

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika Instituut

Taavi Pärt Tammaru

SISEELEKTRONIDE SEOSEENERGIATE ARVUTAMINE PINNASTRUKTUURIDES KOGUENERGIATE VAHE MEETODIGA TiO_2 NÄITEL

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Juhan Matthias Kahk

Tartu 2025

Sisukord

1 Sissejuhatus	3
1.1 Töö eesmärk	4
1.2 Teoreetiline taust	4
1.2.1 Hartree-Fock meetod	4
1.2.2 Tihedusfunktsionaali teooria	7
1.2.3 Δ SCF meetod	8
1.2.4 Z+1 meetod	8
1.3 Kirjanduse ülevaade	9
1.4 Töö metoodika	10
1.4.1 TiO ₂ kirjeldus	10
1.4.2 kontseptuaalne lähenemine	11
1.4.3 FHI-aims programm	13
2 Sisekihi elektroni seoseenergia arvutamine molekulides	16
2.1 Vee molekul	16
2.1.1 Geomeetria optimeerimine	16
2.1.2 Põhioleku koguenergia arvutamine	17
2.1.3 Auguga oleku koguenergia arvutamine	18
2.2 Z + 1 lähendus	19
2.2.1 Seoseenergia ja koguenergia erinevate molekulide jaoks	19
3 TiO₂ tahkise arvutused	23
3.1 Geomeetria optimeerimine	23
3.2 Neutraalse raku arvutused	25
3.3 Siseelektroni seoseenergia arvutamine	26
4 TiO₂ pinnastruktuuride arvutused	28
4.0.1 Passiveeritud pind	29
4.1 Seoseenergia arvutamine TiO ₂ viilu keskel	31
4.2 Seoseenergia arvutamine TiO ₂ viilu pinnal	33
5 Kokkuvõte	35
5.1 Piirangud ja edasine suund	35

1 Sissejuhatus

Röntgenfotoelektronspektrskoopia (ingl. k. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ehk XPS) on üks enim kasutatud eksperimentaalmeetodeid, mille abil saab uurida aine pinnakihi elektronstruktuuri ja keemilist koostist. See meetod põhineb fotoelektrilisel efektil, millele andis teoreetilise selgituse esimesena Albert Einstein aastal 1905. Fotoelektriline efekt on nähtus kui footon langeb aine pinnale ja lõob ainest välja ühe elektroni. Elektroni vabanemiseks peab siseneva footoni energia olema suurem elektroni väljumistööst. Seda kirjeldab valem:

$$h\nu = E_k + E_B + \phi , \quad (1)$$

kus h on Plancki konstant, ν on footoni sagedus, E_k on vabanenud elektroni kineetiline energia, E_B on elektroni seoseenergia ja ϕ on väljumistöö. Kui suurus $h\nu$ on fikseeritud ehk kasutatakse mingi kindla lainepeikkusega monokromaatset kiirgust, siis mõõtes vabanevate elektronide kineetilisi energiaid on võimalik välja arvutada elektronide seoseenergiad aines, sest väljumistöö ϕ on ühe kindla mõõtmise käigus konstantne.

Fotoelektronspekter jaotub kaheks: sisekihtide piirkondadeks ja valentskihi piirkondadeks. Valentselektronid osalevad aines keemiliste sidemete moodustamises ja seetõttu sisaldab valentselektronide spekter olulist infot aine elektronstruktuuri kohta. Sisekihtide elektronid, näiteks hapniku või süsiniku 1s elektronid, esimese rea siirdemetallide 1s, 2s, ja 2p elektronid, jne säilitavad ka keemilistes ühendites oma aatomi orbitaali laadse iseloomu.

Erinevate keemiliste elementide sisekihtide elektronide seoseenergiad vastavad iseloomulikele väärustele, näiteks C 1s elektronide seoseenergiad jäävad enamasti vahemikku 285 eV – 295 eV, O 1s elektronide seoseenergiad jäävad vahemikku 530 eV – 540 eV, jne. Seetõttu saab XPS-i kasutada pinna elementaalse koostise määramiseks. Väiksemal määral sõltuvad siseelektronide seoseenergiad ka konkreetse aatomi keemilisest olekust. See sõltuvus võimaldab XPS-i kasutada ka pindade keemilise koostise uurimiseks.

Ometigi on praktikas sisekihi XPS-i mõõtmistulemuste tõlgendamine tihilugu keeruline. Oluliseks probleemiks on ebakõlad ja vasturääkivused publitseeritud seoseenergiates – neid on käsitletud paljudes teadusartiklites, näiteks ebakõladest vase pinnale neeldunud molekulide XPS-i mõõtetulemuste tõlgendamisel on kirjutatud artiklis „Core electron binding energies of adsorbates on Cu(111) from first-principles calculations“ (Kahk & Lischner, 2018) [11]. Seetõttu on viimasel ajal palju tähelepanu pälvinud selliste teoreetiliste meetodite välja arendamine, mis võimaldaksid siseelektronide seoseenergiaid arvutuslikult leida [6] [10]. Kui arvutustulemuste abil on võimalik mõõdetud spektritest paremini aru saada ja neist rohkem kasulikku infot kätte saada, on sellest kasu kõikidele teadusvaldkondadele, kus XPS-i analüütilise meetodina kasutatakse.

Praeguseks on näidatud, et erinevate arvutuslike meetoditega on võimalik arvutada siseelektronide seoseenergiaid vabades molekulides küllalt kõrge täpsusega. Samuti on hilisemates töödes demonstreeritud ka seoseenergiate absoluutvääruste arvutamist lõpmatutes perioodilistes tahkistes. Eksperimentaalselt leiab XPS aga enim rakendust

pinnastruktuuride uuringutes. Arvutatud on absoluutseid seoseenergiaid metallide pindadel, kasutades pinna kirjeldamiseks lõplike klastreid, kuid absoluutsete seoseenergiate arvutamist isolatorite pindadel ning arvutuste koondumist pinnamudeli suuruse suhtes pole seni veel näidatud.

1.1 Töö eesmärk

Selle uurimistöö eesmärk on leida meetod siseelektronide seoseenergiate arvutamiseks isolatorite pinnakihtides paiknevate aatomite jaoks. Sellist meetodit on vaja eksperimentaalsele sisekihi fotoelektronspektrite analüüsiks, sest teaduskirjanduses leidub hetkel palju ebakõlasid raporteeritud seoseenergiates, ning mitmetes töödes on juhitud tähelepanu probleemidele XPS spektrite interpreteerimisel.

Töö keerukus tuleneb sellest, et tahkiste ja nende pindade simuleerimisel käsitletakse ainet tavapäraselt lõpmatu perioodilise süsteemina. Kui teha sellisel viisil sisekihi auguga arvutusi, siis tekib auk igasse perioodilisse rakkku. Kuna eksperimentides on aga sisekihi aukude kontsentratsioon mistahes ajahetkel äärmiselt väike, tuleb ka arvutusi teha nii, et tulemused vastaksid lõpmata väikesele aukude kontsentratsioonile. See tähendab, et tuleb elimineerida perioodiliselt korduvates rakkudes olevate aukude omavaheliste interaktsioonide mõju arvutuste tulemustele.

Lõpmata väike aukude kontsentratsioon on samaväärne ühe auguga lõpmata suures simulatsioonirakus. Kuna aga lõpmata suure simulatsioonirakuga arvutusi teha ei ole võimalik, siis kasutatakse käesolevas töös selle piirini jõudmiseks ekstrapoleerimist.

Konkreetselt käitleb see töö arvutatud seoseenergiate ekstrapoleerimiseks kasutatavat metoodikat. On oluline näidata, et kui pinnamudelit kasutatakse pinnast kaugemal oleva aatomi siseelektroni seoseenergia leidmiseks, annab selline arvutus lõpmata suure mudeli piiris sama tulemuse nagu tavalise perioodilise tahkise arvutus.

1.2 Teoreetiline taust

1.2.1 Hartree-Fock meetod

Lihtsaim edukas kvantmehaaniline mudel mille abil saab läbi viia kvantitatiivseid elektronstruktuuri arvutusi on Hartree-Fock'i (HF) meetod. Ehkki antud töös seda konkreetset meetodit ei kasutata on sellest põhinevad ideed aluseks paljudele kaasaegsetele elektronstruktuuri arvutuste meetoditele.

Tuumadest ja elektronidest koosneva süsteemi olekut kirjeldab kvantmehaanika reeglite kohaselt selle laine funktsioon. Põhiseisundi laine funktsioon rahuldab ajast sõltumatut Schrödingeri võrrandit:

$$H\Psi = E\Psi , \quad (2)$$

kus:

H - hamiltoniaan ehk koguenergia operaator

E - energia omaväärtus

Ψ - omafunktsioon.

Schrödingeri võrrandi lahendamiseks tuleb kõigepealt kirja panna süsteemi Hamiltoniaan. Selle kuju sõltub konkreetsest süsteemist. Näiteks mitterelativistlik molekulaarne Hamiltoni operaator on esitatav kui:

$$\hat{H} = - \sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_n} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{N_e} \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A < B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad (3)$$

kus:

N_e – elektronide arv

N_n – tuumade arv

\mathbf{r}_i – i -nda elektroni asukoht

\mathbf{R}_A – A -nda tuuma asukoht

Z_A – A -nda tuuma aatomnumber (laeng)

M_A – A -nda tuuma mass aatomühikutes

∇_i^2 – i -nda elektroni Laplace'i operaator

∇_A^2 – A -nda tuuma Laplace'i operaator.

Kui süsteemi Hamiltoni operaator on määratud, on võimalik see sisestada Schrödingeri võrrandisse, et leida vastav laine funktsioon. Kuigi molekuli Hamiltoni operaatori formulereerimine on üldjuhul lihtne, siis Schrödingeri võrrandi täpne lahendamine on enamjaolt keeruline.

Kui välja arvata mõned üksikud lihtsad süsteemid, nagu vesinikulaadne aatom, või H_2^+ katioon, ei ole Schrödingeri võrrand analüütiliselt lahendatav ühegi reaalse molekuli ega tahkise jaoks. Sellepärast kasutatakse lähendusi, mis võimaldavad Schrödingeri võrrandit ligikaudselt lahendada.

Elektronstruktuuri arvutuste puhul on laialdaselt kasutatav Born-Oppenheimeri lähendus, mille kohaselt liiguvad tuumad elektronidest sedavõrd palju aeglasemalt, et elektronide liikumise ajaskaalal on nad ligikaudu paigalseisvad.

Järgmisena kasutatakse variatsioonilist printsipi, mille kohaselt annab mistahes ligikaudne laine funktsioon alati energia keskväärtuse, mis on suurem või võrdne süsteemi tegeliku põhioleku energiaga, mis on väljendatud võrrandiga

$$E_p = \frac{\langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle}{\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle} \geq E_0 , \quad (4)$$

kus:

Ψ_P – laineefunksiooni algne pakkumine

\hat{H} – hamiltoni operaator

E_p – arvutatud energia väärthus

E_0 – süsteemi põhiseisundi koguenergia.

Järelikult, valides laineefunksiooni, mis sisaldab mingeid vabu parameetreid, saab süsteemi põhiolekut ligikaudselt kirjeldada kui varieerida parameetrite väärthusi nii, et nad minimeerivad süsteemi koguenergiat.

Lihtsaim võimalik kuju elektronkatte laineefunksiooni jaoks on niinimetatud Hartree korrutis:

$$\Psi_{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N) , \quad (5)$$

kus:

Ψ_{HP} – mitmeelektroniline laineefunksioon Hartree lähenduses

x_n – n -nda elektroni koordinaat (ruumiline asukoht **ja** spinn)

$\chi_i(x_n)$ – n -nda elektroni laineefunksioon

N – elektronide koguarv.

Hartree korrutise puuduseks on asjaolu, et ta ei järgi Pauli printsipi – see tähendab et Hartree korrutis ei muuda märki kahe suvalise elektroni indeksite ära vahetamisel. Laineefunksiooni, mis vastab Pauli printsibile, saab kirja panna determinandi kujul. Niinimetatud Slateri determinant on defineeritud kui:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Hartree-Fock'i meetodis otsitakse sellist Slater'i determinanti, mis minimeerib süsteemi koguenergia. Matemaatiliselt on see probleem ekvivalentne niinimetatud Fock'i operaatori omafunktsioonide leidmisega. Kuna aga Focki operaator sõltub ise nendest samadest funktsionidest, lahendatakse probleem iteratiivselt, kuni saadud funktsionid on piisavalt sarnased neile, millega operaator konstrueeriti. Seda protseduuri nimetatakse ka enesekooskõlalise välja meetodiks (ingl. k. *self-consistent field method*)

1.2.2 Tihedusfunktionsionaali teoria

Tihedusfunktionsionaali teoria (ingl. k. DFT) on teine lähenemine ainete elektronstruktuuri kirjeldamiseks. DFT põhineb kahel põhi teoreemil, mida kutsutakse Hohenberg-Kohn teoreemideks:

1. Kogu süsteemi põhioleku informatsiooni saab põhioleku elektrontiheduse kaudu.
2. Energia funktsionaali minimaalne väärthus vastab tõelisele põhioleku elektrontihedusele.

Sellest on võimalik teha väga kasulik järeldus, et on võimalik avaldada energia ja teised vaadeldavad kui funktsionaalid elektrontihedusest.

Paraku tõestavad Hohenberg-Kohn'i teoreemid küll üldise energiafunktionsionaali olemasolu kuid nad ei ütle midagi selle kohta, milline see tegelikult on. DFT praktistikat rakendamist võimaldab Kohn-Sham'i lähenemine. See lähenemine eemaldab omavahel interakteeruvad elektronid ja asendab need mitte-interakteeruvate elektronidega, mis liiguvad efektiivse potentsiaali väljas, mis hõlmab enda all välist potentsiaali ja kõiki elektronide vahelisi interaktsioone. Kohn-Sham'i formalism toob tihedusfunktionsionaali-teoriasse tagasi sisse üksikud elektronid ja nende orbitaalid. Kohn-Shami orbitaalid peavad rahuldama võrrandit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) , \quad (7)$$

kus:

$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ – kineetilise energia operaator

$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ – efektiivne potentsiaal

ϵ_i – Kohn-Shami omaväärtus

\mathbf{r} – asukohavektor

$\psi_i(\mathbf{r})$ – Kohn-Shami orbitaal.

Efektiivne potentsiaal V_{eff} hõlmab endas kolme põhilist liiget

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) . \quad (8)$$

V_{ext} on väline potentsiaal, tuleneb peamiselt tuumade ja elektronide omavahelisest kulonilisest vastastikmõjust. V_H on Hartree potentsiaal, mis väljendab elektronide omavahelist kulonilist tõukumist. V_{xc} on vahetuskorrelatsiooni potentsiaal, mis võtab arvesse kvantmehaanilisi mitme keha efekte.

Potentsiaal V_{eff} on funktsionaal elektrontihedusest, mis omakorda sõltub orbitaalide kujust. Seega tekib, analoogselt Hartree-Fock'i teooriale ka siin omaväärtuste leidmise

probleem, kus operaator ise sõltub enda omafunktsioonidest. Jällegi tuleb seda probleemi lahendada iteratiivselt.

Kohn-Shami teooria peamine keerukus tuleneb asjaolust, et vahetuskorrelatsiooni potentsiaali kuju ei ole täpselt teada. Praktikas kasutatakse selle liikme arvutamiseks erinevaid ligikaudseid vahetuskorrelatsiooni funktsionaale, nagu LDA, GGA-tüüpilised funktsionaalid.

1.2.3 Δ SCF meetod

Delta self-consistent field ehk Δ SCF meetod on antud töö kontekstis kõige mõistlikum viis DFT rakendamiseks elektronide seoseenregiate leidmisel. Δ SCF meetodi kaudu seoseenrgia leidmist kirjeldab võrrand:

$$E_B = E_{N-1} - E_N , \quad (9)$$

kus E_B on arvutatud seoseenergia, E_N on põhioleku koguenergia, ja E_{N-1} on auguga oleku koguenergia.

Seosenergia arvutatakse neutraalse süsteemi põhioleku koguenergia ja $n - 1$ elektroniga süsteemi koguenergia vahena. Juhul kui $n - 1$ elektroniga süsteemi koguenergiat arvutada vastava süsteemi põhiolekus annab selline tulemus molekuli esimese ionisatsioonienergia, aga on ka võimalik läbi viia arvutusi, kus $n - 1$ elektroniga süsteemis ei täida elektronid mitte kõige madalama energiaga orbitaale vaid elektronkonfiguratsioon vastab ergastatud seisundile. Sellisel viisil on võimalik arvutada näiteks sisielektronide seoseenergiaid.

1.2.4 Z+1 meetod

$Z + 1$ ehk *equivalent core approximation* on lähenduslik meetod sisekihi seoseenergia leidmiseks, kus otseselt sisekihi auguga arvutusi tegema ei pea. Auguga arvutuste asemel asendatakse vastava aatom ühe võrra kõrgema tuumalaenguga aatomiga ehk perioodilisustabelis järgneva aatomiga. Antud juhul asendatakse hapniku aatomi fluori aatomi. Selle lähenemise eesmärk on tekitada elektromagnetiliselt sarnane olukord auguga olekule ehk tekitada lokaalne positiivne laeng, prootoni lisamisel mitte elektroni eemaldamisel.

Sarnaselt Δ SCF auguga arvutustele lahutatakse $Z + 1$ süsteemi koguenergiast neutraalse süsteemi koguenergia, et leida sisielektroni seosesenergia. See meetod on arvutuslikult odavam kuna ei ole vajalik arvutada auguga olekut, mis vajab komplekseid baasfunktioone, kuid see lähenemine on ka vastavalt ebatäpsem.

1.3 Kirjanduse ülevaade

Δ SCF meetod on eelpool kirjeldatud lihtne viis seoseenergiate arvutamiseks kasutades DFT või mõnda muud arvutusliku meetodit. Esimene sarnane lähenemine, mida hakati hiljem tundma Δ SCF nime all oli kirjeldatud artiklis „Self-Consistent-Field Wavefunctions for Hole States“ (Bagus, 1965) [2]. Seda meetodit kasutati ka enne DFT-d ja selle meetodi eelis oli võimekus kirjeldada ka orbitaalide relakseerumist, mis parandab tulemusi mõningate ergastunud seisundite arvutamisel. DFT tulek võimaldas hakata Δ SCF meetodit palju efektiivsemalt rakendama ja seega hakkas see leidma rohkem kasutust. Δ SCF kujunes väga kasulikuks just siseelektronide seoseenergiate arvutamisel ja XPS-i simulatsioonide tegemisel. Üks põhiline praktiline probleem Δ SCF kasutamisel on, et ergastatud elektronkonfiguratsiooniga SCF arvutus võib langeda tagasi põhiolekusse kui just seda mitte hoolikalt seal eemale hoida. Seda probleemi leevedati *Maximum Overlap* meetodi väljatöötamisega, mida on kirjeldatud artiklis „Self-Consistent Field Calculations of Excited States Using the Maximum Overlap Method (MOM)“ (Gilbert et al., 2008) [7].

Teine lähenduslik meetod sisekihi seoseenergiate arvutamieks on *Equivalent core approximation* ehk $Z + 1$ meetod. $Z + 1$ lähenemist kirjeldati esimesena kui viisi, kuidas paremini mõista XPS andmeid, artiklis „Core-electron binding energies for gaseous atoms and molecules“ (Jolly ja Hendrickson, 1971) [8]. See meetod saavutab sisekihi augule elektromagneetiliselt sarnase olukorra elektroni eemaldamise asemel lisades tuuma ühe prootoni. See meetod leidis laialdast kasutust oma lihtsuse ja intuitiivsuse poolest. Esimene artikkel, kus kirjeldati $Z + 1$ meetodi kasutamist koos DFT-ga on ’Accurate density-functional calculation of core-electron binding energies by a total-energy difference approach’ (Cavigliasso ja Chong, 1999) [6]. Alguses rakendati seda meetodit lihtsamatel süsteemidel nagu väiksed molekulid. Hiljem prooviti seda rakendada ka suurematel molekulidel ja kompleksematel süsteemidel kuid saadud tulemused olid kohati ebatäpsed. [17].

Aastal 2000 artiklis „On the validity of the equivalent cores approximation for computing X-ray photoemission and photoabsorption spectral bands“ (plashkevych et al., 2000) [16] näidati, et $Z + 1$ annab hea täpsusega tulemusi sisekihi elektronide seoseenergiate jaoks suure valiku molekulide puhul. Näidati ka, et $Z + 1$ meetod annab häid tulemusi kogu spektri tsoonide ja kuju ennustamise jaoks, kuid see meetod ülehindab vönkumisest tulenevaid ergastusi kergemate aatomite jaoks. Antud artiklis väideti, et $Z + 1$ meetod on sobilik peamiselt siseelektronide seoseenergiate arvutamiseks.

Hiljuti on Δ SCF meetodi edukat rakendamist sisekihi energiate leidmiseks näidatud artiklis „Core Electron Binding Energies in Solids from Periodic All-Electron Δ -Self-Consistent-Field Calculations“ (Kahk et al., 2021) [10]. See artikkel näitab, et on võimalik leida täpseid siseelektronide seoseenergiaid nii metallides kui ka mittejuhtides kasutades perioodilisi Δ SCF arvutusi. Autorid kasutavad uudset meetodit, kus koguenergia erinevused arvutatakse kahe ($N-1$)-elektroni oleku vahel, üks kus on eemaldatud sisekihi elektron ja teine kus on eemaldatud valentselektron. Antud töös leitud tulemused on väga heas kooskõlas eksperimentaalse tulemustega, saadud absoluutne keskmine viga on ainult 0.24 eV 15 erineva süsteemi jaoks. Mittejuhtide puhul kasutati ekstrapolatsiooni

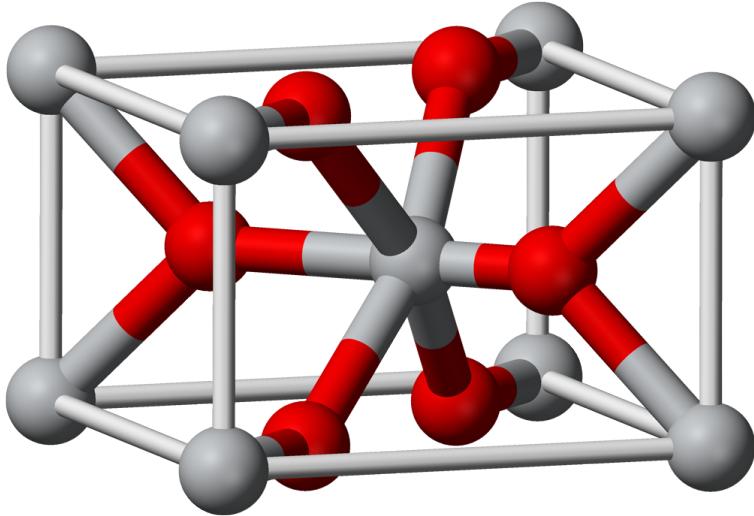
ja korrektsoone (nt. Makov-Payne korrektsoon), et eemaldada lõpliku suurusega raku efekte. See lähenemine on etem kui mitmed eksisteerivad GW meetodid nii täpsuse kui ka arvutusliku kulu pooltest. See artikkel laiendab Δ SCF meetodi rakendatavust ka tahkistele, nii märkimisväärsest suurendades meetodi kasutusvõimalusi. Tähta aspektina tuuakse ka välja, et mittejuhtide puhul on korrektsem vörrelda seosenergiaid valentskihi maksimumiga kui Fermi tasemega. Antud töö teeb tähta edasimineku teoreetilises XPS spektri modelleerimises ja võimaldab seda rakendada üha kompleksematele süsteemidele.

Samad autorid kirjeldavad samuti ka võrdlusenergiate tähtsust täpsete seoseenergiate leidmisel enda 2023 artiklis „Combining the Δ -Self-Consistent-Field and GW Methods for Predicting Core Electron Binding Energies in Periodic Solids“ (Kahk ja Lischner, 2023) [9]. Selles artiklis tuuakse välja, et Δ SCF arvutuste täpsus siiski sõltub ka valentskihi maksimumi või fermi taseme määramise täpsusest. Selle aspekti kaudu täpsuse parandamiseks pakuvad autorid välja Δ SCF meetodi kombineerimist GW lähendusega. Proovi-takse nii G_0W_0 kui ka $G_0W_0\Gamma$ korrektsooni lisada võrdlusenergiatele. Leitakse, et G_0W_0 võib tihtipeale vähendada täpsust kuid edasiarendatud $G_0W_0\Gamma$ parandab tugevalt kokkulangevust eksperimentaalsete vääratusetega ning eemaldab soovitud süstemaatilised vead.

1.4 Töö metoodika

1.4.1 TiO_2 kirjeldus

Käesolevas töös kasutatakse isoleeriva materjali näite na TiO₂-rutiili. Rutiil on selle töö jaoks sobilik kuna on isolaator kuid vastavatel tingimustel ka pooljuht ning lisaks leiab palju praktilist rakendust tänapäeva tehnoloogias. TiO₂ tahkisel on mitu struktuurilist isomeeri, millega tuntumad on rutiil, anataas ja brokkiit. Antud töös valiti struktuuriks rutiil kuna tema kohta on võimalik kätte saada palju eksperimentaalsete andmeid. Rutiili ühikrakku on visualiseeritud aloleval pildil:



Joonis 1: Rutiili ühikrakk. Allikas: Ben Mills, Rutile Unit Cell 3D Balls (Wikimedia Commons, 2007) [12].

Rutiili ühikrakk on tetragonaalne. Rutiili võrevektorid on $a = b = 4.594 \text{ \AA}$ ja $c = 2.958 \text{ \AA}$. Iga titaaniooni on koordineeritud kuue hapnikulooniga, moodustades oktaeedrilise geomeetria, ning iga hapnikuoon on seotud kolme titaaniooniga.

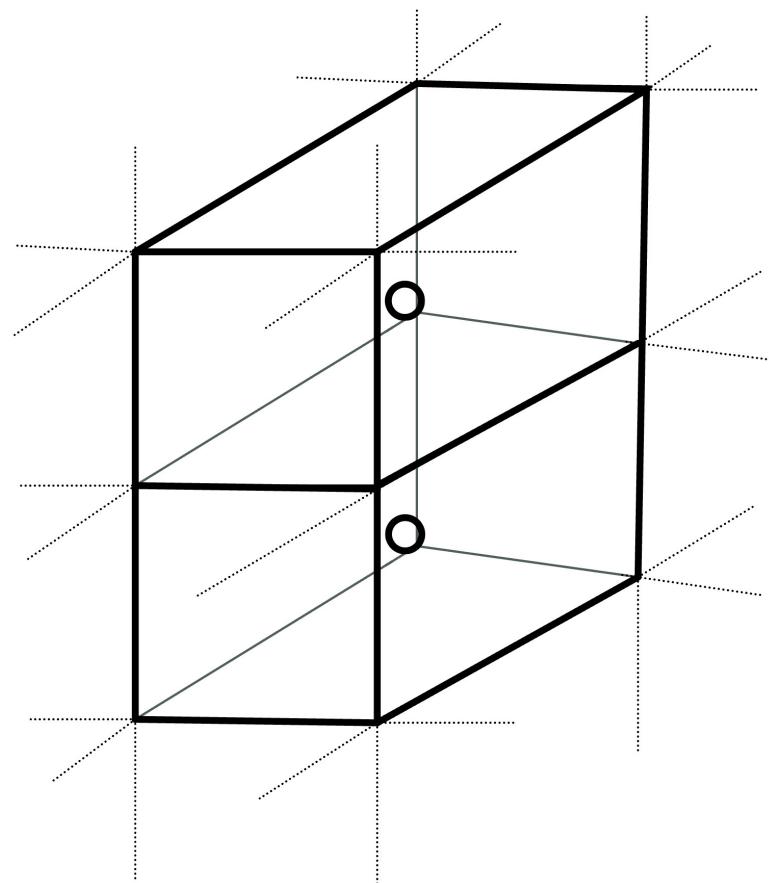
1.4.2 kontseptuaalne lähenemine

Eesmärk on TiO_2 näitel leida meetod, kuidas arvutada aine siseelektronide seoseenergiat materjali pinnakihis. Selle saavutamiseks on vajalik elimineerida perioodiliselt korduvates rakkudes olevate siseelektroni aukude omavaheliste interaktsioonide mõju arvutuste tulemustele.

Probleemile lähenetakse arvutades seoseenergia nelja esimese hulkraku jaoks ja sellest ekstrapoleerides seosenergia väärтuse lõpmatu külje pikkusega rakuks. Lõpmatu külje pikkusega raku seosenergia piirväärтuse leidmiseks on moodustatakse graafik. Vertikaalteljel on seoseenergia väärтused elektronvoltides ning x-teljel on aatomite arv rakuks astmel $-1/3$. Sellisel moel seatakse x-telg vastavusse ühikraku külje pikkuse poördväärтusega. On teada, et kõrvalraku augu elektrostaatiline mõju antud rakule kasvab lineaarselt kui raku külje pikkuse poördväärтus kasvab. Seega saab järelleda, et teorias sellisel graafikul peaks olema lineaarne sobitusjoon. Esimese nelja hulkraku seosenergia väärтused kantakse graafikule ning tömmatakse lineaarne sobitusjoon, mille y-telje lõikepunkt ongi seoseenergia piirväärтus lõpmatu küljepikkusega raku jaoks.

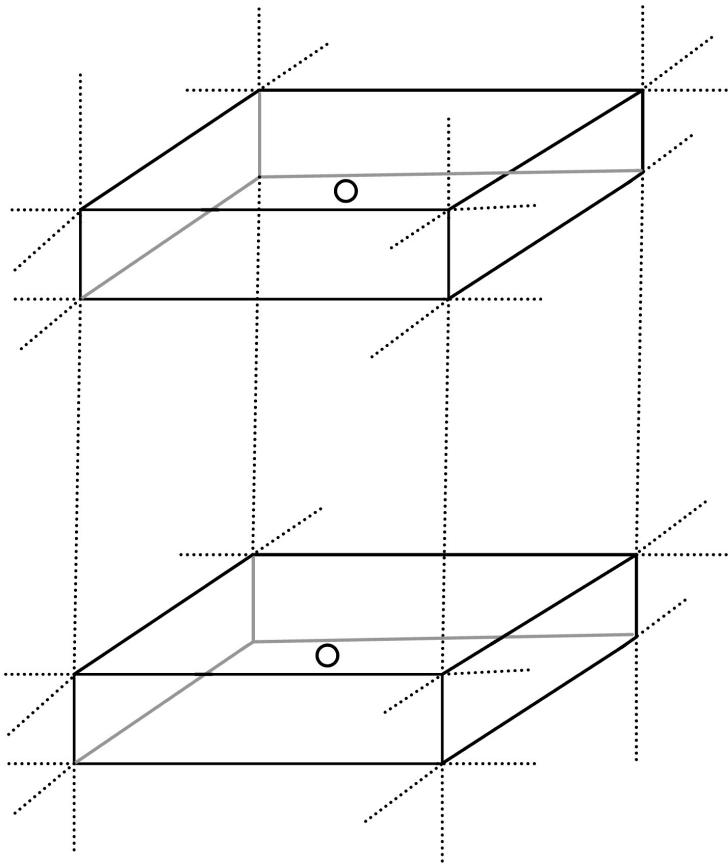
Esimese nelja hulkraku seoseenergia arvutati kahel erineval meetodil ΔSCF sisekihi auguga arvutusega ja $Z + 1$ lähenemisega. Algsest kasutati ainult ΔSCF auguga arvutuse meetodit, $Z + 1$ meetodi võeti kasutusele kui oli näha, et arvutused algse meetodiga lähevad arvutuslikult mahult liiga nõudlikuks. Pinnastruktuuri arvutuste jaoks oli kasutuses ainult $Z + 1$ meetod kuna ΔSCF osutub arvutuslikult liiga kulukaks.

Arvutused viidi läbi nendel kahel meetodil ning kahte tüüpi hulkrakkude puhul. Esimeseks on vaatluse all olukord, kus sisekihi auk on lõpmatus perioodilises tahkises.



Joonis 2: Tahkise rakkude perioodiline süsteem

Teiseks on vajalik uurida olukorda, kus sisekihi auk on pinnastruktuuri rakus, mis moodustab samuti perioodilise süsteemi.



Joonis 3: Pinnastruktuuri rakkude perioodiline süsteem

Antud töö tsentraalne küsimus on, kas mõlemat tüüpi raku süsteemi puhul on võimalik saada sama siseelektroni seosenergia kui ekstrapoleerida raku pikkuse lõpmatusse? Ehk kas pinnastruktuuri mudel annab sama usaldusväärseid tulemusi kui tahkise mudel?

On alust eeldada, et nende kahe mudeli jaoks jõutakse ekstrapoleerides sama tulemuseni kuna sisekihi auk lõpmatu suure pinnakihi raku keskel peaks looma täpselt sama keskkonna kui tahkise rakus.

Kui mõlema perioodilise süsteemi puhul koonduvad seoseenergiad samasse punkti, siis on alust arvata, et pinnastruktuuri rakkude perioodiline süsteem on koostatud õigesti ja seega on samuti võimalik kindel olla teistes sellel meetodil leitud seoseenergia väärustest.

1.4.3 FHI-aims programm

Programm, mida selles töös arvutuste jaoks kasutatakse on Linuxi terminali põhine DFT arvutustesse programm, mis on arendatud Saksamaal asuva Fritz Haberi instituudi poolt. Seda programmi kasutati kaugjuhtimisel röntgenspektroskoopia labori omardisse kuuluva arvuti peal.

Lihtsustatud seletuse kohaselt on võimalik öelda, et FHI-aims arvutuste tegemise jaoks on vaja kahte peamist faili, `geometry.in` ja `control.in`. Geomeetria failis defineeritakse kõikide aatomite positsioonid. Failis `control.in` pannakse paika arvutuse täpsemad seadistused, nagu vahetuskorrelatsiooni funktsionaal, baasfunktsioonid, relativistlikud efektid, k-grid väärtsused ja vajadusel veel teised seadistused.

FHI aims arvutuste konfiguratsioonid

Arvutustel määräatakse viis põhilist sätet: baasfunktsioonid, vahetuskorrelatsioon, relativistlikud efektid, k-point grid tihedus ja raku geomeetria. Igal arvutusel on vajalik kasutada samasuguseid sätteid, et tulemused oleksid võrreldavad. Muidugi süsteemi suurenedes peab raku suurust ja k-point grid'i samuti suurendama kuid nende vaheline suhe jäab samaks.

Baasfunktsioonid on kogum funktsioone, mille kombinatsioone kasutatakse elektroonide laine funktsioonide esitamiseks. Selles töös kasutatakse baasifunktsioone kuna täpse laine funktsiooniga ei ole võimalik arvutusi teha. Mida suurem baasfunktsioonide kogum seda täpsemad laine funktsioonide lähendused. Baasfunktsioonide valimisel on vaja vastavalt vajadusele optimeerida täpsuse ja arvutusliku kulu suhet. Molekulaarorbitaalide saab esitada baasfunktsioonide summana järgneval viisil:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N c_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (10)$$

kus:

$\psi_i(\mathbf{r})$ on molekulaarorbitaal

$\phi_j(\mathbf{r})$ on baasfunktsioonid

c_{ij} on koefitsendid

N on baasfunktsioonide arv.

Selle töö arvutuste puhul kasutati *default light* baase [4] ning 1s auguga hapniku puhul kasutati baasfunktsioonide kogumi artiklist Kahk et al., J. Phys. Chem. Lett 12, 9353 (2021) (JPCL 12 9353 2021 baas).

K-point grid on võre impulss-ruumis, mis on nii öelda pöördväärtsuse ruum. See abstraktne ruum täidetakse k-punktidega, ning mõõdetakse mingeid väärtsusi igas k-punktis, et saada üldist pilti algse kristalli kohta. Mida rohkem k-punkte seda koorvamam arvutus. Arvutusi on võimalik vähendada kasutades ära sümmeetriat ning andes arvutustes suurema kaalu korduvatele k-punktidele. Mida pikem on ühikrakk ühes suunas seda lühem on ta impulss-ruumis ning seda vähem k-punkte on vaja vörreldes teiste telgedega.

Elektronid, mis tiirlevad ümber aatomituuma võivad saavutada valguskiiruse lähedasi kiiruseid, ning seetõttu on vaja arvestada relativistlikke efekte.

Selles töös kasutatakse relativistlike efektide ligikaudseks kirjeldamiseks ZORA meetodit (*zeroth order regular approximation*) ning täpsemalt käsklust: relativistic zora scalar

1.0e-12. Termin *scalar* tähendab siinpuhul seda, et relativistlikke efekte arvutatakse ilma spinn-orbitaalset lõhenemist arvestamata. Arv 1.0e-12 on lihtsalt tulemuste koondumise lävend.

Vahetuskorrelatsioon on funktsionaal, mis aitab arvutada elektronide omavahelisi mõjusid, mida DFT peamine energia funktsionaal arvesse ei võta. Vahetuskorrelatsiooni arvutab välja elektronide vahetus efektid, mis tulenevad Pauli keeluprintsiibist ning elektronide vahelised korrelatsiooni efektid, mis tulenevad elektronide kulonilisest vastastikmõjust. Selle funktsionaali täpne kuju on teadmata, seetõttu on välja töötatud erinevaid funktsionaale, mis otsivad sellele lähendust ja erinevad oma täpsuse ja arvutusliku kulu suhte poolest.

Selles töös alati kasutatud PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) funktsionaali. PBE on tihedusfunktsionaali teoorias laialdaselt kasutatav *generalised gradient approximation* (GGA). GGA võtab arvesse nii elektrontihedust ennast kui ka elektrontiheduse gradienti ehk muutumise kiirust ja suunda ruumis. Erinevalt teistest funktsionaalidest PBE ei toetu tulemuste empiirilisel sobitamisel ehk ei kasuta arvutustes parameetreid, mis aitavad tulemused empiiriliste väärustega kokku viia. Seega PBE on usaldusväärne molekulide ja perioodiliste tahkiste süsteemide jaoks ja pakub meie arvutuste jaoks parimat täpsuse ja arvutusliku kulu suhet.

2 Sisekihi elektroni seoseenergia arvutamine molekulides

2.1 Vee molekul

Kasutades eelpool mainitud DFT ja Δ SCF meetodit arvutati siseelektroni seoseenergia erinevate molekulide jaoks. Esmalt arvutati siselektroni seoseenergiat vee molekulis.

Seoseenergia arvutamise protsess koosneb kolmest sammust: geomeetria optimeerimine, põhioleku koguenergia arvutamine ja auguaga oleku koguenergia arvutamine.

2.1.1 Geomeetria optimeerimine

Esimene samm seoseenergia arvutamisel on käsitletava süsteemi geomeetria optimeerimise arvutus. Geomeetria optimeerimine annab süsteemi täpsuse ruumilise paigutuse vastavalt seatud parameetritele. Leitud optimaalne geomeetria väärus on aluseks järgmistele arvutuslikele sammudele.

Arvutuste algpunkt on kasutaja poolne geomeetria pakkumine, mille põhjal arvutatakse aatomitele mõjuvad jõud (ehk koguenergia esimene tuletis iga üksiku aatomi nihutamise suhtes) ning ka koguenergia teised tuletised. Nende tulemuste põhjal on võimalik leida järgmine aatomite positsioonide nihe, mis on kõige madalma energiaga. Protsessi korrapakse, kuni kõigile aatomitele mõjuvad jõud jäävad allapoole mingit etteantud lävendi väärust.

Vee geomeetria optimeerimiseks kasutati BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) algoritmi [13]. Aatomitele mõjuvate jõudude koondumise lävendiks oli $5.0 \cdot 10^{-3}$ eV/Å [14].

Geomeetria optimeerimiseks läheb vaja kahte faili, esiteks `control.in` fail kus on kirjas arvutuste parameetrid.

`control.in` päis

```
xc          pbe
relativistic atomic_zora scalar
spin        none
relax_geometry bfgs 5.0e-3
```

Sin on vahetuskorrelatsiooni efektidega arvestamise jaoks kasutuses PBE ehk Perdew–Burke–Ernzerho funktsionaal nagu ka kõikides edaspidistes seoseenergia arvutustes [15]. Lisaks päisele on `control.in` failis ka välja toodud baasfunktsionid, mida arvutustes kasutatakse. Antud peatüki arvutuses on kasutusel FHI-aims'i *default tight* baas [4] .

Teine arvutuse jaoks vajalik sisend on `geometry.in` fail, mis sisaldab kasutaja poolset algset geomeetria pakkumist:

	X	Y	Z	Tüüp
atom	-0.21147909	0.17341390	0.78645806	O
atom	0.75985673	0.20475582	0.81764108	H
atom	-0.49337764	0.82783029	1.44790086	H

Tabel 1: Algne aatomite koordinaatide pakkumine

Arvutuste tulemusel koonduvad tulemused vastavalt:

	X	Y	Z	Tüüp
atom	-0.21089300	0.17394969	0.78699919	O
atom	0.75696165	0.20576860	0.81866597	H
atom	-0.49106866	0.82628171	1.44633483	H

Tabel 2: Koondunud geomeetria koordinaatide väärtsused

Saadud optimeeritud geomeetria tulemusi on vajalik võrrelda eksperimentaalsele väärustega. Leime, et saadud koordinaatide põhjal on vee molekuli sidemete vaheline nurk on 104.1 kraadi. Selle tulemuse puhul on erinevus empiiriliselt määratud väärustusest 0.4 kraadi. See on protsendiline viga 0.383%, mis vastab soovitud täpsusastmele.

Leitud väärustest on võimalik arvutada ka vee molekulaarsete sidemete pikkused. Saadud tulemused on:

$$d_1 = 0.9688$$

$$d_2 = 0.9688$$

Vastused ühtivad omavahel ja on samuti kooskõlas kirjandusest leitavate empiiriliste väärustega [3]. Seega on PBE funktsionaaliga optimeeritud geomeetria rahuldasvaks kooskõlas eksperimentaalse andmetega ning selle põhjal on võimalik teha järgnevaid seoseenergia arvutusi.

2.1.2 Põhioleku koguenergia arvutamine

Vee põhioleku koguenergia arvutuste jaoks on samamoodi vaja kahte sisendfaili `geometry.in` ja `control.in`. Geomeetria faili jaoks kasutatakse eelpool leitud optimeeritud geomeetria.

`geometry.in` fail

atom	-0.21089300	0.17394969	0.78699919	O
atom	0.75696165	0.20576860	0.81866597	H
atom	-0.49106866	0.82628171	1.44633483	H

Teiseks on vajalik luua `control.in` fail, kus defineeritakse kõik arvutuseks vajalikud süsteemi parameetrid.

`control.in` faili päis

```
xc                  pbe
relativistic      zora scalar 1.0e-12
spin               collinear
default_initial_moment 0.0
restart_write_only restart_file
```

Siin kasutatakse juba eelpool mainitud PBE funktsionaali ning relativistlikke efekte võetakse arvesse *zora scalar* lähenduse järgi. Lisaks võetakse arvesse spinn polarisatsiooni ja määräatakse algseks magnetmomendiks 0. Programmil lastakse välja kirjutada ka `restart` failid, mis salvestavad lõplikud Kohn-Sham'i orbitaalid ja on vajalikud sisendid sisekihi auguga arvutuse jaoks.

Neutraalse vee molekulis paardumata elektrone ei ole, kuid see võimalus võetakse arvesse määräates *spin collinear*, eesmärgiga et `restart` failid saaksid olla lähtepunktiks auguga oleku arvutusele, kus esineb paardumatu elektron.

Arvutuste koondumisel saadi neutraalse vee molekuli koguenergiaks: -2080.008647396 eV.

2.1.3 Auguga oleku koguenergia arvutamine

Järgmises sammus arvutatakse sisekihi auguga oleku koguenergia. Selle jaoks on tarvis muuta `control.in` faili päist ja lisada sinna käsklus, mis ütleb täpselt millist elektroni soovitakse süsteemist eemaldada.

`control.in` faili päis

```
xc                  pbe
relativistic      zora scalar 1.0e-12
spin               collinear
default_initial_moment 0.0
charge             1.0
force_occupation_basis 1 1 1 atomic 1 0 0 0.0 5
```

Selle arvutuse juures on vajalik ära märkida, et molekuli laeng on muutunud ühe võrra. Sisekihi elektroni eemaldamiseks kasutatakse käsklust `force_occupation_basis`.

Selle arvutuse tulemusena leitud vee sisekihi auguga oleku koguenergia on: -1538.279992709 eV. Nüüd on vajalikud andmed olemas, et arvutada seoseenergia Δ SCF meetodil, kasutades eelnevalt defineeritud Δ SCF valemit [9].

$$E_B = E_{N-1} - E_N$$

$$E_B = -1539.999056089 \text{ eV} - (-2080.152199861 \text{ eV}) = 540.1531438 \text{ eV}$$

Nii ΔSCF meetodil leitud vee molekulis asuva hapniku 1s elektroni seosenergia on 540.1531438 eV. Järgmiseks on tarvis võrrelda saadud tulemust eksperimentaalsete väärustega. Kirjandusest leitav eksperimentaalne vee 1s elektroni seoseenergia väärus on 539.93 eV [1]. Seega saadud arvutustulemuse absoluutne viga on 0.2 eV ja protsentuaalne viga on 0.04%, mis on antud kontekstis rahuldav täpsus.

2.2 $Z + 1$ lähendus

Täheldame, et auguga arvutus on arvutuslikult kallim kui põhioleku arvutus. Seega oleneb üksnes auguga oleku arvutuste mahust kui suuri simulatsioone on võimalik ΔSCF meetodil läbi viia. Selle probleemi leevidamiseks on välja töötatud meetod, mille abil on võimalik leida seoseenergia koondumise väärtsid ilma auguga arvutusi tegemata. Seda on võimalik teha kasutades *equivalent cores approximation* meetodit ehk $Z + 1$ meetodit, mida on pikemalt kirjeldatud eelnevас peatükis. $Z + 1$ meetodi puhul on arvutuslikult kõige kallim põhioleku arvutus ning selle tõttu võimaldab see meetod simuleerida suuremaid süsteeme kui ΔSCF sisekihi auguga arvutuste puhul võimalik on.

2.2.1 Seoseenergia ja koguenergia erinevate molekulide jaoks

Selleks, et kontrollida $Z + 1$ meetodi usaldusväärust võrreldes auguga ΔSCF meetodiga arvutati hapniku sisekihi seoseenergia nelja erineva molekuli jaoks, kasutades mõlemat meetodit.

Arvutused viidi läbi järgnevate molekulidega: vesi, atsetoon, formaldehydi, metaanhape, metanool. Saadud tulemuste põhjal on võimalik võrrelda, kas iga molekuli puhul on $Z + 1$ ja auguga ΔSCF meetodil arvutatud seoseenergiate nihked on samad.

Vesi

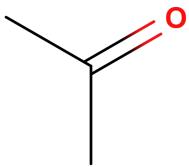


Põhioleku koguenergia: -2080.15219986 eV

Seoseenergia auguga ΔSCF meetodil: $-1539.999056089 + 2080.15219986 = 540.1531438$ eV

Seoseenergia $Z + 1$ meetodil: $-2739.828320616 + 2080.15219986 = -659.6761207$ eV

Atsetoon

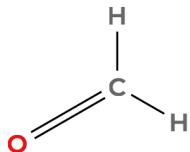


Põhioleku koguenergia: -5254.770677628 eV

Seoseenergia auguga Δ SCF meetodil: $-4716.802109389 + 5254.770677628 = 537.9685682$ eV

Seoseenergia $Z + 1$ meetodil: $-5916.704581746 + 5254.770677628 = -661.9339041$ eV

Formaldehyd

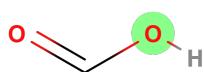


Põhioleku koguenergia: -3115.719293564 eV

Seoseenergia auguga Δ SCF meetodil: $-2575.882251609 + 3115.719293564 = 539.837042$ eV

Seoseenergia $Z + 1$ meetodil: $-3775.999084214 + 3115.719293564 = -660.2797906$ eV

Metaanhape (hüdroksüülhapnik)

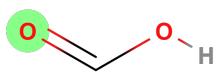


Põhioleku koguenergia: -5164.407142493 eV

Seoseenergia auguga Δ SCF meetodil: $-4623.612880329 + 5164.407142493 = 540.7942622$ eV

Seoseenergia $Z + 1$ meetodil: $-5823.449828563 + 5164.407142493 = -659.0426861$ eV

Metaanhape (karbonüülhapnik)

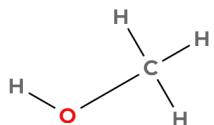


Põhioleku koguenergia: -5164.407142493 eV

Seoseenergia auguga ΔSCF meetodil: $-4625.289782486 + 5164.407142493 = 539.11736$ eV

Seoseenergia $Z + 1$ meetodil: $-5825.292664149 + 5164.407142493 = -660.8855217$ eV

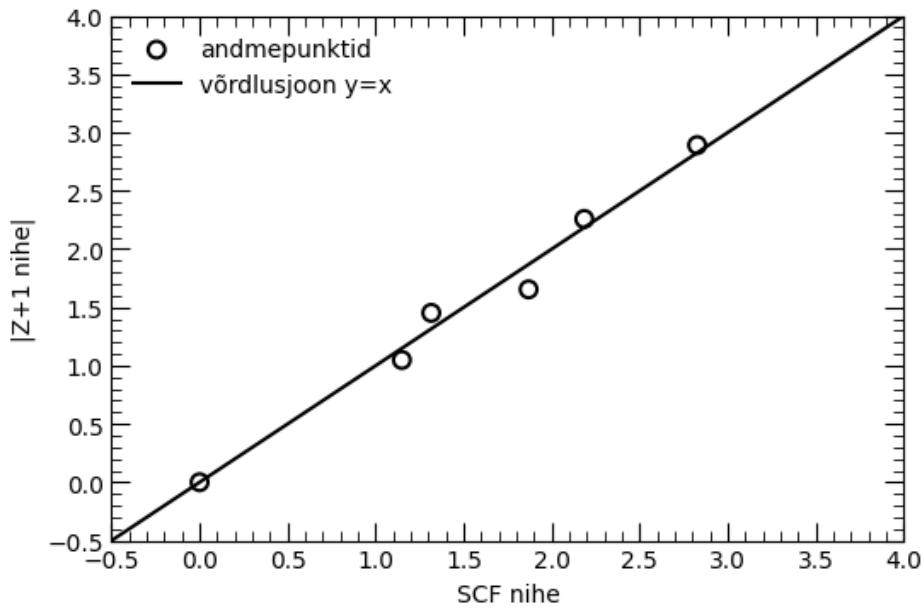
Metanool



Põhioleku koguenergia: -3148.748976318 eV

Seoseenergia auguga ΔSCF meetodil: $-2609.464788975 + 3148.748976318 = 539.2841873$ eV

Seoseenergia $Z + 1$ meetodil: $-3809.230391052 + 3148.748976318 = -660.4814147$ eV



Joonis 4: Kahel erineval meetodil saadud tulemuste nihked vörreldes atsetooni seose-energia tulemustega

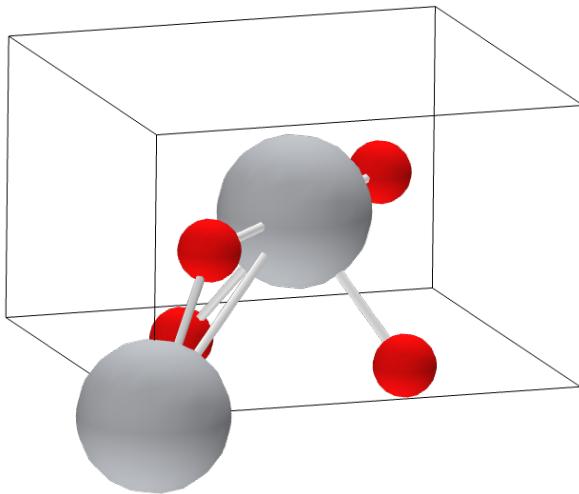
Auguga Δ SCF ja $Z+1$ meetodi võrdlus näitab, et kuigi $Z+1$ meetodi ei anna absoluutseid $O\ 1s$ seoseenergiaid on suhtelised seosenergia nihked mõlema meetodi puhul võrdsed. Saadud tulemus osutab sellele, et $Z+1$ metod võtab arvesse kõiki olulisi füüsikalisi efekte samal tasemel kui auguga Δ SCF meetod. Seega võttes arvesse $Z+1$ meetodi madalamat arvutuslikku kulu on antud töös selle kasutamine põhjendatud suurte hulkrakkude ja pinnamudelite puhul.

3 TiO_2 tahkise arvutused

Selles peatükis arvutatakse siseelektronide seoseenergiad TiO_2 tahkises kasutades perioodilisi hulkaku mudeleid. Arvutused tehakse suuruselt kasvavate hulkakkude jaoks ja tulemused ekstrapoleeritakse lõpmatu küljepikkusega rakuni, et saada lahti lõpliku suurusega raku efektidest. Arvutused tehakse nii $Z + 1$ kui ka ΔSCF meetodiga, et oleks neid võimalik üks ühele võrrelda. Saadud tulemused on peamiselt usaldatavaks võrdluspunktiks järgnevatele pinnamudelite arvutustele.

3.1 Geomeetria optimeerimine

Esimene samm seoseenergia leidmisel on geomeetria optimeerimine. Vajalik on vaid ühikraku optimeerimine, kõik suuremad hulkakud koostatakse ühikraku põhjal. Esialgse geomeetria pakkumise jaoks kasutatakse kirjandusest leitavaid andmeid. Eksperimentaalse ja andmete põhjal koostatud esialgse geomeetria pakkumise visualisatsiooni on järgnev:



Joonis 5: Rutiili ühikraku geomeetria visualiseeritud

esialgne geomeetria pakkumine *geometry.in* faili kujul:

```
lattice_vector 4.594000 0.000000 0.000000
lattice_vector 0.000000 4.594000 0.000000
lattice_vector 0.000000 0.000000 2.958000

atom_frac 0.000000 0.000000 0.000000 Ti
atom_frac 0.500000 0.500000 0.500000 Ti
atom_frac 0.305000 0.305000 0.000000 O
atom_frac 0.695000 0.695000 0.000000 O
atom_frac 0.305000 0.695000 0.500000 O
atom_frac 0.695000 0.305000 0.500000 O
```

optimeeritud ühikraku geomeetria tulemus:

```

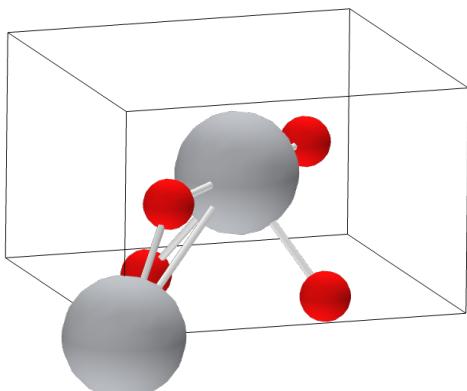
lattice_vector 4.64306176 0.00012152 -0.00000000
lattice_vector 0.00012172 4.64308665 0.00000000
lattice_vector -0.00000000 0.00000000 2.97288267

atom_frac -0.00000001 0.00000001 -0.00000000 Ti
atom_frac 0.50000000 0.50000000 0.50000000 Ti
atom_frac 0.30555823 0.30556717 0.00000000 O
atom_frac 0.69444177 0.69443283 0.00000000 O
atom_frac 0.19444622 0.80556274 0.50000000 O
atom_frac 0.80555378 0.19443725 0.50000000 O

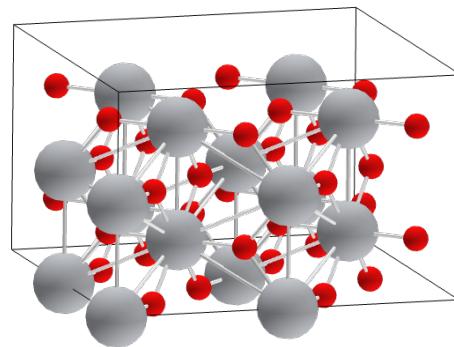
```

Optimeeritud geomeetria on oodatud tetragonaalne rutiili ühikrakk. Võreparameetrid on $a = 4.6431$ ja $c = 2.9729$. Mitte-diagonaalsed võrevektori elemendid tekivad kogu struktuuri pööramisest ning otsitavat tulemust kuidagi ei mõjuta. Aatomite koordinaadid moodustavad kergelt moonutatud oktaeedrilise kujutise, kus on kaks lühemat ja neli pikemat Ti–O sidet.

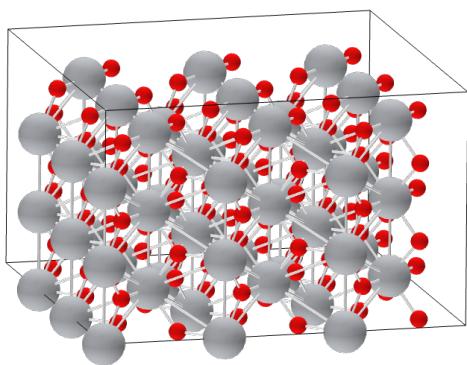
Optimeeritud geomeetriaga ühikraku põhjal saab koostada suuruselt neli esimest $N \times N \times N$ kordset rakku, mille põhjal saab seoseenergia arvutusi läbi viia:



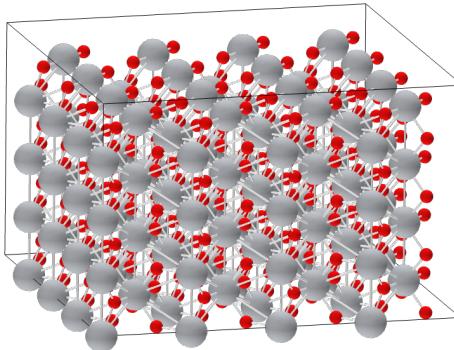
(a) $1 \times 1 \times 1$ ühikrakk



(b) $2 \times 2 \times 2$ hulkrakk



(c) $3 \times 3 \times 3$ hulkrakk



(d) $4 \times 4 \times 4$ hulkrakk

Joonis 6: Rutiil tahkise hulkrakud

3.2 Neutraalse raku arvutused

Enne siseelektronide seosenergiate leidmist arvutati neutraalse TiO_2 tähkise elektronstruktuur, et leida võrdluseks neutraalse raku koguenergia ja kinnitada keelutsooni ümber paiknev olekute jaotus. Kõik arvutused tehti kasutades peatükis 3.1 leitud optimeeritud geomeetriat ja *default light* baasfunktsioone.

`control.in` faili päis

```

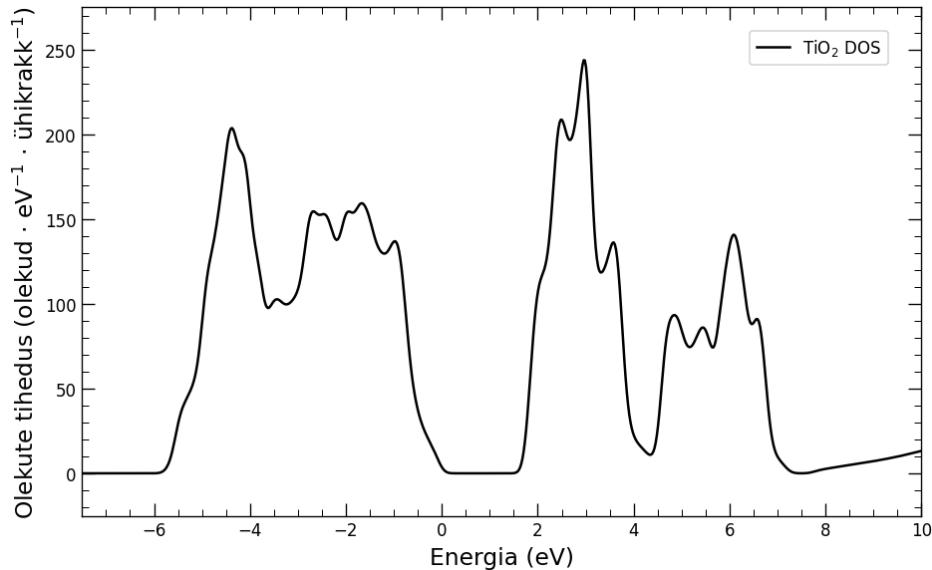
xc                  pbe
relativistic      zora scalar 1.0e-12
KS_method         serial
k_grid            8 8 12
spin              none

```

Saadud ühikraku koguenergia on:

$$E = -54667.090327675 \text{ eV} \quad (11)$$

Leitud elektronstruktuuri keelutsooni ümbruses kirjeldab järgneb olekutiheduse (ingl. k. *density of states*, DOS) graafik. Siit on näha selge paari elektronvoldi laiune keelutsoon, mis kinnitab TiO_2 kui pooljuhi omadust.



Joonis 7: Rutiil DOS

See arvutus annab sisekihi olekute Kohn-Sham omaväärtusteks vastavad energiad:

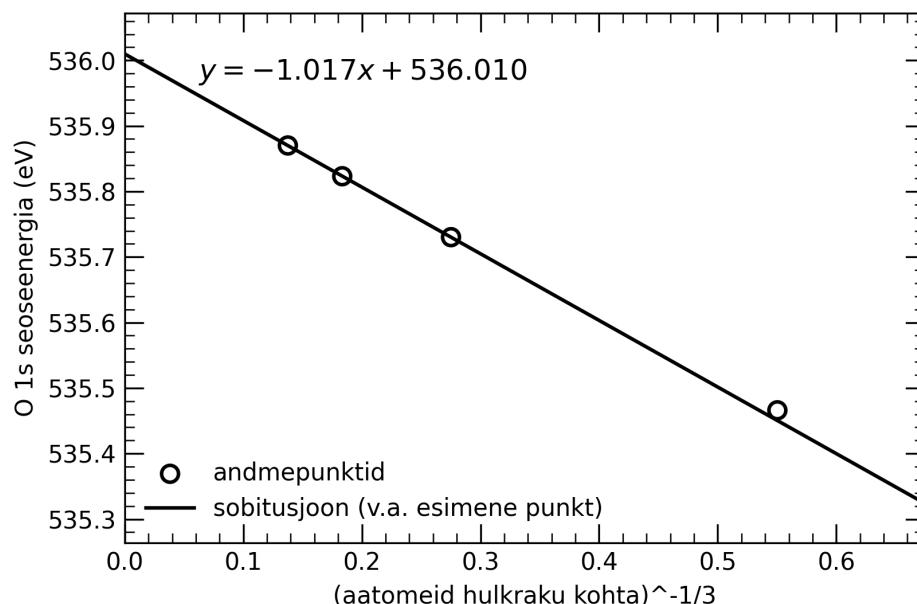
- -4869 eV (peamiselt Ti 1s)
- -540 eV (peamiselt Ti 2s)
- -513 eV (peamiselt O 1s)

Sit on näha, et O 1s olek on tugevalt eraldatud teistest olektutest, mis põhjendab selle lokaliseeritud olekuna käitlemist. Tuleb märkida, et need on vaid vastavate olekute Kohn-Sham omaväärtused ja ei vasta nende elektronide seoseenergiatele.

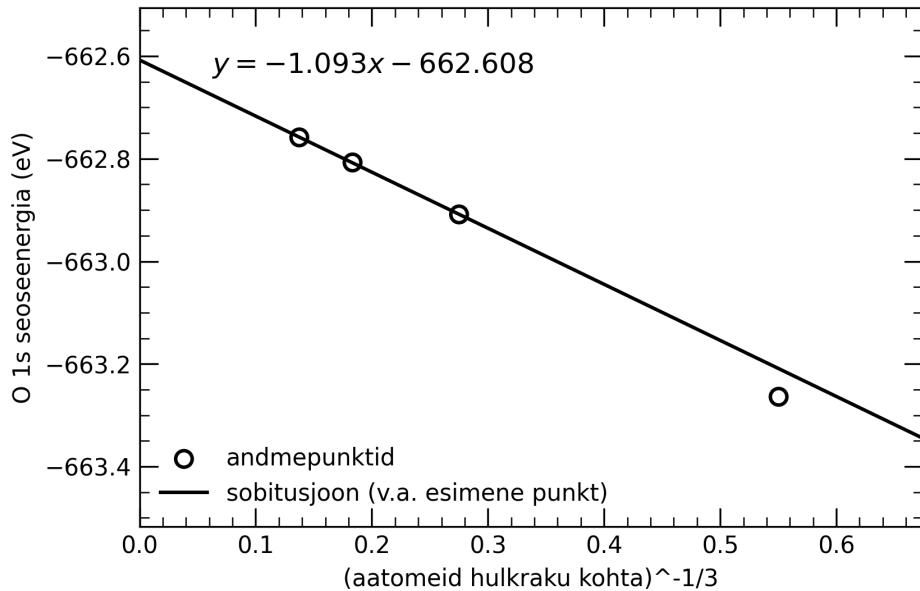
Neutraalse raku elektronstruktuuri leidmine ja põhjalik kirjeldus on tähtis kuna kõik järgnevad arvutused siseelektronide seosenergiate leidmiseks põhinevad sellel.

3.3 Siseelektroni seoseenergia arvutamine

Siseelektronide seoseenergiad leiti $Z + 1$ ja ΔSCF meetodiga. Mõlemal juhul arvutati laenguga raku koguenergia kõigi nelja hulkraku puhul ($1 \times 1 \times 1$ kuni $4 \times 4 \times 4$). Seejärel kasutades saadud tulemust arvutati seoseenergiad energiate vahe meetodiga vastavalt valemile (9). Saadud andmepunktid visandati graafikule ja ekstrapoleeriti seoseenergia väärustus, et vabaneda lõpliku suurusega raku efektidest.



Joonis 8: TiO_2 O 1s seoseenergia koondumine tahkises



Joonis 9: TiO_2 O 1s seoseenergia koondumine tahkises ($Z + 1$)

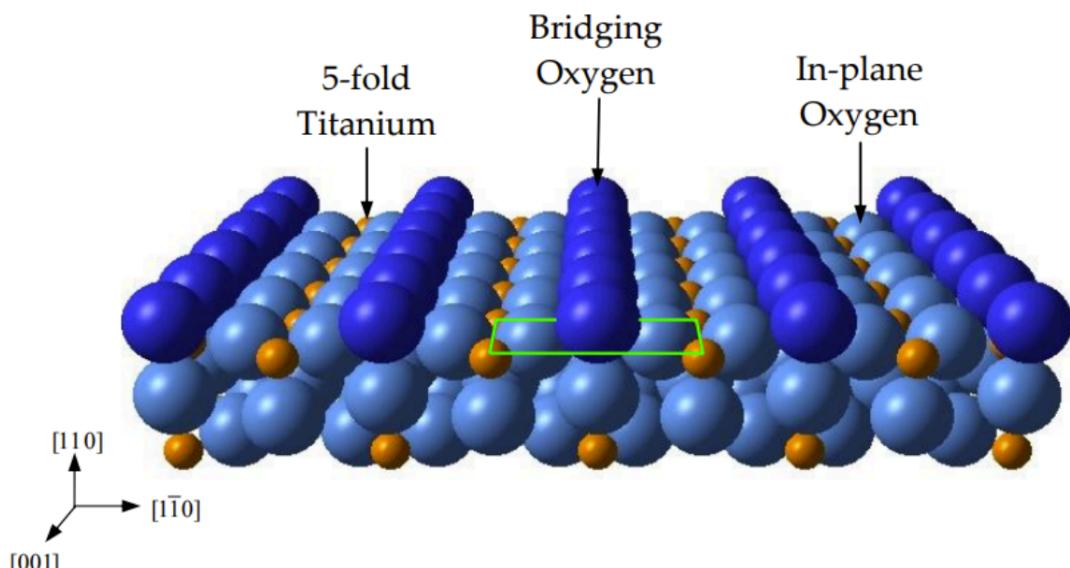
Oodatult on väikseima 1x1x1 raku puhul suur hälve lineaarsest sobitusjoones. See tekib ebatavaliselt suurest defektide kontsentratsioonist perioodiliste rakkude süsteemis ning seetõttu on see jäetud arvestamata sobitusjoone konstrueerimisel. Ülejäänud kolme hulkraku seosenergiad mõlemal graafikul langevad väga selgelt ühele lineaarsele joonele, mis kinnitab et lõpliku suurusega raku puhul domineerivad elektrostaatilised jõud, mille saab süsteemtiliselt eemaldada kasutades antud ekstrapolatsiooni meetodit.

ΔSCF meetodil saadud ekstrapoleeritud tulemus -662.6 eV kajastab O 1s seoseenergia väärust TiO_2 tahkises, olukorras kus kõik aukude vahelised interaktsioonid on eemaldatud. $Z + 1$ graafikul on näha sama laadne koondumine, mis viitab sellele, et mõlema meetodi puhul on tegemist samade füüsikaliste efektidega. Kuigi $Z + 1$ tulemused ei ole võrreldavad absoluutsete energia väärustustena siis mõlema meetodi tulemuste samasugune koondumine valideerib nende tulemuste kasutamise süsteemtiliste nihete tuvastamiseks.

4 TiO_2 pinnastruktuuride arvutused

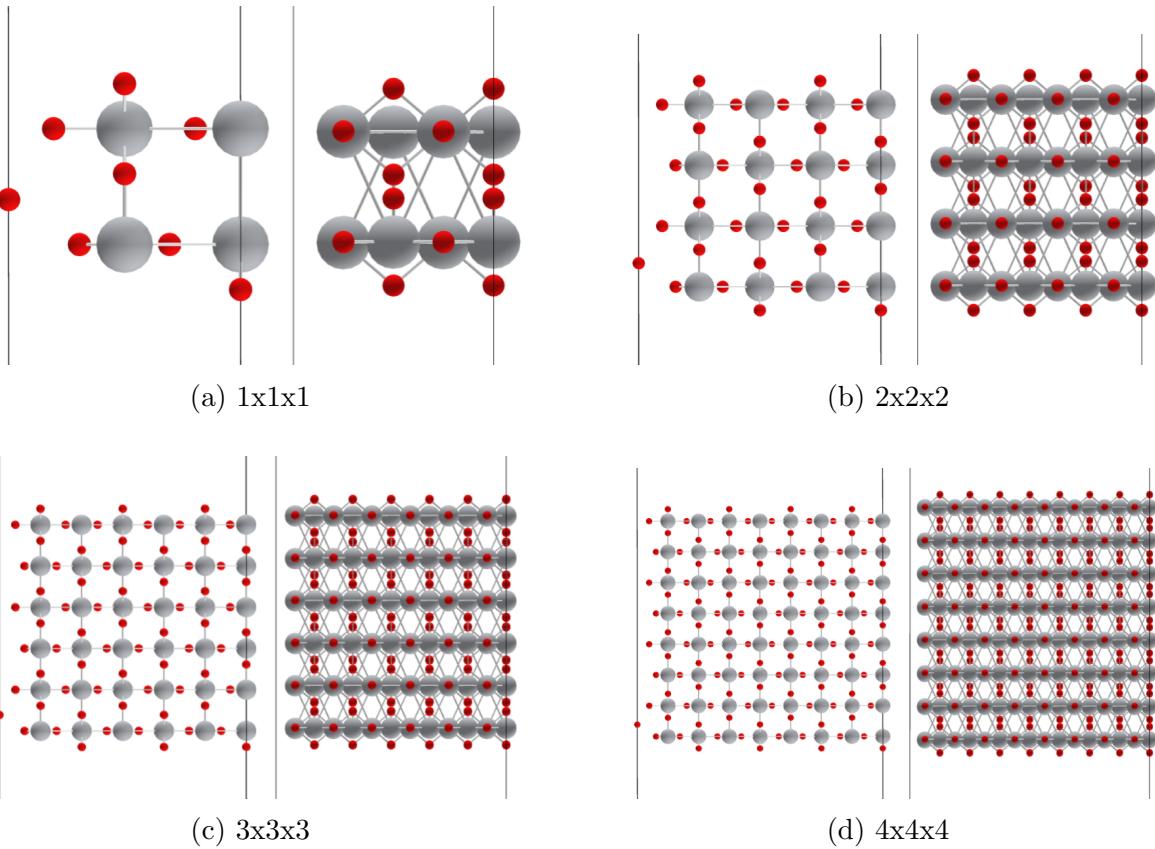
Antud peatükis kasutatakse eelnevalt TiO_2 tähkise peal valideeritud ekstrapolatsiooni meetodit siselektronide seoseenergiate leidmiseks pinnamudelites. Röntgenspektroskoopia on olemuselt pinnatundlik meetod, seega arvutused pinnamudelitega on vajalikud, et tulemused oleksid võrreldavad eksperimentaalsete väärustustega. Esmalt on vajalik valideerida ekstrapolatsiooni meetod pinnamudeli puhul võrreldes seoseenergiate väärustusi pinnamudeli keskel eelnevalt leitud tähkise tulemustega. Seejärel on võimalik rakendada antud meetodit seosenergiate leidmiseks pinnamudeli pindmises kihis.

Pinnamudeli koostamiseks on vajalik valida rutiili 110 pinda, sest see on madalaima potentsiaalse enregiaga ja teaduskirjanduses köige laialdasemalt kirjeldatud pinnalõige. Veel täpsemalt kasutatakse $\text{TiO}_2(110)(1\times 1)$ pinda, mis määrab et aatomite jaotus pinnal on sama kui kristalli siseselt.



Joonis 10: Rutiili 110(1×1) pind, reprodutseeritud allikast W. Busayaporn, $\text{TiO}(110)$ Surface Structure [5]

Pinnamudeli ühikrakk luuakse optimiseeritud TiO_2 tähkise struktuuri lõikamisel mööda 110 pinda mõlemalt küljelt. Ka pinnamudeli ühikrakud moodustavad igas suunas perioodiliselt korduva süsteemi. Elektrostaatlise jõu mõju pinanormaali suunal korduvate viilude vahel vähendatakse vastava paksusega vaakumkihi lisamisel. Suuremad hulkarakud koostatakse ühikraku mõõtmeid igas dimensioonis võrdselt suurendades.

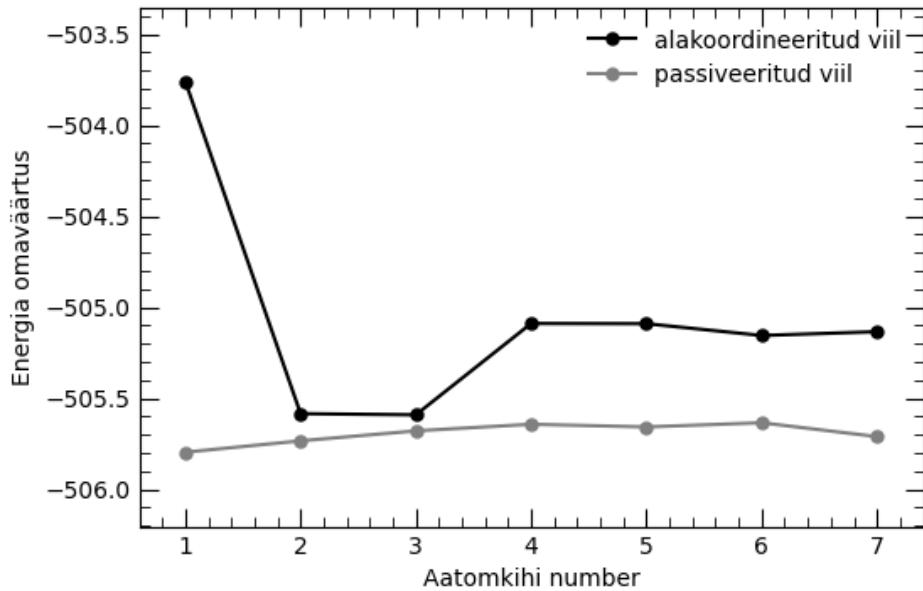


Joonis 11: $\text{TiO}_2(110)(1\times 1)$ pinnamudeli hulkarakud

4.0.1 Passiveeritud pind

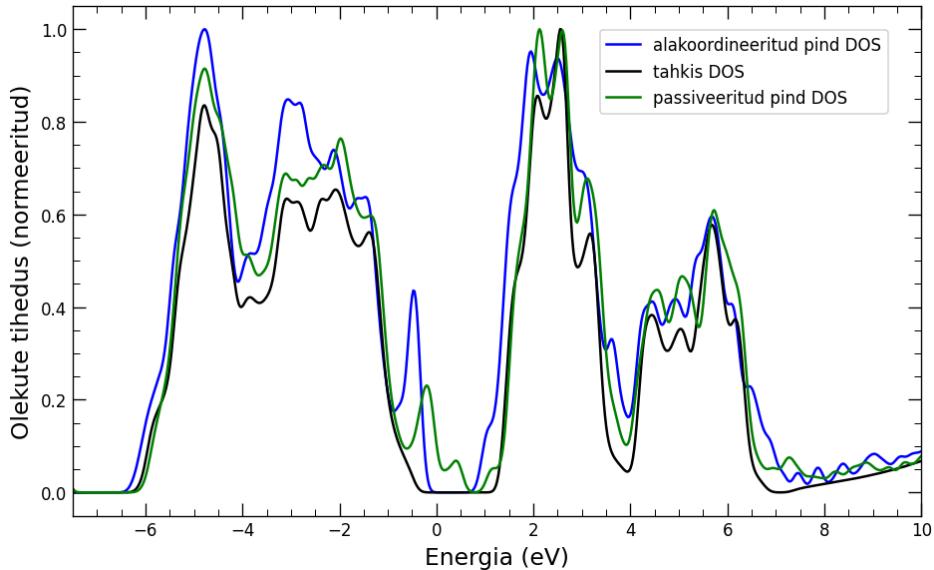
Puhta $\text{TiO}_2(110)$ pinnaga viilu jaoks on hapniku 1s olekute Kohn-Sham'i energia omaväärtustel tugev sõltuvus sügavusest. Eksperimentaalsete ebareaalsete puhas pind tekitab välimistes kihtides suure kõrvalekalde sisemiste kihtide energiaväärtustest. See mõjutab seosenergiate koondumist ja ei võimalda efektiivselt kasutada sama ekstrapolaatsiooni meetodit kui tahkise puhul.

Seega on vajalik pind passiveerida, näiteks H^+ ja OH^- ioonidega. Pinna passiveerimisel on selgelt näha O 1s Kohn-Sham omaväärtuste väiksemat sõltuvust sügavusest.



Joonis 12: kihi arv vs seoseenergia

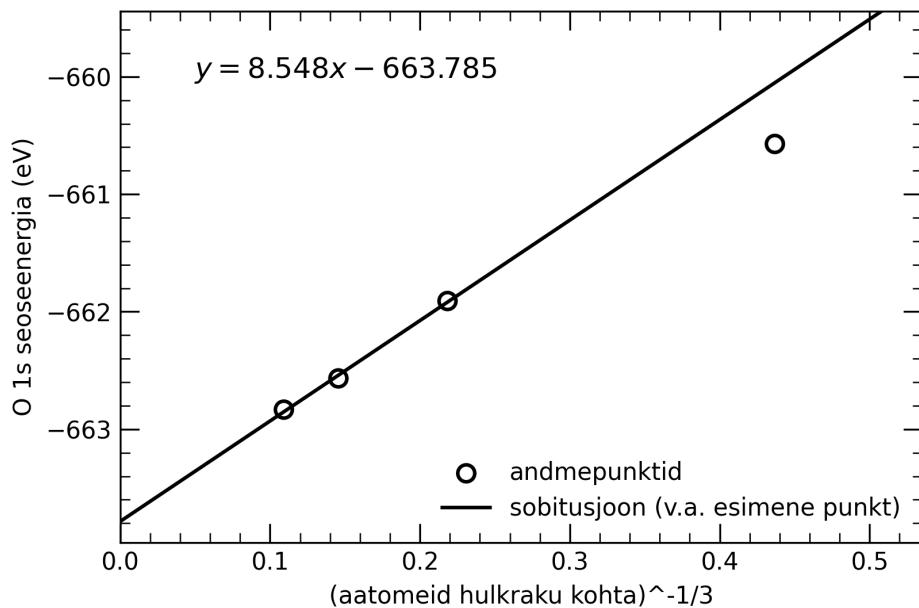
Lisaks kihtide vahelise analüüsile võrreldi ka nende kolme mudeli elektronstrukturi keelutsooni ümbruses. Ühiselt DOS graafikult on näha, et passiveeritud pinnamudeli elektronstruktur on paremas kooskõlas tahkise mudeliga.



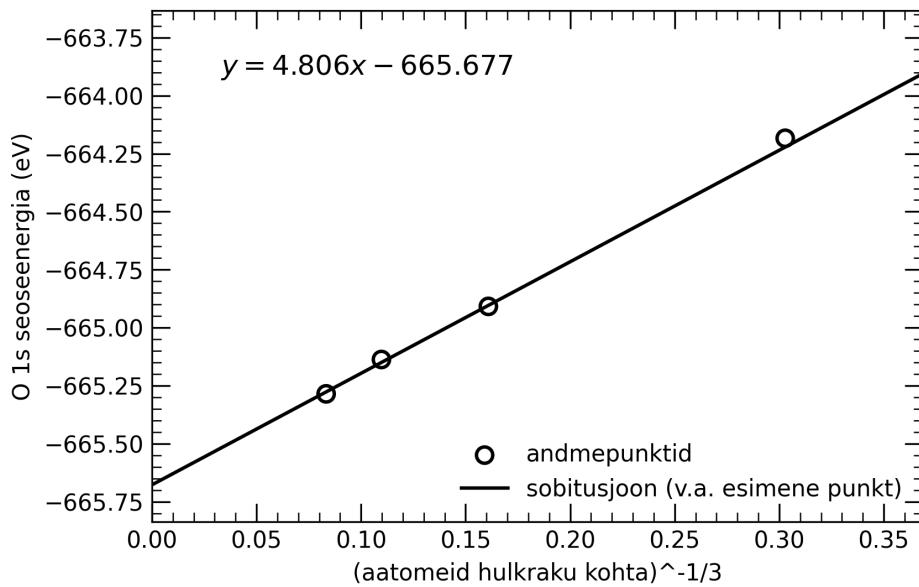
Joonis 13: Olekute tiheduse graafik

4.1 Seoseenergia arvutamine TiO_2 viilu keskel

Selles peatükis arvutatakse 1s oleku seoseenergia hapniku aatomi jaoks, mis asub 110 pinnaga viilu kõige keskmises kihis. Lõpmatu paksusega viilu jaoks on oodatav, et elektrostaatiline ja keemiline keskkond on läheneb tahkise mudelile. Nende kahe meetodi koondumise kontrollimine on vajalik pinnamudeli valideerimiseks.



Joonis 14: TiO_2 O 1s seoseenergia koondumine pinnastruktuuri keskmisel kihil ($Z + 1$)



Joonis 15: TiO_2 O 1s seoseenergia koondumine passiveeritud pinnastruktuuri keskmisel kihil ($Z + 1$)

Võrreldavate tulemuste saamiseks tuleb arvutada seoseenergia keelutsooni keskpunkti suhtes:

$$\text{Tahkis : } 662.608 \text{ eV} - (-7.820521085 \text{ eV}) = 670.429 \text{ eV}$$

$$\text{puhas pind : } 663.785 \text{ eV} - (-6.992416325 \text{ eV}) = 670.777 \text{ eV}$$

$$\text{passiveeritud pind : } 665.677 \text{ eV} - (-4.739543825 \text{ eV}) = 670.417 \text{ eV}$$

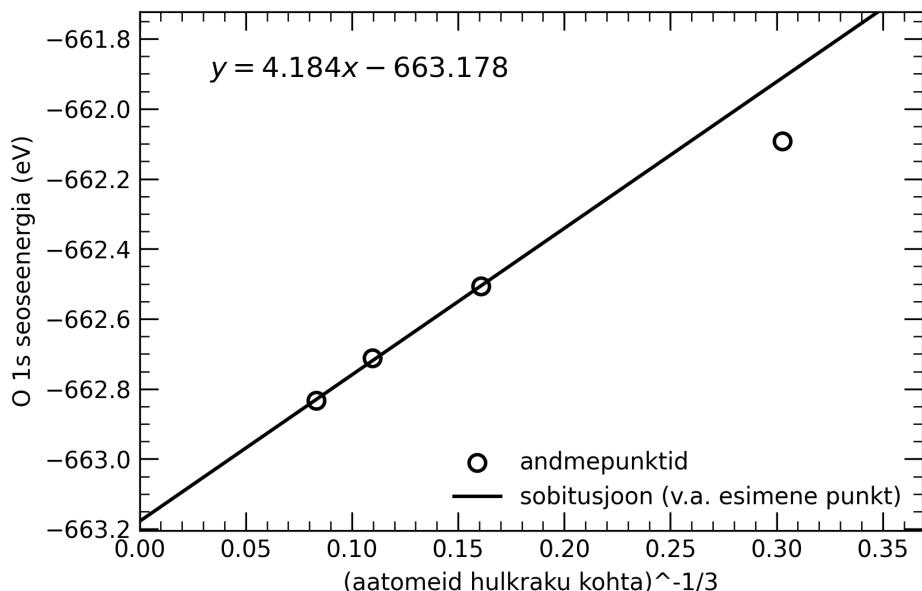
Ekstrapoleeritud seoseenergia väärthus alakoordineeritud pinna jaoks erineb tahkise väärustusest 0.359 eV võrra. See on märkimisväärne kõrvalekalle ja näitab, et puhta pinna elektrostaatilised efektid mõjutavad väärustute täpselt koondumist. Sellele vastupidiselt passiveeritud pinnamudeli tulemused koonduvad täpselt oodatud moel, ekstrapoleeritud seosenergia erinevus pinnamudeli keskmises kihis erineb tahkise mudeli tulemusest vaid 0.012 eV võrra. Saadud erinevus on palju väiksem kui mõõtemääramatus eksperimentaalse tulemuste jaoks 0.1 eV.

Antud tulemused näitavad, et pinna passiveerimine efektiivselt eemaldab tulemuste koondumist segavad elektrostaatilised efektid. Sellega on võimalik öelda, et sellisel moel ei saa puhta pinnaga mudelit valideerida ja edaspidi on antud töös ainult passiveeritud pinnamudeli arvutustulemused füüsikalise tähenduslikud.

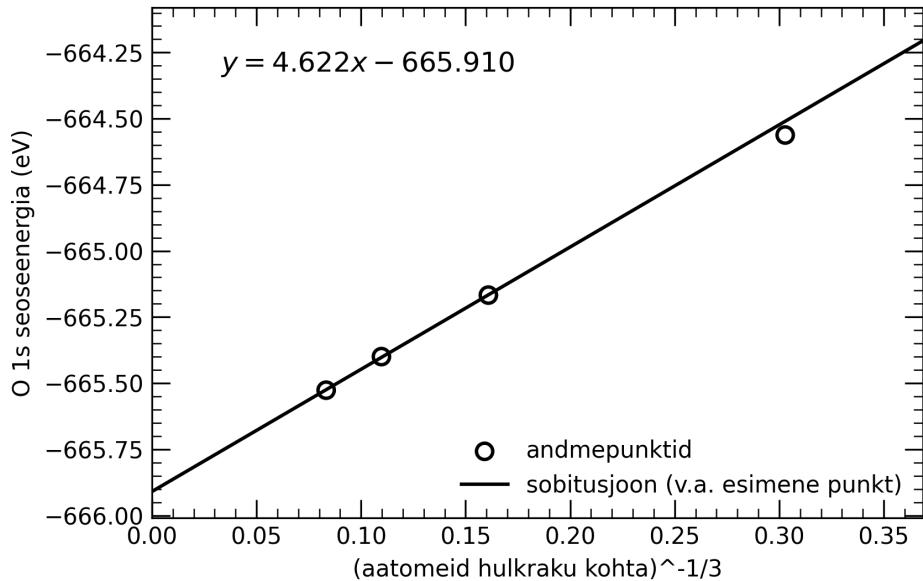
4.2 Seoseenergia arvutamine TiO_2 viilu pinnal

Pärast ekstrapolatsiooni meetodi valideerimist passiveeritud pinnamudeli jaoks rakendati sama meetodit hapniku aatomitele, mis asuvad $\text{TiO}_2(110)$ pinnamudeli pindmises kihis. Seoseenergiad arvutati taaskord $Z+1$ meetodiga järjest suuremate hulkraakkude jaoks ning tulemus ekstarapoleeriti lõpmatu küljepikkusega rakuni.

$\text{TiO}_2(110)$ pind koosneb kahest erinevalt koordineeritud hapniku aatomist (joonis 10), mis erinevad keemilise keskkonna poolest, silduv hapnik ja tasapinnaline hapnik. Nendel põhjustel on ka mõlemat tüüpi pinnal asuva hapniku jaoks siselektroni seosenergia tähdeldatavalalt erinev. Seega seosenergia on arvutatud kumbagi tüüpi hapniku jaoks eraldiseisvalt.



Joonis 16: TiO_2 O 1s seoseenergia koondumine passiveeritud pinnstruktuuri pindmises kihis (silduv hapnik) ($Z+1$)



Joonis 17: TiO_2 O 1s seoseenergia koondumine passiveeritud pinnastruktuuri pindmises kihis (tasapinnaline hapnik) ($Z+1$)

Mõlemalt graafikult on näha andmepunktide vaheline lineaarne seos, mis kinnitab et ka pinnakihi arvutuste jaoks on põhilise tulemusi mõjutav tegur perioodiliselt korduvate defektide vaheline interaktsioon. Nende interaktsioonide mõju on süstemaatiliselt eemaldatud ekstrapolatsiooni meetodil. Sellega on tõestatud, et pinnale spetsiifilised siseelektroni seoseenergiad on võimalik leida süstemaatilisel viisil sõltumata viilu suurustest või geomeetriast.

Saadud tulemused keelutsooni keskkoha suhtes on:

$$\begin{aligned} \text{silduv hapnik : } & 663.127 \text{ eV} - (-3.949 \text{ eV}) = 667.127 \text{ eV} \\ \text{tasapinnaline hapnik : } & 665.910 \text{ eV} - (-3.949 \text{ eV}) = 669.859 \text{ eV} \end{aligned}$$

Seosenergia erinevus võrreldes tahkisega on tasapinnalise hapniku jaoks 0.570 eV ja silduva hapniku jaoks 3.302 eV. Saadud seosenergia pinnakihis on süstemaatiliselt nihutatud võrreldes tahkise väärusega. See erinevus on puhtalt tingitud pinnal oleva keskkonna erinevustest. Tulemus, et graafikul seosenergiad siiski lineaarse seose alusel koonduvad täheldab, et erinevus on süstemaatiline ning mitte kunstlikult tekkinud viga.

Saadud tulemused võimaldavad tölgendada eksperimentaalselt mõõdetud XPS spektreid. Kuigi XPS on pinnatundlik meetod siis siiski enamus mõõdetud infot tuleb aatomiteilt, mis on tahkisele sarnases keskkonnas. Seega on spektrilt näha tahkise aatomitele vastav tugev joon ja pinna aatomitele vastav väiksem ning nihutatud joon. Seega antud töös valideeritud meetod annab võimaluse teoreetiliste arvutuste kaudu tuvastada millisele aatomile vastab spektril mõõdetud pinna-tahkise nihe.

5 Kokkuvõte

Selles töös valideeritakse arvutuslik meetod, mille kaudu on võimalik põhi printsipiidest alustades arvutada siseelektronide seosenergiad dielektrilistes materjalides ja nende pindadel. Kõik arvutused viidi läbi TiO_2 rutiili struktuuri näitel ning pinnamudeli puhul kasutati $\text{TiO}_2(110)(1\times 1)$ pinda. Peamine eesmärk oli arvutuslikul meetodil leida seosenergia tulemused, mis võimaldaksid eksperimentaalseid XPS tulemusi interpreteerida ning see ka saavutati.

Esmalt valideeriti Z+1 meetod siseelektroni seoseenergia arvutuste jaoks võrreldes seda ΔSCF auguga meetodiga. Kuigi Z+1 lähendus ei anna absoluutseid energiaid on see arvutuslikult vähem kulukas ja võimaldab leida suhtelised energiate nihked, mis on XPS spektri interpreteerimiseks vajalik.

Teiseks põhjalikult valideeriti antud pinnamudel, kasutades lõpliku suurusega raku ekstrapolatsiooni meetodit. Näidati, et siseelektronide seoseenergiad passiveeritud pinnamudeli keskmises kihis koonduvad sama väärthuseni kui tahkise puhul. Vastupidiselt näidati ka et alakoordineeritud pinnaga pinnamudelis ilmneb kunstlik keskkond, mis annab füüsikalisele mitte tähenduslikke tulemusi.

Seejärel rakendati ekstrapolatsiooni meetodit edukalt pinnakihi aatomitele. Passiveeritud $\text{TiO}_2(110)$ pinnamudelis esines samasugune seosenergiate lineaarne koondumine kahe erinevalt koordineeritud hapniku aatomi puhul. See kinnitas ekstrapolatsiooni meetodi efektiivsuse ka pinnakihi aatomite jaoks ja üldiselt kinnitas metoodika, kuidas teoreetiliselt arvutada pinna-tahkise seoseenergiate nihkeid, mis XPS spektrites esinevad.

5.1 Piirangud ja edasine suund

Vaatamata antud meetodi edukale valideerimisele on võimalik ka välja tuua mõned selle lähenemisega kaasnevad piirangud. Kõik arvutused olid tehtud kasutades PBE funktsionaali, mis on küll arvutuslikult efektiivne kuid seetõttu sisaldab ka süstemaatilisi ebatäpsuseid. Teiseks, kasutatud Z+1 meetod on siiski lähendus ja ei jälgenda kõiki tegeliku sisekihi augu efekte. Lisaks kõik arvutused tehti absoluutse null temperatuuriga ja seega eirati soojuslikke ja vörkumisest tulenevaid süsteemi häireid. Kõige olulisem oleks välja tuua, et kõik arvutused tehti ühe kindla materjali ja ühe kindla pinna jaoks, seega ei ole veel töestatud kas metoodika on ka üldisel juhul rakendatav.

Piirangutest on võimalik järeldada loomulikud suunad, mida tulevikus edasi arendada. Otsene järeldus antud tööst oleks testida seda ekstrapolatsiooni meetodit laiemal valikul dielektrilistel materjalidel ja pindadel, et kinnitada meetodi üldisemat rakendatavust. Teiseks oleks võimalik rakendada veel täpsemaid elektronstruktuuri meetodeid nagu näiteks hübriid vahetuskorrelatsioon funktsionaalide kasutus. Loogiline samm oleks tulevikus testida ekstrapolatsiooni meetodil saadud arvutuslike tulemuste praktilist väärust, nende kasutamisel kindla eksperimentaalse XPS spektri kvantitatiivseks analüüsiks.

viited

- [1] Jolly et al. *At. Data Nucl. Data Tables* 31 (1984), lk. 433. DOI: 10.1016/0368-2048(74)85005-X.
- [2] P. S. Bagus. „Self-Consistent-Field Wavefunctions for Hole States“. *Physical Review* 139.A1 (1965), A619–A634. DOI: 10.1103/PhysRev.139.A619.
- [3] W. S. Benedict, N. Gailar ja E. K. Plyler. *Journal of Chemical Physics* 24 (1965), lk. 1139.
- [4] Volker Blum et al. „Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals“. *Computer Physics Communications* 180 (2009), lk. 2175–2196. DOI: 10.1016/j.cpc.2009.06.022.
- [5] Wutthikrai Busayaporn. „TiO(110) Surface Structure“. PhD thesis. University of Manchester, School of Materials, 2010.
- [6] G. Cavigliasso ja D. P. Chong. „Accurate density-functional calculation of core-electron binding energies by a total-energy difference approach“. *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999), lk. 9486–9492. DOI: 10.1063/1.480259.
- [7] Andrew T. B. Gilbert, Nicholas A. Besley ja Peter M. W. Gill. „Self-Consistent Field Calculations of Excited States Using the Maximum Overlap Method (MOM)“. *The Journal of Physical Chemistry A* 112.50 (2008), lk. 13164–13171. DOI: 10.1021/jp805183u.
- [8] J. L. Jolly ja D. N. Hendrickson. „Core-electron binding energies for gaseous atoms and molecules“. *The Journal of Chemical Physics* 55 (1971), lk. 1935–1942. DOI: 10.1063/1.1676393.
- [9] J. Matthias Kahk ja Johannes Lischner. „Combining the -Self-Consistent-Field and GW Methods for Predicting Core Electron Binding Energies in Periodic Solids“. *Journal of Chemical Theory and Computation* 19 (2023), lk. 3276–3283. DOI: 10.1021/acs.jctc.2c01231.
- [10] J. Matthias Kahk et al. „Core Electron Binding Energies in Solids from Periodic All-Electron -Self-Consistent-Field Calculations“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12 (2021), lk. 9353–9359. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c02765.
- [11] Juhan Kahk ja Johannes Lischner. „Core electron binding energies of adsorbates on Cu(111) from first-principles calculations“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (detseember 2018). DOI: 10.1039/C8CP04955F.
- [12] Ben Mills. *Rutile Unit Cell 3D Balls*. Public Domain Image. 2007. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>.
- [13] Jorge Nocedal ja Stephen J. Wright. *Numerical Optimization*. 2. väljaanne. Springer, 2006. URL: <https://www.math.uci.edu/~qnie/Publications/NumericalOptimization.pdf>.
- [14] Jorge Nocedal ja Stephen J. Wright. *Numerical Optimization*. 2. väljaanne. New York: Springer, 2006.
- [15] John P. Perdew, Kieron Burke ja Matthias Ernzerhof. „Generalized Gradient Approximation Made Simple“. *Physical Review Letters* 77.18 (1996), lk. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- [16] Oleksandr Plashkevych *et al.* „On the validity of the equivalent cores approximation for computing X-ray photoemission and photoabsorption spectral bands“. *Chemical Physics* 260.1–2 (2000), lk. 11–28. DOI: [10.1016/S0301-0104\(00\)00214-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00214-9).
- [17] N. S. O. Polley *et al.* „Core-hole delocalization for modeling X-ray spectroscopies: a cautionary tale“. *The Journal of Chemical Physics* 156.21 (2022), lk. 214109. DOI: [10.1063/5.0089428](https://doi.org/10.1063/5.0089428).