



Kunnskap for en bedre verden

INSTITUTT FOR FYSIKK

TFY4900 - MASTEROPPGAVE I FYSIKK

Karbondioksid i fluorohektoritt og nikkeldihydroksid med tetthetsfunksjonalteori

Forfatter: Ståle Reklev

Veileder: Jon Andreas Støvneng

5. juni 2023

Sammendrag

Leire har vist seg å ha gode egenskaper for fangst og lagring av karbondioksid. Dette er et tiltak for å redusere klimagassutslipp, men det kan kanskje være mulig å dope leira med kationer som kan forbedre disse egenskapene.

I dette prosjektet har det tetthetsfunksjonalteori-baserte programmet Quantum ESPRESSO blitt brukt til å utføre selvkonsistent felt-beregninger for fluorohektoritt, nikkeldihydroksid, karbondioksid og kombinasjoner av disse. Vibrasjonsspektre ble også undersøkt til en mindre grad.

HCO_3 bundet til nikkeldihydroksider hadde en beregnet grunntilstandsenergi som er 1,33 eV høyere enn den til systemet med CO_2 og $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hver for seg. Dette kan tyde på at nikkeldihydroksid ikke egner seg som et kation som skulle forbedre de ovennevnte egenskapene til leire.

Abstract

It has been shown that clay is a good material to capture and store carbon dioxide, which is one method to reduce greenhouse gas emissions. However, there's a possibility to dope the clay with cations that can improve these properties.

This project has seen use of the density functional theory (DFT) based programme Quantum ESPRESSO in order to perform self-consistent field (SCF) calculations for clay, more specifically fluorohectorite, nickel dihydroxide, carbon dioxide and combinations of these. Vibration spectra were also examined for these systems, to a somewhat lesser degree.

A system involving HCO_3 bonded to nickel hydroxides had a ground state energy calculated to be 1.33 eV higher than the ground state energy of a system with CO_2 and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by themselves. This can point to nickel dihydroxide not being suitable as a cation to improve the relevant properties of clay.

Forord

Dette er hovedoppgaven som avslutter masterstudiet mitt i fysikk og matematikk ved NTNU, med spesialisering innen teoretisk fysikk. Det er en oppfølging av prosjektoppgaven i høstsemesteret 2022, og denne rapporten har gjenbrukt mye fra introduksjon-, teori- og metodekapitlene.

Jeg er svært takknemlig overfor veilederen min, Jon Andreas Støvneng, som har vært mye mer tålmodig med meg enn jeg synes jeg fortjener. Jeg ønsker også å takke Preben Gjelsvik for alle årene med diskusjon om fysikk- og matematikkfagene vi har delt, spesielt med tanke på den siste innspurten med denne hovedoppgaven. Jeg vil selvfølgelig også takke foreldrene mine som har lest gjennom flere versjoner av denne rapporten og gitt tilbakemeldinger.

Studenttiden har vært en enorm læringsprosess, og jeg vil si at jeg personlig har blitt mye mer ydmyk og realistisk siden VGS-tiden.

Ståle Reklev
Trondheim, Norge
Juni 2023

| | |
|--|-----------|
| Innhold | |
| Figurer | v |
| Tabeller | v |
| 1 Introduksjon | 1 |
| 1.1 CO ₂ -fangst som motivasjon | 1 |
| 1.2 Rapportstruktur | 1 |
| 2 Tetthetsfunksjonalteori | 3 |
| 2.1 Mangepartikkelsystemer | 3 |
| 2.2 Hartree-Fock-metoden | 4 |
| 2.3 Kohn-Sham-likningene | 6 |
| 2.4 Utveksling-korrelasjonsfunksjonaler | 8 |
| 2.5 Vibrasjonsmoder for molekyler | 9 |
| 3 Metode | 11 |
| 3.1 Beregningsmetode | 11 |
| 4 Resultater og diskusjon | 12 |
| 5 Konklusjon | 20 |
| Referanser | 21 |

Figurer

| | | |
|---|--|----|
| 1 | a) Krystallstrukturen til fluorohektoritt. b) Leira sett ovenfra. Alt unntatt det øverste laget med silisium og oksygen er tatt vekk for å illustrere ringene. | 13 |
| 2 | a) Krystallstrukturen til leire med nikkell i oksygenringen. b) Nikkelleira sett ovenfra for å illustrere ringene. | 14 |
| 3 | a) Krystallstrukturen til leire med nikkell midt i mellom leirelagene. b) Nikkelleira sett ovenfra for å illustrere ringene. | 15 |
| 4 | Krystallstrukturen til leire med nikkell og nikkeldihydroksid i mellom leirelagene. a) Sett i xz-planet. b) Sett i yx-planet. | 16 |
| 5 | Krystallstrukturen til leire med nikkeldihydroksid som fyller tomrommet mellom leirelagene. a) Sett i xz-planet. b) Sett i yz-planet. | 16 |
| 6 | Nikkeldihydroksidlaget. a) Startgeometrien sett fra siden. b) Sluttgeometrien sett fra siden. c) Sluttgeometrien sett ovenfra. | 17 |
| 7 | Nikkeldihydroksidlaget med karbondioksid. | 18 |
| 8 | Nikkeldihydroksidlaget med karbondioksid bundet til en OH-gruppe og til nikkell. a) Krystallinsk form. b) Enkeltmolekylform. | 19 |

Tabeller

| | | |
|---|---|----|
| 1 | Gitterkonstanter og vinkler for enhetscella til de viktigste systemene undersøkt. | 12 |
| 2 | Fargekode brukt for samtlige figurer. Alle figurene er laget med programvaren Avogadro.[23] | 12 |
| 3 | Beregnete grunntilstandsenergier. Quantum ESPRESSO har energienheten rydberg som standard, der $1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}$ | 24 |

1 Introduksjon

1.1 CO₂-fangst som motivasjon

Med et økende fokus på klimaendring og bærekraft har det blitt gjort mer forskning på hvordan en kan redusere CO₂-utslipp og hvordan en kan lagre CO₂ på en måte som hindrer at den bidrar til global oppvarming. Dette kan gjøres blant annet ved å adsorbere CO₂ på overflaten av et materiale eller ved å absorbere det fullstendig inni materialet.[1]

Flere studier har pekt på leire som en god kandidat for denne oppgaven.[2][3] Leire er et lagdelt materiale som er porøst på nanonivå, finnes i rikelige mengder på jorda og har ingen negative effekter på klimaet.[4] Siden leire har store overflater for hvert lag har den en gunstig geometri for å adsorbere mindre partikler. Den prioriterer også å adsorbere CO₂ foran mange andre molekyler, men denne egenskapen kan kanskje forbedres ytterligere ved å dope leira med kationer, som fører til en endring i ladningstettheten.

Et kation som har vist seg å være lovende er Ni²⁺. [5] Nikkel er i likhet med leire også billig og lett tilgjengelig[6], men det er også lett for nikkell å binde seg til CO₂. Dette er også nokså sterke og robuste bindinger, som gjør at nikkell blir ganske attraktiv til langvarig CO₂-fangst, enda mer sammen med leire. CO₂ er kjent for å kunne binde seg til en rekke metalloksider, som aluminiumoksid, titanoksid og sinkoksid.[7][8][9] I tillegg er det interessant å se om visse hydroksider også kan være gunstige for CO₂-fangst og -lagring. Etersom nikkell er et toverdige metall, vil det være naturlig å se på nikkeldihydroksid.

I denne studien letes det etter en krystallstruktur med geometri som gir lavest mulig grunntilstandsenergi gunstig for fangst av karbondioksid.

1.2 Rapportstruktur

Denne rapporten presenterer en hovedsakelig krystallografisk undersøkelse av fluorohektoritt, nikkeldihydroksid, karbondioksid og kombinasjoner av disse. Dette har blitt undersøkt med en tetthetsfunksjonalteori-basert metode. Kapittel 2 gir et innblikk i denne teorien og historien bak den, samt noe grunnleggende teori om vibrasjon. Deretter presenteres beregningsdetaljene i kapittel 3. Resultater og diskusjon av resultatene

kommer i kapittel 4. Til slutt vil kapittel 5 oppsummere undersøkelsen og gi noen tanker om videre arbeid. Vedlegget inneholder en tabell med beregnede grunntilstandsenergier for hvert system undersøkt.

2 Tetthetsfunksjonalteori

I mange områder innenfor kjemi og materialfysikk er det ønskelig å studere egenskapene til molekyler i et kvantemekanisk rammeverk. Ved å løse schrødingelikningen for et gitt system, kan en finne egenskaper av interesse til dette systemet. For et enkelt hydrogenatom kan schrødingelikningen løses analytisk og eksakt, men straks det kommer flere partikler med i systemet blir det et ikke-trivielt problem. Det finnes flere beregningsalgoritmer som kan gi en tilnærmet løsning, men de fleste av disse skalerer også eksponensielt med antall partikler i systemet, og det er dermed ikke gunstig å benytte disse for større systemer.

Tetthetsfunksjonalteori (Density Functional Theory, DFT) som metode har fått enorm oppslutning siden 1990-tallet[10], men det vitenskapelige grunnlaget stammer fra Kohn og Sham på 1960-tallet[11]. Denne rapporten har til hensikt å beskrive denne historien og grunnprinsippene som gjør at DFT fungerer og utmerker seg til å undersøke større molekyler og krystallstrukturer. Mesteparten av dette kapittelet baserer seg på boka til Scholl og Steckel.[12]

2.1 Mangepartikkelsystemer

For mangepartikkelsystemer må en ikke bare ta hensyn til mange atomkjerner, men også elektronene bundet til dem. Hamiltonoperatoren blir dermed mye mer komplisert sammenliknet med et enkelt hydrogenatom. En observasjon som kan forenkle problemet er at massen til et proton er omtrent 2.000 ganger større enn massen til et elektron, som vil si at elektronet er mye lettere å flytte på enn atomkjernen. Det er da mulig å separere bevegelseslikningene til elektronene og kjernene hver for seg. Dette er kjent som *Born-Oppenheimer-approksimasjonen*. Det blir også kalt fryst-kjerneapproksimasjonen, siden en kan tenke på kjernene som tilnærmet statiske i forhold til elektronene. Coulombpotensialet fra hver kjerne kan summeres til et kollektivt potensial som påvirker elektronene i systemet. Schrødingelikningen kan dermed skrives som

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi, \quad (1)$$

der \hat{H} er hamiltonoperatoren, ψ er elektronbølgefunksjonen og E er grunntilstandsenergien. Det første leddet i hamiltonoperatoren gir den kinetiske energien til elektronet i posisjon \mathbf{r}_i og summerer disse sammen. Det andre leddet er vekselvirkningen mellom elektronet i posisjon \mathbf{r}_i og potensialet fra alle atomkjernene kollektivt sett, igjen summert over alle elektronene. Det tredje leddet gir parvis vekselvirkning for elektronene seg i mellom. Det er verdt å legge merke til at denne likningen ikke tar hensyn til elektronenes spinn, bare de romlige orbitalene. Bølgefunksjonen ψ er her en funksjon av koordinatene til N elektroner, altså $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Den består altså av $3N$ variabler. Denne bølgefunksjonen kan videre approksimeres som et produkt av bølgefunksjonene til hvert enkelt elektron, altså $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\dots\psi(\mathbf{r}_N)$. Dette er fremdeles et enormt problem, så ytterligere forenklinger er nødvendig.

2.2 Hartree-Fock-metoden

Dersom en ignorerer vekselvirkninger mellom elektroner, blir det mulig å splitte opp hamiltonoperatoren på følgende måte:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i. \quad (2)$$

Her er \hat{h}_i hamiltonoperatoren til ett enkelt elektron med indeks i . For å inkludere spinn i beregningen introduserer vi spinnorbitaler $\chi_j(\mathbf{x}_i)$, der $j = 1, 2, \dots$ refererer til energinivået E_j som assosieres med hvert orbital, og \mathbf{x}_i er en vektor som inkluderer både romlige posisjoner og en spinnverdi for et elektron i . Den enkleste bølgefunksjonen Hartree kunne konstruere var rett og slett produktet av alle disse enkeltelektro-norbitalene,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{k=1}^N \chi_{jk}(\mathbf{x}_k) = \chi_{j1}(\mathbf{x}_1)\chi_{j2}(\mathbf{x}_2)\dots\chi_{jN}(\mathbf{x}_N). \quad (3)$$

Dessverre er dette en litt for naiv tilnærming, da det å utveksle to elektroner i dette *harteeproduktet* gir samme produkt. Elektroner er fermioner, så de følger Paulis eksklusjonsprinsipp. Med andre ord, det forventes

at bølgefunksjonen skifter fortegn ved utveksling av to elektroner. Dette kan fikses med det som er kjent som en *Slater-determinant*.

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Her er $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ en normaliseringsfaktor slik at $\int |\psi|^2 dx = 1$. Som en rask sjekk for å se at Paulis prinsipp gjelder, kan en se på tilfellet for et system med bare to elektroner, som da har bølgefunksjonen

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_k(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_2)\chi_k(\mathbf{x}_1)], \quad (5)$$

der indeksene j og k refererer til orbitaltilstandene. Det er da lett å verifisere at $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$ dersom $\chi_j = \chi_k$. To elektroner kan altså ikke ha samme orbitaltilstand, og $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$, som vil si at utveksling av elektronene skifter fortegn.

Slater-determinanten gjør det mulig å skrive om likning 1 til et sett med enkeltelektronlikninger på følgende vis:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \chi_j(\mathbf{x}) = E_j \chi_j(\mathbf{x}). \quad (6)$$

De to første leddene er igjen kinetisk energi og potensialet fra atomkjernene, men elektron-elektron-vekselvirkningene har blitt erstattet med *hartreepotensialet*,

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'. \quad (7)$$

Dette leddet inneholder $n(\mathbf{r})$, som er elektrontettheten til systemet. Hartreepotensialet er da et midlere coulombpotensial fra alle elektronene i systemet. Det kan være hensiktsmessig å ekspandere spinnorbitalene til følgende form:

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(\mathbf{x}). \quad (8)$$

Her er $\alpha_{j,i}$ ekspansjonskoeffisienter og ϕ er et basissett. Desto større K , altså desto flere basisfunksjoner som inkluderes, desto bedre approksimasjon til den originale spinnorbitalen, men det vil også kreve lengre beregningstid. Det å finne en god balanse mellom tilstrekkelig nøyaktighet og få resultater raskt nok er for øyeblikket opp til prøving og feiling.

Ettersom elektrontettheten $n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ avhenger av bølgefunksjonen selv, kan en se at likning (6) må løses iterativt. Først gjøres en antakelse av $\alpha_{j,i}$ for spinnorbitalene, og så blir elektrontettheten beregnet. Dette gir et nytt estimat for spinnorbitalene, og prosessen gjentas frem til det nyeste estimatet er tilstrekkelig nærme det forrige estimatet, og da sies det at iterasjonen har konvergert. Denne prosessen refereres til som *Hartree-Fock-metoden* eller selvkonsistent felt-metoden (self-consistent field method, SCF method).

Slater-determinanten tar med energileddet til systemet som forårsakes av utveksling av elektroner, men det tar ikke med korrelasjonsenergien. For det trengs Kohn-Sham-likningene.

2.3 Kohn-Sham-likningene

Tetthetsfunksjonalteoriens begynnelse blir ofte tilskrevet verkene til Hohenberg og Kohn[13] i 1964 og til Kohn og Sham[11] i 1965, men det var først på 1990-tallet at DFT ble den desidert mest brukte metoden for kvantekjemi[10].

DFT baserer seg på to svært viktige teoremer. Det første teoremet kan formuleres som: *Grunntilstandsenergien til et system fra schrødingelikningen er en unik funksjonal av elektrontettheten.*[12] Med andre ord, det finnes et bijektivt forhold mellom elektrontettheten og energifunksjonalen til et gitt system, altså at for en konfigurasjon av elektrontettheten finnes det en unik energifunksjonal. En funksjonal er en funksjon som tar en annen funksjon som argument og gir et reelt tall ut. For å ta et konkret eksempel, i likningen

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x)dx \quad (9)$$

er F en funksjonal som tar funksjonen $f(x)$ som argument. For en funksjon $f(x) = x^2$ vil $F[f] = \frac{2}{3}$. Det som gjør funksjonaler hensiktsmessig å jobbe med her er at problemet reduseres fra å jobbe med bølgefunksjonens $3N$ dimensjoner ned til elektrontetthetsens 3 dimensjoner.

Det første teoremet sier bare at energifunksjonalen eksisterer, men ikke om hvordan den faktisk ser ut. Heldigvis kan det andre teoremet hjelpe. *Elektrontettheten som minimerer energien i funksjonalen er den sanne elektrontettheten som samsvarer med den fulle løsningen av schrødingelikningen.*[12] Dette betyr at variasjonsprinsippet kan anvendes for å finne den rette energifunksjonalen. Egentlig er mesteparten av energifunksjonalen kjent, det er bare ett ledd som må bli funnet iterativt. Den fullstendige energifunksjonalen kan bli skrevet med enkeltelektronbølgefunksjonen som følger:

$$E[\psi_i] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} + E_{XC}[n]. \quad (10)$$

Som vanlig er det første leddet den kinetiske energien til elektronet. Andre, tredje og fjerde ledd er parvise coulombvekselvirkninger, henholdsvis mellom elektroner og atomkjerner, mellom elektroner for seg og mellom atomkjerner for seg. Det siste leddet, $E_{XC}[n]$, er den såkalte utveksling-korrelasjonsfunksjonalen (exchange-correlation functional). Forutenom dette er samtlige ledd i den totale energifunksjonalen kjent. Kohn og Sham presenterte i 1965 et sett med enkeltelektronlikninger for å finne dette siste ukjente leddet. Disse likningene kan skrives som

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (11)$$

der $V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})$ er det effektive potensialet som dikterer hvor elektronene beveger seg. Denne likningen er svært lik den originale schrødingelikningen i likning 1, men det er verdt å legge merke til at det ikke er noen summering her, da det bare opereres med 3 variabler i stedet for $3N$ variabler. I tillegg har elektronvekselvirkningsleddet blitt byttet ut med utveksling-korrelasjonspotensialet, som er formelt definert med den funksjonaldervative,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (12)$$

2.4 Utveksling-korrelasjonsfunksjonaler

Det eneste som mangler i Kohn-Sham-likningene er å finne ut av hva utveksling-korrelasjonsfunksjonalen er. Dessverre er en slik funksjonal ikke kjent for et generelt system. Det har blitt foreslått enkelte former for denne funksjonalen, og det enkleste en kan starte med er da et system med en uniform elektrontetthet, altså $V_{XC} = V_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Dette blir kalt en lokaltetthetstilnærming, eller LDA (Local Density Approximation). Dette er ikke et spesielt realistisk system, siden elektrontettheten i praktisk talt alle virkelige systemer kommer til å variere i rommet.

En noe mer robust tilnærming er å ta med gradienten til elektrontettheten, altså $V_{XC} = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]$. Denne klassen av funksjonaler blir kalt generalisert gradienttilnærming, eller GGA (generalised gradient approximation). Slik som med et mer robust basissett, vil GGA trenge mer beregningstid enn LDA, og det er ikke alltid at en GGA-funksjonal vil være nærmere eksperimentelle verdier enn en LDA-funksjonal vil være, men GGA-funksjonaler gir trolig et mer sannsynlig riktig bilde for systemet.

I likhet med Born-Oppenheimer-approksimasjonen for atomkjerner, kan en også sammenlikne hvor viktige elektronene nærmest kjernen er for kjemiske bindinger i forhold til valenselektronene. Ettersom valenselektronene utgjør en mye større andel av de kjemiske bindingene og egenskapene derfra, kan det være nyttig å anvende en fryst-kjerne metode for elektronene også. Resultatet blir et såkalt *pseudopotensial* for hvert grunnstoff, som er et noe glattet ut potensial, men det reduserer beregningstiden betraktelig for lite tap i nøyaktigheten.

Det finnes mange forskjellige funksjonaler og pseudopotensialer, og det er ikke lett å si hvilke som egner seg best for et valgt system. I dette prosjektet har stort sett PBE-funksjonaler blitt brukt, fra Perdew, Burke og Ernzerhof. Fra et teoretisk ståsted er PBE attraktivt siden det ikke har noen empiriske parametre.

2.5 Vibrasjonsmoder for molekyler

Atomene i et molekyl vil kunne svinge fram og tilbake i tre uavhengige retninger i den reelle verden. Molekylet vil per definisjon ha bindinger mellom atomene som påvirker bevegelsene deres, og disse bevegelsene kan anses som vibrasjoner rundt likevektspunktene til hver binding. Dersom samtlige atomer i molekylet beveger seg i samme retning samtidig, vil hele molekylet ha en forflytning, eller translasjon, som kan systematisk betraktes i x -, y - eller z -retning for et vanlig kartesisk koordinatsystem. På liknende vis vil molekylet kunne rotere rundt x -, y - eller z -aksen. Det er altså tre translasjonsmoder, tre rotasjonsmoder og de resterende $3N - 6$ modene går til vibrasjon. Dersom molekylet har en lineær geometri, blir det i stedet $3N - 5$ vibrasjonsmoder, da systemet bare har 2 forskjellige rotasjonsretninger. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ er ikke et slikt lineært molekyl, så det vil følgelig ha $3N - 6$ vibrasjonsmoder. Her er $N = 5$, så molekylet har totalt 9 vibrasjonsmoder. Ved å se bort i fra translasjon, kan en se at de resterende bevegelsene må holde massesenteret i ro. I denne rapporten er det vibrasjonsmodene som er interessante, og rotasjonsmodene blir følgelig også sett bort fra.

For å finne disse vibrasjonsmodene, kan en se på potensiellandskapet til systemet. Et potensiellandskap refererer til det samlede potensialet i systemet som stammer fra konfigurasjonen til ladningene. Krumningen til dette potensiellandskapet kan uttrykkes som en samling av alle mulige andrederiverte av den potensielle energien i hvert atoms posisjon. Disse kan uttrykkes med *hessianen* \mathbf{H} som følger:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_{3N}} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_{3N}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N}^2} \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Eigenverdiene λ_i , der $i \in [1, 2, \dots, 3N]$, til hessianen identifiserer vibrasjonsfrekvensene, eller fononene, til systemet,

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda_i}{m}}. \quad (14)$$

For ikke-lineære molekyler vil 6 av disse egenverdiene være lik 0, etter som det å forflytte hele molekylet med translasjon eller rotasjon ikke

endrer på potensiellandskapet. For et lineært molekyl vil det altså ha 5 egenverdier som er 0.[20]

På grunn av at numeriske beregninger som regel har en viss feilmargin, kan disse 5 eller 6 egenverdiene bli beregnet som enten små positive verdier eller negative verdier. Hvis molekylet som skal undersøkes har noen vibrasjonsmoder som har ganske lav frekvens, kan disse lett bli forvekslet med en mode assosiert med translasjon eller rotasjon.

Fra hessianen kan en finne egenvektorene som korresponderer med egenverdiene, og disse kan gi innblikk i de fysiske bevegelsene til molekylet under vibrering.

3 Metode

3.1 Beregningsmetode

Ettersom lisensen til et DFT-basert program tidligere benyttet av NT-NU utgikk, var det nødvendig å ty til et annet program. Quantum ESPRESSO[17] har en åpen kildekode (open source), og det ble brukt til å utføre SCF-beregninger og fononberegninger for leire, nikkelfydrioksid, karbondioksid og kombinasjoner av disse. En SCF-beregning er nødvendig å utføre før en fononberegning kan utføres på det samme systemet. SCF-beregningene benyttet funksjonen *pw.x* fra Quantum ESPRESSOs innebygde pakker, og fononberegningene benyttet funksjonen *ph.x*. De mindre beregningene ble utført i Linux-rommet på Gløshaugen, uformelt kalt “Klynga”, mens tyngre beregninger ble utført på Idun, NT-NUs høyprestasjonsberegningstjeneste, der 28 kjerner var tilgjengelige for bruk.

Ettersom algoritmene brukt er iterative, blir ingen eksakt løsning nådd, bare en serie med approksimasjoner til den eksakte løsningen. Algoritmen gir heller ikke noen retningslinjer for valg av testsystemet, så dette prosjektet har tatt utgangspunkt i koordinatene til leira brukt av McDougall[21]. Avgrensningsenergi og -ladningstettheter ble valgt ut i fra anbefalinger fra SSSP[15]. Hvert atom har sin egen avgrensningsenergi og -ladningstetthet, så for et molekyl bestående av flere grunnstoffer ble de høyeste verdiene valgt for programmet. For samtlige beregninger ble den kinetiske avgrensningsenergien (*ecutwfc*) satt til 100 Rydberg og avgrensningsladningstettheten (*ecutrho*) ble satt til 800 Rydberg. Konvergenzkriteriet for SCF-beregningen ble satt til 10^{-8} , energikonvergenzkriteriet ble satt til 10^{-6} og kraftkonvergenzkriteriet ble satt til 10^{-5} .

Pseudopotensialene er blitt hentet fra G. Prandini et al.[15][16] Hydrogenet fikk da 1 valenselektron, litium fikk 3, oksygenet fikk 6, fluor fikk 7, magnesium fikk 2, silisium fikk 4 og nikkelf fikk 18 valenselektroner. K-punkt-sampling ble satt til “automatic” med (4, 4, 4) i Monkhorst-Pack-notasjon. Dette gjaldt bare de tilnærmet kubiske systemene, der mer avlange prismeformede enhetscellene hadde en k-punkt-sampling på (4, 8, 2). Dokumentasjon for *pw.x* og *ph.x* kan finnes på Quantum ESPRESSOs nettsider.[18][19] Utvekslings-korrelasjonsfunksjonalen brukt i disse pseudopotensialene var PBE.

4 Resultater og diskusjon

Tabell 1: Gitterkonstanter og vinkler for enhetscella til de viktigste systemene undersøkt.

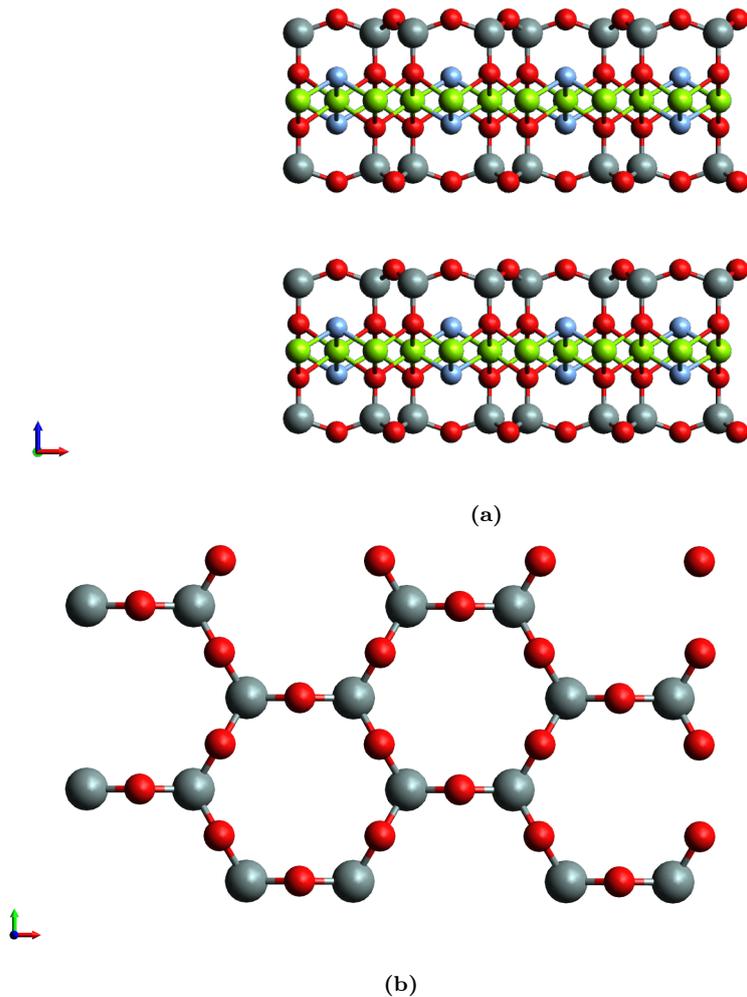
| System | a [\AA] | b [\AA] | c [\AA] | α | β | γ |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------|--------------|
| Leire ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_6$) (Figur 1a) | 9,30 | 5,37 | 10,25 | $89,0^\circ$ | $90,0^\circ$ | $90,0^\circ$ |
| Leire med Ni i oksygenring ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}$) | 9,18 | 5,35 | 9,26 | $89,8^\circ$ | $90,0^\circ$ | $90,0^\circ$ |
| Leire med Ni midt i mellom leirelagene ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}$) | 9,15 | 5,33 | 9,80 | $95,8^\circ$ | $90,1^\circ$ | $90,0^\circ$ |
| Leire med Ni og $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | 9,21 | 5,31 | 12,43 | $101,4^\circ$ | $85,9^\circ$ | $90,5^\circ$ |
| Leire ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_6$) med $6\text{Ni}(\text{OH})_2$ | 9,33 | 5,21 | 16,84 | $88,6^\circ$ | $84,1^\circ$ | $86,6^\circ$ |

Tabell 2: Fargekode brukt for samtlige figurer. Alle figurene er laget med programvaren Avogadro.[23]

| Farge | Grunnstoff |
|------------|------------|
| Hvit | H |
| Lilla | Li |
| Rød | O |
| Blå | F |
| Lysegrønn | Mg |
| Grå | Si |
| Mørkegrønn | Ni |

I første omgang undersøkte vi fluorohektoritt ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_6$) (se figur 1) for å ha et grunnlag å sammenlikne senere beregninger med. En kan observere flere Si_6O_6 -ringer med en uniform SiO-bindingslengde på 1,65 Å. Dersom en kun betrakter oksygenatomene i ringen, kan en måle en avstand mellom hver av dem til 2,68 Å. Avstanden mellom to oksygenatomer på tvers av ringen ble 5,37 Å. Etersom nikkell lett kan binde seg til oksygen, kan det være interessant å undersøke om det å introdusere et nikkelatomet i systemet vil gjøre at den faller ned i oksygenringen eller om den vil plassere seg i mellom to leirelag. Korteste avstand mellom to leirelag kan måles til å være 3,56 Å.

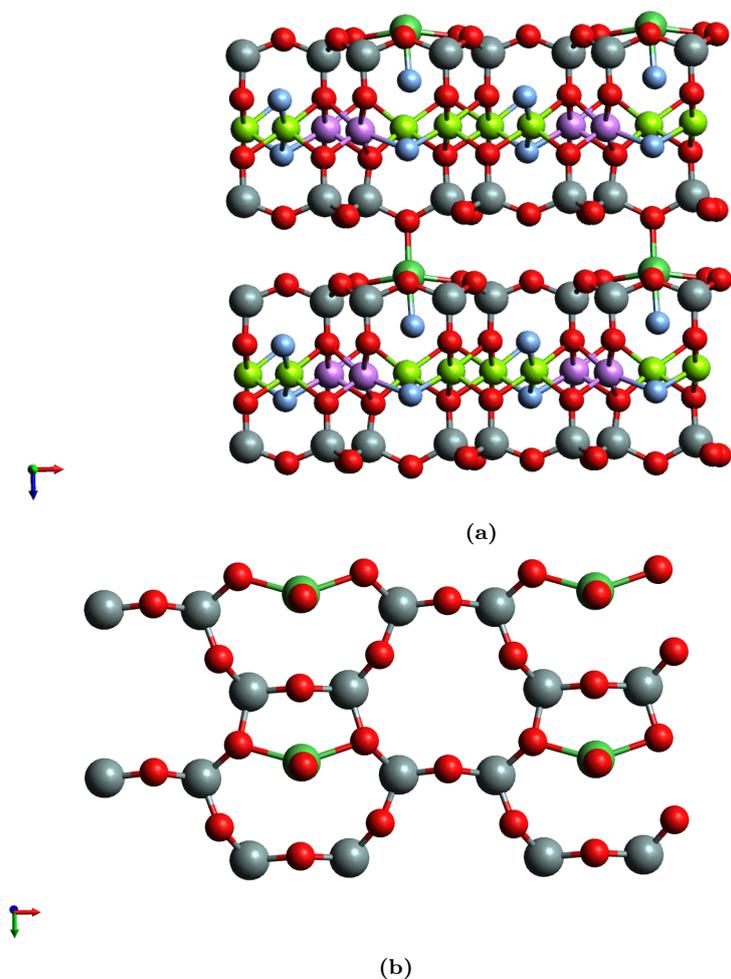
For nikkell plassert i oksygenringen, vil en geometrioptimering føre den litt utenfor sentrum av ringen (se figur 2), der avstandene mellom nikkell og oksygenene i ringen er mellom 2,05 Å og 3,11 Å. Siden nikkell har en formell ladning på +2, må vi redusere leiras formelle ladning med tilsvarende. Dette oppnåes ved å erstatte to magnesium med to litium, slik at støkiometrien endres til $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}$. Det har også oppstått en binding mellom nikkelatomet og et oksygenatom i neste leirelag på 2,07 Å, samt en binding mellom nikkelatomet og et fluoratom inni leirelaget på 1,96 Å. Dette er en noe sterkere binding enn MgF-bindingene i figur 1a på mellom 2,02 Å og 2,04 Å. MgF-bindingene i figur 2a er mellom 1,94 Å og 2,01 Å, og LiF-bindingene er mellom 2,03 Å og 2,14 Å. Om en ikke regner med nikkelatomet som stikker litt opp fra oksygenringen, er



Figur 1: a) Krystallstrukturen til fluorohektoritt. b) Leira sett ovenfra. Alt unntatt det øverste laget med silisium og oksygen er tatt vekk for å illustrere ringene.

nå korteste avstand mellom leirelagene $2,33 \text{ \AA}$. Ved å introdusere nikkelatomet i oksygenringen, samt erstattet to magnesium med to litium, har det blitt sterkere bindinger mellom fluor og dets omgivelser, og vi har fått en mer kompakt leirestruktur.

Vi ser deretter på hvordan nikkelatomet vil påvirke leirestrukturen hvis vi starter geometrioptimeringen med nikkelatomet midt i mellom leirelagene i den opprinnelige strukturen (se figur 3). Her har nikkelatomet bundet seg til fire oksygenatomer, to ovenfra og to nedenfra, med bindingslengder mellom $1,92 \text{ \AA}$ og $2,04 \text{ \AA}$. Nikkelatomet befinner seg også i mellom to oksygenatomer i stedet for rett over sentrum av ringen. Korteste avstand mellom to leirelag er nå $2,64 \text{ \AA}$, altså mer kompakt enn leira uten nikkell, men ikke så kompakt som der nikkell er i oksygenringen. Denne konfigurasjonen har en grunntilstandsenergi som er $0,77 \text{ eV}$ lavere enn grunntilstandsenergien til systemet med nikkell i oksygenrin-

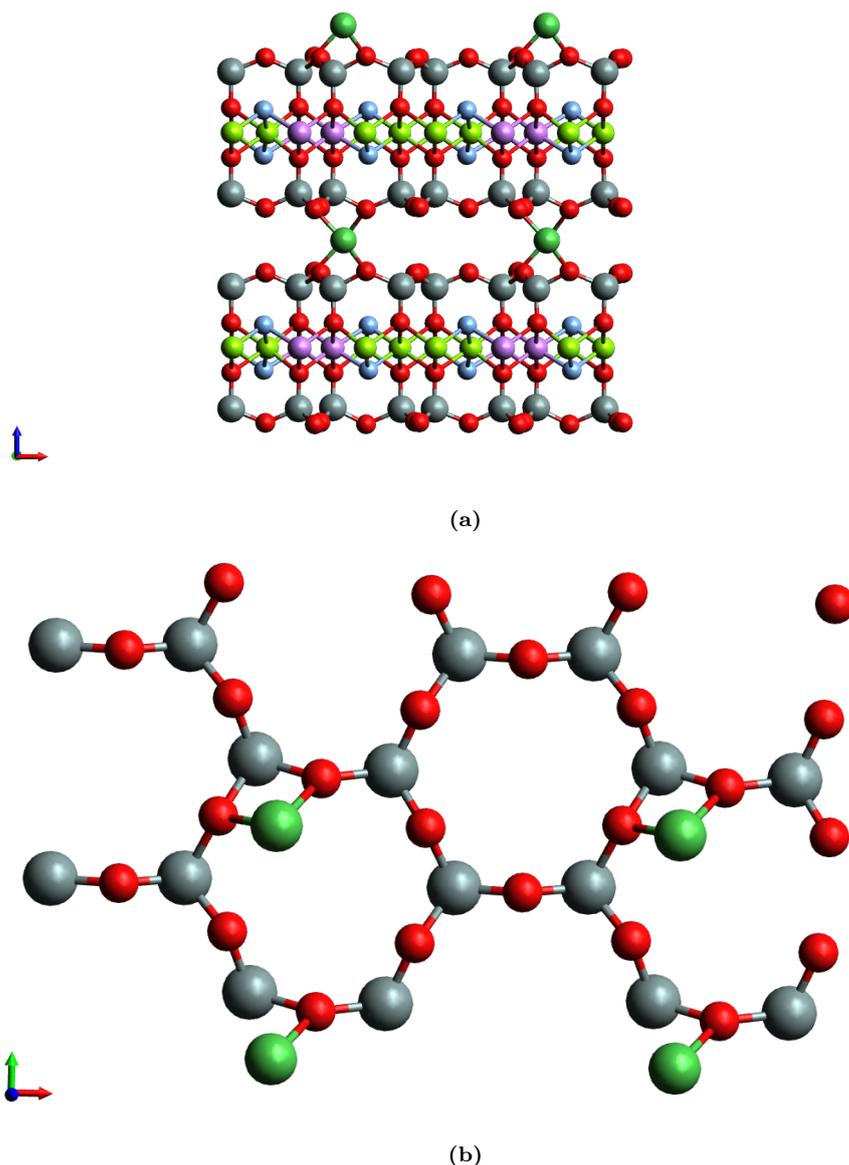


Figur 2: a) Krystallstrukturen til leire med nikkell i oksygenringen. b) Nikkelleira sett ovenfra for å illustrere ringene.

gen, noe som tyder på at nikkell er mer stabilt i mellom leirelagene enn inni en oksygenring.

Med et nytt utgangspunkt i leire med nikkell i mellom lagene, ser vi nå på hvordan nikkeldihydroksid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) kan endre på strukturen (se figur 4). Støkiometrien er nå $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{OH})_2$. Samtlige NiO-bindinglengder ble målt til å være mellom 1,84 Å og 1,99 Å, og OH-bindinglengder er her 0,98 Å, som forventet for OH. Slik som i figur 3 ligger nikkell fremdeles i mellom midtpunktet til to oksygenatomer i stedet for nærmere sentrum av oksygenringen. Avstanden mellom leirelagene er nå på 5,13 Å. Summen av grunntilstandsenergien til systemet i figur 3 og grunntilstandsenergien til et enkelt $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -molekyl er 3,35 eV lavere enn grunntilstandsenergien til systemet i figur 4.

Det er også interessant å merke seg at fononspekteret til leire (figur 1) går mellom 120 cm^{-1} og 1083 cm^{-1} . For leire med nikkell (figur 2),

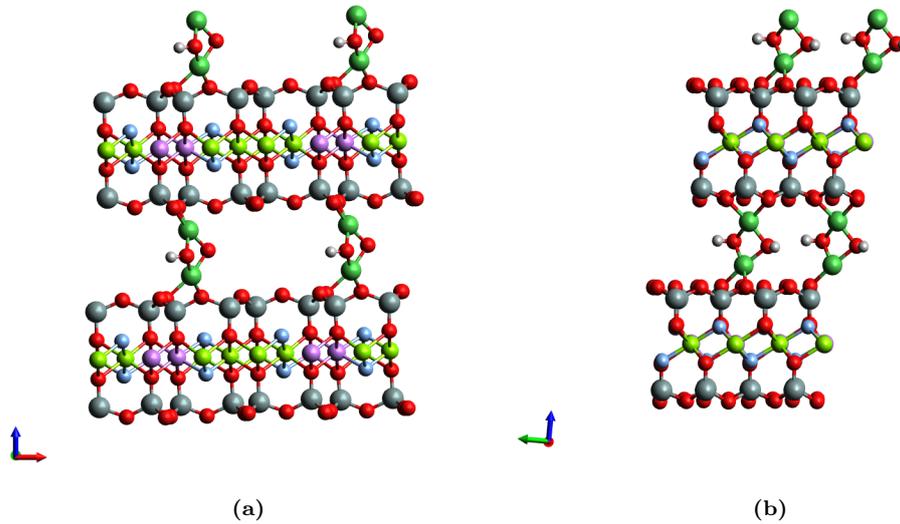


Figur 3: a) Krystallstrukturen til leire med nikkelt midt i mellom leirelagene. b) Nikkelleira sett ovenfra for å illustrere ringene.

ble fonospekteret beregnet til 93 cm^{-1} til 1047 cm^{-1} , mens da OH-gruppene ble introdusert (figur 4), fikk systemet et spektrum på 71 cm^{-1} til 1114 cm^{-1} samt et betraktelig hopp til to frekvenser på 3526 cm^{-1} og 3539 cm^{-1} . De to siste kommer fra strekk av OH-bindingene.

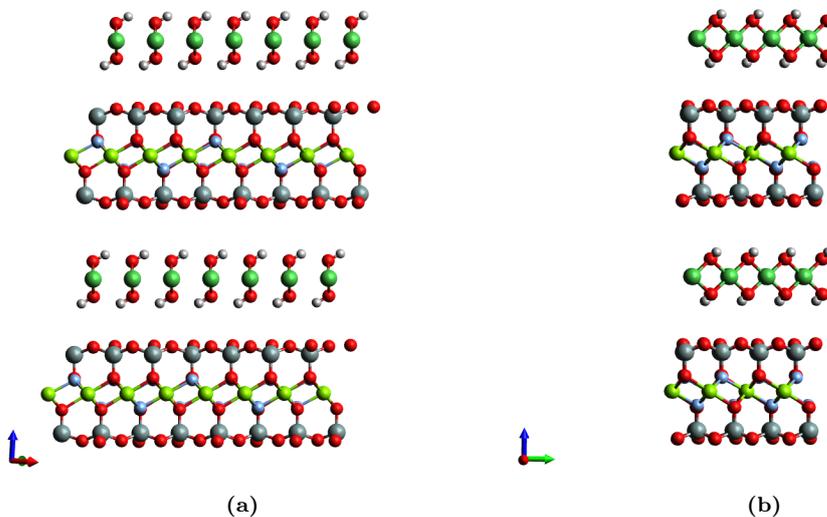
Det er nå en god del mer plass i mellom leirelagene til å ta opp små molekyler, eksempelvis CO_2 . Før vi gjør det, kan det være interessant å se om vi kan fylle tomrommet med bare $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (se figur 5).

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ -laget er bygd opp av et nikkellplan der hver nikkelt har 6 nærmeste naboer med en avstand på mellom $2,9 \text{ \AA}$ og $3,1 \text{ \AA}$. Vi kan uformelt si at nikkellplanet er bygd opp av likesidede trekantene med nikkelt i



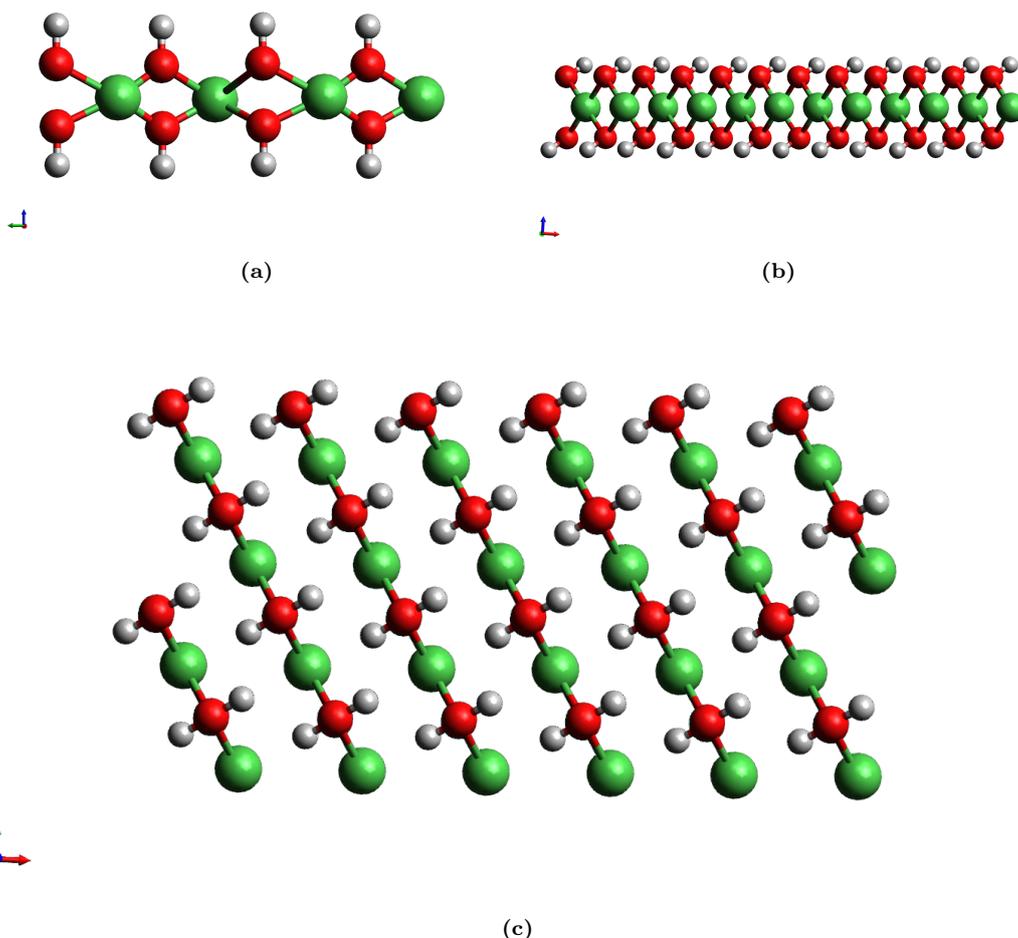
Figur 4: Krystallstrukturen til leire med nikkellhydroksid i mellom leirelagene. a) Sett i xz-planet. b) Sett i yx-planet.

hvert hjørne. Hvert nikkell har to OH-grupper assosiert med seg, en over og en under nikkellplanet. Startgeometrien var basert på resultatene av $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fra AFLOW[14], og hadde derfor OH-bindingene stående normalt på nikkellplanet (se figur 6a), men etter geometrioptimeringen har NiO- og OH-bindingene forskjøvet seg slik at NiO-bindingene nå står normalt på nikkellplanet (se figur 6c).



Figur 5: Krystallstrukturen til leire med nikkellhydroksid som fyller tomrommet mellom leirelagene. a) Sett i xz-planet. b) Sett i yz-planet.

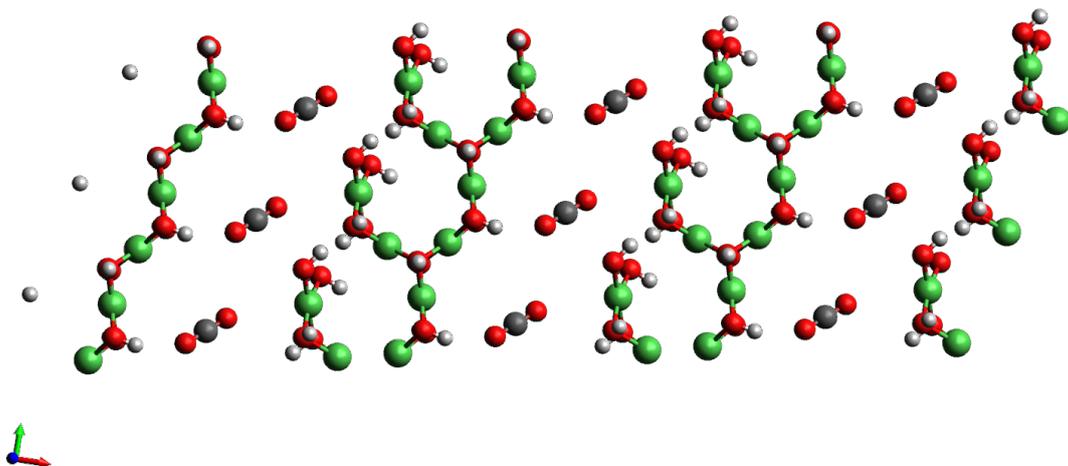
Siden nikkellhydroksidlaget i liten grad vekselvirker med leirelaget, ser vi nærmere på dette laget uten leira. Enhetscellen hadde seks $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -molekyler, der to av disse molekylene ble tatt vekk og et CO_2 -molekyl ble introdusert med en avstand mellom oksygen og nikkell på 1,6 Å. Slik figur 7 viser, ville ikke CO_2 -molekylet reagere spontant med nikkellhydr-



Figur 6: Nikkeldihydroksidlaget. a) Startgeometrien sett fra siden. b) Sluttgeometrien sett fra siden. c) Sluttgeometrien sett ovenfra.

oksidene og roterte heller vekk, med avstand mellom CO_2 -ets oksygen og nikkel på 3,6 Å.

Med utgangspunkt i en foreslått struktur fra Hunvik et al[22], prøvde vi en startgeometri der en av OH-gruppene til $\text{Ni}(\text{OH})_2$ er bundet til CO_2 i en HCO_3 -struktur (se figur 8). Etter en geometrioptimering ble CO-bindingene mellom 1,26 Å og 1,36 Å, som er noe lengre enn de vi finner for CO_2 -molekylets bindingslengde på 1,17 Å. Vi forsøkte å sette en startgeometri der HCO_3 hadde to oksygenatomer bundet til ett nikkelatom, samt en annen startgeometri med to oksygenatomer bundet til to nikkelatomer, og så kjøre geometrioptimering for begge tilfellene. Det viste seg at sluttgeometriene gikk mot samme tilstand, der kun ett oksygenatom bandt seg til kun ett nikkelatom (se figur 8a), og dette ga også tilnærmet samme grunntilstandsenergi. Vi undersøkte også om HCO_3 ville binde seg til ett eller to nikkel på enkeltmolekylnivå, her også med to ulike startgeometrier for hhv. binding til ett og to nikkel.



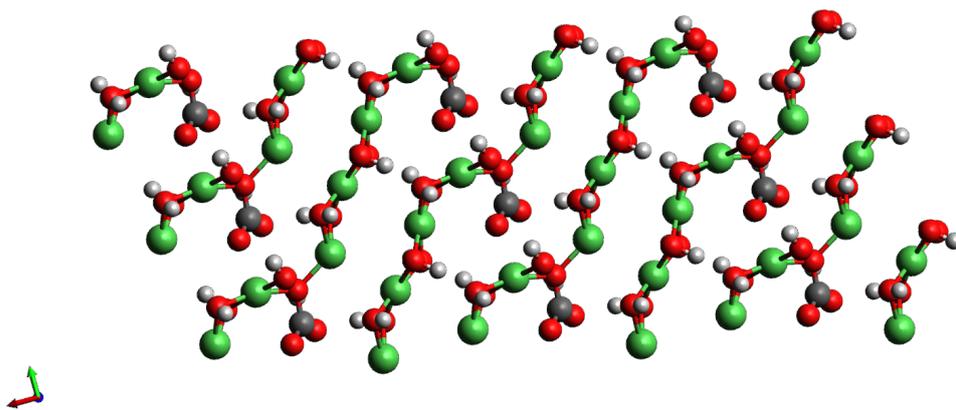
Figur 7: Nikkeldihydroksidlaget med karbondioksid.

For enkeltmolekylet gikk også begge startgeometriene til samme sluttgeometri, men her foretrekker HCO_3 å binde seg til to nikkell (se figur 8b).

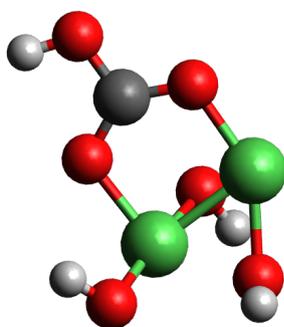
Det er verdt å nevne at grunntilstandsenergien for systemet i figur 8a er 1,33 eV høyere enn der CO_2 ikke binder seg til nikkellhydroksidene (figur 7). Dette kan tyde på at en NiOHCO_3 -struktur er mindre stabil enn CO_2 og Ni(OH)_2 hver for seg.

Mulige feilkilder for beregningene inkluderer at startgeometrien må settes med en gjetning som er tilsynelatende kjemisk fornuftig. Ettersom grunntilstandsenergien er en funksjon av mange koordinater, er det vanskelig å forestille seg visuelt hvordan energilandskapet ser ut, og det er lite sannsynlig å sette en startgeometri som er nær nok det globale bunnpunktet for at programmet vil geleide geometrioptimeringen til dette bunnpunktet. Det er likevel verdt å gjøre et forsøk på å finne et lavere bunnpunkt enn det som er kjent fra tidligere studier, men det er ikke gitt at en kommer til å finne en mer optimal geometri.

Det er også vanskelig å finne den mest optimale funksjonale for dette systemet. PBE ble brukt fordi det er den mest populære funksjonale, men det kan hende at det finnes andre funksjonaler som gir konvergens for flere startgeometrier enn det PBE gir, muligvis også med mindre beregningstidsbruk. Det er heller ikke tatt hensyn til van der Waalskorreksjoner, noe som kan ha en effekt med tanke på at systemene



(a)



(b)

Figur 8: Nikkeldihydroksidlaget med karbondioksid bundet til en OH-gruppe og til nikkel. a) Krystallinsk form. b) Enkeltmolekylform.

undersøkt involverer lagdelte strukturer og hydroksidgrupper.

5 Konklusjon

Nikkelhydroksider og karbondioksid har blitt undersøkt sammen med fluorohektoritt i et forsøk på å finne mulige kationer som karbondioksid kan binde seg til og absorberes i leire for fangst og lagring. Beregningene viser at avhengig av hvor nikkell og nikkellhydroksider binder seg til fluorohektoritt, kan materialet svulle ut eller bli mer kompakt. I sammenheng med HCO_3 bundet til nikkellhydroksider, ga beregningene at dette systemet har en grunntilstandsenergi som er 1,33 eV høyere enn den til systemet med CO_2 og $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hver for seg. Dette kan tyde på at denne NiOHHCO_3 -strukturen er mindre stabil energimessig og ikke så realistisk. Det kan derimot hende at en annen struktur som involverer CO_2 og $\text{Ni}(\text{OH})_2$, eller andre nikkellhydroksider, som har en mer stabil konfigurasjon og/eller sterkere bindinger til CO_2 .

Ettersom tidligere forskning har vist til gode egenskaper ved nikkell som enkeltatomskation, kan videre arbeid være å se på andre NiOHHCO_3 -strukturer, eventuelt andre nikkellmolekyler som potensielle kationer for fangst og lagring av karbondioksid.

Referanser

- [1] K. S. Lackner, S. Brennan, J. M. Matter, A.-H. A. Park, A. Wright, and B. Van Der Zwaan. The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(33):13156–13162, 2012.
- [2] H. Hemmen et al. X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Conditions. *Langmuir*, 28(3):1678-1682, 2012.
- [3] A. Botan et al. Carbon Dioxide in Montmorillonite Clay Hydrates: Thermodynamics, Structure, and Transport from Molecular Simulation. *J. Phys. Chem C*, 114(35):14962-14969, 2010.
- [4] L. Michels, J. O. Fossum, Z. Rozynek, H. Hemmen, K. Rustenberg, P. A. Sobas, G. N. Kalantzopoulos, K. D. Knudsen, M. Janek, T. S. Plivelic, et al. Intercalation and retention of carbon dioxide in a smectite clay promoted by interlayer cations. *Scientific reports*, 5:8775, 2015.
- [5] K. K. Seljelid. CO₂ Capture and Storage in Fluorohectorite Clay. Role of Pressure, Temperature and Interlayer Cation: XRD Studies. Master's thesis, NTNU, 2019.
- [6] Alonso, Francisco, Paola Riente, and Miguel Yus. Nickel nanoparticles in hydrogen transfer reactions." *Accounts of Chemical Research* 44.5 (2011): 379-391.
- [7] Walspurger, Stéphane, et al. The Crucial Role of the K⁺-Aluminium Oxide Interaction in K⁺-Promoted Alumina- and Hydrotalcite-Based Materials for CO₂ Sorption at High Temperatures." *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* 1.7 (2008): 643-650.
- [8] T. L. Thompson, O. Diwald and and J. T. Yates. CO₂ as a Probe for Monitoring the Surface Defects on TiO₂(110) - Temperature-Programmed Desorption. *J. Phys. Chem. B*, 107(48):11700-11704, 2003
- [9] Y. Wang et al. CO₂ Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 46(29):5624-7, 2007.

-
- [10] R. O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, 87(3):897, 2015.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [12] D. S. Scholl, and J. A. Steckel. *Density Functional Theory: A practical introduction*. John Wiley and Sons Ltd, 2009.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864, 1964.
- [14] Curtarolo, Stefano, et al. "AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery." *Computational Materials Science* 58 (2012): 218-226. Spesifikt for $Ni(OH)_2$: <https://aflow.org/material/?id=aflow:3288cec5db0bfdbc>
- [15] SSSP: G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet and N. Marzari, *npj Computational Materials* 4, 72 (2018). WEB: <http://materialscloud.org/sssp>.
- [16] K. Lejaeghere et al., *Science* 351 (6280), 1415 (2016). DOI: 10.1126/science.aad3000, WEB: <http://molmod.ugent.be/deltacodesdft>. An open-access copy is available from Cottenier's page.
- [17] Giannozzi, P.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, 21, 395502. *Crystal Growth Design Article 2188* [dx.doi.org/10.1021/cg4002797](https://doi.org/10.1021/cg4002797)
- [18] Giannozzi, P.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, 21, 395502. *Crystal Growth Design Article 2188* [dx.doi.org/10.1021/cg4002797](https://doi.org/10.1021/cg4002797) Dokumentasjon for pw.x: https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html
- [19] Giannozzi, P.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, 21, 395502. *Crystal Growth Design Article 2188* [dx.doi.org/10.1021/cg4002797](https://doi.org/10.1021/cg4002797) Dokumentasjon for ph.x: https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PH.html
-

-
- [20] J. Simons, 3.1: Strategies for Geometry Optimization and Finding Transition States, 2021. [Online]. Hentet fra: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook
- Colthup, Norman. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Elsevier, 2012.
- [21] McDougall, Siv-Marie. Fluorohectorite as a CO₂ adsorbent: a DFT and DFTB study. MS thesis. NTNU, 2020.
- [22] Hunvik, Kristoffer W. Bø, et al. "CO₂ capture by nickel hydroxide interstratified in the nanolayered space of a synthetic clay mineral. The Journal of Physical Chemistry C 124.48 (2020): 26222-26231.
- [23] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0 <http://avogadro.cc/>

Vedlegg

Tabell 3: Beregnede grunntilstandsenergier. Quantum ESPRESSO har energienheten rydberg som standard, der $1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}$.

| System | Energi [Ry] | Antall atomer i enhetscelle |
|--|-----------------|-----------------------------|
| CO_2 | -101,77813641 | 3 |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | -409,24281828 | 5 |
| Leire ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_6$) | -1101,58678632 | 38 |
| Leire med Ni i oksygenring ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}$) | -1406,04777952 | 39 |
| Leire med Ni midt i mellom leirelagene ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}$) | -1406,10410562 | 39 |
| Leire med Ni ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_4\text{Li}_2\text{Ni}$) og $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | -1815,59299718 | 44 |
| Leire ($\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4\text{Mg}_6$) med $6\text{Ni}(\text{OH})_2$ | -3899,19605745 | 68 |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -laget med CO_2 | -1817,65029168 | 23 |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -laget uten CO_2 | -1715,93333956 | 20 |
| NiOH med HCO_3 bundet til ett Ni (enkeltmolekyl) | -959,47709661 | 13 |
| NiOH med HCO_3 bundet til to Ni (enkeltmolekyl) | -959,47705873 | 13 |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -lag med HCO_3 bundet til ett Ni | -1817,55225788 | 23 |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -lag med HCO_3 bundet til to Ni | -1817,55338049 | 23 |
