

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 |
| 1.3 | Kirjanduse ülevaade | 8 |
| 1.4 | Töö metoodika | 10 |
| 1.4.1 | TiO ₂ kirjeldus | 10 |
| 1.4.2 | kontseptuaalne lähenemine | 10 |
| 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 | Seoseenergia arvutamine | 17 |
| 2.2 | Z+1 lähendus | 19 |
| 3 | TiO₂ tahkise arvutused | 23 |
| 3.1 | Geomeetria | 23 |
| 3.2 | Elektronstruktuur | 23 |
| 3.3 | Siseelektroni seoseenergia arvutamine | 25 |
| 4 | TiO₂ pinnastruktuuride arvutused | 28 |
| 4.1 | Seoseenergia arvutamine TiO ₂ viilu keskel | 28 |
| 4.1.1 | Alakoordineeritud pind | 29 |
| 4.1.2 | Passiveeritud pind | 31 |
| 4.2 | Seoseenergia arvutamine TiO ₂ viilu pinnal | 33 |
| 4.2.1 | Passiveeritud pind | 33 |
| 4.2.2 | Alakoordineeritud pind | 35 |

1 Sissejuhatus

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (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 lööb 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 lainepikkusega monokromaatset kiirgust, siis mõõtes vabanevate elektronide kineetilisi energiasid 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 väärtustele, 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 tihtilugu 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 seoseenergiad 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 seoseenergiad vabades molekulides küllalt kõrge täpsusega. Samuti on hilisemates töödes demonstreeritud ka seoseenergiate absoluutväärtuste arvutamist lõpmatutes perioodilistes tahkistes. Eksperimentaalselt leiab XPS aga enim rakendust pinnastruktuuride uuringutes. Arvutatud on absoluutseid seoseenergiad metallide pindadel, kasutades pinna kirjeldamiseks lõplike klastreid, kuid absoluutsete seoseenergiate

arvutamist isolaatorite pindadel ning arvutuste koondumist pinnamudeli suuruse suhtes pole seni veel näidatud.

1.1 Töö eesmärk

Selle uurimistöö eesmärk on leida meetod siseelektronide seoseenergiate arvutamiseks isolaatorite pinnakihtides paiknevate aatomite jaoks. Sellist meetodit on vaja eksperimentaalsete 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 rakku. 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 saa, kasutame me käesolevas töös selle piirini jõudmiseks ekstrapoleerimist.

Konkreetsemalt käsitleb see töö arvutatud seoseenergiate ekstrapoleerimiseks kasutatavat meetodikat. 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 lainefunktsioon. Põhiseisundi lainefunktsioon 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 lainefunktsioon. Kuigi molekuli Hamiltoni operaatori formuleerimine on üldjuhul lihtne, siis Schrödingeri võrrandi täpne lahendamine on enamjaolt keeruline.

Kui välja arvata mõned üksikud lihtsad süsteemid, nagu vesinikulaadne aatom, või H_2^+ kation, 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 printsiipi, mille kohaselt annab mistahes ligikaudne lainefunktsioon 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 – lainefunktsiooni algne pakkumine

\hat{H} – hamiltoni operaator

E_p – arvutatud energia väärtus

E_0 – süsteemi põhiseisundi koguenergia.

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

Lihtsaim võimalik kuju elektronkatte lainefunktsiooni jaoks on niinimetatud Hartree korrutis:

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

kus:

Ψ_{HP} – mitmeelektroniline lainefunktsioon Hartree lähenduses

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

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

N – elektronide koguarv.

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

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

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 funktsioonidest, lahendatakse probleem iteratiivselt, kuni saadud funktsioonid on piisavalt sarnased neile, millest operaator konstrueeriti. Seda protseduuri nimetatakse ka enesekooskõlalise välja meetodiks (ingl. k. *self-consistent field method*)

1.2.2 Tihedusfunktsionaali teooria

Tihedusfunktsionaali teooria (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 väärtus vastab tõelisele põhioleku elektrontihedusele.

Sellest saame teha väga kasuliku järelduse, et me saame avaldada energia ja teised vaadeldavad kui funktsionaalid elektrontihedusest.

Paraku tõestavad Hohenberg-Kohn'i teoreemid küll üldise energiafunktsionaali olemasolu kuid nad ei ütle midagi selle kohta, milline see tegelikult on. DFT praktilist 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 tihedusfunktsionaalteooriasse 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 saame analoogselt Hartree-Fock'i teooriale omaväärtuste leidmise probleemi, 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-tüüpi funktsionaalid.

1.2.3 Δ SCF meetod

Delta self-consistent field ehk Δ SCF meetod on meie uurimistöö raames kõige mõistlikum DFT kasutusviis elektronide seoseenergia leidmiseks. Δ SCF meetodi kaudu seoseenergia 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.

Seoseenergia arvutatakse neutraalse süsteemi põhioleku koguenergia ja $n - 1$ elektroniga süsteemi koguenergia vahena. Juhul kui $n - 1$ elektroniga süsteemi koguenergia arvutada vastava süsteemi põhiolekus annab selline tulemus meile molekuli esimese ionisatsioonenergia, aga on ka võimalik läbi viia selliseid 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 siseelektronide seoseenergiad.

1.3 Kirjanduse ülevaade

Δ SCF meetod on eelpool kirjeldatud lihtne viis seoseenergia 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 palju efektiivsemalt kasutama ja seega hakkas see leidma rohkem kasutust. Δ SCF kujunes väga kasulikuks just siseelektronide seoseenergia 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 sealt eemale hoida. Seda probleemi leevendati *Maximum Overlap* meetodi väljatöötamisega, mida on kirjeldatud selles artiklis „Self-Consistent Field Calculations of Excited States Using the Maximum Overlap Method (MOM)“ (Gilbert et al., 2008) [7].

Teine lähenduslik meetod sisekihi seoseenergia arvutamiseks 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 intuiitiivsuse 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. [14].

Aastal 2000 artiklis „On the validity of the equivalent cores approximation for computing X-ray photoemission and photoabsorption spectral bands“ (plashkevych et al., 2000) [13] näidati, et Z+1 annab hea täpsusega tulemusi sisekihi elektronide seoseenergiate jaoks suure valiku molekulide puhul. Näidati ka, et Z+1 annab häid tulemusi kogu spektri tsoonide ja kuju ennustamise jaoks, kuid see meetod ülehindab võnkumisest tulenevaid ergastusi kergemate aatomite jaoks. Üldiselt selles artiklis väideti, et Z+1 meetod on sobilik siseelektronide seoseenergiate arvutamiseks.

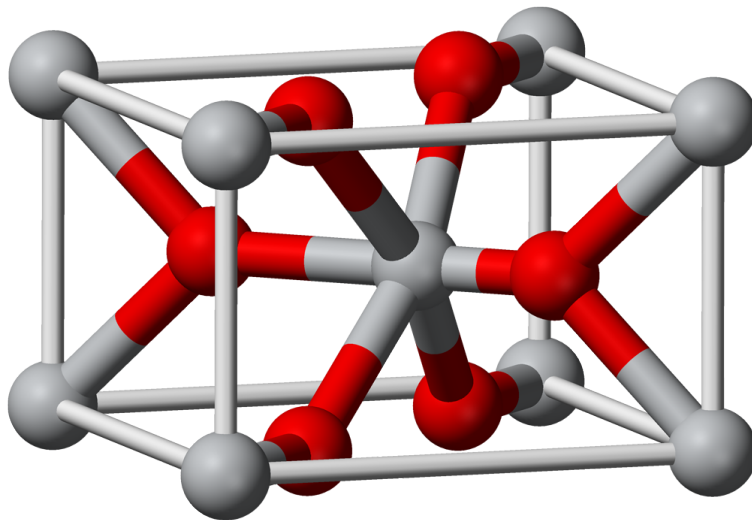
Hiljuti on Δ SCF meetodi edukat rakendamist sisekihi energiatega leidmiseks näidatud artiklis „Core Electron Binding Energies in Solids from Periodic All-Electron Δ -Self-Consistent-Field Calculations“ (Kahk et al., 2021) [10]. See artikkel näitab, et on võimalik leida täpseid siseelektronide seoseenergiaid nii metallides kui ka mittejuhtides kasutades perioodilisi Δ SCF arvutusi. Autorid kasutavad uutset meetodit, kus koguenergia erinevused arvutatakse kahe (N-1)-elektroni oleku vahel, üks kus on eemaldatud sisekihi elektron ja teine kus on eemaldatud valentsielektron. Antud töös leitud tulemused on väga heas kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega, saadud absoluutne keskmine viga on ainult 0.24 eV 15 erineva süsteemi jaoks. Mittejuhtide puhul kasutati ekstrapolatsiooni ja korrektsioone (nt. Makov-Payne korrektsioon), et eemaldada lõpliku suurusega raku efekte. See lähenemine on etem kui mitmed eksisteerivad GW meetodid nii täpsuse kui ka arvutusliku kulu poolest. See artikkel laiendab Δ SCF meetodi rakendatavust ka tahkistele, nii märkimisväärselt suurendades meetodi kasutusvõimalusi. Tähtsa aspektina tuuakse ka välja, et mittejuhtide puhul on korrektsem võrrelda seoseenergiaid valentskihi maksimumiga kui Fermi tasemega. Antud töö teeb tähtsa edasimineku teoreetilises XPS spektri modelleerimises ja võimaldab seda rakendada üha kompleksematele süsteemidele.

Samad autorid kirjeldavad samuti ka võrdlusenergiatega tähtsust täpsete seoseenergiatega 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. Proovitakse nii G_0W_0 kui ka $G_0W_0\Gamma$ korrektsiooni lisada võrdlusenergiatele. Leitakse, et G_0W_0 võib tihtipeale vähendada täpsust kuid edasiarendatud $G_0W_0\Gamma$ parandab tugevalt kokkulangevust eksperimentaalsete väärtustega ning eemaldab soovitud süstemaatilised vead.

1.4 Töö metoodika

1.4.1 TiO₂ kirjeldus

Käesolevas töös kasutatakse isoleeriva materjali näitena 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, millest tuntumad on rutiil, anataas ja brokkiit. Meie valisime enda ülesande jaoks rutiili kuna tema kohta on palju eksperimentaalseid andmeid võimalik kätte saada. Rutiili ühikraku on visualiseeritud alloleval pildil:



Joonis 1: Rutiili ühikrakk [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 hapnikuiooniga, moodustades oktaedriline geomeetria, ning iga hapnikuioon on seotud kolme titaaniooniga.

1.4.2 kontseptuaalne lähenemine

Me soovime TiO₂ näitel leida meetodit, kuidas arvutada aine siseelektronide seoseenergiat materjali pinnakihi. Selle töö eesmärk on elimineerida perioodiliselt korduvates rakkudes olevate elektroni aukude omavaheliste interaktsioonide mõju arvutuste tulemustele.

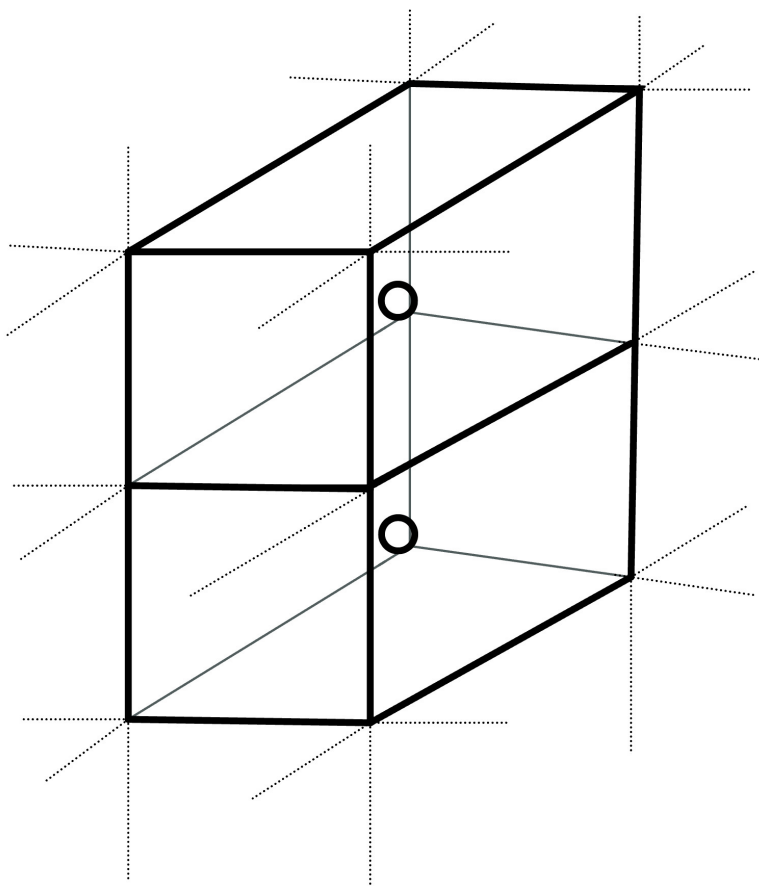
Me läheneme probleemile arvutades seoseenergia nelja esimese hulkraku jaoks ja sellest ekstrapoleerides seoseenergia väärtuse lõpmatu külje pikkusega rakus. Seoseenergia piirväärtuse leidmiseks, kui raku külje pikkus läheneb lõpmatusele, moodustame graafiku. Vertikaalteljel on seoseenergia väärtused elektronvoltides ning x-teljel on aatomite arv rakus astmel $-1/3$. Sellisel moel seame x-telje vastavusse ühikraku külje pikkuse pöördväärtusega. Teame, et kõrvalraku augu elektrostaatiline mõju antud rakule kasvab lineaarselt kui raku külje pikkuse pöördväärtus kasvab. Seega teame, et teoorias meie

graafikul peaks olema lineaarne trendijoon. Kanname esimese nelja hulkraku seoseenergia väärtused graafikule ning tõmbame lineaarse trendijoone, mille y-telje lõikepunkt ongi seoseenergia piirväärtus kui raku küljepikkus on lõpmatu.

Esimese nelja hulkraku seoseenergia arvutasime kahel erineval meetodil Δ SCF sisekihi auguga arvutus ja Z+1 lähenemine. Δ SCF meetodit on kasutasime algusest peale, aga Z+1 meetodi võtsime kasutusele alles siis kui oli näha, et arvutused lähevad riistvara osas liiga nõudlikuks. Z+1 ehk *equivalent core approximation* on lähenduslik meetod sisekihi seoseenergia leidmiseks, kus otseselt sisekihi auguga arvutusi ei pea tegema. Auguga arvutuste asemel asendatakse vastava aatomi ühe võrra kõrgema tuumalaenguga aatomiga ehk perioodilisustabelis järgneva aatomiga. Meie puhul asendame hapniku aatomi fluori aatomiga. Selle lähenemise eesmärk on tekitada elektromagneetiliselt sarnane olukord auguga olekule ehk tekitada lokaalne positiivne laeng, prootonit lisades mitte elektroni eemaldades.

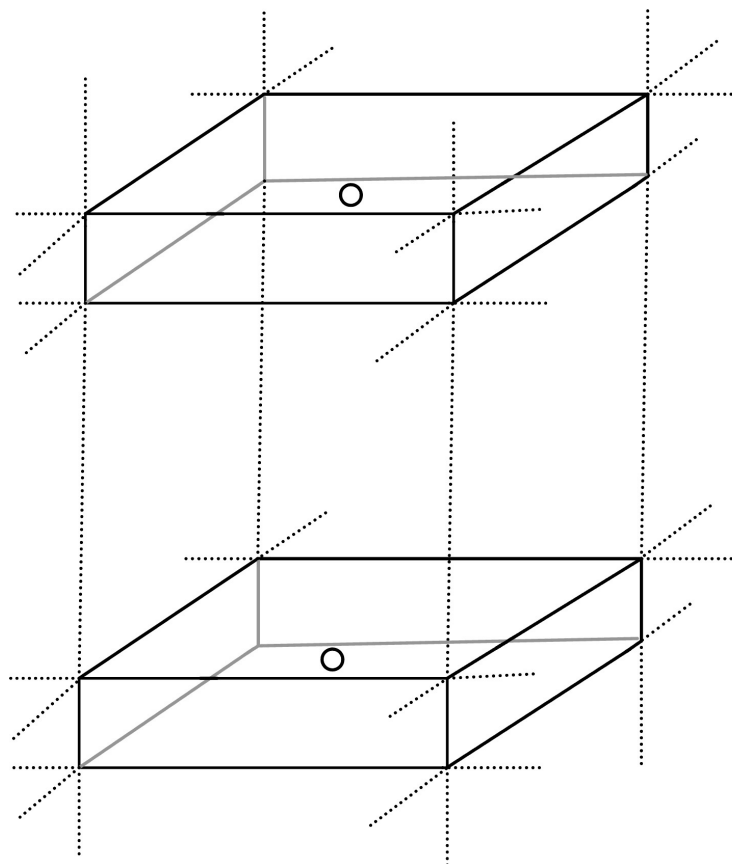
Sarnaselt Δ SCF auguga arvutustele lahutame Z+1 süsteemi koguenergiast neutraalse süsteemi koguenergia, et leida siseelektroni seosesenergia. See meetod on arvutuslikult odavam kuna ei ole vajalik arvutada auguga olekut, mis vajab komplekseid baasfunktsioone kuid see lähenemine on ka vastavalt ebatäpsem. Pinnastruktuuri arvutuste jaoks kasutame ainult seda meetodit kuna Δ SCF läheb arvutuslikult liiga kulukaks.

Arvutused viime läbi nendel kahel meetodil ning kahte tüüpi hulkrakkude puhul. Esimeseks vaatame olukorda, kus sisekihi auk on lõpmatus perioodilises tahkises.



Joonis 2: Tahkise rakkude perioodiline süsteem

Teiseks vaatame olukorda, kus sisekihi auk on pinnastruktuuri rakus, mis moodustab ka perioodilise süsteemi.



Joonis 3: Pinnastruktuuri rakkude perioodiline süsteem

Antud töö jaoks on tsentraalne küsimus, kas mõlemat tüüpi raku süsteemis saame sama siseelektroni seosenergia kui ekstrapoleerime raku pikkuse lõpmatusse? Ehk kas pinnastruktuuri mudel annab sama usaldusväärseid tulemusi kui tahkise mudel?

Eeldame kahe mudeli puhul ekstrapoleerides jõuda sama tulemuseni kuna sisekihi auk lõpmatu suure pinnakihi raku keskel peaks augu jaoks tekitama täpselt sama keskkonna kui tahkise rakupuhul.

Kui mõlema perioodilise süsteemi puhul koonduvad seoseenergiad samasse punkti, siis on alust arvata, et koostasime selle pinnastruktuuri rakkude perioodilise süsteemi õigesti ja seega on võimalik selle süsteemi puhul olla ka teiste aatomite elektronide seoseenergia väärtustest kindel.

1.4.3 FHI-aims programm

Programm, mida selles töös arvutuste jaoks kasutame on Linux terminali põhine DFT arvutuste programm, mis on arendatud Saksamaal asuva Fritz Haberi instituudi poolt. Meie kasutame kaugjuhtimisel seda programmi röntgenspektroskoopia labori omandisse 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. *Control.in* failis pannakse paika arvutuse täpsemad seadistused, nagu vahetuskorrelatsioon, baasfunktsioonid, relativistlikud efektid, k-grid ja vajadusel veel teised seadistused.

FHI aims arvutuste konfiguratsioonid

Arvutustel määratakse 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 peame raku suurust ja k-point grid'i ka suurendama kuid nende vaheline suhe jääb samaks.

Baasfunktsioonid on kogum funktsioone, mille kombinatsioone kasutatakse elektronide lainefunktsioonide esitamiseks. Selles töös kasutakse baasifunktsioone kuna täpse lainefunktsiooniga ei ole võimalik arvutusi teha. Mida suurem baasfunktsioonide kogum seda täpsemad lainefunktsioonide lähendused. Baasfunktsioonide valimisel on vaja vastavalt vajadusele optimeerida täpsuse ja arvutusliku kulu suhet. Molekulaarorbitaale 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 kasutasime *default light* baase ning 1s auguga hapniku puhul kasutasime baasfunktsioonide kogumit 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 pöördväärtuse ruum. See abstraktne ruum täidetakse k-punktidega, ning mõõdetakse mingeid väärtusi igas k-punkti, et saada üldist pilti algse kristalli kohta. Mida rohkem k-punkte seda kooremam arvutus. Saame arvutusi vähendada kasutades ära sümmeetriat ning andes arvutustes suurema kaalu korduvatele k-punktidele. Mida pikem ühikrakk ühes suunas on seda lühem ta impulss-ruumis ning seda vähem k-punkte vaja võrreldes 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.

Meie kasutame selles töös alati 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 väärtustega 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 arvutasime sisekihi seoseenergiat molekulides. Esmalt vaatasime siselektroni seoseenergia arvutamist vee molekulis. Kui vaatame molekuli, siis ei saa enam rääkida atomaarsetest orbitaalidest. Kui aatomid moodustavad molekuli, siis nende atomaarsed orbitaalid kombineeruvad molekulaarseteks orbitaalideks. Seega võime edaspidi rääkida vee orbitaalidest. Erandiks on siseelektronide orbitaalid, mis siiski säilitavad ka molekulides oma atomaarse kuju.

2.1.1 Geomeetria optimeerimine

Enne seoseenergia arvutusi on vajalik läbi teha geomeetria optimeerimise arvutused, et leitud täpset geomeetriat järgnevatel arvutustel kasutada saaksime. Alustatakse kasutaja poolse geomeetria pakkumisega ning siis arvutatakse aatomitele mõjuvad jõud (ehk kogueenergia esimene tuletis iga üksiku aatomi nihutamise suhtes) ning ka kogueenergia teised tuletised. Nende tulemuste põhjal on võimalik ennustada järgmine kõige madalma energiaga positsioon aatomite jaoks. Protsessi korratakse, kuni kõigile aatomitele mõjuvad jõud jäävad allapoole mingit etteantud lävendi väärtust. 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 |

Lisaks on control.in failis ka välja toodud baasfunktsioonid, mida arvutustes kasutatakse. Meie kasutame default intermediate baase selle arvutuse jaoks.

Teine fail on geometry.in, mis sisaldab meie algset geomeetria pakkumist:

| Aatom | X | Y | Z | Tüüp |
|-------|--------|-------|-------|------|
| atom | -0.216 | 0.169 | 0.782 | O |
| atom | 0.746 | 0.215 | 0.828 | H |
| atom | -0.475 | 0.822 | 1.442 | H |

Tabel 1: Algne aatomite kordinaatide pakkumine

Programmi jooksutades koonduvad arvutused vastavalt, andes uued kordinaadid:

| Aatom | X | Y | Z | Tüüp |
|-------|-------------|------------|------------|------|
| atom | -0.20579313 | 0.17901409 | 0.79211430 | O |
| atom | 0.75459176 | 0.20314478 | 0.81601574 | H |
| atom | -0.49379862 | 0.82384114 | 1.44386996 | H |

Tabel 2: Geomeetria pärast esimest optimeerimist

Kasutades trigonomeetrilisi võtteid leiame, et sidemete vaheline nurk on 116.87 kraadi. Selle tulemuse puhul on viga tegelikust empiirilisel määratud väärtusest on 12.37 kraadi. See vastab protsendilisele veale umbes 11.84%. Tulemus on küllaltki ebatäpne seega tuleks geomeetria uuesti optimeerida.

| Aatom | X | Y | Z | Tüüp |
|-------|-------------|------------|------------|------|
| atom | -0.20556163 | 0.17925227 | 0.79235487 | O |
| atom | 0.75175315 | 0.20438161 | 0.81726701 | H |
| atom | -0.49119151 | 0.82236613 | 1.44237812 | H |

Tabel 3: Geomeetria pärast teist optimeerimist

Tabeli põhjal arvutatud uus nurga väärtus on 105.23 kraadi. Tegelikust empiirilisel määratud väärtusest, 104.5 kraadi [4], kõrvalekaldumine on 0,73 kraadi. Seega protsendiline viga on ainult 0,699%.

Antud tabeli väärtustest saame arvutada ka vee molekulaarsete sidemete pikkused kasutades valemit:

$$d = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (11)$$

saame vastuseks:

$$d_1 = 0.95797$$

$$d_2 = 0.95797 .$$

Vastused ühtivad omavahel ja on samuti kooskõlas kirjandusest leitavate empiiriliste väärtustega [4]. Seega on võimalik geomeetria lugeda optimeerituks ja saame liikuda edasi seoseenergia arvutamisele.

2.1.2 Seoseenergia arvutamine

Seoseenergia arvutuste jaoks on meil samamoodi vaja kahte faili geometry.in ja control.in. Geometry.in faili jaoks kasutame meie poolt leitud optimeeritud geomeetriat.

geometry.in fail

| | | | | |
|------|-------------|------------|------------|---|
| atom | -0.20556163 | 0.17925227 | 0.79235487 | O |
| atom | 0.75175315 | 0.20438161 | 0.81726701 | H |
| atom | -0.49119151 | 0.82236613 | 1.44237812 | H |

Teiseks loome control.in faili vee põhioleku energia arvutamiseks, kus on kõik arvutuse parameetrid defineeritud.

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 on kasutuses vahetuskorrelatsiooni efektidega arvestamise jaoks PBE ehk Perdew-Burke-Ernzerho funktsionaal nagu ka kõikides edaspidistes seoseenergia arvutustes. Relativistlikke efekte võtame arvesse *zora scalar* lähenduse järgi ja koondumise piiriks seame 10^{-12} . Laseme programmil välja kirjutada ka restart failid, mis on vajalikud sisendid sisekihi auguga arvutuse jaoks.

Arvutuste koondumisel saime neutraalse vee koguenergiaks: **-2080.008647396 eV**.

Järgmiseks teeme arvutused, et leida sisekihi auguga oleku koguenergia. Selle jaoks muudame control.in päist ja lisame sinna käskluse, mis ütleb täpselt millist elektroni soovime 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 märgime ära, et laeng on muutunud ühe võrra. Sisekihi elektroni eemaldamiseks kasutame käsklust *force occupation basis*. Selle käskluse parameetreid kirjeldab antud väljavõte FHI-aims manuaalist:

```
force_occupation_basis  i_atom spin  basis_type  basis_n basis_l basis_m
occ_number  max_KS_state
```

Selle arvutuse tulemusena saadi vee sisekihi auguga oleku koguenergiaks **-1538.279992709 eV**.

Nüüd on vajalikud andmed olemas, et arvutada seoseenergia ΔSCF meetodil. Kasutame eelnevalt defineeritud ΔSCF valemit 9.

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

$$E_B = -1538.279992709 \text{ eV} - (-2080.008647396 \text{ eV}) = 541.7286547 \text{ eV}$$

Nii saame Δ SCF meetodil vee hapnik 1s elektroni seosenergiaks 541.7286547 eV. Nüüd võrdleme seda eksperimentaalsete väärtustega. Kirjandusest leitav vee eksperimentaalne 1s elektroni seoseenergia väärtus on 539.93 eV [1]. Seega meie poolt tethud arvutuse absoluutne viga on 1.8 eV ja protsentuaalne viga on 0.3331%, mis on meid rahuldav täpsus.

2.2 Z+1 lähendus

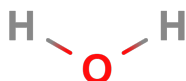
Täheldame, et auguga arvutus on arvutuslikult kallim kui põhioleku arvutus. Seega oleneb üksnes auguga oleku arvutustest kui suuri simulatsioone on meil võimalik Δ SCF sisekihi auguga arvutuste jaoks teha. Kuid on välja töötatud ka meetod, mille abil on võimalik leida seoseenergia koondumise väärtuseid ka ilma auguga arvutusi tegemata. Seda on võimalik teha kasutades *equivalent cores approximation* meetodit ehk Z+1 meetodit. Selle meetodi põhimõte on tekitada sisekihi auguga elektromagneetiliselt sarnane olukord välimise elektronkatte jaoks lisades tuuma prooton. Seda meetodit on pikemalt kirjeldatud eelnevas peatükis. Z+1 meetodiga jõuame soovitud olukorda, kus arvutuslikult kõige kallim arvutus on põhioleku arvutus ning seega saame simuleerida suuremaid süsteeme kui Δ SCF sisekihi auguga arvutuste puhul.

Seoseenergia ja kogueenergia erinevate molekulide jaoks

Selleks, et hinnata Z+1 meetodi usaldusväärsust võrreldes Δ SCF meetodiga arvutsime hapniku sisekihi seoseenergia viie erineva molekuli jaoks kasutades mõlemat meetodit.

Viisime läbi arvutused järgnevate molekulidega: vesi, atsetoon, formaldehüüd, metaanhape, metanool. Metaanhappe puhul tegime arvutused mõlema hapnikuga eraldi. Saadud tulemustest soovime võrrelda, kas samade molekulide jaoks on Z+1 ja auguga Δ SCF meetodil arvutatud tulemuste nihete suhe on sama kõikide molekulide puhul.

Vesi

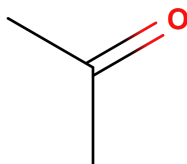


Põhioleku koguenergia: -2080.15219986 eV

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

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

Atsetoon

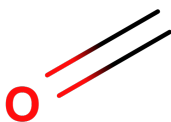


Põhioleku koguenergia: -5254.4960979 eV

Seoseenergia ΔSCF meetodil: $-4714.9897408 + 5254.4960979 = 539.5063571$ eV

Seoseenergia Z+1 meetodil: $-5916.3873266 + 5254.4960979 = 661.8912287$ eV

Formaldehüüd

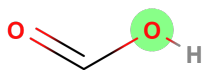


Põhioleku koguenergia: -3115.5449035 eV

Seoseenergia ΔSCF meetodil: $-2574.2212926 + 3115.5449035 = 541.3236109$ eV

Seoseenergia Z+1 meetodil: $-3775.7835567 + 3115.5449035 = 660.2386533$ eV

Metaanhape (hüdoksüülhapnik)

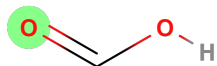


Põhioleku koguenergia: -5164.1194423 eV

Seoseenergia ΔSCF meetodil: $-4621.8290730 + 5164.1194423 = 542.2903693$ eV

Seoseenergia Z+1 meetodil: $-5823.1051340 + 5164.1194423 = 658.9856917$ eV

Metaanhape (karbonüülhapnik)

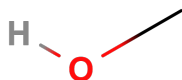


Põhioleku koguenergia: -5164.1194423 eV

Seoseenergia ΔSCF meetodil: $-4623.4627985 + 5164.1194423 = 540.6566825$ eV

Seoseenergia Z+1 meetodil: $-5824.9322996 + 5164.1194423 = 660.8128572$ eV

Metanool

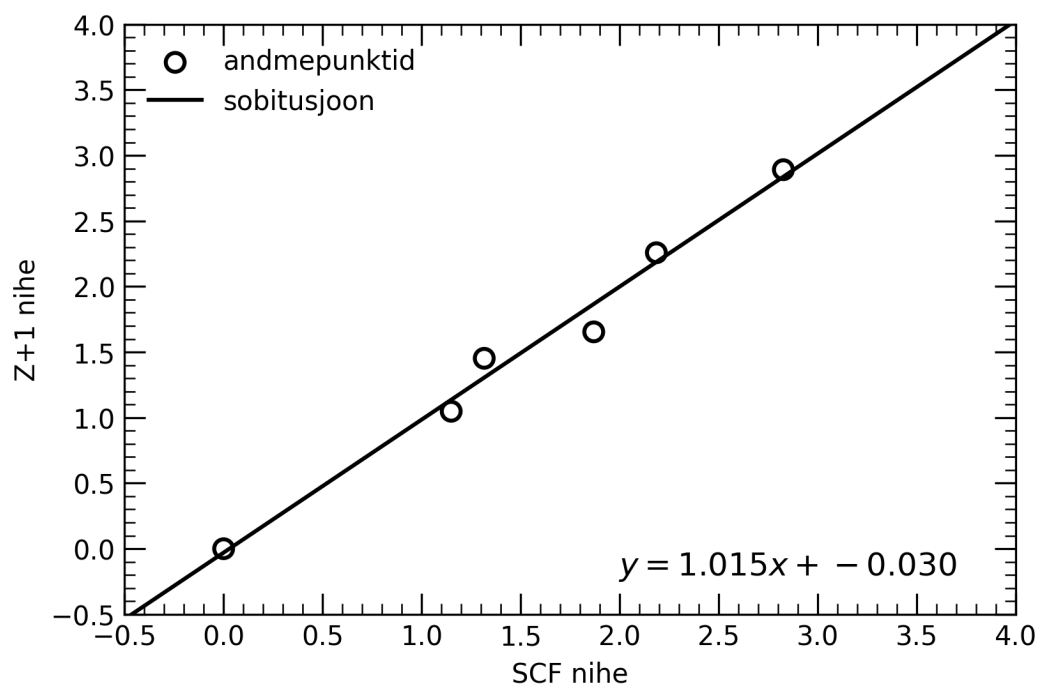


Põhioleku koguenergia: -3148.5659105 eV

Seoseenergia ΔSCF meetodil: $-2607.8541365 + 3148.5659105 = 540.7117740$ eV

Seoseenergia Z+1 meetodil: $-3809.0406586 + 3148.5659105 = 660.4747454$ eV

Leitud energiatega nihked erinevate molekulide jaoks



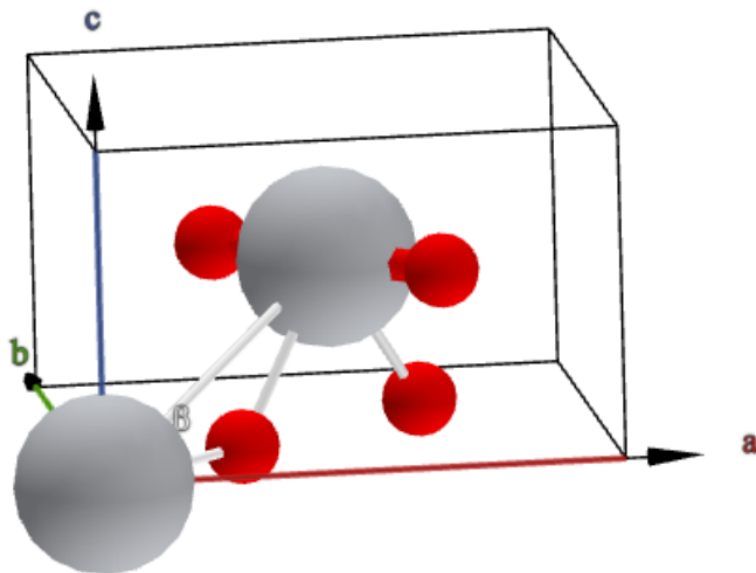
Joonis 4: Erinevatel meetoditel saadud tulemuste nihked võrreldes eksperimentaalsete tulemustega

Näeme, et kui panna Z+1 nihke ühele teljele ja auguga arvutuse nihke teisele teljele, siis saame lineaarse seose erinevate molekulide lõikes. See näitab, et Z+1 lähendus on täpsuselt võrreldav SCF auguga arvutustega ja erineb iga kord sama suhte võrra. Selle graafiku alusel on võimalik põhjendada edaspidist Z+1 meetodi kasutust meie uurimistöös.

3 TiO₂ tahkise arvutused

3.1 Geomeetria

Tegime FHI-aims programmiga geomeetria optimeerimist rutiili ühikraku jaoks. Algne ühikrakk meie arvutustes enne geomeetria optimeerimist nägi välja selline:



Joonis 5: Rutiili ühikraku geomeetria visualiseeritud (autori loodud)

Tuvastamaks erinevate funktsionaalide mõju leitud geomeetria võrdlesime geomeetria optimeerimise tulemusi kolme erineva funktsionaali puhul. [15].

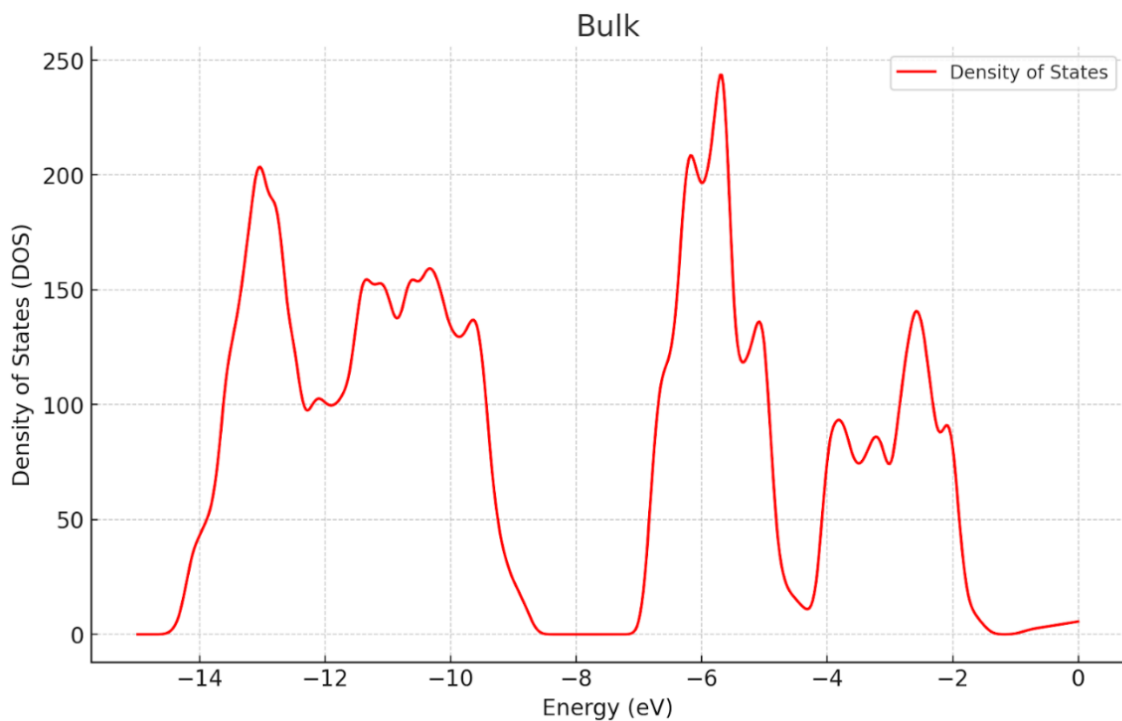
| Meetod | a (Å) | Viga (%) | b (Å) | Viga (%) | c (Å) | Viga (%) |
|-------------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| Eksperiment | 4.59373 | - | 4.59373 | - | 2.95812 | - |
| PBE | 4.64234 | 1.0 | 4.64234 | 1.0 | 2.96303 | 0.2 |
| rSCAN | 4.58727 | 0.14 | 4.58727 | 0.14 | 2.95033 | 0.3 |
| SCAN | 4.62032 | 0.6 | 4.62032 | 0.6 | 2.97162 | 0.5 |

Tabel 4: Erinevate funktsionaalidega leitud võrevektorite võrdlus eksperimendiga

Siit on näha, et funktsionaal rSCAN annab kõige parema vastavuse eksperimentaalse tulemustega ning ka mõlema teise lähenemise viga võrreldes eksperimendiga on minimaalne.

3.2 Elektronstruktuur

Rutiili elektronstruktuuri kirjeldab density of states graafik:

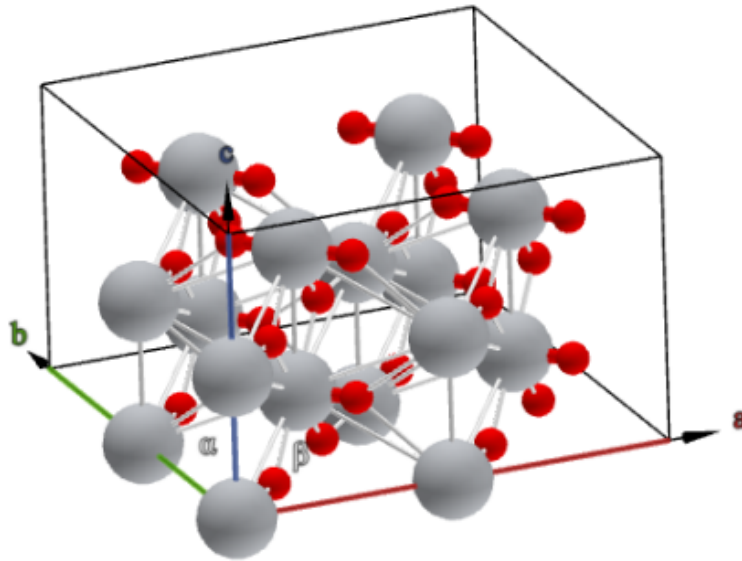


Joonis 6: Rutiil DOS (autori graafik)

Siseelektronideks saame lugeda järgmiseid elektrone:

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

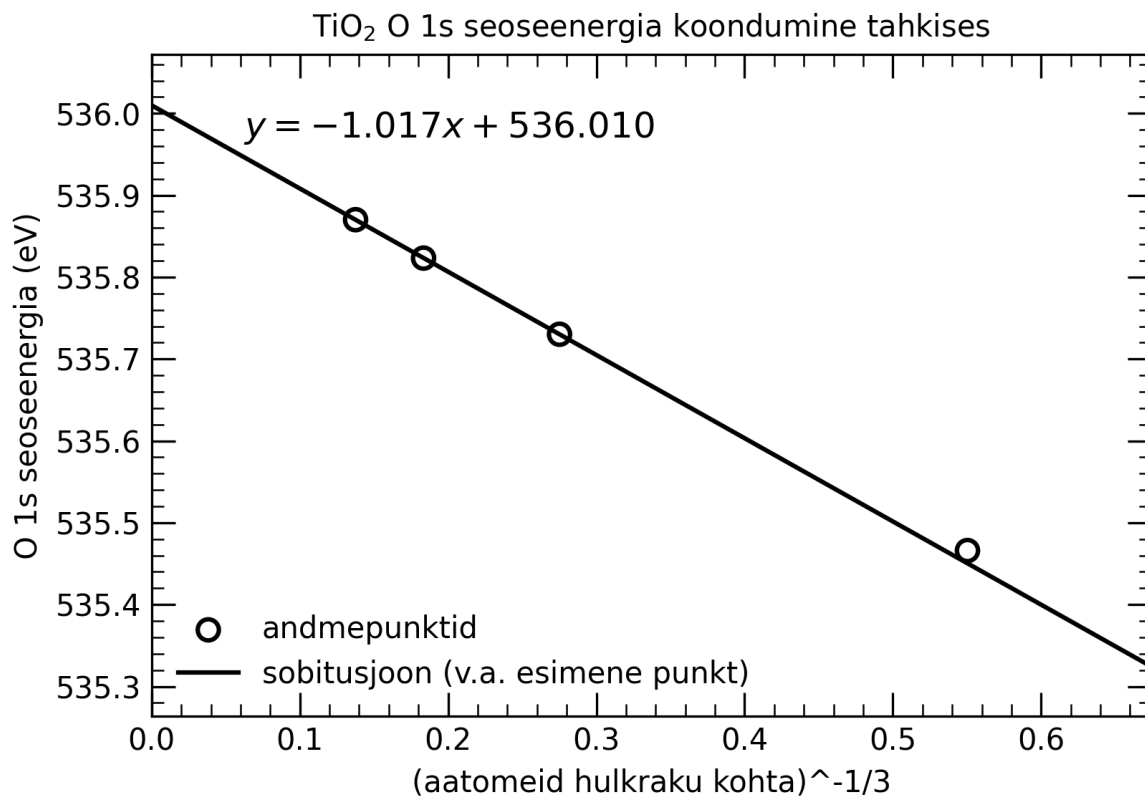
Arvutasime rutiilis hapniku O 1s seoseenergiat kahel erineval viisil. Esimeseks variandiks oli eespool mainitud ΔSCF auguga arvutuse meetod. Teiseks variandiks oli $Z+1$ lähenemine. Lisaks arvutasime sama meetodiga seoseenergia nelja TiO_2 hulkraku puhul.



Joonis 7: 2x2x2 hulkrakk visualiseeritud (autori loodud)

3.3 Siseelektroni seoseenergia arvutamine

Alustasime TiO_2 tahkise uurimisega, et meil oleks baastulemused olemas, millega oma hilisemaid pinnastruktuuri väärtuseid võrrelda. Kasutades FHI-aims tarkvara tegime TiO_2 tahkise üikraku ja vastavalt 2, 3 ja 4 korda skaleeritud hulkraku ning arvutasime eelmaintud ΔSCF meetodi abil O 1s seoseenergia iga raku suuruse jaoks. Sisekihi augu tegime alati võimalikult raku keskele. Lõpuks visandasime saadud tulemused graafikule ja ekstrapoleerisime O 1s seoseenergia väärtuse lõpmatu mõõtmega raku jaoks, et eemaldada lõpliku suurusega raku efektid.

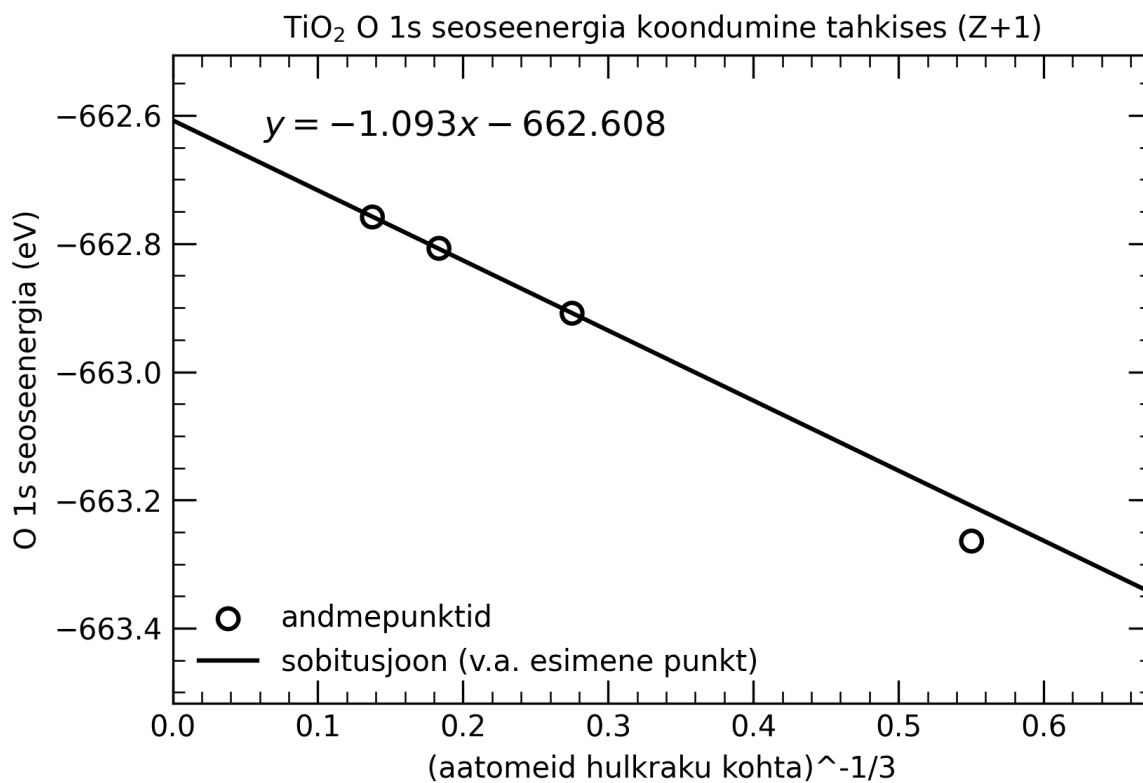


Joonis 8: tahkise graafik (autori loodud)

Graafikult on näha, et kui võtame teljed eespool kirjeldatud viisil, siis saame peaaegu lineaarse joone. Eemaldame sobitusjoone konstrueerimisel ühikraku tulemuse, tema ebatäpsuse tõttu, ning näeme, et ülejäänud kolm andmepunkti langevad kõik ühele lineaarsele joonele. See tulemus kinnitab ka mingil määral meie meetoodika korrektsust. Edaspidi iga ekstrapoleerimise juures eemaldame esimese andmepunkti täpsuse huvides.

Näeme, et graafikul seoseenergia väärtus koondub 536 eV juurde, mis on oodatava tulemuse piirides ja kooskõlas teistes uurmistöödes leitud väärtustega.

Järgmiseks tegime samad arvutused kasutades $Z+1$ lähenemist. Eelmise graafiku jaoks juba arvutatud neutraalse raku tulemusi saame siinkohal taaskasutada, kuid laetud raku arvutused peame uuesti tegema. Nüüd, siis asendades hapniku aatomi fluori katiooniga.



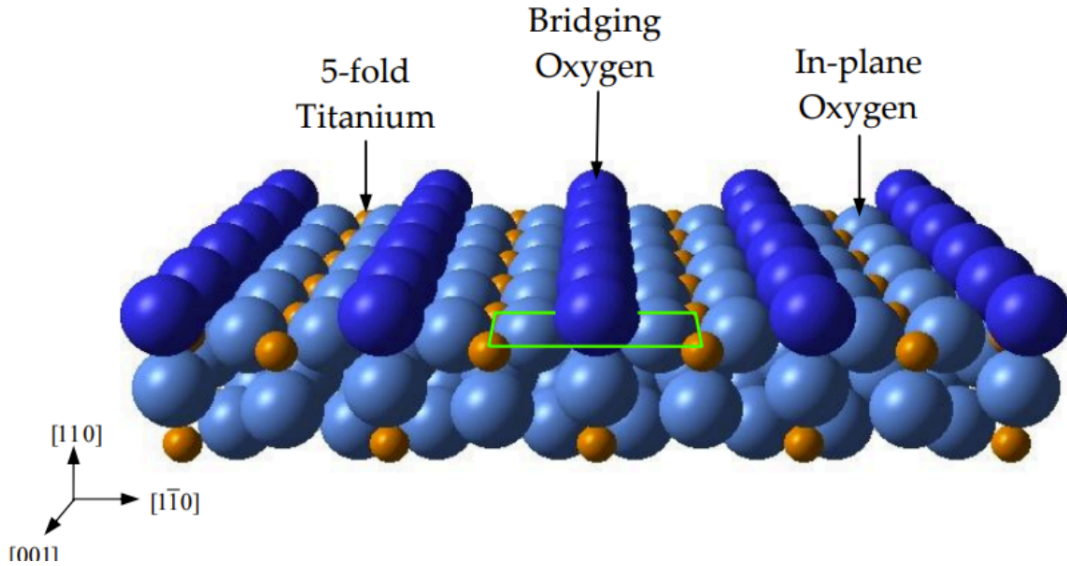
Joonis 9: Z+1 lähenemisega tahkise graafik (autori loodud)

Järjekordselt näeme, et ka selle meetodiga kolm andmepunkti langevad täpselt ühele lineaarsele joonele. Ekstrapoleeritud väärtuseks saame -662.6 eV. See on samuti oodatava tulemuse piirides kuna Z+1 lähenemisega ei olegi võimalik saada absoluutseid seoseenergia väärtuseid vaid lihtsalt omavahel võrreldavaid väärtuseid.

4 TiO₂ pinnastruktuuride arvutused

4.1 Seoseenergia arvutamine TiO₂ viilu keskel

Et me saaksime rääkida rutiili viilust, siis me peame kõigepealt otsustama, mis pidi seda viiluks lõigata ehk millisest pinnast me räägime. Meie arvutuste puhul on alati viilu mõlemal küljel on sama pind. Valisime kõige stabiilsema pinna, nimelt pind 110. Rutiili 110 pind näeb välja selliselt:



Joonis 10: rutiili 110 pind [5]

Pinna stabiilsus määratakse pinna potentsiaalse energia järgi, mida madalam potentsiaalne energia seda stabiilsem pind. Madala potentsiaalse energia tõttu soovivad aatomid pinnal vähem oma asetust muuta ning keemilisi sidemeid moodustada. Erinevate rutiili pindade energiad on välja toodud järgnevas tabelis:

Table 1. Surface Energy γ_{sl} (and surface tension σ_{sl}) for Selected Anatase and Rutile Surfaces (in J/m²), Calculated in Reference 40, for Each Type of Surface Chemistry^a

| | hydrogenated | hydrogen-rich | hydrated | hydrogen-poor | oxygenated |
|---------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| anatase | | | | | |
| (001) | 1.88 (0.91) | 2.28 (0.41) | 1.55 (−0.37) | 1.89 (0.83) | 2.55 (1.28) |
| (100) | 1.41 (−0.19) | 1.67 (−0.08) | 1.113 (−0.59) | 1.58 (0.04) | 1.53 (0.35) |
| (101) | 1.14 (0.09) | 1.41 (0.21) | 1.03 (0.45) | 1.50 (0.54) | 2.07 (0.28) |
| rutile | | | | | |
| (100) | 3.07 (0.80) | — (—) | 1.57 (0.61) | 1.91 (0.49) | 2.55 (0.63) |
| (110) | 1.72 (1.27) | 1.60 (1.65) | 1.08 (0.92) | 1.30 (1.69) | 1.60 (0.67) |
| (011) | 2.55 (1.38) | 2.94 (−2.63) | 1.79 (1.36) | 3.58 (−1.33) | 4.02 (−0.55) |

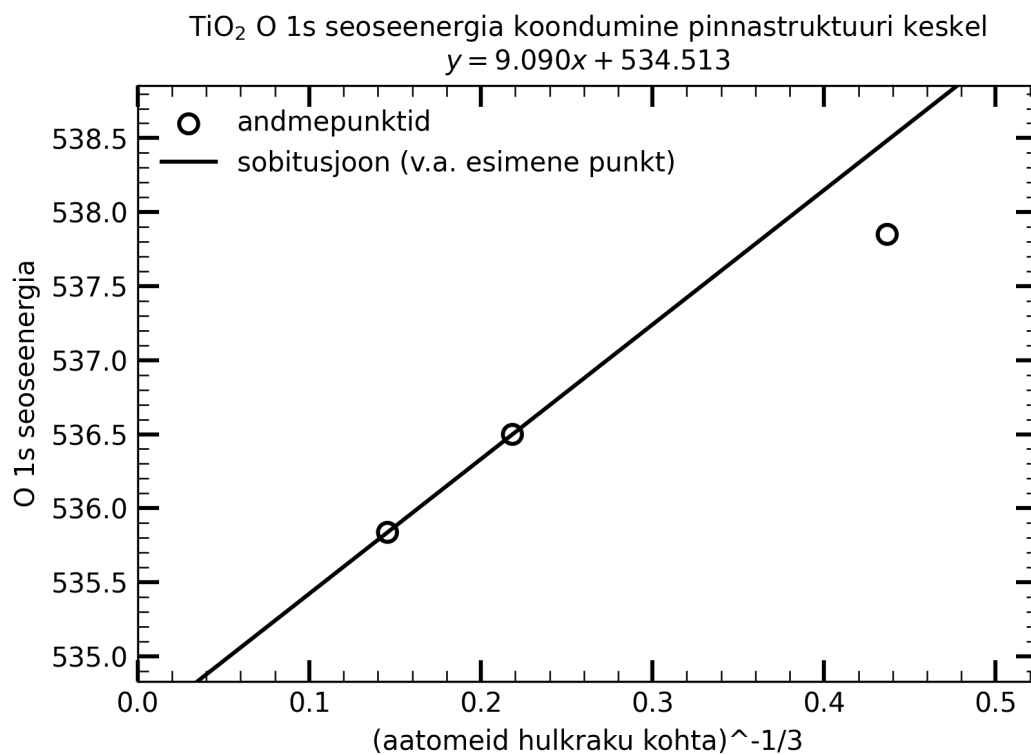
^a The σ_{sl} values are given in brackets. Note that results for the rutile (100) surface in hydrogen-rich conditions are unavailable, since this surface was found to be unstable with respect to H₂O desorption.

Joonis 11: rutiili pinna energiad [3]

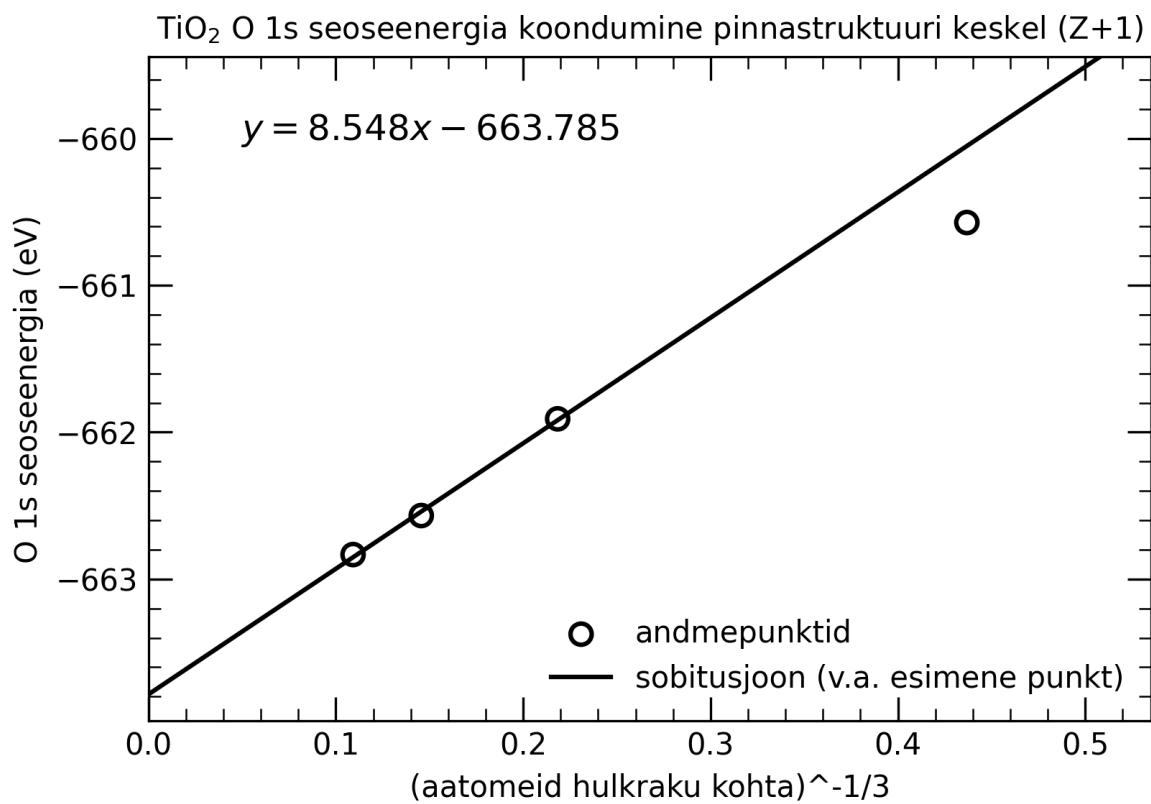
Lisaks jaotub TiO₂(110) veel omakorda erinevateks pindadeks. TiO₂(110)(1x1), kus pinnal on sama aatomite jaotus nagu kristalli siseselt ja TiO₂(110)(1x2), kus ühes suunas on aatomite sagedus kaks korda suurem. 1x1 pind on madalama potentsiaalse energiaga

ning meie kasutame oma töös seda konfiguratsiooni. 1x2 pinda on võimalik saavutada rutiili kõrgetel temperatuuridel ja vaakumis töödeldes.

4.1.1 Alakoordineeritud pind



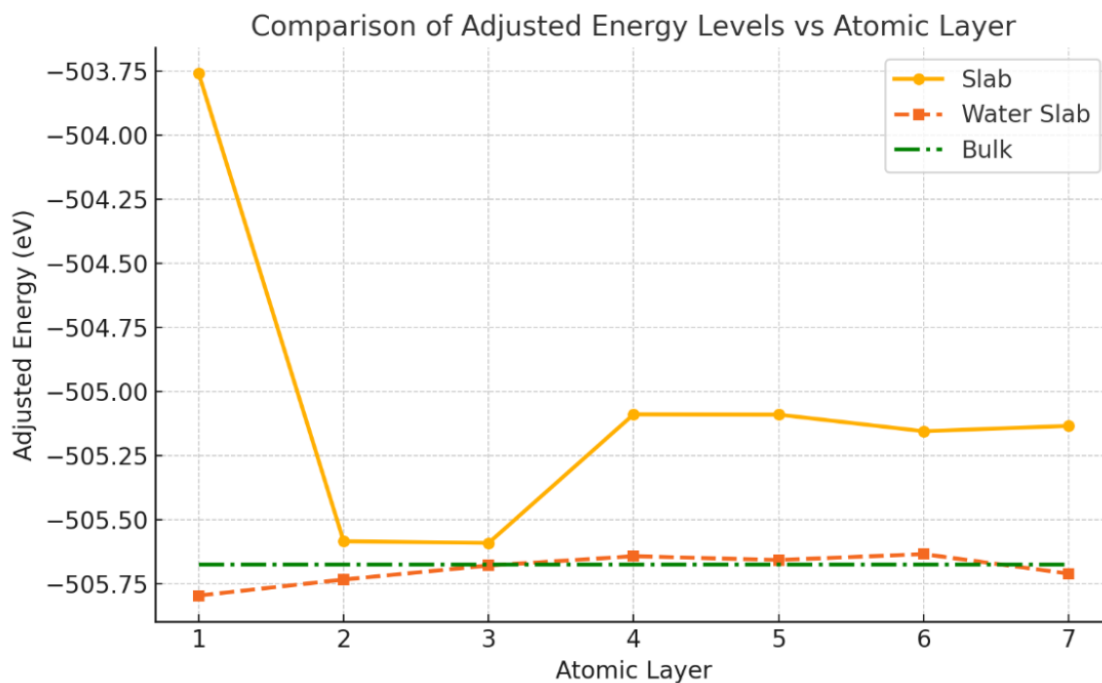
Joonis 12: Δ SCF pinnakihi graafik (autori loodud)



Joonis 13: Z+1 lähenemisega pinnakihi graafik (autori loodud)

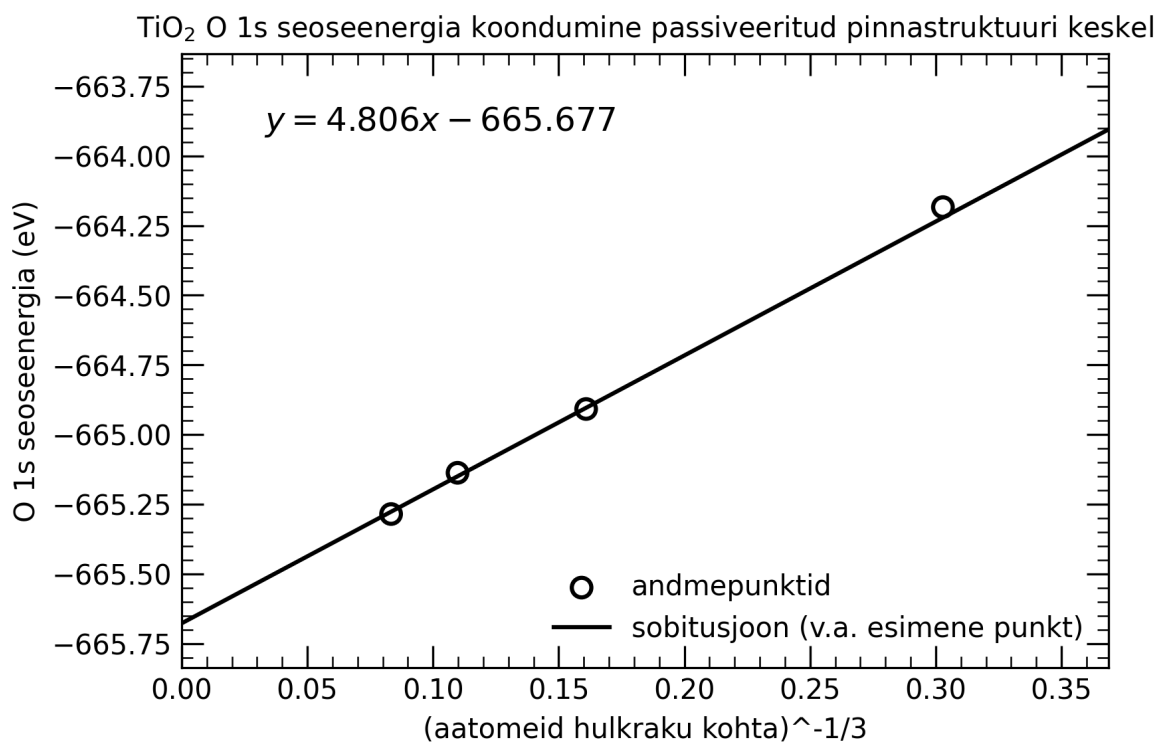
4.1.2 Passiveeritud pind

Kuna viilu puhul on pinnakihtide vahel liiga suured erinevused, mis tulenevad laengutest kõige pindmisel kihil, siis peame kuidagi pinda neutraliseerima. Muidu meie graafiku koondumist mõjutaks see segav tundmatu faktor ja me ei saaks enam nelja esimese punkti põhjal sirge joonega ennustada, kus seoseenergia koondub. Seoseenergiat kihtide vahel iseloomustab vastav graafik:



Joonis 14: kihi arv vs seoseenergia (autori loodud)

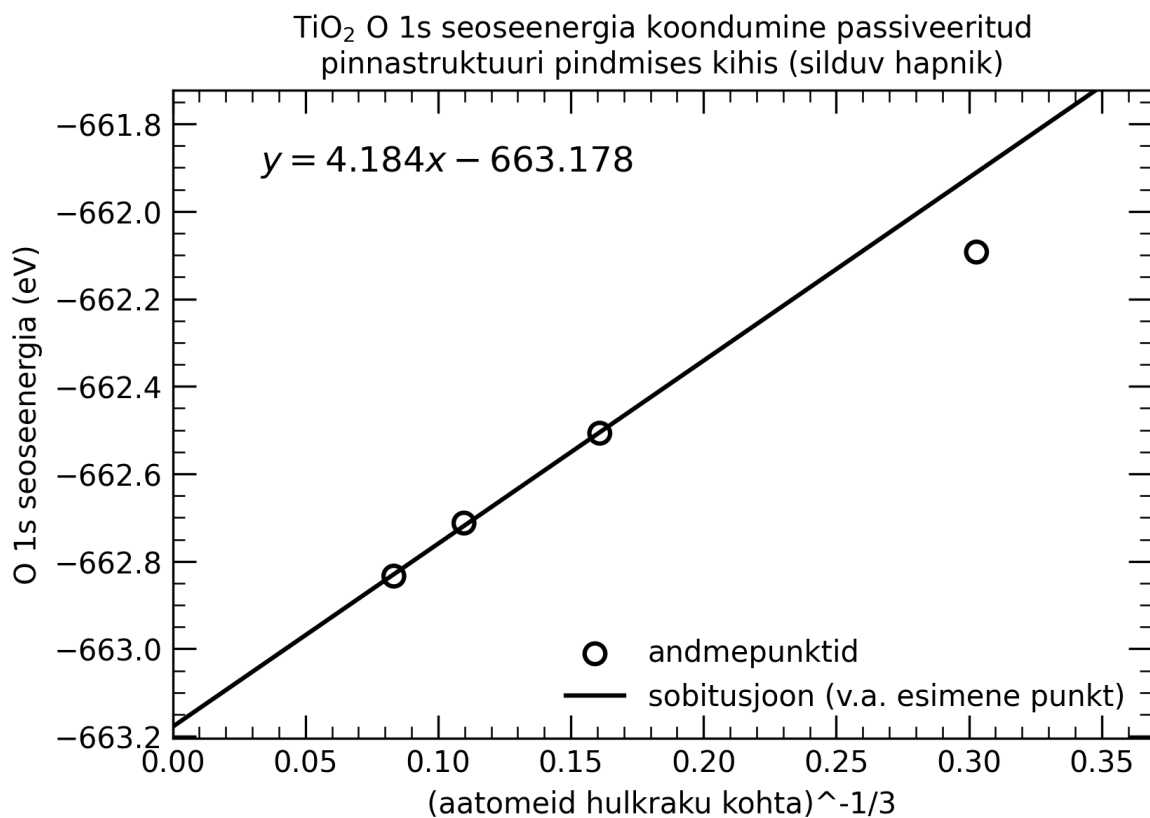
Neid tulemusi veel ei ole kuna uuritavad hulkrakud on liiga suured, et arvutusi RSL arvutil teha.



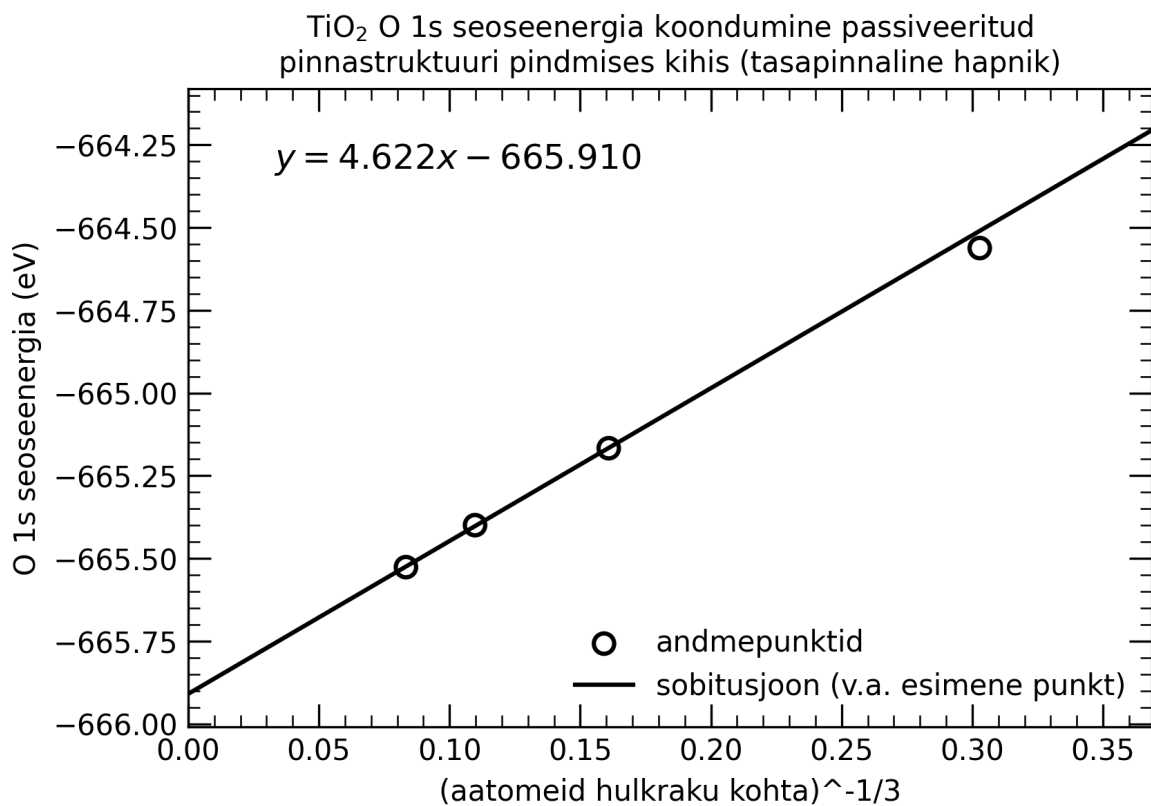
Joonis 15: Z+1 lähenemisega vee kattega pinnakihi graafik (autori loodud)

4.2 Seoseenergia arvutamine TiO₂ viilu pinnal

4.2.1 Passiveeritud pind

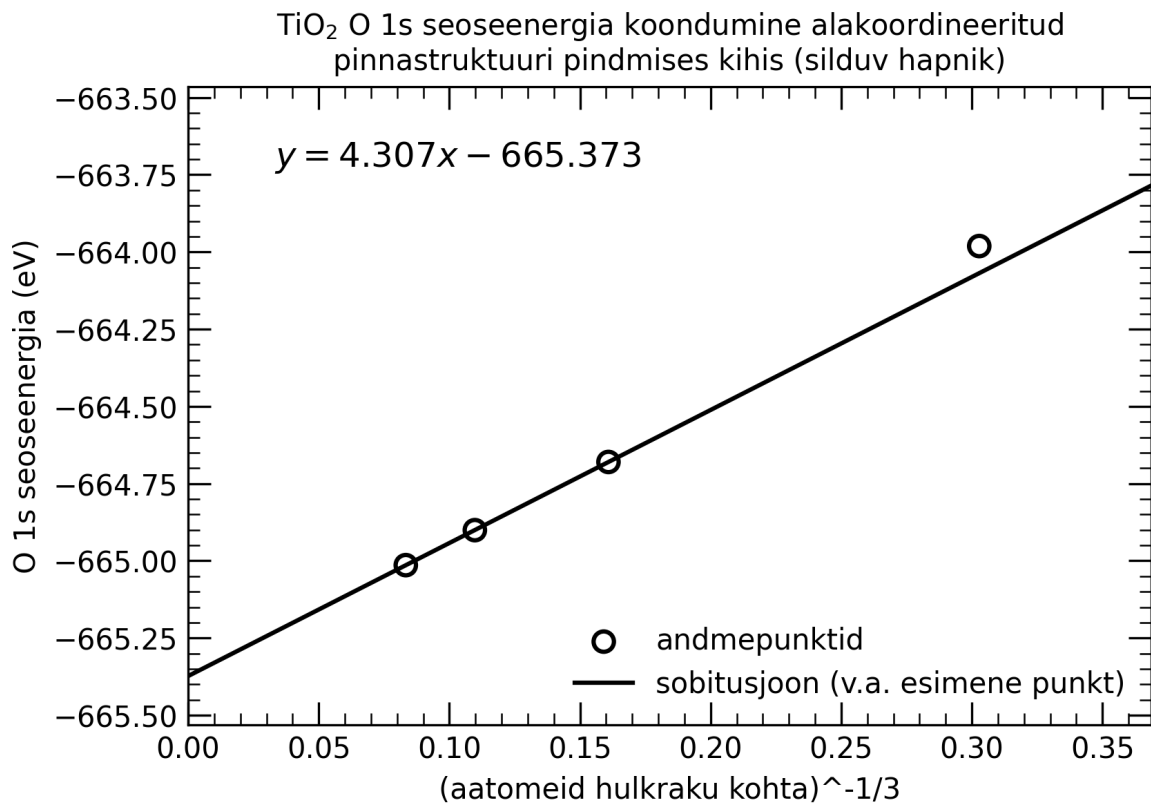


Joonis 16: Passiveeritud pinnastruktuuri pindmise kihi O 1s seoseenergia graafik (autori loodud)

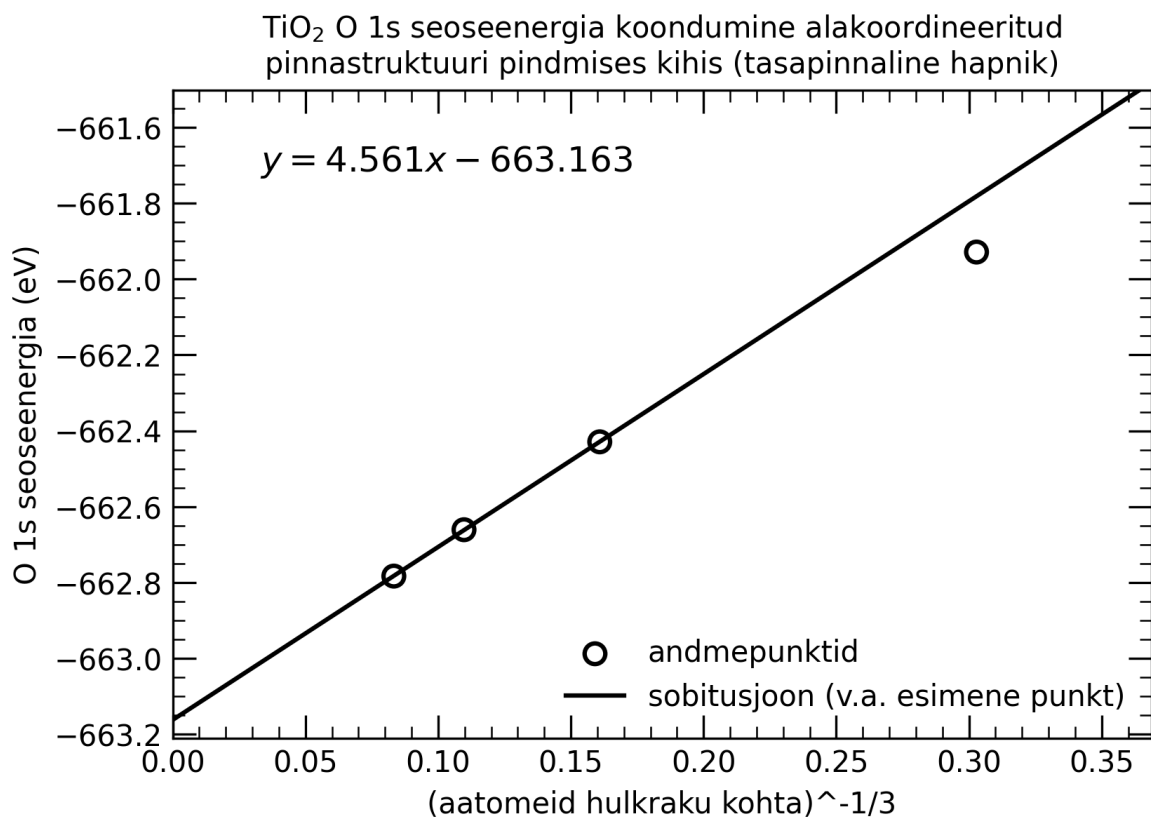


Joonis 17: Passiveeritud pinnastruktuuri pindmise kihi O 1s seoseenergia graafik (autori loodud)

4.2.2 Alakoordineeritud pind



Joonis 18: Alakoordineeritud pinnastruktuuri pindmise kihi O 1s seoseenergia graafik (autori loodud)



Joonis 19: Alakoordineeritud pinnastruktuuri pindmise kihi O 1s seoseenergia graafik (autori loodud)

- [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] Amanda S. Barnard ja Larry A. Curtiss. „Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry“. *Nano Letters* 5.7 (2005), lk. 1261–1266. DOI: 10.1021/nl050355m.
- [4] W. S. Benedict, N. Gailar ja E. K. Plyler. *Journal of Chemical Physics* 24 (1965), lk. 1139.
- [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.jpcllett.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 (detsember 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] 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.
- [14] 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.
- [15] R. W. G. Wyckoff. *Second Edition*. New York, New York: Interscience Publishers, 1963.