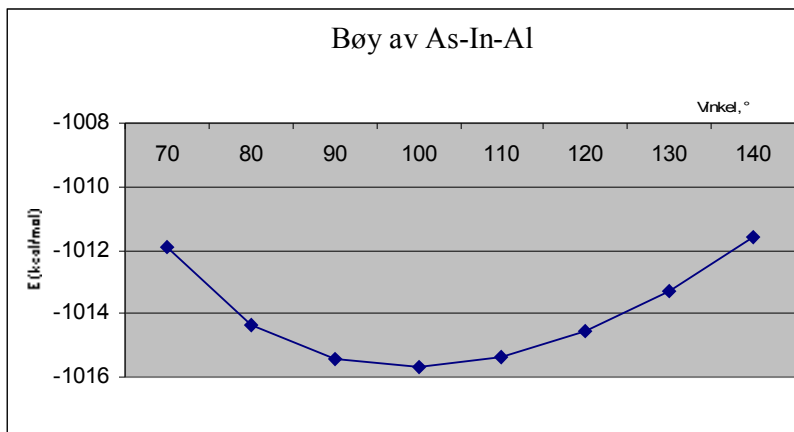


Fig. 8.20 Bøy av vinkelen As-In-Al i $\text{AsH}_3\text{InH}_2\text{AlH}_2\text{AsH}_3$.

8.5 Singlett eller triplett?

De aller fleste molekyler i den virkelige verden har netto spinn null, og derfor prøver man å holde molekylstrukturene som bygger opp treningssettet på samme måten. I denne oppgaven har vi antatt at alle strukturer med et like antall elektroner er singletter, og alle med et odde antall som dubletter. Det ville vært alt for omfattende å teste om dette faktisk er tilfellet for alle de optimerte geometriene, men vi testet singlett mot triplett på et system; strekk av aluminium og arsen i AlH_3AsH_3 (fig. 8.21)

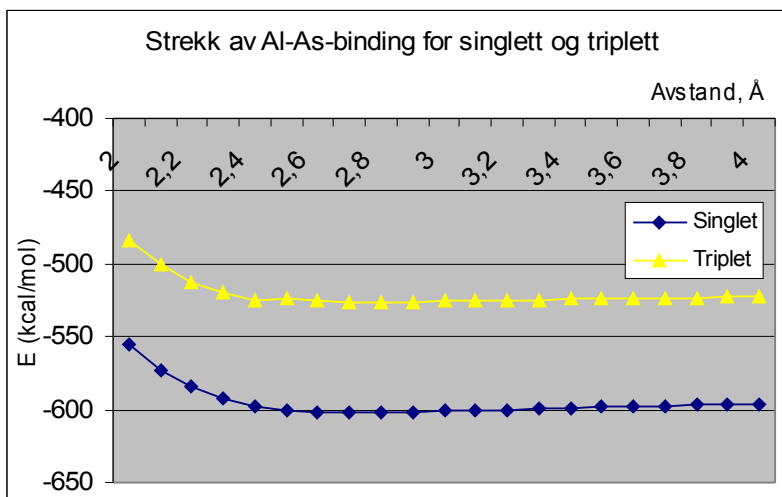


Fig. 8.21 Strekk av aluminium og arsen-bindingen for singlett og triplett viser at det er stor energidifferanse mellom de to tilstandene.

Dette viser at strukturen uten netto spinn er den mest stabile, og vi noterer oss samtidig at det er stor energidifferanse mellom de to tilstandene.

8.6 Ioner eller nøytrale dissosiasjonsprodukter?

Ved strekk av bindinger må man også gjøre geometri-optimeringer på dissosiasjonsproduktene, det vil si de to fragmentene som dannes hvis man bryter bindingen. Summen av disse to fragmentene vil gi oss størrelsen som en energi/avstand-funksjon vil konvergere mot. Men spørsmålet vi måtte ta stilling til i den anledning er hvordan ladningene vil fordeles mellom fragmentene. Vil man få to nøytrale systemer eller vil man få et anion og et kation?

Det ble gjort en test på to sett av dissosiasjonsprodukter. Fragmentene i AlH_3AsH_3 -strekk (tab. 8.1) og AlH_2AsH_2 -strekk (tab. 8.2) ble geometri-optimert som ladede og nøytrale systemer.

Nøytralt AlH_3 og AsH_3 **Ioner** $[\text{AlH}_3]^+$ og $[\text{AsH}_3]^-$

| | Energi | | Energi |
|-------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| AlH_3 | -277,72 | $[\text{AlH}_3]^+$ | -271,32 |
| AsH_3 | -316,71 | $[\text{AsH}_3]^-$ | -31,96 |
| $\text{AlH}_3 + \text{AsH}_3$ | -594,43 | $[\text{AlH}_3]^+ + [\text{AsH}_3]^-$ | -303,28 |

Tab. 8.1 De nøytrale dissosiasjonsproduktene i AlH_3AsH_3 er mer stabil enn de ladede.

Nøytralt AlH_2 og AsH_2 **Ioner** $[\text{AlH}_2]^+$ og $[\text{AsH}_2]^-$

| | Energi | | Energi |
|-------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| AlH_2 | -146,91 | $[\text{AlH}_2]^+$ | -9,34 |
| AsH_2 | -141,69 | $[\text{AsH}_2]^-$ | -172,49 |
| $\text{AlH}_2 + \text{AsH}_2$ | -288,60 | $[\text{AlH}_2]^+ + [\text{AsH}_2]^-$ | -181,83 |

Tab. 8.2 Også her viser beregningene at dissosiasjonsproduktene er mer stabile i en nøytral tilstand enn i den ladede. Tabellen viser dissosiasjonsproduktene etter strekk av AlH_2AsH_2 .

Begge viser entydig at den nøytrale konfigurasjonen er den mest stabile for fragmentene sett under ett. Vi valgte på grunnlag av dette å holde oss kun til nøytrale systemer.

8.7 "Feil" utgangspunkt for scan

I dette treningssettet er det altså gjort scan på vinkel, torsjonsvinkel og strekk av bindinger. Da vi startet prosessen med å hente inn datamateriale, ble strekk av bindinger og vinkelbøyning prioritert. Vi har sett tidligere at torsjons-scanene viste at det globale minimum for et fire-atomig system ofte ikke var strukturen med $\alpha = 180^\circ$, som var utgangspunktet for mange scan på bindingslengde og $-$ vinkel. Spørsmålet som da reiste seg var om resultatene fra scans som var gjort med utgangspunkt utenom det globale minimum ville være representative.

I alt dreide det seg om 15 scans som hadde utgangspunkt i "feil" startstruktur. Av disse fant 4 minimumsstrukturen "selv" i det scanet startet og problemet "løste seg selv". Men 11 holdt seg til utgangsstrukturen. Av disse presenteres her to tester der vi sammenligner scan gjort med utgangspunkt i det globale minimum med det opprinnelige scanet:

(1) Strekk av indium-arsene-binding i $\text{AsH}_3\text{InH}_2\text{AsH}_2\text{InH}_3$ (fig. 8.22), med utgangspunkt i torsjonsvinkel $\alpha = 180^\circ$ og $\alpha = 8,5^\circ$ og

(2) bøyning av Al-As-In-vinkelen i $\text{AlH}_3\text{AsH}_2\text{InH}_2\text{AsH}_3$, med utgangspunkt i torsjonsvinkel $\alpha = 180^\circ$ og $\alpha = 11,0^\circ$ (fig.8.23).

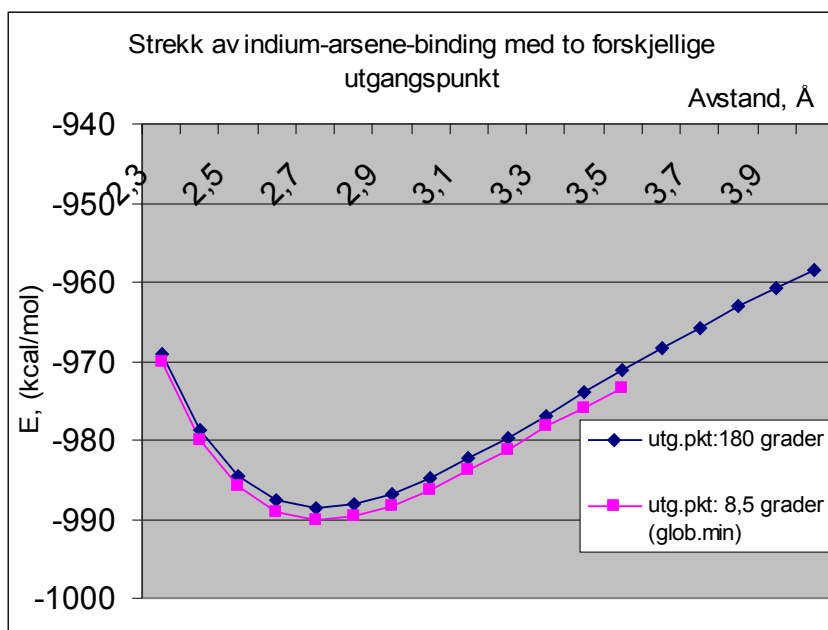


Fig. 8.22 Strekk av indium-arsene-binding i $\text{AsH}_3\text{InH}_2\text{AsH}_2\text{InH}_3$, fra to forskjellige utgangspunkter.

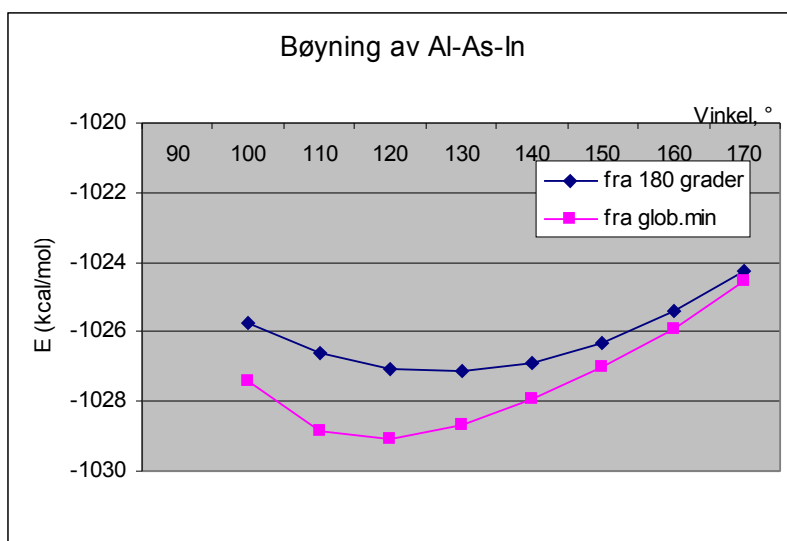


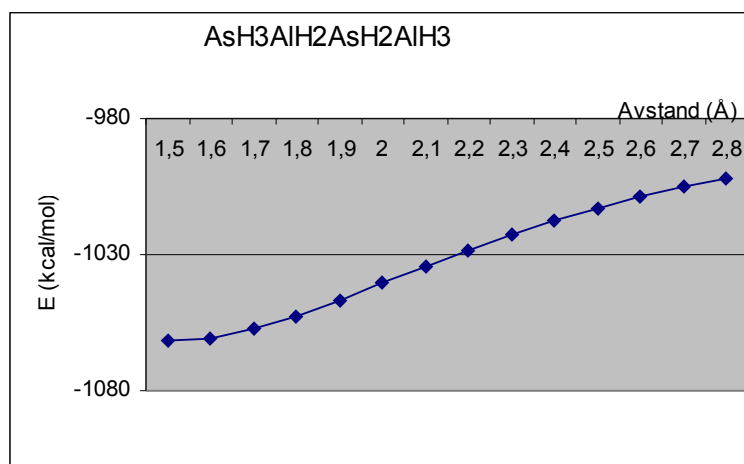
Fig. 8.23 Bøyning av Al-As-In-vinkel for to forskjellige utgangsgeometrier.

På bakgrunn av disse resultatene konkluderte vi med at det ikke var behov for å gjøre de aktuelle scanene på nytt. Det er ikke noe problem å gjøre et scan fra et lokalt minimum, så lenge ikke strukturen endres underveis^[64]. Et annet aspekt dukket også opp i denne testingen: scan som ble gjort fra en torsjonsvinkel på 10-20° viste seg å være problematiske. Strukturen ble ofte forandret vesentlig, og spesielt hadde hydrogenene knyttet til forskjellige atomer en tendens til å gå sammen og danne H₂-molekyler. Dette skjedde fordi avstanden mellom H-atomene var vesentlig mindre enn i den plane strukturen, med $\alpha = 180^\circ$

8.8 Like scan

I treningssettet er det ikke ønskelig med to scan som beskriver det samme, bare i forskjellige omgivelser. Vi gjorde to testberegninger:

- (1) strekk av As-H i tre forskjellige miljøer; AsH₃AlH₂AsH₂AlH₃ (strekk på AsH₂), AsH₃AlH₃ og AsH₃ (fig. 8.24) og
- (2) bøyning av vinkelen As-Al-As i AsH₃AlH₂AsH₂AlH₃ og InH₃AsH₂AlH₂AsH₃ (fig. 8.25).



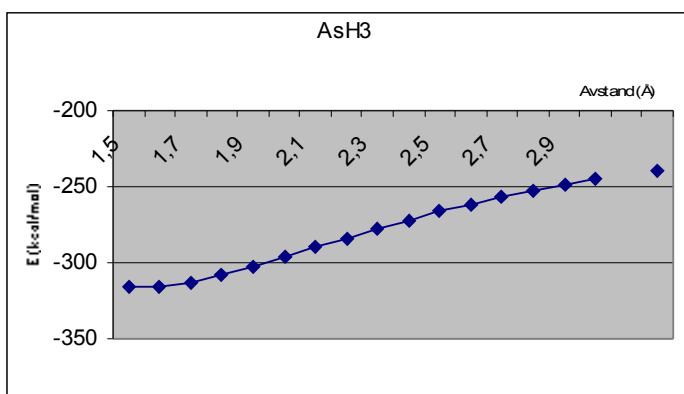
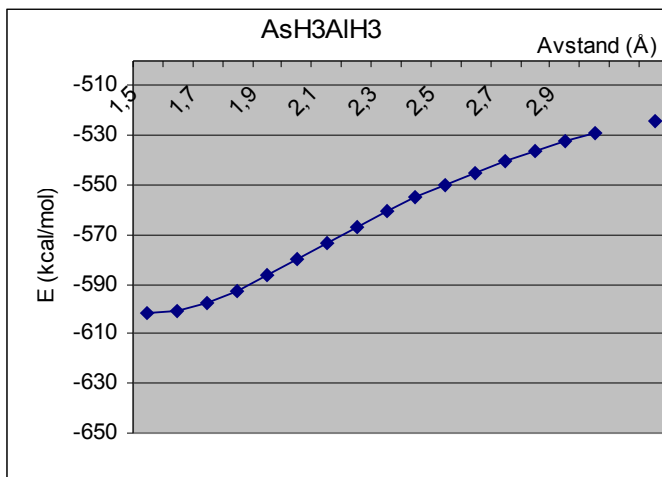


Fig. 8.24 Strekk av arsen-hydrogen-binding i tre forskjellige miljøer.

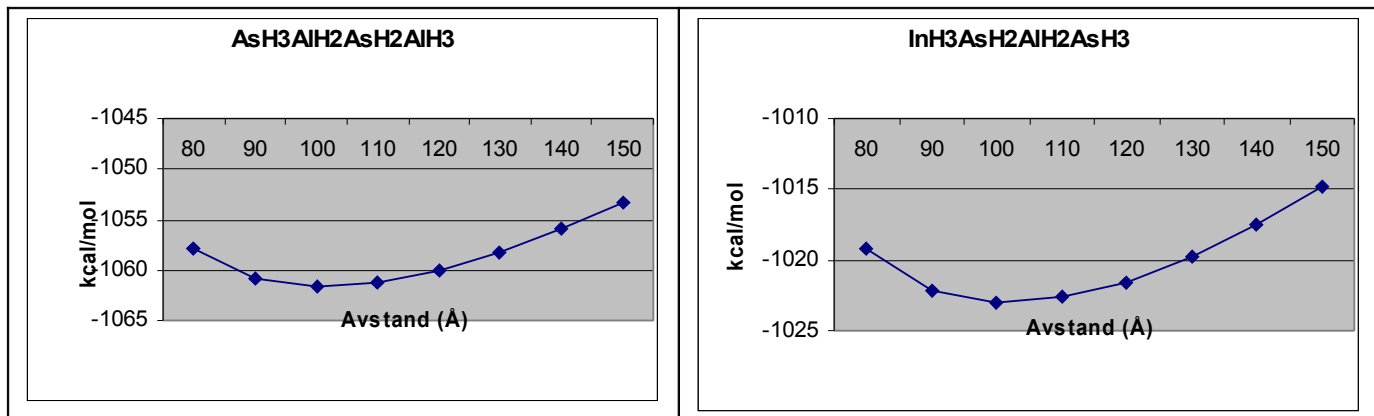


Fig. 8.25 Bøyning av As-Al-As i forskjellige omgivelser.

Resultatene viser samme tendensene. Alle de tre scanene fra strekk av arsen-hydrogen-binding har en barriere på ca 70 kcal/mol. Grafen fra bøyning av vinkel viser det samme; en utvidelse av vinkelen på 30° gir en økt energi på ca 5 kcal/mol.

I denne oppgaven har vi prøvd å holde oss unna scans som betegner det samme, men det forekommer likevel noen plasser (for eksempel AlH_xAsH_x -strekk, med $x=1,2,3$).

8.9 Filformatet

All informasjon fra treningssettet er samlet i to filer; en med geometrier (kalt *geo*), og en med scan-energi/reaksjonsenergi samt mulliken-ladninger i molekylene (kalt *trainset.in*). Disse to filene skal være på et bestemt format. Et eksempel på geometri-formatet:

```
BIOGRF 200
DESCRP AlAs_AsAl_s_LT9
BOND RESTRAINT 5 8 2.800 2500.000 2.500
HETATM 1 H -0.40242 0.01479 -0.06332
HETATM 2 Al 1.15701 0.09160 -0.44321
HETATM 3 H 1.85934 1.52307 -0.53467
HETATM 4 H 1.85994 -1.19264 -1.08149
HETATM 5 As 1.73100 -0.44299 2.21305
HETATM 6 H 1.14753 0.49183 3.27485
HETATM 7 H 1.14817 -1.71579 2.83117
HETATM 8 As 4.20295 -0.70125 3.50253
HETATM 9 H 4.78813 0.56837 2.88011
HETATM 10 H 4.78471 -1.64074 2.44390
HETATM 11 Al 4.78545 -1.22646 6.15899
HETATM 12 H 4.08659 0.06097 6.79523
HETATM 13 H 6.34313 -1.15251 5.77118
HETATM 14 H 4.08262 -2.65702 6.25993
END
```

<- Nøkkelord for input-fil
<- Unikt navn på strukturen
<- Ekstra energi-ledd legges til for å oppnå en ønsket struktur (valg: BOND/ANGLE/TORSION).

<- Nøkkelord for geometri, atomnummer, atomtype og x-,y-, og z-koordinater.

<- Slutt-punktet for denne strukturen

Dette er omtrent samme formatet som *geo*-fila som er input i ReaxFF-beregninger.

Filformatet på energier og ladninger er på følgende format:

```
ENERGY
1.0 In2H2/1 - InH_InH_s_LT24/1 -8.66
1.0 AsH3AlH2AlH2AsH3/2 - AsH3AlH2/1 -27.13
....
ENDENERGY

CHARGE
InH 0.10 1 -0.3505
InH 0.10 2 0.3505
...
ENDCHARGE
```

<-Vekting av reaksjonen, energi-strukturer med et deletegn ("1/2") og reaksjonsenergi.

<- Molekylnavn, vekting, atomnummer og mulliken-ladning

9 ADF og ReaxFF-beregninger

9.1 Innledning

Vi hadde som mål å få "våre egne" parametre fra treningssettene og teste dette opp mot de kvantemekaniske beregningene fra DFT. Dessverre ble ikke disse parametrene klare tidsnok. Derfor ble vi nødt til å bruke parametre som er laget tidligere for å sammenligne ADF med ReaxFF. Arsen og indium er ennå ikke blitt parametrisert, og derfor er det kun aluminium det finnes parametre på av mine tre atomtyper (i tillegg til hydrogen). Det er gjort

geometrioptimeringer på systemer som inneholder aluminium og hydrogen, og sammenlignet med det som er gjort i ADF. I tillegg er det gjort tre scan.

9.2 Reaksjonsenergien

| Reaksjon | ReaxFF | ADF |
|--|--------|-------|
| AlH ₃ -> AlH + H ₂ | 63,63 | 27,53 |
| Al ₂ H ₄ -> Al ₂ H ₂ + H ₂ | 60,77 | 32,4 |
| Al ₂ H ₆ _dimer -> Al ₂ H ₄ + H ₂ | 28,76 | 40,27 |
| Al ₂ H ₆ -> Al ₂ H ₆ _dimer | 5,56 | N/A |
| Al ₂ H ₆ -> Al ₂ H ₄ + H ₂ | 34,29 | N/A |
| Al ₂ H ₂ -> 2* AlH | 44,36 | 13,96 |
| Al ₂ H ₄ -> 2* AlH ₂ | 39,69 | 56,03 |
| Al ₂ H ₆ _dimer -> 2*AlH ₃ | 4,6 | 31,57 |

Tab. 9.1 Tabellen viser reaksjonsenergien for molekyler av aluminium og hydrogen, for ADF og ReaxFF.

Den spesielle strukturen Al₂H₆_dimer som vi inkluderte i treningssettet, viste seg å være en veldig stabil struktur. I ReaxFF-beregningene holdes strukturen, men den er ikke like stabil, som vi kan lese av tabellen over. Al₂H₆, som ikke er et molekyl i ADF, konvergerer fint i ReaxFF og holder Al-Al bindingen, som betyr at ikke ReaxFF mest sannsynlig beskriver dette riktig.

9.3 Scans

Det er gjort tre scans i ADF og ReaxFF som vi kan sammenligne. Fig.9.1 viser strekk i aluminium-aluminium-binding i Al₂H₂.

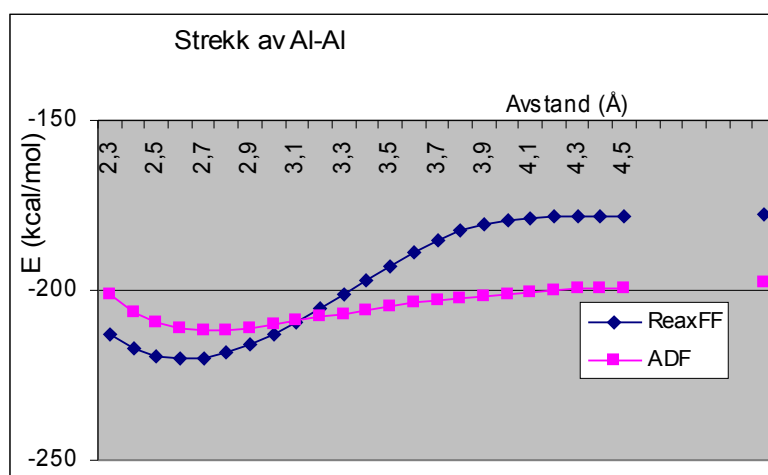


Fig. 9.1 Strekk av Al-Al-binding. Grafen viser at ReaxFF har en større barriere enn ADF.

De to programmene finner nesten samme likevektspunkt (ADF:2,7Å, ReaxFF:2,6Å), men barrieren er mye større i ReaxFF (ca 42 kcal/mol) enn i ADF (ca 12 kcal/mol).

Fig. 9.2 viser strekk av aluminium-hydrogen-binding i AlH_3 .

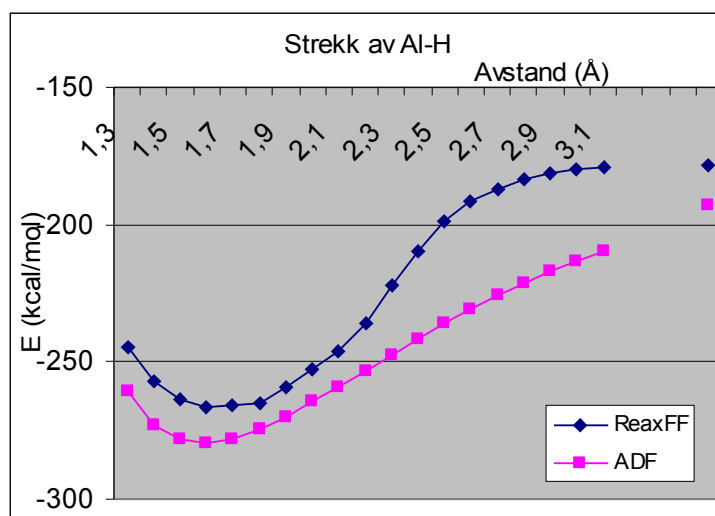


Fig. 9.2 Strekk av Al-H-binding. ReaxFF stemmer godt overens med resultatene fra ADF.

ADF og ReaxFF finner samme likevektspunkt (med en nøyaktighet på $0,1\text{\AA}$). Barrieren for ADF er ca 87 kcal/mol og for ReaxFF ca 88 kcal/mol . Dette viser at de to programmene er godt i samsvar.

ffield-fila fra ReaxFF, der atomparametre er beskrevet, inneholder parametre som beskriver begge de to ovennevnte scanene. Både Al-Al bindinger og Al-H bindinger er beskrevet. Derimot er ikke torsjon av H-Al-Al-H beskrevet i kraftfeltet, og dette kan være grunnen til at ikke ReaxFF klarer å beskrive torsjon av Al_2H_4 (fig. 9.3)

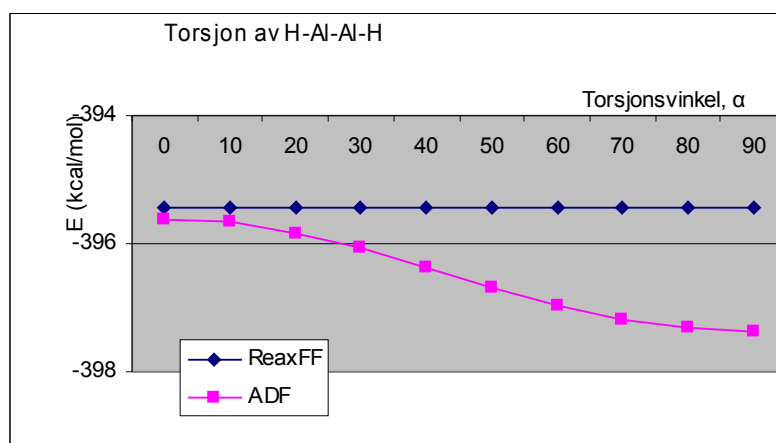


Fig. 9.3 Torsjon av Al_2H_4 for ADF og ReaxFF. ReaxFF klarer ikke å beskrive virkeligheten.

ReaxFF har nesten ingen energidifferanser på forskjellige torsjonsvinkler. De andre energileddene i ReaxFF (for eksempel van der Waals) klarer ikke å kompensere for energidifferansene, som ADF klarer, når torsjonsparametren ikke er beskrevet i kraftfeltet.

ADF-beregningene (kap. 8.2.3) viser at systemet er mest stabilt i en ”staggered” konfigurasjon, altså med torsjonsvinkel (i dette tilfellet) på 90°.

9.4 Ladningsfordeling i ADF og ReaxFF

Tab.9.2 viser mullikenladninger i ADF og ladningsfordeling i ReaxFF.

| Molekyl | ReaxFF | | | | | | | | ADF | | | | | | | |
|----------------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Al1 | Al2 | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 | Al1 | Al2 | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 |
| AlH | 0,06 | | -0,06 | | | | | | 0,34 | | -0,34 | | | | | |
| AlH2 | 0,12 | | -0,06 | -0,06 | | | | | 0,59 | | -0,30 | -0,30 | | | | |
| AlH3 | 0,16 | | -0,05 | -0,05 | -0,05 | | | | 0,99 | | -0,33 | -0,33 | -0,33 | | | |
| Al2H2 | 0,06 | 0,06 | -0,06 | -0,06 | | | | | 0,31 | 0,31 | -0,31 | -0,31 | | | | |
| Al2H4 | 0,11 | 0,11 | -0,05 | -0,05 | -0,05 | -0,05 | | | 0,61 | 0,61 | -0,31 | -0,31 | -0,31 | -0,31 | | |
| Al2H6 d | 0,16 | 0,16 | -0,06 | -0,05 | -0,05 | -0,06 | -0,05 | -0,05 | 1,06 | 1,06 | -0,43 | -0,32 | -0,32 | -0,43 | -0,32 | -0,32 |

Tab. 9.2 Oversikt over ladninger for ADF og ReaxFF.

Som tidligere nevnt, klarer ikke ReaxFF å beskrive ladningsfordelingene på en god måte. Vi kan derfor anta at den store differansen skyldes ReaxFFs manglende evne til å beskrive ladningsfordelinger.

9.5 Periodiske strukturer

I og med at det kun er aluminium av mine tre atomtyper som er parametrisert, er det fire beregninger på periodiske strukturer som er med: flatesentrert kubisk (fcc), romsentrert kubisk (bcc) og enkelt kubisk (sc) for aluminium-krystaller. Fra litteraturen kan vi finne lignende beregninger som er sammenlignbare^[71]. Tab.9.3 viser energidifferanser sammenlignet med den mest stabile strukturen for alle programmene, fcc.

| | bcc | sc |
|-----------------------------------|-------|-------|
| ADF | -3,32 | -7,43 |
| ReaxFF | -3,65 | -5,83 |
| JAGUAR, QM ^[71] | -2,09 | -7,58 |
| ReaxFF ^[71] | -1,13 | -8,59 |

Tab. 9.3 Tabellen viser at det er godt samsvar mellom de forskjellige metodene for periodiske strukturer.

Verdt å merke seg er at ReaxFF-beregningene i denne oppgaven og de som er hentet fra litteraturen er forskjellige, som i utgangspunktet virker rart. Men i og med at det er fire år mellom de to beregningene, må vi kunne forvente at kraftfelt-parametrene er noe endret i mellomtiden. Dette er i tillegg en fin måte å kontrollere at det QM-baserte programmet vi har brukt, ADF, er i samsvar med med et annet, JAGUAR.

10 Oppsummering

Vi har laget et treningssett for InAs og AlAs som utgangspunkt for en parametrisering av kraftfelt-parametre til ReaxFF. En stor mengde data er samlet inn, 72 optimerte geometrier og tilhørende mulliken-ladninger, og 45 scans. Treningssettet er komplett og er i tillegg supplert med beregninger for periodiske strukturer. Underveis har det vært en utfordring å finne det globale minimum i kombinasjonen av gruppe 3 og gruppe 5-atomer, da de har forskjellige egenskaper.

Testberegninger med ReaxFF i forhold til ADF er gjort med med parametre fra tidligere arbeider, da våre parametre ikke ble klare i tide. I og med at det kun er aluminium og hydrogen av mine atomer som tidligere er parametrisert er det kun noen få systemer som er sammenlignet. Sammenligningen viser at de relasjonene som er beskrevet med parametre i kraftfeltet til ReaxFF klarer å gjenprodusere resultatene fra ADF på en bedre måte enn de relasjonene som ikke er beskrevet.

Hvis vi hadde hatt mer tid til dette prosjektet ville det vært naturlig å teste parametrene til AlAs og InAs i ReaxFF, og sammenlignet dem med de vi har i treningssettet. Eventuelt gjort nye ADF-beregninger for å supplere treningssettet og parametrisere på nytt. På sikt er målet å kunne simulere dynamiske prosesser på InAs/AlAs-overflater, og se hvordan kvanteprikkene strukturerer seg i ReaxFF.

11 Referanser

- [1] Internett: *Kan solceller bidra til framtidens energiforsyning?* (2007) Presentasjon av Turid Worren, <http://web.ift.uib.no/fsem/files/Solceller-TuridWarren.pdf>, (sett: 24.05.2008)
- [2] Thomassen, S.F., Strandberg, R., Worren, T., *Third Generation Solar Cells*, Solar Cells, Physics Group, Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology
- [3] Sedsel F.Thomassen, 08.05.2008
- [4] Leach, A.R, (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 126
- [5] Capelle, K. (2006), *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, s 4
- [6] Leach, A.R, (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 51
- [7] Internett: Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_quantum_mechanics (sett: 06.05.2008)
- [8] Leach, A.R, (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 35
- [9] Schröder Hansen, H., (2006), *Modelling of carbohydrates with a reactive force field*, Masteroppgave, NTNU, s 5
- [10] [Schrödinger, Erwin](#) (1926). [An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules](#) Phys. Rev. 28 (6): 1049 - 1070.
- [11] Leach, A.R, (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 29

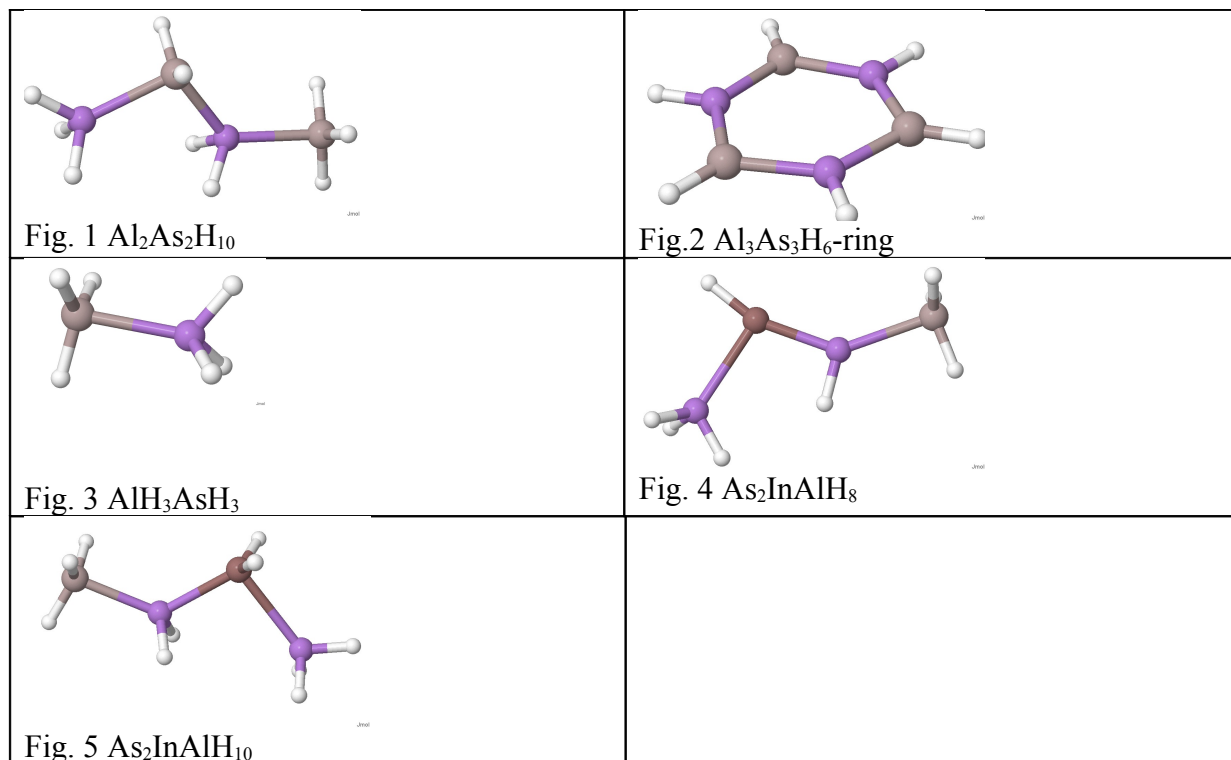
- [12] Internett: Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory (sett 26.04.2008)
- [13] Jacob, C.R., (2007), *Frozen-Density Embedding*, phd.thesis, Vrije Universitet, Amsterdam, s 24
- [14] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 35
- [15] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 128
- [16] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 129
- [17] Capelle, K. (2006), *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, s 30
- [18] Capelle, K. (2006), *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, s 43
- [19] Capelle, K. (2006), *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, s 45
- [20] Internett: scm.com, <http://www.scm.com/Doc/Doc2007.01/ADF/ADFUsersGuide/page87.html#index%20GGA%20functionals> (sett: 26.04.2008)
- [21] Capelle, K. (2006), *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, s 47
- [22] Schröder Hansen, H., (2006), *Modelling of carbohydrates with a reactive force field*, Masteroppgave, NTNU, s 12
- [23] Capelle, K., Gross, E.K.U., (1997), *Spin-density functionals from current-density functional theory and vice versa: A road towards new approximations*, Physical Review Letters, vol 78, issue 19, pages 3753-3756
- [24] Skudlarski, P., Vignale, G., (1993), *Exchange-Correlation energy of a 3-dimensional electron-gas in a magnetic field*, Physical Review B, vol 48, Issue 12, Pages: 8547-8559
- [25] Te Velde, G., Bickelhaupt, F.M., Baerends, E.J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S.J.A., Snijders, J.G., Ziegler, T. (2001), *Chemistry with ADF*, Journal of Computational Chemistry, Vol. 22, No. 9, 931-967, s 932
- [26] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 70
- [27] Internett: scm.com, <http://www.scm.com/About.html> (sett: 08.05.2008)
- [28] Te Velde, G., Bickelhaupt, F.M., Baerends, E.J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S.J.A., Snijders, J.G., Ziegler, T. (2001), *Chemistry with ADF*, Journal of Computational Chemistry, Vol. 22, No. 9, 931-967, s 934
- [29] Internett: scm.com, <http://www.scm.com/Doc/Doc2007.01/ADF/ADFUsersGuide/page15.html> (sett 28.04.2008)
- [30] Internett: scm.com, <http://www.scm.com/Doc/Doc2007.01/ADF/ADFUsersGuide/page87.html> (sett 28.04.2008)
- [31] C. Fonseca Guerra, O. Visser, J.G. Snijders, G. te Velde & E.J. Baerends, (1995) *Parallelisation of the Amsterdam Density Functional Program*, Methods and Techniques for Computational Chemistry, E. Clementi and C. Corongiu, eds, p. 303-395, STEF, Cagliari (metecc), s 12
- [32] Internett, scm.com, <http://www.scm.com/Whyadf/atomicdata/> (sett: 28.04.2008)
- [33] Internett: scm.com <http://www.scm.com/Doc/Doc2007.01/ADF/ADFUsersGuide/page363.html> (sett: 28.04.2008)
- [34] Te Velde, G., Bickelhaupt, F.M., Baerends, E.J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S.J.A., Snijders, J.G., Ziegler, T. (2001), *Chemistry with ADF*, Journal of Computational Chemistry, Vol. 22, No. 9, 931-967, s 946
- [35] Young, D., (2001) *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, s 336
- [36] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 70

- [37] Internett: NWChem User Documentation, <http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/doc/user/index.html> (sett: 24.05.2008)
- [38] Skylaris, C.K., Gagliardi, L., Handy, N.C., Ioannou, A.G., Spencer, S., Willetts, A., Simper, A.M., (1998), *An efficient method for calculating effective core potential integrals which involve projection operators*, University of Cambridge,
- [39] Woo, T.K., (1998), *QM/MM*, s 7
- [40] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 165
- [41] Internett: GROMOS, <http://www.igc.ethz.ch/GROMOS/index> (sett: 02.05.2008)
- [42] Internett: AMBER, <http://amber.scripps.edu/> (sett: 02.05.2008)
- [43] Internett: CHARMM, <http://www.charmm.org/> (sett: 02.05.2008)
- [44] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s204
- [45] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s206
- [46] Lennard-Jones, J.E., (1931), *Cohesion*, The proceedings of the physical society, vol. 43, part 5, no. 240.
- [47] Hemmer, P.C. (2005), *Kvantemekanikk*, Tapir Akademisk Forlag, 5.utgave, side 160
- [48] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 208
- [49] Internett: Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential
- [50] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 173
- [51] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 175
- [52] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s 169
- [53] van Duin, A (2002). *ReaxFF User Manual*, www.wag.caltech.edu/home/duin, s 4
- [54] van Duin, A (2002). *ReaxFF User Manual*, www.wag.caltech.edu/home/duin, s 3
- [55] Goddard, W.A., Zhang, Q., Uludogan, M., Strachan, A., Cagin, T., (2002), *The ReaxFF Polarizable Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulation of Ferroelectrics*.
- [56] Schröder Hansen, H., (2006), *Modelling of carbohydrates with a reactive force field*, Masteroppgave, NTNU, s 18
- [57] Internett: IDECAT summer school, van Duin, A., (2007), *Reactive Force Fields: concepts of ReaxFF*. (sett: 24.05.2008)
- [58] Nielson, K.D., van Duin, A.C.T., Oxgaard, J., Deng, W. and Goddard III, W.A. (2005), Supporting information to *Development of the ReaxFF Reactive Force Field for Describing Transition Metal Catalyzed Reactions, with Application to the Initial Stages of the Catalytic Formation of Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem A 2005, 109, 493-499.
- [59] van Duin, A., (2006), *Using the ReaxFF program*
- [60] Schröder Hansen, H., (2006), *Modelling of carbohydrates with a reactive force field*, Masteroppgave, NTNU, s 23
- [61] van Duin, A., (2003), *Dishing out the dirt on ReaxFF*, Force field subgroup meeting 29/9/2003, <http://www.wag.caltech.edu/home/duin/FFgroup/Dirt.ppt#1>, s 12
- [62] Goddard, W.A., van Duin, A., Chenoweth, K., Cheng, M-J., Pudar, S., Oxgaard, J., Merinov, B., Jang, Y.H., Persson, P., (2006), *Development of the ReaxFF reactive force field for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoO_x*, Topics in Catalysis, vol 38, No 1-3
- [63] Mortier, W.J., Ghosh S.K., Shankar, S., (1986), *Electronegative equalisation method for the calculation of atomic charges in molecules*, Journal of the american chemical society, vol. 108, issue: 15, p: 4315-4320
- [64] Per Olof Åstrand, 08.05.2008
- [65] Marklund, Erik. (2007), *Some notes on Force Field: an Overview*, Sveriges Lantbruksuniversitet, http://xray.bmc.uu.se/~calle/md_phd/ff.pdf, s 21
- [66] van Duin, A (2002). *ReaxFF User Manual*, www.wag.caltech.edu/home/duin
- [67] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s256
- [68] Leach, A.R., (2001), *Molecular modelling*, Pearson Educated Limited, 2nd edition, s262

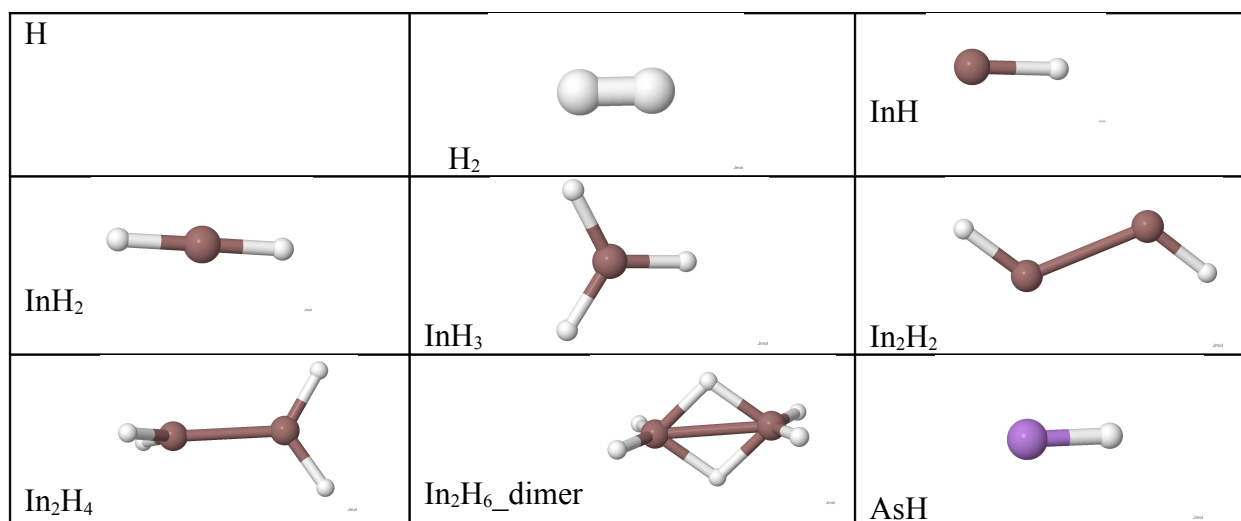
- [69] van Duin, A (2002). *ReaxFF User Manual*, www.wag.caltech.edu/home/duin, s 3
- [70] Et eksempel på dette finner vi I GAUSSIAN: Gaussian 03 manual, http://www.gaussian.com/g_ur/k_scf.htm
- [71] Zhang, Q., Cagin, T., van Duin, A., Goddard, W.A., (2004), *Adhesion and nonwetting-wetting transition in the Al/alpha-Al₂O₃ interface*, Physical Review, B, vol 69, issue 4.

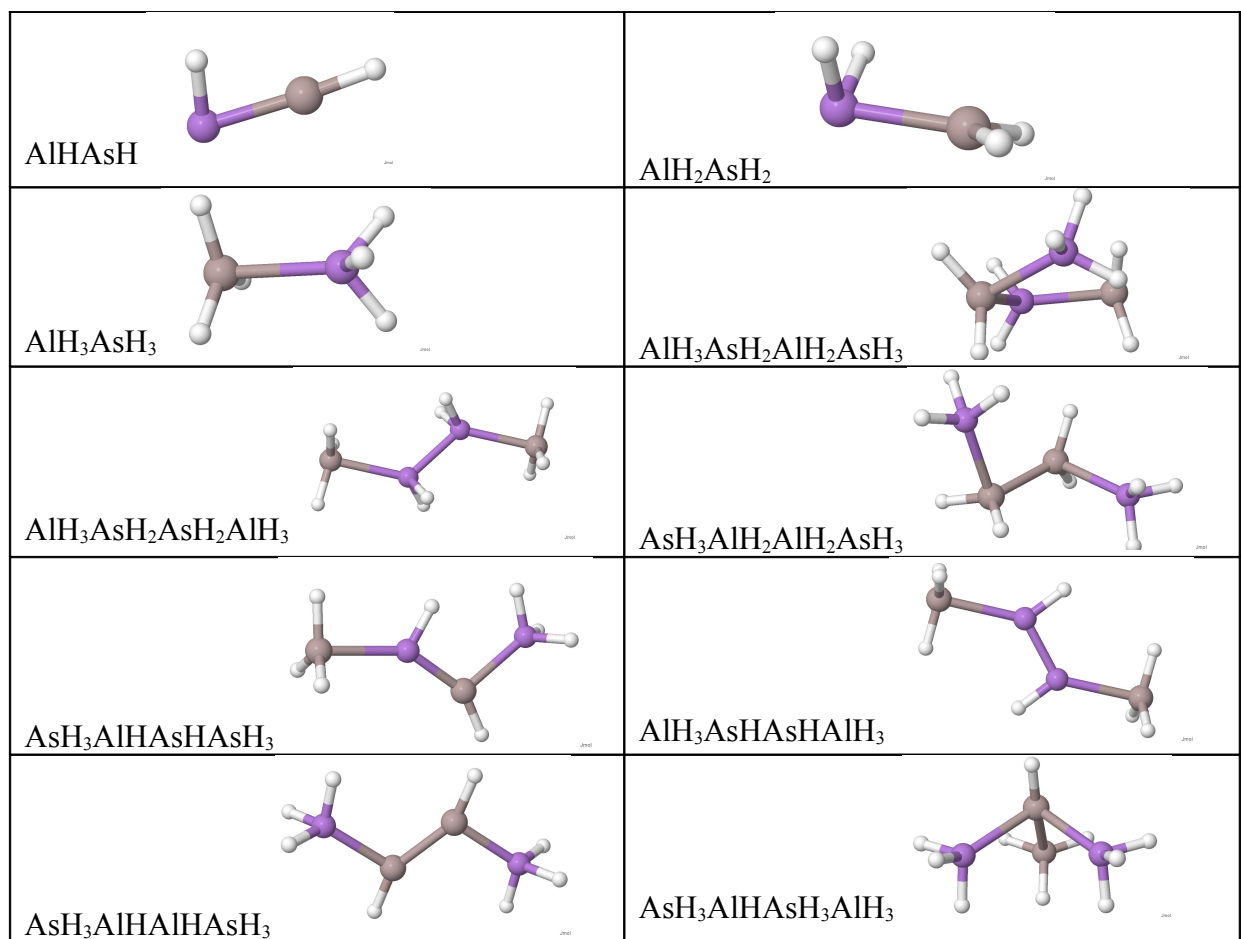
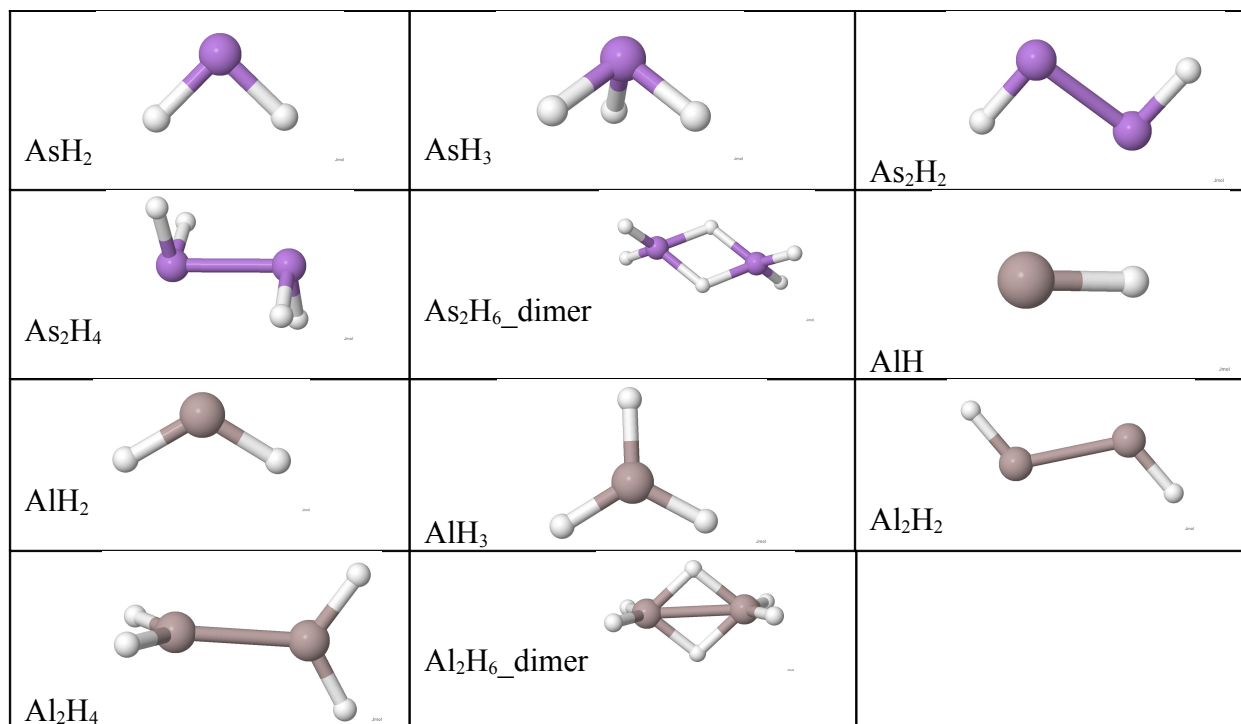
12 Vedlegg

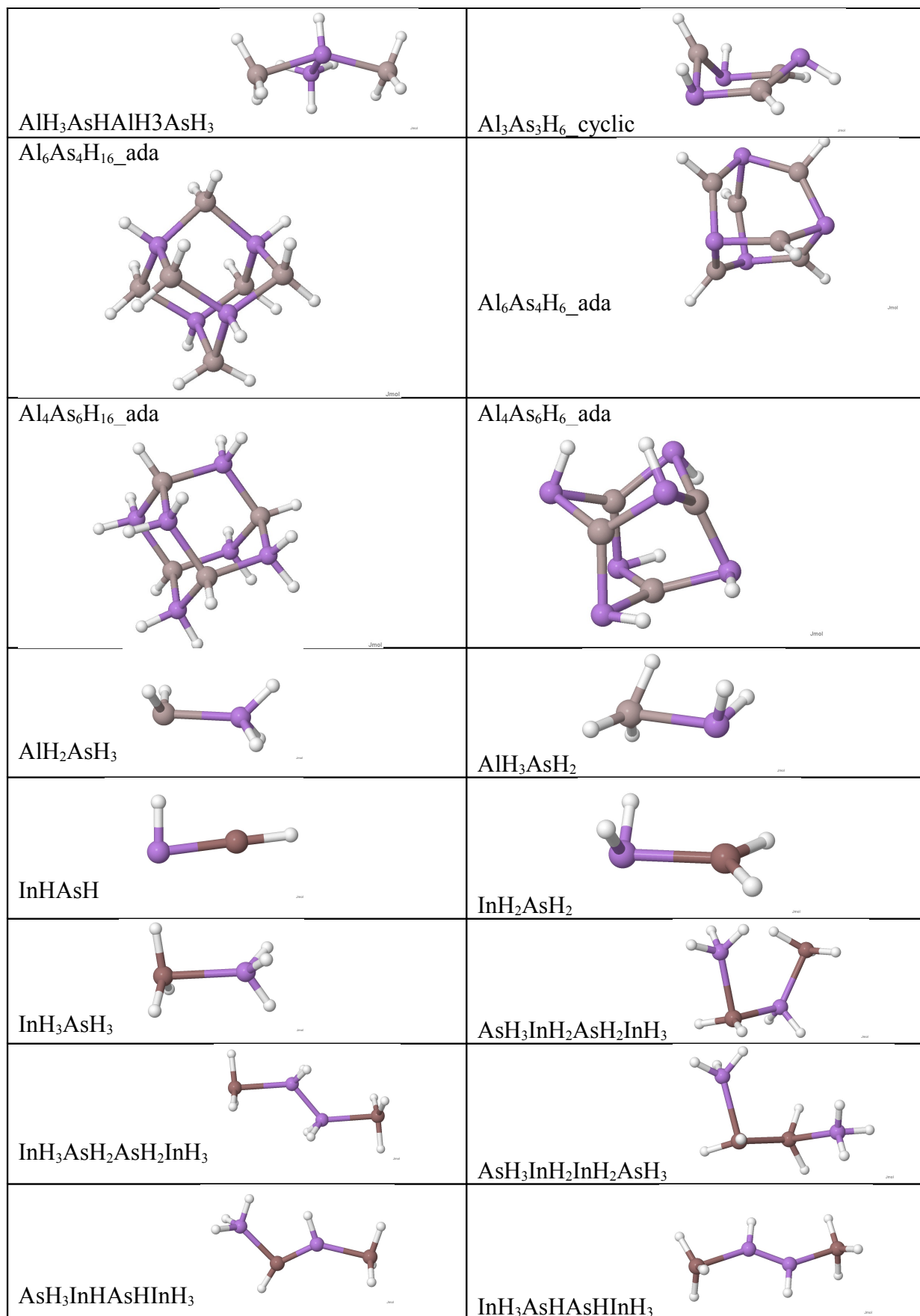
Vedlegg 1: Geometrier til validering av program

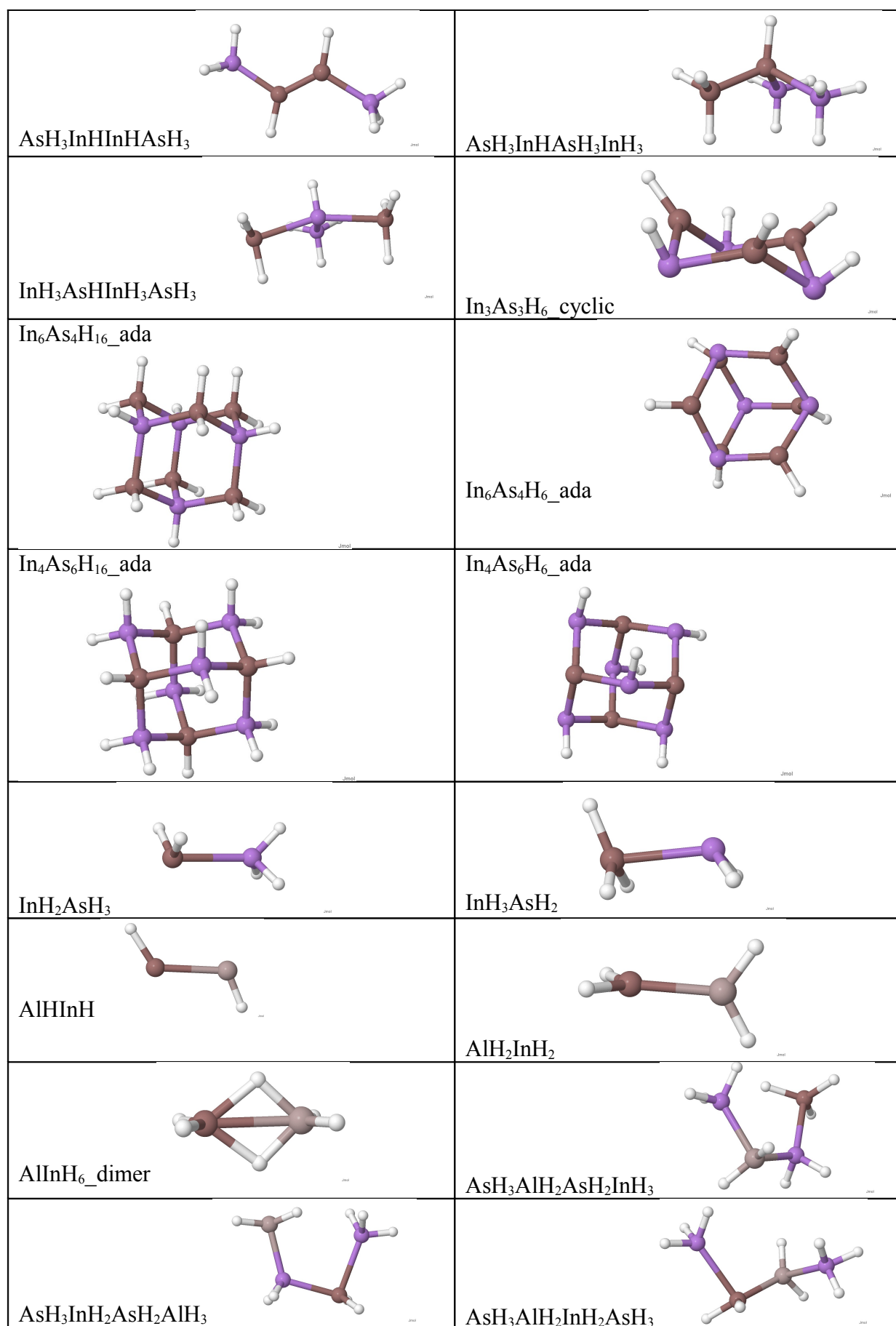


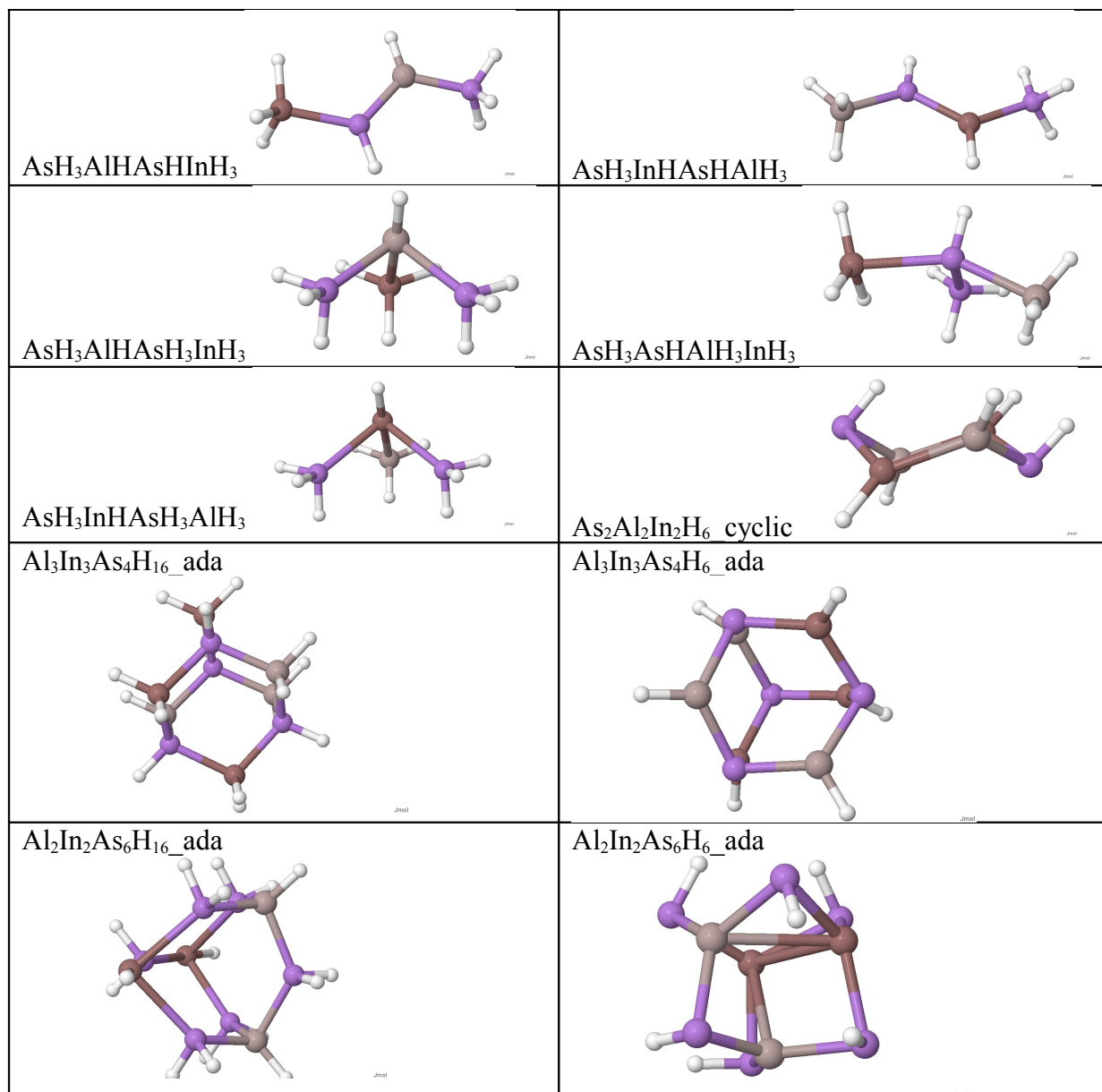
Vedlegg 2: Optimerte geometrier











Vedlegg 3: Oversikt over scan

Det er gjort 45 scan i dette treningssettet, og under følger en oversikt.

| <u>Strekk (20 stk)</u> | <u>Vinkelbøyning (16 stk)</u> | <u>Torsjon (9 stk)</u> |
|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| AH3IAsh2_AH2IAsh3 | Al_As_Al | Al_As_As_Al |
| AlH3AsH2_Ash2AlH3 | Al_As_As | As_Al_Al_As |
| AlH2_Ash2 | Al_As_H | As_Al_As_Al |
| AlH3AsH2_H | As_Al_Al | Al_As_In_As |
| AlH3_Ash3 | As_Al_As | As_Al_In_As |
| AlH_Ash | As_Al_H | In_As_Al_As |
| AsH3AlH2_AlH2AsH3 | Al_As_In | As_In_As_In |
| AsH3AlH2_H | As_Al_In | As_In_In_As |
| AlH_AlH | As_In_Al | In_As_As_In |
| AlH_InH | In_As_Al | |
| AsH3AlH2_InH2AsH3 | As_In_As | |
| AsH_Ash | As_In_H | |

| | |
|-------------------|----------|
| AsH3InH2_H | As_In_In |
| AsH3InH2_AsH2InH3 | In_As_As |
| AsH3InH2_InH2AsH3 | In_As_H |
| InH3AsH2_AsH2InH3 | In_As_In |
| InH2_AsH2 | |
| InH3_AsH3 | |
| InH_AsH | |
| InH_InH | |