

Primjena teorije funkcionala gustoće na jedno-fotonske apsorpcijske spektre građevnih jedinica olovnih halidnih perovskitnih materijala

Škrobica, Toma-Ivo

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:679480>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno – matematički fakultet

**Primjena teorije funkcionala gustoće na jedno – fotonske
apsorpcijske spektre građevnih jedinica olovnih halidnih
perovskitnih materijala**

Diplomski rad

Toma-Ivo Škrobica

Split, prosinac 2018.

Zahvala:

Zahvaljujem se u prvom redu mentoru, prof. Marjanu Krstiću, koji mi je svojim savjetima pomogao oko izrade diplomskog rada te što je imao strpljenja za moje brojne upite u vezi istog te ostalim profesorima i djelatnicima fakulteta.

Zahvaljujem se svojim prijateljicama i prijateljima, posebno Kristini, Luki i Zdenku koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli moj studij ne bi prošao tako lako i zabavno.

Najveću zaslugu pripisujem svojim roditeljima i bližoj rodbini koji su mi bili bezuvjetna potpora tijekom cijelog studiranja, u dobrim i lošim trenucima, i bez kojih sve što sam dosad postigao ne bi bilo moguće.

Primjena teorije funkcionala gustoće na jedno – fotonske apsorpcijske spektre građevnih jedinica olovnih halidnih perovskitnih materijala

Toma-Ivo Škrobica

Sveučilišni diplomski studij Fizika, smjer Računarska fizika

Sažetak:

U ovom radu primjenjuje se teorija funkcionala gustoće i vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće na metalne olovne halidne perovskite. Metalni olovni halidni perovskit materijal je koji se zbog dobrih optičkih i električnih svojstava te relativno niske cijene sve više istražuje za primjenu u solarnim ćelijama. U radu se razmatraju halidni perovskiti s atomima broma, klora, fluora i joda. Od pet promatranih iona PbX_6^{2-} , četiri imaju jednu vrstu halogenog elementa, a jedan ion se sastoji od dva atoma broma, dva atoma klora i dva atoma joda. Odabrane strukture su optimirane te je izračunata energija, duljine veza i kutovi među vezama. Kod optimizacije strukture koristi se teorija funkcionala gustoće. Nakon optimizacije, određen je apsorpcijski spektar i glavni prijelazi u pobuđeno stanje za svaki od pojedinih iona. Prilikom računanja apsorpcijskog spektra i prijelaza koristi se vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće i to metoda koja se zove teorija linearnog odziva. Apsorpcijski spektar miješanog iona određuje se kako bi se vidjelo može li se određenom kombinacijom halogenih elemenata dobiti apsorpcijski spektar koji će imati najveći intenzitet u vidljivom dijelu spektra, a što je glavni cilj kod primjene u solarnim ćelijama. Simulacije su rađene u programskim paketima *Turbomole* i *Dalton*.

(86 stranica, 57 slika, 5 tablica, 44 literaturna navoda)

Ključne riječi: Schrödingerova jednadžba, višeelektronski sustav, elektronska gustoća, bazni skup, teorija funkcionala gustoće, vremenski – ovisna teorija funkcionala gustoće, metalni halidni perovskit

Mentor: doc. dr. sc. Marjan Krstić

Povjerenstvo za obranu:

- 1.) doc. dr. sc. Marjan Krstić – predsjednik
- 2.) prof. dr. sc. Paško Županović – član
- 3.) prof. dr. sc. Ante Bilušić – član

Rad prihvaćen: 11.12.2018.

Rad obranjen: 20.12.2018.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića
33, 21000 Split, Hrvatska

Density functional theory investigation of one-photon absorption spectra on the example of building blocks of lead halide perovskite materials

Toma-Ivo Škrobica

University graduate study programme Physics, orientation Computational Physics

Abstract:

In this master thesis, density functional theory and its time – dependent counterpart will be applied to study metal halide lead perovskites. Metal halide lead perovskite materials came in the focus of the research community due to the extraordinary optical and electrical properties and low price for possible application to increase performance of solar cells. Within this thesis, I have studied metal halide perovskites with bromine, chloride, iodine and flourine atoms. There are five distinguish ions PbX_6^{2-} in total of which four of them have one type of halogene element and the last ion has two atoms of bromine, two of chloride and two of iodine. Selected structures are optimized using gradient techniques and their electronic DFT energy has been determined, as well as other structural properties such as bond lenghts and angles between them. All optimizations have been performed using density functional theory. Following structural optimization, UV-Vis absorption spectra have been simulated and main transitions for excited states for every single ion have been analyzed using time – dependent density functional theory. Absorption spectra investigations are interesting because I wanted to find out what combination of halogene elements within metal perovskite materials would give rise to the absorption spectrum with maximum intensity covering whole visible part of EM spectrum. All calculations have been performed using *Turbomole* and *Dalton* density functional theory software codes on server cluster.

(86 pages, 57 figures, 5 tables, 44 references)

Keywords: Schrödinger equation, many – electron system, basis set, density functional theory, time – dependent density functional theory, metal halide perovskite

Mentor: Assist. Prof. Dr. Marjan Krstić

Reviewers:

- 1.) Assist. Prof. Dr. Marjan Krstić
- 2.) Prof. Dr. Paško Županović
- 3.) Prof. Dr. Ante Bilušić

Thesis accepted: 11.12.2018.

Thesis defended: 20.12.2018.

Thesis is deposited in the Library of the Faculty of Science, Split, Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia.

SADRŽAJ

1 UVOD	12
2 SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA	14
3 ELEKTRONSKA GUSTOĆA	18
4 TEORIJA FUNKCIONALA GUSTOĆE	20
5 VREMENSKI OVISNA TEORIJA FUNKCIONALA GUSTOĆE	31
6 BAZNI SKUP	40
7 METALNI HALIDNI PEROVSKIT	42
8 REZULTATI	44
9 ZAKLJUČAK	71
10 LITERATURA	73
DODATAK A	77
DODATAK B	81
DODATAK C	84

1 UVOD

U prvom dijelu rada opisana je Schrödingerova jednađba, funkcija elektronske gustoće te teorija funkcionala gustoće. Mikroskopski svijet kao što su atomi i molekule ne može se opisati klasičnom fizikom. Za opisivanje mikrosvijeta koristi se kvantna fizika. Osnovna razlika klasične i kvantne fizike jest što u kvantnoj fizici položaj atoma, molekula i elektrona nije egzaktno određen. Razmatrajući njihov položaj, može se jedino odrediti vjerojatnost da se čestica nađe u nekom dijelu prostora. Za odrediti vjerojatnost položaja koristi se valna funkcija koja se dobije rješavajući Schrödingerovu jednađbu. Osim valne funkcije, rješavanjem Schrödingerove jednađbe dobije se i energija atoma ili molekule koja je određena rasporedom elektrona oko atoma ili molekule, tj. ovisi o elektronskoj konfiguraciji. Kod opisivanja neke strukture, energija je jedna od najvažnijih veličina. Atomi i molekule koji imaju više od jednog elektrona ne mogu se riješiti egzaktno već samo aproksimativno. Egzaktno se može riješiti atom vodika, ion helija (He^+) i ion molekule vodika (H_2^+). Ono što matematički otežava analitičko rješavanje Schrödingerove jednađbe jest međusobna interakcija elektrona. Za opisivanje većih struktura razvijale su se različite računalne metode koje su svoj uzlet doživjele s masovnijom upotrebom računala. Jedna od trenutno najuspješnijih metoda za računanje energije i ostalih svojstava sustava je teorija funkcionala gustoće koja je korištena u ovom radu. U toj teoriji koriste se funkcionali koji ovise o funkciji elektronske gustoće. Uporaba funkcije elektronske gustoće olakšava računanje jer se ne trebaju rješavati jednađbe koje ovise o sve tri koordinate za svaku od čestica uključenih u sustav. Osnove teorije funkcionala gustoće su teorem o egzistenciji, varijacijski teorem te Kohn – Sham pristup koji rješava problem međusobne interakcije, odnosno odbijanja elektrona. U tom pristupu početni originalni sustav zamjenjuje se pomoćnim sustavom međusobno neinteragirajućih elektrona, što je vrlo važna aproksimacija, te se uvodi funkcional izmjene i korelacije koji je ključan za zamjenu originalnog sustava pomoćnim. Unutar teorije funkcionala gustoće postoji više metoda za računanje koje se razlikuju korištenim aproksimacijama te različitom konstrukcijom korištenih funkcionala. Teorijom funkcionala gustoće optimirane su strukture iona korištenih u radu, odnosno određene su im energije, duljine veza, kutovi među vezama te vibracijski spektar. Nakon optimizacije struktura potrebno je odrediti apsorpcijski spektar zadanih struktura, a što se računa vremenski ovisnom teorijom funkcionala gustoće. Osnova na kojoj se teorija bazira je Runge – Gross teorem. Unutar vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće korištena je metoda koja se zove teorija linearnog odziva, a koja se koristi u slučaju slabog vanjskog potencijala. Nakon

pregleda teorije za određivanje apsorpcijskog spektra, u radu su dane osnove teorije baznog skupa te osnovna svojstva metalnih halidnih perovskita čiji je apsorpcijski spektar određen. Metalni halidni perovskit materijal je koji se zbog dobrih optičkih i električnih svojstava te relativno niske cijene sve više istražuje za primjenu u solarnim ćelijama. Određen je apsorpcijski spektar olovnih halidnih perovskita, odnosno građevnih jedinica olovnih halidnih perovskita (negativnih iona) koji kao halogene elemente imaju brom, klor, jod i fluor. Osim toga, određen je i apsorpcijski spektar građevne jedinice olovnog halidnog perovskita koji za šest halogenih elemenata ima dva atoma broma, dva atoma klora i dva atoma joda. Ideja je bila optimizirati sustav perovskita s ciljem proširenja spektra u vidljivom dijelu. Za primjenu u solarnim ćelijama, cilj je da apsorpcijski spektar ima što veći intenzitet u vidljivom dijelu spektra, odnosno da najviše apsorbira valne duljine vidljivog dijela spektra. Nakon metalnih halidnih perovskita, u radu slijedi prikaz rezultata simulacija. Za svaki ion prikazane su optimirane strukture, vibracijski spektar, apsorpcijski spektar te glavni prijelazi između orbitala koji se događaju pri elektronskom pobuđivanju iona, odnosno prelaska u pobuđeno stanje. U zadnjem dijelu rada, u dodacima, opisane su računalne metode korištene prilikom optimizacije struktura i određivanja apsorpcijskog spektra. Optimizacija struktura rađena je u programu *Turbomole*, a apsorpcijski spektar određen je u *Daltonu*. Za prikaz struktura i spektara korišteni su grafički programi *Jmol*, *Grace* i *Molden*.

2 SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA

Priroda oko nas sastavljena je od različitih atoma i molekula koji se međusobno povezuju formirajući kemijske veze te tvoreći makroskopski svijet kakav vidimo. Atomi i molekule pojedinačno gledajući tvore mikroskopski svijet koji ne možemo opisati na isti način kao i makroskopski već se koristimo kvantnom fizikom. Opisati atome i molekule znači prvenstveno odrediti energiju i to razmatrajući elektrone unutar atoma i molekula. Osim energije, može se odrediti bilo koja varijabla koja ima definiran operator. Energije u atomima i molekulama određene su položajem elektrona. U kvantnoj fizici zbog Heisenbergovih relacija neodređenosti ne može se govoriti o egzaktnom položaju kao u klasičnoj fizici već se pod položaj misli na najvjerojatniji položaj elektrona unutar atoma, odnosno molekule. Vjerojatnost nalaženja elektrona na nekom mjestu može se odrediti iz valne funkcije ψ koja se dobije rješavanjem Schrödingerove jednadžbe. Valna funkcija kao takva nema fizikalno značenje već njen kvadrat apsolutne vrijednosti $|\psi|^2$ čije je fizikalno značenje gustoća vjerojatnosti. Za različitu konfiguraciju, odnosno razmještaj elektrona unutar atoma i molekula dobiju se različite valne funkcije. Različite konfiguracije određuju različita energijska stanja u kojima se atomi i molekule mogu naći. Atomi imaju ljuskastu strukturu te se za opisivanje položaja elektrona unutar atoma koriste četiri broja koji se zovu kvantni brojevi, a koji omogućuju jednostavnije opisivanje elektronske strukture atoma bez direktnog korištenja valne funkcije.

Svaki atom ima ljuske koje su definirane glavnim kvantnim brojem $n=1, 2, 3, \dots$. Ljuske sadržavaju podljuske koje su određene orbitalnim kvantnim brojem $l=0, 1, 2, \dots, n-1$. Podljuske se dalje dijele na podpodljuske koje se zovu orbitale i koje su određene magnetnim kvantnim brojem $m_l=-l, -l+1, \dots, l-1, l$. Orbitale koje imaju orbitalni kvantni broj $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ još se označavaju i kao $s, p, d, f \dots$ orbitale. U svakoj orbitali mogu se nalaziti dva elektrona koji zbog Paulijevog principa isključenja moraju imati suprotni spin. Svaka orbitala je stoga određena glavnim kvantnim brojem, orbitalnim kvantnim brojem te magnetnim (azimutalnim) kvantnim brojem. Svaka orbitala ima određenu energiju te su elektroni pojedine orbitale predočeni određenom valnom funkcijom [1]. Orbitala se stoga može predočiti kao jednoelektronska valna funkcija [2].

U slučaju molekule, umjesto atomskih orbitala razmatraju se molekulske orbitale. Molekulske orbitale zbog jednostavnosti računa konstruiramo kao linearnu kombinaciju atomskih orbitala, tj. “LCAO – linear combination of atomic orbitals” te se mogu zapisati kao

$$\psi = \sum_r c_r \Phi_r \quad (2.1)$$

gdje su c_r razvojni koeficijenti, a Φ_r atomske orbitale. Atomske orbitale čija linearna kombinacija daje molekulske orbitale formiraju ortonormirani bazni skup. Bazni skup može biti beskonačan, ali u primjeni se koristi konačni bazni skup. Optimalni koeficijenti c_r dobiju se primjenom varijacijskog principa [3]. Neke od molekulskih orbitala su σ , π , δ , ... Molekulske orbitale ovise o vrsti veze koja se formira. Veza koja nastaje preklapanjem atomskih orbitala duž osi koja povezuje jezgre atoma zove se sigma (σ) veza, a veza koja nastaje bočnim preklapanjem atomskih orbitala, odnosno iznad i ispod osi koja povezuje jezgre atoma zove se pi (π) veza [4].

Atomske orbitale koriste se za opisivanje pojedinačnih (nepodijeljenih) elektrona te odgovaraju gibanju elektrona u elektrostatskom polju jedne jezgre i ostalih elektrona. Molekulske orbitale odgovaraju gibanju elektrona u elektrostatskom polju dvije ili više jezgara i ostalih elektrona te se koriste za opisivanje dijeljenih elektrona koji formiraju vezu, a koji mogu biti vezni i antivezni [2]. Za odrediti valnu funkciju i energiju sustava, potrebno je riješiti Schrödingerovu jednadžbu

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

gdje je H hamiltonijan promatranog sustava. U općem slučaju razmatra se mnogočestični sustav međusobno interagirajućih čestica, odnosno elektrona te se hamiltonijan može zapisati kao

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.3)$$

gdje i i j označavaju elektrone, k i l jezgre, \hbar je reducirana Planckova konstanta, m_e je masa elektrona, m_k je masa jezgre k , ∇^2 je Laplacov operator, e je elementarni naboj, Z je atomski broj te r_{ab} udaljenost između čestica a i b . Hamiltonijan se sastoji od kinetičkog i potencijalnog dijela.

Članovi hamiltonijana na desnoj strani su redom:

- kinetička energija elektrona
- kinetička energija jezgara
- Coulombovo privlačenje jezgre i elektrona
- Coulombovo odbijanje elektrona
- Coulombovo odbijanje jezgara

Promatrani sustav, npr. neka molekula, može imati više valnih funkcija ψ_i koje zadovoljavaju jednadžbu (2.2) i svaka valna funkcija povezana je s određenom energijom sustava. Stoga postoji ortonormalni skup valnih funkcija ψ_i povezanih s energijom E_i za koje vrijedi

$$\int \psi_i \psi_j d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.4)$$

Ortonormiranost skupa implicira da je skup ortogonalan i normiran, tj. da je integral u izrazu (2.4) jednak nuli za $i \neq j$ te jednak jedan za $i = j$ [5].

2.1 VARIJACIJSKI PRINCIP

Jedna od metoda za računanje energije sustava je varijacijski princip. Pretpostavimo da se može proizvoljno odabrati molekulska valna funkcija ψ koja je jednaka linearnoj kombinaciji ortonormiranih valnih funkcija ψ_i te se može zapisati kao

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (2.5)$$

Da bismo pokazali varijacijski princip koristit ćemo se uvjetom ortonormiranosti molekularne valne funkcije ψ te raspisivanjem energije povezane s tom valnom funkcijom. Uvjet ortonormiranosti valne funkcije može se raspisati kao

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\mathbf{r} &= 1 = \int \sum_i c_i \psi_i \sum_j c_j \psi_j d\mathbf{r} \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \int \psi_i \psi_j d\mathbf{r} \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i c_i^2 \quad (2.6) \end{aligned}$$

Slijedi raspisivanje izraza za energiju povezanu s molekularnom valnom funkcijom

$$\begin{aligned} \int \psi H \psi d\mathbf{r} &= \int \left(\sum_i c_i \psi_i \right) H \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \int \psi_i H \psi_j d\mathbf{r} \\ &= \sum_{ij} c_i c_j E_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i c_i^2 E_i \quad (2.7) \end{aligned}$$

Iz prethodna dva raspisana izraza slijedi

$$\int \psi H \psi d\mathbf{r} - E_0 \int \psi^2 d\mathbf{r} = \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \quad (2.8)$$

Pretpostavljajući da su koeficijenti realni brojevi, za svaki član c_i^2 vrijedi da je veći ili jednak nuli. Iz definicije energije E_0 slijedi da razlika $(E_i - E_0)$ također mora biti veća ili jednaka nuli. Iz toga slijedi

$$\int \psi H \psi d\mathbf{r} - E_0 \int \psi^2 d\mathbf{r} \geq 0 \quad (2.9)$$

što se može zapisati kao

$$\frac{\int \psi H \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^2 d\mathbf{r}} \geq E_0 \quad (2.10)$$

Prethodni izraz kaže da se osnovna energija sustava može dobiti minimiziranjem energije koju određujemo birajući molekularnu valnu funkciju ψ kao linearnu kombinaciju ortonormiranih valnih funkcija ψ_i [5].

Rješavanje Schrödingerove jednačbe može se pojednostavniti uvođenjem Born – Oppenheimerove aproksimacije. Masa protona i neutrona, a samim tim i jezgre, puno je veća od mase elektrona te je gibanje jezgre puno sporije od gibanja elektrona. Stoga gibanja jezgre i elektrona možemo razdvojiti te elektrone promatramo kao da se gibaju oko fiksnih položaja jezgara, odnosno u elektrostatskom potencijalu koji dolazi od određenog položaja jezgara. Uvođenjem aproksimacije separira se gibanje jezgri od gibanja elektrona i mogu se napisati dvije jednačbe koje ne ovise jedna o drugoj, što pojednostavljuje rješavanje elektronske jednačbe [3]. Iako je Born – Oppenheimerova aproksimacija olakšala rješavanje Schrödingerove jednačbe, ostaje problem međusobne interakcije elektrona koji se javlja kao četvrti član u izrazu za hamiltonijan (2.3). Problemi kod kojih se javlja interakcija elektrona mogu se riješiti samo za manje sustave. Za veće sustave razvijaju se nove teorije koje uvode daljnje aproksimacije i pojednostavljenja. Jedna od teorija koja se koristi za rješavanje većih sustava je DFT teorija, odnosno teorija funkcionala gustoće. U toj teoriji koristi se funkcija elektronske gustoće te funkcionali. Funkcionalni se definiraju kao funkcije čiji su argumenti također funkcije, npr. $E[\rho(\mathbf{r})]$ je funkcional energije koji ovisi o funkciji elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r})$.

3 ELEKTRONSKA GUSTOĆA

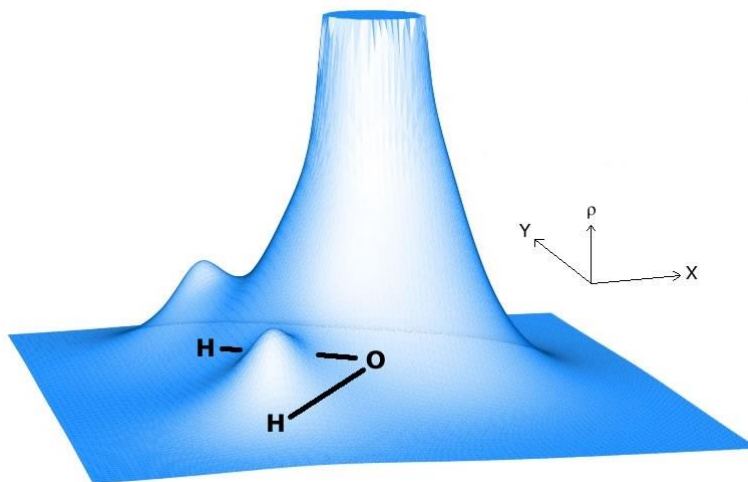
Elektronska gustoća je funkcija $\rho(\mathbf{r})$, gdje je varijabla funkcije \mathbf{r} radijvektor točke u kojoj se funkcija definira. U općem slučaju \mathbf{r} je prostorna varijabla. Elektronska gustoća uvodi se zbog jednostavnijeg izračuna, odnosno pojednostavljenja opisa sustava, a što je posljedica samog fizikalnog značenja te funkcije. Funkcija daje gustoću vjerojatnosti nalaženja elektrona u nekoj točki prostora, tj. $\rho = |\psi|^2$, gdje je ψ valna funkcija elektrona. Uvođenjem funkcije elektronske gustoće više se ne trebaju računati jednadžbe za svaki elektron pojedinačno. Za atome s jednim elektronom jednadžbe se mogu egzaktno riješiti, ali kod većih molekula javlja se veliki broj jednadžbi i pripadajućih integrala koje treba riješiti što je za današnja prosječna računala preveliki sustav. Integracijom funkcije elektronske gustoće možemo izračunati broj elektrona N u sustavu:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

Osim toga, vrijedi:

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.2)$$

Koristeći elektronsku gustoću možemo odrediti i najvjerojatniji položaj atoma neke molekule. Mjesto najvjerojatnijeg nalaženja atoma odgovara mjestu lokalno najveće vrijednosti funkcije elektronske gustoće. Šiljak je najčešće proporcionalan broju elektrona na tome atomu. Što je više elektrona to je viši šiljak. Primjer elektronske gustoće za molekulu vode dan je na slici (1).



Slika 1: elektronska gustoća za molekulu vode (slika preuzeta iz reference [6])

Sa slike je vidljivo da je veća vjerojatnost nalaženja elektrona na atomu kisika što odgovara činjenici da je molekula vode polarna i atom kisika je elektronegativniji te je težište negativnog naboja pomaknuto prema atomu kisika. Funkcija elektronske gustoće ne pojednostavljuje proceduru toliko da iz nje možemo direktno naći energiju sustava. Koristeći funkciju možemo definirati hamiltonijan te zatim riješiti Schrödingerovu jednadžbu i naći svojstvene vrijednosti koje definiraju energiju sustava te odgovarajuće pseudovalne funkcije koje predstavljaju orbitale [7].

4 TEORIJA FUNKCIONALNA GUSTOĆE

Jedan od prvih pristupa rješavanju Schrödingerove jednačbe koristeći funkcionalne te funkcije elektronske gustoće bio je Thomas – Fermijev pristup koji zajedno s varijacijskim principom predstavlja prvi pokušaj formiranja teorije funkcionala gustoće. U tom pristupu sustav se promatra kao homogeni elektronski plin i energija je podijeljena u kinetički i potencijalni dio. Potencijalni dio energije sastoji se od privlačenja elektrona i jezgri te od međusobne elektronske interakcije, gdje su elektroni predočeni elektronskom gustoćom. Privlačenje elektronske gustoće i jezgri može se zapisati kao

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k^{\text{jezgre}} \int \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.1)$$

Međusobna interakcija elektrona može se zapisati kao

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.2)$$

Za dobiti kinetički dio energije koristi se fermionska statistička mehanika. Izraz za kinetičku energiju tada se može zapisati kao

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.3)$$

Ukupna energija pa tako i kinetički i potencijalni dio energije pišu se kao funkcionali elektronske gustoće. U Thomas – Fermijevom pristupu napravljena je velika aproksimacija, odnosno pojednostavljenje jer se međusobna interakcija elektrona promatra isključivo na klasičan način ne uzimajući u obzir efekte izmjene i korelacije, a koji će biti ključni problem prilikom razvijanja teorije funkcionala gustoće. Nakon početne ideje Thomas – Fermijevog pristupa bilo je još pokušaja razvijanja metode od strane Blocha i Diraca te je nastao Thomas – Fermi – Diracov model [5].

Pristup korišten u Thomas – Fermi – Diracovom modelu bio je dosta pojednostavljen u odnosu na pristup rješavanju Schrödingerove jednačbe preko valne funkcije. Međutim, taj je pristup pokazivao dosta grešaka i danas se ne koristi u modernoj računalnoj kemiji. Značajniji rezultati u pojednostavljenom rješavanju Schrödingerove jednačbe počeli su s teorijom funkcionala gustoće koja se i danas koristi u računalnoj kemiji, a čiji je razvoj počeo postavljanjem Hohenberg – Kohn teorema te uvođenjem Kohn – Shamovog pristupa. Hohenberg i Kohn postavili su dva važna

teorema koji su bitni za teoriju funkcionala gustoće, a to su teorem o egzistenciji i varijacijski teorem.

4.1 TEOREM O EGZISTENCIJI

Teorem o egzistenciji kaže da je za bilo koji mnogočestični sustav interagirajućih čestica u vanjskom potencijalu, vanjski potencijal određen elektronskom gustoćom osnovnog stanja $\rho_0(\mathbf{r})$ do na konstantu.

Dokaz teorema o egzistenciji zasniva se na logici “reductio ad absurdum”, odnosno na pretpostavci koja će dovesti do kontradikcije. Pretpostavit ćemo da postoje dva različita vanjska potencijala $V_1(\mathbf{r})$ i $V_2(\mathbf{r})$ koja su određena istom nedegenerativnom gustoćom osnovnog stanja ρ_0 . Slijedi da postoje dva različita hamiltonijana H_1 i H_2 . Svaki hamiltonijan povezan je sa svojom valnom funkcijom osnovnog stanja ψ_{10} i ψ_{20} te pripadnom energijom osnovnog stanja E_{10} i E_{20} . Varijacijski teorem teorije molekularnih orbitala kaže da je očekivana vrijednost hamiltonijana H_2 preko funkcije ψ_{20} veća od energije osnovnog stanja valne funkcije ψ_{10} , tj. vrijedi:

$$E_{10} < \langle \psi_{20} | H_1 | \psi_{20} \rangle \quad (4.4)$$

Izraz se dalje može raspisati kao:

$$\begin{aligned} E_{10} &< \langle \psi_{20} | H_1 - H_2 + H_2 | \psi_{20} \rangle \\ E_{10} &< \langle \psi_{20} | H_1 - H_2 | \psi_{20} \rangle + \langle \psi_{20} | H_2 | \psi_{20} \rangle \\ E_{10} &< \langle \psi_{20} | V_1 - V_2 | \psi_{20} \rangle + E_{20} \quad (4.5) \end{aligned}$$

Potencijali su jednoelektronski operatori te se bra – ket u prethodnom izrazu može dalje raspisati kao:

$$E_{10} < \int [V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{20} \quad (4.6)$$

Analogno vrijedi:

$$E_{20} < \int [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{10} \quad (4.7)$$

Zbrajanjem prethodna dva izraza slijedi:

$$\begin{aligned} E_{10} + E_{20} &< \int [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int [V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{20} + E_{10} \\ E_{10} + E_{20} &< \int [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{20} + E_{10} \\ E_{10} + E_{20} &< E_{20} + E_{10} \quad (4.8) \end{aligned}$$

Dobiva se nemogući izraz iz čega slijedi da je početna pretpostavka netočna. Stoga nedegenerativna gustoća osnovnog stanja jedinstveno određuje vanjski potencijal do na konstantu te hamiltonijan i valnu funkciju osnovnog stanja. Budući da su hamiltonijanom određene i valne funkcije pobuđenih stanja, slijedi da gustoća osnovnog stanja određuje i valne funkcije pobuđenih stanja. Gustoća osnovnog stanja potpuno određuje svojstva sustava [5, 8].

4.2 VARIJACIJSKI TEOREM

Iako prema teoremu o egzistenciji gustoća osnovnog stanja određuje vanjski potencijal te svojstva sustava, teorem ne govori kako odrediti gustoću, odnosno energiju sustava. Za to služi varijacijski teorem. Varijacijski teorem kaže da određivanje energije sustava koristeći gustoću osnovnog stanja zadovoljava varijacijski princip. Za dani sustav odabrana gustoća osnovnog stanja određuje hamiltonijan i valnu funkciju sustava. Koristeći hamiltonijan i valnu funkciju možemo odrediti moguću energiju sustava koja je prema varijacijskom principu uvijek veća ili jednaka od realne energije osnovnog stanja sustava:

$$\langle \psi_{mog} | E_{mog} | \psi_{mog} \rangle = E_{mog} \geq E_0 \quad (4.9),$$

gdje je ψ_{mog} moguća valna funkcija sustava, a E_{mog} moguća energija osnovnog stanja sustava. Za dani sustav odabiru se različite gustoće sustava dok energija ne bude minimalna. Na taj način može se približno odrediti energija osnovnog stanja sustava [5, 8].

Ovakav način određivanja energije bez daljnjeg pojednostavljenja problema je nezahvalan. Ne postoji način kako najbolje odrediti gustoću stanja osim ponavljanja postupka, a postupak se na kraju opet svodi na rješavanje Schrödingerove jednadžbe što je za veće sustave računalno kompliciran i dugotrajan proces. Problem se javlja zbog činjenice da se i dalje radi o sustavu s interagirajućim elektronima što znatno otežava rješavanje jednadžbi.

4.3 KOHN – SHAM PRISTUP

Kohn i Sham uvode daljnje pojednostavljenje problema na način da se početni mnogočestični sustav interagirajućih elektrona promatra kao mnogočestični sustav neinteragirajućih elektrona. Pritom zamjenski sustav neinteragirajućih elektrona ima istu gustoću osnovnog stanja kao i početni originalni sustav interagirajućih elektrona. U ovom pristupu funkcional energije može se napisati kao

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.10),$$

gdje su članovi na desnoj strani jednadžbe:

$T_{ni}[\rho(\mathbf{r})]$ – kinetička energija neinteragirajućih elektrona

$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ – interakcija jezgre i elektrona

$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ – klasično elektron – elektron odbijanje

$\Delta T[\rho(\mathbf{r})]$ – razlika kinetičke energije sustava interagirajućih i neinteragirajućih elektrona

$\Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ – razlika između klasičnog i kvantnog elektron – elektron odbijanja

Koristeći orbitalni prikaz elektronske gustoće prethodni izraz može se zapisati kao

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_i^{\text{jezgra}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.11)$$

N je broj elektrona, a elektronska gustoća ρ može se napisati preko orbitala kao

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (4.12)$$

Dio funkcionala energije karakterističan za Kohn – Shamov pristup, a koji se pojavljuje u izrazu (4.11) je $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, odnosno član izmjene i korelacije energije. Taj član u sebi sadržava članove $\Delta T[\rho(\mathbf{r})]$ i $\Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ iz izraza (4.10) te pojednostavljuje početni problem interagirajućih elektrona. Za promatrani alternativni sustav, odnosno mnogočestični sustav neinteragirajućih elektrona, također se mogu postaviti jednadžbe svojstvenih vrijednosti u kojima se umjesto hamiltonijana javlja Kohn – Shamov jednoelektronski operator. Jednadžbe su oblika

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (4.13)$$

Kohn – Shamov jednoelektronski operator h_i^{KS} definiran je kao

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{jezgra}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (4.14)$$

gdje je

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (4.15)$$

U ovakvom pristupu hamiltonijan je definiran kao suma pojedinačnih Kohn – Shamovih operatora za pojedinačne elektrone, a ukupna valna funkcija dobije se kao umnožak valnih funkcija, odnosno orbitala za pojedinačne elektrone. Stoga za cijeli sustav vrijedi jednadžba

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (4.16)$$

Funkcional energije u Kohn – Shamovom pristupu daje točnu vrijednost energije, stoga orbitale χ_1, \dots, χ_N moraju dati točnu gustoću sustava. Iz toga slijedi da je opravdano realni sustav interagirajućih čestica promatrati kao sustav neinteragirajućih čestica [5, 9].

4.4 FUNKCIONAL IZMJENE I KORELACIJE

Funkcional izmjene i korelacije $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ dio je funkcionala energije kod DFT metode. Sadrži razliku kinetičke energije sustava interagirajućih i neinteragirajućih elektrona te razliku klasičnog i kvantnog elektron – elektron odbijanja. Prilikom korištenja DFT metode mogu se koristiti različiti funkcionali izmjene i korelacije te upravo odabir funkcionala razlikuje pojedine DFT pristupe. Funkcional se može definirati kao

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.17)$$

gdje je ε_{xc} ukupna energija izmjene i korelacije koja se dobije kao suma energija pojedinačnih elektrona, tj.

$$\varepsilon_{xc} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (4.18)$$

Fizikalno, energija izmjene i korelacije je gustoća energije po česticama. Energija ε_{xc} može se zapisati kao suma energije izmjene i energije korelacije, tj.

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (4.19)$$

te se funkcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ može raspisati kao

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.20)$$

Dalje slijedi

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.21)$$

Dosadašnje razmatranje funkcionala izmjene i korelacije nije uključivalo spin. Neka su α i β različiti spinovi prema gore, odnosno prema dolje te su ρ_α i ρ_β elektronske gustoće sa spinom prema gore, odnosno prema dolje. Ukupna elektronska gustoća ρ jednaka je zbroju gustoća pojedinih spinova, tj. $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Tada se funkcionali izmjene i korelacije mogu zapisati kao

$$E_x[\rho] = E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \quad (4.22)$$

$$E_c[\rho] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (4.23)$$

Spinska gustoća obično je izražena preko veličine ζ koja se zove spin polarizacija i koja se definira kao

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (4.24)$$

te preko polumjera efektivnog volumena r_s u kojem se nalazi jedan elektron, a koji je jednak

$$r_s(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad (4.25)$$

Funkcional izmjene i korelacije ključan je dio prilikom zamjene originalnog sustava pomoćnim sustavom [5,10].

4.4 APROKSIMACIJA LOKALNE GUSTOĆE (LDA – “local density approximation”)

Kod razmatranja višeelektronskih sustava od velike je važnosti odrediti energiju izmjene i korelacije. Jedna od metoda je aproksimacija lokalne gustoće. To je metoda kojom se računa energija izmjene i korelacije za sustave u kojima se elektronska gustoća lokalno može razmatrati kao približno konstantna funkcija, odnosno kao elektronska gustoća homogenog elektronskog plina. Homogeni elektronski plin razmatran je dugi niz godina kao dobar model za objašnjavanje metala. Za takav plin vrijedi da je elektronska gustoća jednaka u svakoj točki prostora. U tom slučaju energija izmjene može se zapisati kao

$$E_x[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.26)$$

gdje koeficijent α poprima vrijednosti u ovisnosti o tome koja se metoda koristi za određivanje energije sustava. Kod aproksimacije lokalne gustoće, za koeficijent vrijedi $\alpha = \frac{2}{3}$.

U slučaju spin polarizacije, odnosno postojanja elektronske gustoće sa spinom prema gore i dolje, umjesto aproksimacije lokalne gustoće koristi se aproksimacija spinske lokalne gustoće (LSDA – “local spin density approximation”). Tada se energija izmjene može zapisati kao

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r}), \zeta] = \varepsilon_x^0[\rho(\mathbf{r})] + \{\varepsilon_x^1[\rho(\mathbf{r})] - \varepsilon_x^0[\rho(\mathbf{r})]\} \left[\frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \right] \quad (4.27)$$

gdje je ε_x energija izmjene po čestici, ε_x^0 je energija izmjene po čestici za spin – nepolariziran sustav, a ε_x^1 energija izmjene po čestici samo za čestice određenog spina. Koristeći energiju izmjene po čestici, ukupna energija izmjene može se zapisati kao

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.28)$$

ζ je spin polarizacija. U slučaju da nema spin polarizacije, odnosno za sustave s popunjenim ljuskama, jednadžba se svodi na izraz (4.26) [5, 11].

Analitički izraz za energiju korelacije ne može se izvesti za bilo koju elektronsku gustoću. Energija korelacije može se dobiti za područje vrlo niskih i visokih gustoća. Za srednje elektronske gustoće koriste se kvantne Monte Carlo metode. Tim metodama dobija se pogodan interpolacijski izraz za računanje energije korelacije, a koji su konstruirali *Vosko, Wilk i Nusair*. U tom izrazu koristi se PWN parametrizacija s drukčijom spin – polarizacijskom funkcijom od one za energiju izmjene. Izraz se može zapisati kao

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (4.29)$$

gdje je

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{2^{4/3} - 2} \quad (4.30)$$

Također, vrijedi da je $f(0) = 0$, $f(1) = 1$, $f''(0) = 1,709921$ te je $\alpha_c(r_s) = f''(0)[\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)]$ [12].

4.5 GENERALIZIRANA GRADIJENTNA APROKSIMACIJA (GGA)

Kod većine realnih sustava elektronska gustoća nije potpuno uniformna i elektronski sustav ne može se idealizirati homogenim elektronskim plinom. U tom slučaju primjena aproksimacije lokalne gustoće daje veću ili manju grešku, ovisno o sustavu. Stoga je potrebno uvesti daljnje poboljšanje, odnosno naći funkcional izmjene i korelacije koji će ispraviti grešku koju daje aproksimacija lokalne gustoće. Takav funkcional osim o lokalnoj vrijednosti gustoće ovisi i o lokalnoj promjeni gustoće, tj. o gradijentu gustoće. Metoda koja daje gradijentnu korekciju i koja ovisi o lokalnoj gustoći i gradijentu gustoće zove se generalizirana gradijentna aproksimacija (GGA). Funkcional koji se koriste u gradijentnoj aproksimaciji obično se sastoje od dijela funkcionala koji se odnose na aproksimaciju lokalne gustoće te od korekcije koja sadržava gradijent te se mogu zapisati kao

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\varepsilon_{x/c} \quad (4.31)$$

Od uvođenja metode gradijentne aproksimacije razvijali su se različiti funkcionali izmjene i korelacije koji su se koristili za određivanje energije sustava. Jedan od prvih i najpopularnijih GGA funkcionala uveden je od Axel Dieter Becka i zove se „B“, odnosno „B88“ funkcional. Taj funkcional se može zapisati kao

$$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta\varepsilon_x^{B88} \quad (4.32)$$

gdje je

$$\Delta\varepsilon_x^{B88} = -\beta\rho^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}\chi} \quad (4.33)$$

$$\chi = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (4.34)$$

Prvi uvedeni GGA funkcional daje korekciju energije izmjene. Poslije tog funkcionala razvijali su se funkcionali koji su značajni jer sadrže izraz za energiju korelacije. Najpoznatiji funkcionali su LYP funkcionali koje su razvijali Lee, Yang i Parr te PBE funkcionali koje su razvijali Perdew, Wang i Ernzerhof [13].

Energija korelacije LYP funkcionala može se zapisati kao

$$\begin{aligned} E_c = & -a \int \frac{4}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \\ & -ab \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{\frac{11}{3}} C_F \left(\rho_\alpha^{\frac{8}{3}} + \rho_\beta^{\frac{8}{3}} \right) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla\rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla\rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla\rho_\beta|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla\rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla\rho_\beta|^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla\rho_\alpha|^2 \right\} \quad (4.35) \end{aligned}$$

gdje je

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (4.36)$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (4.37)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (4.38)$$

Konstante koje se pojavljuju u izrazu jednake su $a = 0,04918$, $b = 0,132$, $c = 0,2533$, $d = 0,349$. Parametri a, b, c i d dobiveni su eksperimentalno, fitanjem na helijev atom [14]. Kod PBE funkcionala dio funkcionala koji računa energiju izmjene dobije se množenjem energije izmjene dobijene LDA aproksimacijom, tj.

$$\varepsilon_x^{PBE} = \varepsilon_x^{LDA} F(\chi) \quad (4.39)$$

gdje je funkcija $F(\chi) = 1 + a - \frac{a}{1+b\chi^2}$ te je $\chi = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$

Drugi dio funkcionala koji računa energiju korelacije može se zapisati kao

$$\varepsilon_c^{PBE} = \varepsilon_c^{LDA} + H(t) \quad (4.40)$$

gdje je

$$H(t) = cf_3^3 \ln \left[1 + dt^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right] \quad (4.41)$$

$$A = d \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon_c^{LDA}}{cf_3^3} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (4.42)$$

$$f_3(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] \quad (4.43)$$

$$t = [2(3\pi^3)^{1/3}]^{-1} \chi \quad (4.44)$$

U slučaju PBE funkcionala, parametri a, b, c i d nisu empirijski, tj. ne dobivaju se fitanjem na eksperimentalne podatke već se izvode iz posebnih uvjeta [15].

4.6 META GGA

GGA funkcionali osim prve derivacije mogu uključivati i derivacije elektronske gustoće višeg reda. U upotrebi su funkcionali koji uključuju derivaciju drugog reda, tj. laplasijan $\nabla^2\rho$. Osim laplasijana, funkcionali mogu ovisiti i o gustoći orbitalne kinetičke energije τ . Gustoća orbitalne kinetičke energije definira se kao

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{okupirane orbitale}} |\nabla\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.45)$$

Laplasijan gustoće i gustoća orbitalne kinetičke energije povezani su izrazom

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{okupirane orbitale}} \varepsilon_i |\nabla\Phi_i(\mathbf{r})|^2 - V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (4.46)$$

Funkcionalni koji ovise o laplasijanu elektronske gustoće ili o gustoći orbitalne kinetičke energije zovu se meta – GGA funkcionali. Računanje gustoće orbitalne kinetičke energije je numerički stabilniji postupak te se češće koristi od računanja laplasijana elektronske gustoće. Najpoznatiji meta – GGA funkcionali su BR i B95 funkcionali. Funkcional B95 kojeg je uveo Becke jedan je od nekoliko funkcionala koji nemaju problem samointerakcije [10].

4.7 ACM METODA

Nakon funkcionala koji se baziraju na aproksimaciji lokalne gustoće i gradijentnoj aproksimaciji, uvedeni su hibridni funkcionali. Metoda u kojoj se koriste hibridni funkcionali zove se adijabatska metoda spajanja („Adiabatic connection method“). ACM metoda kombinira Hartree – Fock i Kohn – Sham procedure računanja te uključuje različite aproksimacije kao što je LDA aproksimacija i GGA aproksimacija. Energija izmjene i korelacije tada se može izračunati koristeći izraz

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (4.47)$$

gdje varijabla λ opisuje međuelektronsku interakciju te za vrijednost $\lambda = 0$ nema interakcije, dok je za vrijednost $\lambda = 1$ maksimalna interakcija. ACM metoda povezuje različita stanja elektronske interakcije koji su povezani s različitim vrijednostima varijable λ . Energija interakcije tada se može izračunati na način da se prvo izračuna energija izmjene i interakcije za slučaj kada nema interakcije, tj. kada je $\lambda = 0$. U tom slučaju energija se računa koristeći HF metodu te je jednaka

$$E_x^{HF} = \langle \psi(0) | V_x(0) | \psi(0) \rangle \quad (4.48)$$

Zatim se aproksimativno izračuna energija izmjene i korelacije za slučaj potpune interakcije koristeći neki od DFT funkcionala preko izraza

$$E_{xc}^{DFT} = \langle \psi(1) | V_{xc}(1) | \psi(1) \rangle \quad (4.49)$$

Za interakciju kod realnih sustava vrijedi da je λ između 0 i 1. Tada se energija izmjene i korelacije računa na način da se energiji izračunatoj za slučaj kada nema interakcije doda razlika energija za potpunu interakciju i bez interakcije pomnožena s određenim koeficijentom, tj.

$$E_{xc} = E_x^{HF} + z(E_{xc}^{DFT} - E_x^{HF}) \quad (4.50)$$

Prethodni izraz se zbog praktičnih razloga nekad piše u obliku

$$E_{xc} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_x^{HF} \quad (4.51)$$

gdje je $a = 1 - z$.

Koeficijent z je empirijska konstanta. Jedna od aproksimacija za određivanje koeficijenta z zove se H&H metoda („half and half method“). U tom slučaju $z = 0,5$ te izraz za energiju izmjene i korelacije postaje

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_{x,\lambda=0} + E_{xc,\lambda=1}) \quad (4.52)$$

U H&H metodi energija izmjene za $\lambda = 0$ računa se koristeći HF metodu, a energija izmjene i korelacije za $\lambda = 1$ računa se koristeći LDA aproksimaciju [5,16].

Jedan od prvih hibridnih funkcionala uveo je Becke. Funkcional se zove B3PW91 i može se zapisati kao

$$E_{xc}^{B3PW91} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{PW91} \quad (4.53)$$

gdje je $a = 0,2$, $b = 0,72$ i $c = 0,81$. Beckov funkcional B3PW91 sastoji se od LSDA aproksimacije, HF metode te GGA aproksimacije koja obuhvaća funkcional B za energiju izmjene te funkcional PW91 za korelaciju [17].

U ovom radu za simulacije, tj. za optimizaciju struktura iona korišten je hibridni funkcional naziva B3LYP. Brojka 3 u nazivu funkcionala označava tri parametra. Taj funkcional dobiven je modificiranjem funkcionala B3PW91 u kojem je PW91 funkcional zamijenjen s LYP funkcionalom. Funkcional B3LYP trenutno je jedan od najpopularnijih funkcionala za računanje energije izmjene i korelacije, a može se zapisati kao

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (4.54)$$

gdje su konstante a , b i c jednake kao i kod B3PW91 funkcionala [5]. Za razliku od optimizacije struktura, prilikom računanja spektra korišten je hibridni funkcional naziva CAM – B3LYP. Funkcional CAM – B3LYP poboljšani je funkcional u odnosu na funkcional B3LYP. Daje slične energije kao i funkcional B3LYP, ali puno bolje opisuje prijelaze prilikom pobuđenja što funkcional B3LYP značajno zanemaruje [18].

5 VREMENSKI OVISNA TEORIJA FUNKCIONALNA GUSTOĆE (TDDFT – “Time – dependent density functional theory”)

Vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće proširuje vremenski neovisnu teoriju funkcionala gustoće za osnovno stanje te se može koristiti za proučavanje pobuđenih stanja i ostalih vremenski ovisnih pojava. U toj teoriji se kao i u DFT teoriji zbog jednostavnosti izračuna koristi funkcija elektronske gustoće koja je u ovom slučaju funkcija položaja i vremena, tj. $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$. Kao i kod DFT teorije koristi se Kohn – Shamov pristup, odnosno mnogočestični sustav interagirajućih elektrona promatra se kao mnogočestični sustav neinteragirajućih elektrona [9]. Tako se dobiju jednadžbe koje su numerički jednostavnije za riješiti. Promatrani elektroni osjećaju efektivni vremenski ovisni potencijal koji je nepoznat te se mora aproksimirati. U TDDFT teoriji postoje dvije glavne procedure za rješavanje sustava, jedna za slučaj slabog, a jedna za slučaj jakog vremenski ovisnog potencijala. Kod slabog potencijala koristi se teorija linearnog odziva kojom se može odrediti apsorpcijski spektar koji se vrlo dobro slaže s eksperimentalnim rezultatima. U slučaju promatranja sustava s jakim potencijalom kao što su atomi i molekule u polju lasera, TDDFT teorija koristi se za opisivanje nelinearnih pojava kao što je npr. višefotonska ionizacija [19]. U ovom radu računa se jednofotonski apsorpcijski spektar te se koristi teorija linearnog odziva.

Zbog jednostavnosti koriste se Hartree atomske jedinice ($e = \hbar = m = 1$). U vremenski ovisnoj teoriji funkcionala gustoće razmatra se vremenski ovisna višečestična nerelativistička Schrödingerova jednadžba

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\mathbf{r}\}, t) = \hat{H}(\{\mathbf{r}\}, t) \psi(\{\mathbf{r}\}, t) \quad (5.1)$$

gdje je \hat{H} hamiltonijan, a $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ su radijvektori N elektrona sustava. Vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba omogućuje da nađemo valnu funkciju ψ u bilo kojem trenutku t ako znamo početno stanje sustava u vremenu t_0 . Hamiltonijan je podijeljen u tri dijela, tj. jednak je sumi

$$\hat{T}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{W}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{ext}(\{\mathbf{r}\}) \quad (5.2)$$

gdje je $\hat{T}(\{\mathbf{r}\})$ kinetička energija, $\hat{W}(\{\mathbf{r}\})$ je elektron – elektron interakcija, a $\hat{V}_{ext}(\{\mathbf{r}\})$ vanjski potencijal, odnosno suma interakcija pojedinačnih elektrona sa jezgrama. Prethodno navedeni članovi Hamiltonijana mogu se zapisati kao

$$\hat{T}(\{\mathbf{r}\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (5.3)$$

$$\hat{W}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.4)$$

$$\hat{V}_{ext}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) \quad (5.5)$$

gdje je

$$v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) = - \sum_{v=1}^{N_n} \frac{Z_v}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_v(t)|} \quad (5.6)$$

Z_v i $\mathbf{R}_v(t)$ označavaju naboj i vremenski ovisan položaj jezgre v , a N_n je ukupan broj jezgara u sustavu. U slučaju da u sustavu postoji interakcija elektrona s vanjskim vremenski ovisnim poljem kao što je npr. laserski snop, odnosno elektromagnetsko polje, vanjskom potencijalu v_{ext} dodaje se dio koji se može zapisati kao

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = Ef(t) \sin(\omega t) \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\alpha} \quad (5.7)$$

gdje je $\boldsymbol{\alpha}$ polarizacija, ω je frekvencija, a E je amplituda laserskog snopa. Funkcija $f(t)$ predstavlja vremenski ovisni oblik laserskog snopa. Kod jednadžbe (5.7) korištene su dvije aproksimacije. Prva aproksimacija je da se polje lasera promatra klasično, odnosno ne uvodimo kvantizaciju elektromagnetskog polja fotona. Takva aproksimacija je pogodna kada se radi o većem broju fotona kao što je laserski snop gdje fotone ne promatramo kao pojedinačne čestice. Tada elektromagnetsko polje možemo smatrati kontinuiranim [20]. Druga aproksimacija uvodi dipolnu aproksimaciju. Takva aproksimacija pogodna je kada je valna duljina svjetlosti puno veća od veličine sustava te kada je put koji čestica prijeđe u jednom periodu laserskog polja puno manji u odnosu na valnu duljinu svjetlosti [21].

Kvadrat apsolutne vrijednosti valne funkcije $|\psi(\{\mathbf{r}\}, t)|^2$ predstavlja gustoću vjerojatnosti nalaženja, u trenutku t , jednog elektrona na položaju \mathbf{r}_1 , jednog na položaju \mathbf{r}_2 itd. te se elektronska gustoća može odrediti prema izrazu

$$\rho(\mathbf{r}, t) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \cdots d^3\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N, t)|^2 \quad (5.8)$$

Elektronska gustoća je glavna varijabla u vremenski ovisnoj teoriji funkcionala gustoće [19].

5.1 RUNGE – GROSS TEOREM

Glavni teorem u vremenski ovisnoj teoriji funkcionala gustoće je Runge – Gross teorem. Teorem kaže da postoji jednoznačna veza između vremenski ovisnog vanjskog potencijala $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ i funkcije elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r}, t)$ za višestručne sustave koji vremenski evoluiraju od fiksnog početnog stanja [22]. To znači da ako o sustavu znamo samo funkciju elektronske gustoće, možemo dobiti vanjski potencijal. Poznavajući vanjski potencijal, može se riješiti Schrödingerova jednačina te odrediti svojstva sustava. Slijedi da funkcija elektronske gustoće određuje sva svojstva promatranog sustava. Međutim, gore navedena tvrdnja vrijedi samo za fiksno početno stanje te je osim funkcije elektronske gustoće potrebno poznavati i početno stanje sustava [19].

Runge – Gross teorem je vremenski ovisno proširenje Hohenberg – Kohn teorema. Ono što se u dokazu Runge – Gross teorema mora pokazati jest da ako se dva potencijala $v(\mathbf{r}, t)$ i $v'(\mathbf{r}, t)$ razlikuju za više od neke vremenski ovisne funkcije $c(t)$, oni ne mogu dati istu vremenski ovisnu funkciju elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r}, t)$, tj.

$$v(\mathbf{r}, t) \neq v'(\mathbf{r}, t) + c(t) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t) \quad (5.9)$$

Dokaz Runge – Gross teorema sastoji se od dva dijela. U prvom dijelu se koristeći jednačinu gibanja za gustoću struje pokaže da ako je $v \neq v' + c(t)$, slijedi da su gustoće struja \mathbf{j} i \mathbf{j}' određene potencijalima v i v' također različite. U drugom dijelu se pokaže da ako dva sustava imaju različite gustoće struja, slijedi da moraju imati i različite vremenski ovisne gustoće elektrona, tj. $\rho \neq \rho'$ [22].

U skladu s Runge – Gross teoremom može se razviti i primijeniti vremenski ovisan Kohn – Sham pristup. Pritom promatramo zamjenski sustav neinteragirajućih elektrona na kojeg djeluje jedinstveni vanjski potencijal v_{KS} takav da je elektronska gustoća zamjenskog sustava ista kao i

ona od originalnog sustava međusobno interagirajućih elektrona. U vremenski ovisnom Kohn – Sham pristupu elektroni zadovoljavaju vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_{KS}(\mathbf{r}, t) \varphi_i(\mathbf{r}, t) \quad (5.10)$$

u kojoj je Kohn – Shamov hamiltonijan definiran kao

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[\rho](\mathbf{r}, t) \quad (5.11)$$

Elektronska gustoća interagirajućeg sustava može se izračunati iz Kohn – Shamovih orbitala

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (5.12)$$

Kao i kod Kohn – Sham procedure za osnovno stanje, vremenski ovisan Kohn – Shamov potencijal može se napisati kao suma vanjskog i Hartreejevog potencijala te potencijala izmjene i korelacije

$$v_{KS}[\rho](\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hartree}[\rho](\mathbf{r}, t) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) \quad (5.13)$$

gdje se Hartreejev potencijal može zapisati kao

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.14)$$

Potencijal izmjene i korelacije u Kohn – Shamovom potencijalu uključuje netrivialne višečestične efekte i funkcional je elektronske gustoće. Ovisnost funkcionala o elektronskoj gustoći je nelokalna i potencijal u vremenu t na položaju \mathbf{r} može ovisiti o gustoći na bilo kojem drugom položaju i u bilo kojem prijašnjem trenutku. Osim što je funkcional gustoće, potencijal izmjene i korelacije ovisi o početnoj Kohn – Shamovoj determinanti [24] te početnoj mnogočestičnoj valnoj funkciji, pri čemu je ovisnost o mnogočestičnoj valnoj funkciji zbog praktičnih razloga zanemarena [23].

5.2 KVANTNOMEHANIČKA AKCIJA

Za razliku od vremenski neovisnih problema, kod vremenski ovisnih problema u kvantnoj mehanici nema varijacijskog principa kojim se računa minimum energije jer zbog interakcije s okolinom, ukupna energija sustava nije očuvana veličina. U vremenski ovisnim problemima

umjesto energije koristi se analogna veličina koja se označava s A i zove se kvantnomehanička akcija te se može zapisati kao

$$A[\psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \psi(t) \right\rangle \quad (5.15)$$

gdje $\psi(t)$ predstavlja N -čestičnu valnu funkciju. Derivacija kvantnomehaničke akcije po valnoj funkciji $\frac{\delta A}{\delta \langle \psi(t) |}$ daje vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu. Također, iz kvantnomehaničke akcije može se dobiti potencijal izmjene i korelacije i to derivacijom po elektronskoj gustoći

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (5.16)$$

Ovakav pristup vodi do dva fundamentalna problema. Prvi problem je što simetrične funkcije kao što je $f_{xc}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')}$ nisu kauzalne. Drugi problem vezan je za dobivanje Schrödingerove jednadžbe iz kvantnomehaničke akcije. Za dobiti Schrödingerovu jednadžbu moraju biti zadovoljena dva granična uvjeta $\delta\psi(t_0) = \delta\psi(t_1) = 0$. Ova dva uvjeta nisu neovisna u vremenski ovisnoj teoriji funkcionala gustoće te je vrijednost od $\delta\psi(t_1)$ određena s $\delta\psi(t_0) = 0$. Navedena dva problema riješio je van Leeuwen 1998. godine [25]. Problem kauzalnosti riješen je koristeći Keldyshov formalizam [26], a drugi problem riješen je uvodeći novi funkcional $A[\rho]$ koji eksplicitno ne sadržava derivaciju po vremenu te se može zapisati kao

$$A[\rho] = -i \ln \langle \psi(t_0) | \hat{U}(\tau_f, \tau_i) | \psi(t_0) \rangle + \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau \frac{d\tau}{d\tau} \int d^3r \rho(\mathbf{r}, \tau) v_{ext}(\mathbf{r}, \tau) \quad (5.17)$$

gdje je τ Keldyshevo pseudovrijeme, a \hat{U} je operator vremenske evolucije sustava koji je jednak

$$\hat{U}(\tau_f, \tau_i) = \hat{T}_C \exp \left[-i \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau \frac{d\tau}{d\tau} \hat{H}(\tau) \right] \quad (5.18)$$

Koristeći novi funkcional $A[\rho]$ moguće je konstruirati Kohn – Shamov sustav neinteragirajućih elektrona koji imaju jednaku elektronsku gustoću kao i sustav međusobno interagirajućih elektrona. U Kohn – Shamovom sustavu, kvantnomehanička akcija A_{KS} definirana je kao i $A[\rho]$,

ali je hamiltonijan \hat{H} zamijenjen s \hat{H}_{KS} . Dio kvantnomehaničke akcije koji se odnosi na izmjenu i korelaciju može se dobiti koristeći relaciju

$$A[\rho] = A_{KS}[\rho] - A_{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau \frac{dt}{d\tau} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r},\tau)\rho(\mathbf{r}',\tau)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (5.19)$$

te je potencijal izmjene i korelacije dan izrazom

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \tau)} \quad (5.20)$$

gdje je gustoća izražena preko Keldyshovog pseudovremena, tj. $\rho = \rho(\mathbf{r}, \tau)$ [23, 27]

5.3 TEORIJA LINEARNOG ODZIVA

Teorija linearnog odziva je teorija koja služi za računanje apsorpcijskog spektra unutar vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće, a pri uvjetima slabog vanjskog potencijala, odnosno polja. Za to je potrebno odrediti linearnu gustoću odziva $\rho_1 = \rho_1(\mathbf{r}, \omega)$ za sustav s N elektrona koji se u početku nalazi u osnovnom stanju, a u okviru Kohn – Shamovog pristupa.

Realni promatrani sustav međusobno interagirajućih elektrona neka se u početku, tj. za $t = 0$, nalazi u osnovnom stanju. U tom trenutku uključena je slaba perturbacija te se ukupni vanjski potencijal može zapisati kao

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext,0}(\mathbf{r}) + \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (5.21)$$

gdje za δv_{ext} vrijedi da je $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) = 0$ za $t \leq 0$. Odziv bilo koje veličine na δv_{ext} može se zapisati u obliku Taylorovog reda u odnosu na δv_{ext} . Tako za gustoću vrijedi razvoj

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_{GS}(\mathbf{r}) + \rho_1(\mathbf{r}, t) + \rho_2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (5.22)$$

Linearni odziv odnosi se na gustoću prvog reda, tj. na član $\rho_1(\mathbf{r}, t)$, dok se ostali članovi razmatraju unutar odziva višeg reda. U ovoj teoriji, $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ može se izračunati preko interakcijske funkcije odziva χ kao

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\infty} dt' \int d^3r' \chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \delta v_{ext}(\mathbf{r}', t') \quad (5.23)$$

gdje je

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')}; (t = 0) \quad (5.24)$$

Vremenski ovisna teorija perturbacije obično je prikazana u slici interakcije [1] u odnosu na $v_{ext,0}$ te vrijedi da je

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i\theta(t - t')\langle\psi_0|[\hat{\rho}_{H_0}(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}_{H_0}(\mathbf{r}', t')]| \psi_0\rangle \quad (5.25)$$

gdje je $\hat{\rho}_{H_0} = e^{iH_0t}\hat{\rho}(\mathbf{r})e^{-iH_0t}$ te $\theta(\tau) = 0(1)$ za $\tau < (>)0$ je funkcija koraka. Operator gustoće jednak je $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_i)$. Prisutnost funkcije koraka je posljedica činjenice da je $v_{ext}[\rho](\mathbf{r}, t)$ kauzalni funkcional (potencijal u vremenu t ovisi o gustoći u nekom vremenu prije $t' < t$). Uz uvjet kompletnosti $\sum_I |\psi_I\rangle\langle\psi_I| = \hat{I}$ i Fourierovu transformaciju u odnosu na $t - t'$ vrijedi da je

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_I \left[\frac{\langle\psi_0|\hat{\rho}(\mathbf{r})|\psi_I\rangle\langle\psi_I|\hat{\rho}(\mathbf{r}')|\psi_0\rangle}{\omega - \Omega_I + i0^+} - \frac{\langle\psi_0|\hat{\rho}(\mathbf{r}')|\psi_I\rangle\langle\psi_I|\hat{\rho}(\mathbf{r})|\psi_0\rangle}{\omega + \Omega_I + i0^+} \right] \quad (5.26)$$

gdje suma ide preko svih pobuđenih stanja u interakciji ψ_I , a za energiju vrijedi da je $E_I = E_0 + \Omega_I$. Interakcijska funkcija odziva χ je vrlo komplicirana za izračunati stoga se koristi TDDFT metoda kako bi se izračunala iz neinteragirajućeg Kohn – Sham sustava.

Za $t \leq 0$ realni sustav je u osnovnom stanju te se i za Kohn – Shamov sustav uzima da je u tom trenutku u osnovnom stanju. Početna gustoća $\rho_{GS}(\mathbf{r})$ može biti izračunata iz Kohn – Sham jednadžbi za osnovno stanje

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext,0}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho_{GS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho_{GS}](\mathbf{r}) \right] \varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (5.27)$$

gdje je

$$\rho_{GS}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{najmanji } N} |\varphi_j^{(0)}(\mathbf{r})|^2 \quad (5.28)$$

Koristeći TDDFT teoriju možemo uvesti nekoliko aproksimacija. Zbog činjenice da se sustav u početku nalazi u osnovnom stanju, nema ovisnosti o osnovnom stanju te vrijedi da je $\rho(\mathbf{r}, t) =$

$\rho[v_{ext}](\mathbf{r}, t)$. Također, početni potencijal $v_{ext,0}$ je funkcional gustoće osnovnog stanja te za interakcijsku funkciju odziva vrijedi $\chi = \chi[\rho_{GS}]$. Vremenski ovisne Kohn – Sham jednadžbe omogućuju izračun vremenski ovisne gustoće te se točna gustoća odziva $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ može izračunati preko neinteragirajućeg Kohn – Sham sustava kao

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt' \int d^3r' \chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') \quad (5.29)$$

gdje je δv_{KS} efektivni vremenski ovisni potencijal izračunat iz perturbacije potencijala prvog reda, a $\chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ je funkcija odziva za sustav neinteragirajućih čestica sa neperturbiranom gustoćom početnog stanja ρ_{GS} . Funkcija $\chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ jednaka je

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')}; (v_{KS}[\rho_{GS}]) \quad (5.30)$$

Koristeći Kohn – Sham orbitale $\varphi_j^{(0)}$ te izraz (5.30) dobije se Lehmannova reprezentacija Kohn – Shamove funkcije odziva

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{k,j} (f_k - f_j) \delta_{\sigma_k \sigma_j} \frac{\varphi_k^{(0)*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(0)*}(\mathbf{r}') \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta} \quad (5.31)$$

gdje su f_k i f_j Fermijevi faktori popunjenosti, a σ_k označava orijentaciju spina k -te orbitale. Dobivena interakcijska funkcija odziva nije prava funkcija odziva. Za dobiti točnu funkciju odziva potrebno je definirati vremenski ovisan funkcional gustoće osnovnog stanja f_{xc} za kojeg vrijedi da je

$$f_{xc}[\rho_{GS}](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{\delta v_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)]}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')}; (\rho = \rho_{GS}) \quad (5.32)$$

Tada vrijedi da je za δv_{ext} promjena prvog reda Kohn – Shamovog potencijala jednaka

$$\delta v_{KS}(\mathbf{r}, t) = \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{n_1(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3t' \int d^3r' f_{xc}[\rho_{GS}](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \rho_1(\mathbf{r}', t') \quad (5.33)$$

Prethodna jednadžba zajedno s izrazom (5.32) predstavlja točnu reprezentaciju linearne gustoće odziva. Točna linearna gustoća odziva $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ interagirajućeg sustava može se zapisati kao linearna gustoća odziva neinteragirajućeg sustava s efektivnom perturbacijom $\delta v_{KS}(\mathbf{r}, t)$.

Korištenjem prethodnih izraza može se dobiti točna interakcijska funkcija odziva koja se može zapisati kao

$$\begin{aligned} \chi[\rho_{GS}](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') &= \chi_{KS}[\rho_{GS}](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') + \int dt_1 \int d^3r_1 \int dt_2 \int d^3r_2 \chi_{KS}[\rho_{GS}](\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1t_1) \\ &\times \left[\frac{\delta(t_1 - t_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + f_{xc}[\rho_{GS}](\mathbf{r}_1t_1, \mathbf{r}_2t_1) \right] \chi[\rho_{GS}](\mathbf{r}_2t_2, \mathbf{r}'t') \end{aligned} \quad (5.34)$$

Prethodna jednadžba igra glavnu ulogu u TDDFT linearnoj teoriji [27]. Koristeći interakcijsku funkciju odziva moguće je izračunati energije pobuđenog stanja sustava kao i apsorpcijski spektar.

U ovom radu korištena je TDDFT metoda za računanje apsorpcijskih spektara pet različitih iona koji su sastavni dijelovi metalnih halidnih perovskita.

6 BAZNI SKUP

Bazni skup je skup matematičkih funkcija od kojih je konstruirana valna funkcija. Svaka molekulska orbitala izražena je kao linearna kombinacija baznih funkcija što se može zapisati kao

$$\psi = \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i \quad (6.1)$$

gdje skup funkcija $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\}$ predstavlja bazni skup, a a_i su koeficijenti koji se određuju iterativnim rješavanjem HF SCF jednadžbi. Sustav bi bio idealno opisan kada bi koristili beskonačni bazni skup, međutim u realnim uvjetima to nije moguće. Stoga je potrebno odrediti matematičke funkcije koje će formirati bazni skup, a koje će što točnije opisati promatrani sustav. Bazni skup je potrebno formirati na način da sadrži što je moguće manje funkcija kako bi rješavanje jednadžbi sustava bilo što jednostavnije, a da sustav ujedno opiše što točnije. Također, bazni skup bi trebao biti formiran na način da je praktičan u kemijskom smislu. To znači da izabrane funkcije imaju velike amplitude u dijelu prostora gdje je i velika amplituda valnih funkcija, odnosno gdje je funkcija elektronske gustoće također velika, te male amplitude gdje valne funkcije također imaju male amplitude [5].

Postoje dvije osnovne vrste orbitala: orbitale Slaterovog tipa (STO – “Slater type orbitals”) te orbitale Gaussovog tipa (GTO – “Gaussian type orbitals”). Kod orbitala Slaterovog tipa cjelokupna valna funkcija sustava izražena je kao Slaterova determinanta koja je formirana od individualnih okupiranih orbitala. Orbitale Slaterovog tipa u polarnim se koordinatama u kojima je atom u središtu matematički mogu zapisati kao

$$\varphi(r, \theta, \phi; \zeta, n, l, m) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.2)$$

U jednadžbi (6.2) n , l i m su kvantni brojevi, a ζ je veličina koji ovisi o atomskom broju, a može se jednostavno odrediti koristeći Slaterova pravila [28]. $Y_l^m(\theta, \phi)$ su sferni harmonici koji ovise o kvantnim brojevima l i m , a jednaki su onima koji se dobiju rješavajući Schrödingerovu jednadžbu za atom vodika. Veličina Slaterove dererminante za STO orbitale ovisi o ukupnom broju valentnih orbitala u molekuli. Danas se za konstruiranje valne funkcije sustava koriste standardni optimirani bazni skupovi za STO orbitale [29].

Orbitale Gaussovog tipa, odnosno GTO orbitale kao alternativu STO orbitalama predložio je S. F. Boys 1950. godine [30]. Osnovna razlika koja se pojavljuje u GTO orbitalama jest da se radijalno smanjenje javlja kao e^{-r^2} umjesto e^{-r} te takve funkcije formiraju Gaussove funkcije. Opći izraz za GTO orbitale u Kartezijevim koordinatama u kojima je atom smješten u središtu glasi

$$\varphi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (6.3)$$

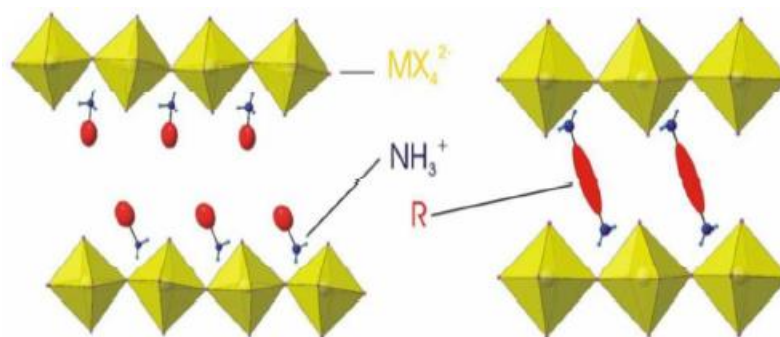
gdje je α veličina koja kontrolira širinu GTO orbitala, a i, j, k su nenegativni cijeli brojevi koji definiraju prirodu orbitala u Kartezijevim koordinatama. U slučaju da je $i = j = k = 0$, GTO orbitale su sferno simetrične i zovu se orbitale s – tipa. U slučaju da je bilo koji od i, j, k jednak 1, valna funkcija ima aksijalnu simetriju oko jedne osi, a orbitale se zovu orbitale p – tipa. Ovisi koji je od indeksa jednak 1, orbitale p – tipa mogu biti p_x, p_y i p_z orbitale. Daljnjom kombinacijom indeksa orbitale postaju sve složenije. Tako postoje npr. i orbitale d - tipa te orbitale f – tipa [5]. Eksponecijalna razlika između GTO i STO orbitala, tj između e^{-r^2} i e^{-r} ima nekoliko posljedica. Neposredno kod jezgre, STO orbitale imaju neprekidnu derivaciju, dok se kod GTO orbitala javlja diskontinuitet te se prilikom korištenja GTO orbitala javlja problem kod opisivanja sustava u blizini jezgre. Osim toga, GTO orbitale značajno opadaju kako se udaljavamo od jezgre za razliku od STO orbitala. Unatoč tome, sve više raste upotreba GTO orbitala jer je njihovom upotrebom mnogo jednostavnije riješiti integrale koji se javljaju prilikom rješavanja jednadžbi sustava. Prilikom kombiniranja GTO orbitala, odnosno množenja Gaussovih funkcija, kao rezultat ponovo se dobije Gaussova funkcija te su GTO orbitale zbog jednostavnijih integrala računalno mnogo efikasnije [10].

U ovom radu kao bazni skup koristi se DEF2-TZVP (“valence triple – zeta polarization”). Ovaj bazni skup još se zove i “Karlsruhe” bazni skup. Prve korake u razvoju ovog baznog skupa napravili su Schäfer, Horn i Ahlrichs [31], a daljnji razvoj za primjenu u *Turbomole* programu napravili su Zheng, Xu i Truhlar [32]. U tom baznom skupu koriste se Gaussove funkcije, a jedna od karakteristika jest da su valentni elektroni odijeljeni od unutrašnjih (“core”) elektrona. Detaljnije informacije o baznom skupu DEF2-TZVP mogu se pronaći u priručniku *Turbomole* programa [33].

7 METALNI HALIDNI PEROVSKIT

Metalni halidni perovskit materijal je koji je danas sve više u upotrebi. Pokazao se kao dobar u primjeni u području optoelektronike, odnosno u području koje povezuje svjetlost i elektrotehniku. Zbog svojih dobrih optičkih i električnih svojstava kao što su visoki koeficijent apsorpcije i jaka fotoluminiscencija [35, 36, 37, 38], koristi se za različite namjene kao što su solarne ćelije, laseri, emisijske diode, lasersko hlađenje itd. Osim dobrih optičkih i električnih svojstava, materijal karakterizira i relativno mala cijena izrade. Mana mu je olovo koje može biti otrovno, pogotovo pare olova ako se udahnu. Stoga se danas također radi na istraživanju perovskita koji ne sadrže olovo nego neki drugi metal koji nije otrovan za okolinu. Neka istraživanja idu i u smjeru korištenja atoma nemetala umjesto metala. U solarnim ćelijama prvi put se primijenio 2009. godine i tada je postignuta iskoristivost ćelije od 3,8% [39]. Daljnjim poboljšanjem svojstava metalnih halidnih perovskita iskoristivost solarnih ćelija se povećavala te je 2012. godine postignuta iskoristivost od oko 20% [40]. Smatra se da je metalni halidni perovskit jedan od najefikasnijih materijala za primjenu u solarnim ćelijama. Prema kristalnoj strukturi mogu se podijeliti u dvije kategorije, 2D strukturu i 3D strukturu. 2D struktura ima opću formulu A_2MX_4 , a 3D struktura ima opću formulu AMX_3 . U navedenim formulama A je kation koji može biti anorganski ili organski. Anorganski kation je ion alkalijskog metala kao što je cezij Cs^+ , a organski kation je ion nekog jednostavnijeg ugljikovodika kao što je npr. $CH_3NH_3^+$. M je metal kao što je npr. olovo ili kositar, a X je halogeni element klor, brom, jod ili fluor.

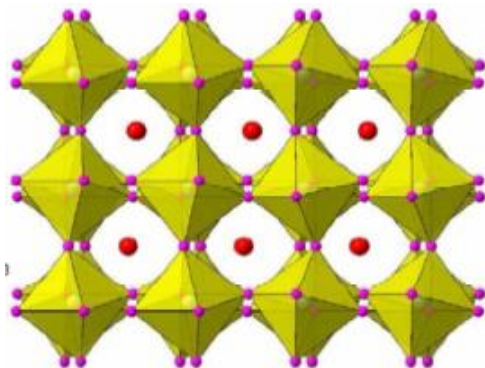
Na sljedećim slikama prikazane su 2D i 3D strukture metalnih halidnih perovskita.



Slika 2: 2D struktura metalnih halidnih perovskita (slika preuzeta iz reference [34])

Na slici (2) prikazane su dvije vrste perovskita. Na lijevoj strani prikazana je struktura s jednim amonijevim ionom vezanim za ugljikovodični lanac (RNH_3^+), a na desnoj strani s dva amonijeva iona vezana za ugljikovodični lanac ($NH_3^+ - R - NH_3^+$). Perovskiti u obliku 2D strukture još se

nazivaju i slojevitim perovskitima jer se sastoje od više slojeva koji su međusobno povezani slabim Van der Waalsovima silama.



Slika 3: 3D struktura metalnih halidnih perovskita (slika preuzeta iz reference [34])

U 3D strukturi metalnih halidnih perovskita formule AMX_3 , dvovalentni metal M okružen je sa šest atoma halogenog elementa u oktaedarskoj strukturi (ion MX_6^{2-}), a kation A nalazi se u središtu između tih četiriju oktaedara [34].

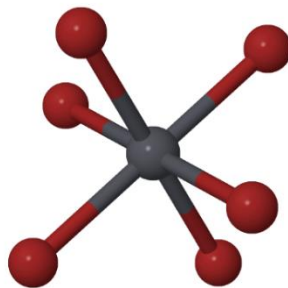
Olovni halidni perovskit prvi put je sintetiziran 1893. godine, a struktura mu je prvi put opisana kasnih 1950-ih godina [41]. Olovni halidni perovskit ima kubičnu strukturu te je kemijske formule $APbX_3$. Danas se olovni halidni perovskit sintetizira u obliku perovskitnih nanokristala metodom koja se zove koloidna sinteza. Postupak je prvi put napravljen 2014. godine kada je sintetiziran perovskit kemijske formule $CH_3NH_3PbBr_3$ [42]. Poslije prvog postupka 2014. godine, razvile su se još neke metode koloidne sinteze nanokristala olovnih halidnih perovskita [43]. U ovom radu razmatra se apsorpcijski spektar građevnih jedinica olovnih halidnih perovskita koji kao halogene elemente imaju atome broma, klora, fluora i joda, odnosno ioni PbX_6^{2-} . Osim perovskita s jednom vrstom halogenog elementa, računao se i apsorpcijski spektar građevne jedinice olovnog halidnog perovskita koji za šest halogenih elemenata ima dva atoma broma, dva atoma klora i dva atoma joda. Miješani ion se razmatrao kako bi se vidjelo hoće li se dobiti veći intenzitet apsorpcije u vidljivom dijelu spektra. Prilikom sinteze materijala za primjenu u solarnim ćelijama potrebno je optimizirati optička svojstva na način da materijal ima što veći intenzitet apsorpcije u vidljivom dijelu spektra. Ion $PbBr_2Cl_2I_2^{2-}$ samo je jedna od mogućnosti struktura koje se mogu primijeniti u solarnim ćelijama. Različitim kombinacijom atoma mogu se podešavati valne duljine i intenziteti apsorpcije u dijelovima spektra koji su od interesa. Različite strukture mogu se dobiti kombinacijama halogenih elemenata i pozitivnih kationa.

8 REZULTATI

U ovom odlomku prikazani su rezultati računalnih simulacija. Simulacije su izvršene za pet različitih iona naboja (-2): PbBr_6^{2-} , PbCl_6^{2-} , PbF_6^{2-} , PbI_6^{2-} i $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$. Prva četiri iona pripadaju grupi simetrije O_h , dok zadnji ion pripada grupi simetrije D_{2h} . Računalne simulacije u osnovnom stanju dale su optimiranu strukturu iona s duljinama veza i kutovima među vezama takvima da energija bude minimalna. Osim što energija optimiranog iona nakon simulacije mora biti minimalna, ne smiju se pojaviti negativne frekvencije vibracijskih modova jer tada određena struktura nije u lokalnom minimumu nego se nalazi u sedlenoj točki za barem jednu koordinatu. U slučaju pojave negativnih frekvencija, potrebno je ponovo izvršiti simulaciju sa blago promijenjenom početnom geometrijom molekule (sedlena točka 1. ili višeg reda, spuštanje niz PES u minimum, ...). Nakon uspješne optimizacije, slijedi izračun apsorpcijskog spektra pojedinog iona te prijelaza između pojedinih orbitala karakterističnih za svako jednofotonsko pobuđenje iona. Izračunom apsorpcijskog spektra, za svaki ion se dobije trideset valnih duljina na kojima ion apsorbira svjetlost, ali samo na nekim valnim duljinama intenzitet apsorpcije je dovoljno velik te se te valne duljine uzimaju u razmatranje.

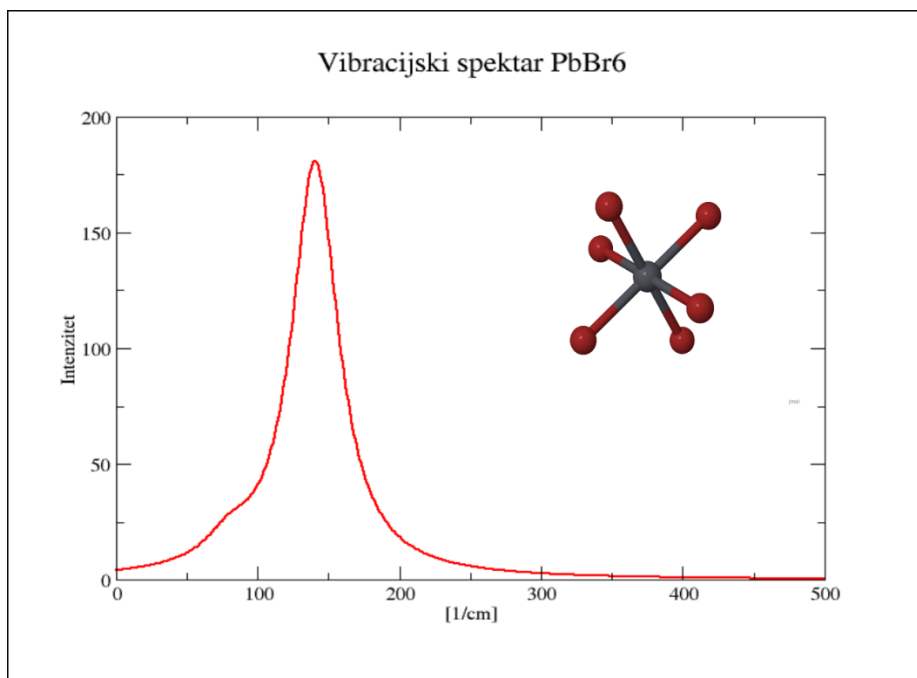


Optimirana struktura PbBr_6^{2-} iona prikazana je na slici (4). Duljina veze između atoma olova i broma iznosi $2,8\text{\AA}$ dok su kutovi 90° .



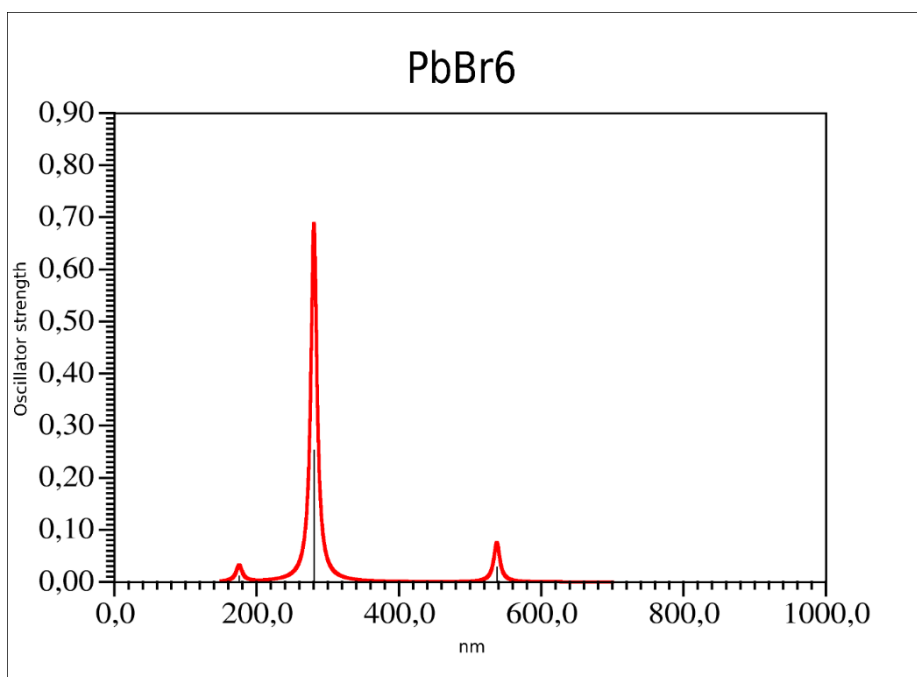
Slika 4: optimirana struktura iona PbBr_6^{2-}

Slika (5) prikazuje vibracijski spektar iona PbBr_6^{2-} u infracrvenom području. Nakon simulacije nije bilo negativnih vibracijskih modova.



Slika 5: vibracijski spektar iona PbBr₆²⁻

Sljedeća slika prikazuje apsorpcijski spektar PbBr₆²⁻ iona.



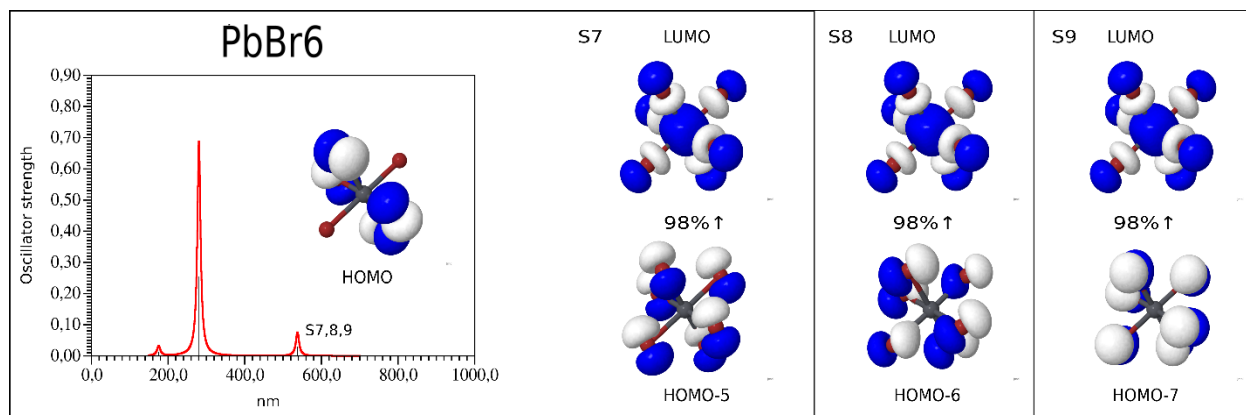
Slika 6: apsorpcijski spektar PbBr₆²⁻ iona

Na slici (6) vide se tri karakteristične vrpce apsorpcijskog spektra. Dvije su u ultraljubičastom području, a jedan je u području vidljive svjetlosti. Svaka od vrpca sadrži tri valne duljine koje su vrlo blizu. Valne duljine svake vrpce su međusobno vrlo blizu zbog degeneracije uslijed simetrične strukture. U simulaciji simetrija nije bila eksplicitno uključena. Uključivanje simetrije dalo bi potpuno iste valne duljine za svaku od vrpca. Osim apsorpcijskog spektra pojedinog iona, izračunom se dobiju i konkretne orbitale koje sudjeluju u prijelazima za svaku valnu duljinu. Pritom broj orbitala koje sudjeluju u određenom prijelazu može biti različit za svaku valnu duljinu. U tablici (1) dane su valne duljine na kojima ion PbBr_6^{2-} apsorbira s najvećim intenzitetom te oznake prijelaza za određenu valnu duljinu.

oznaka prijelaza	valna duljina [nm]
S7	537,59
S8	537,59
S9	537,57
S15	280,51
S16	280,51
S17	280,49
S21	175,43
S22	175,42
S23	175,42

Tablica 1: valne duljine apsorpcije za PbBr_6^{2-} ion i oznake prijelaza za pojedinu valnu duljinu

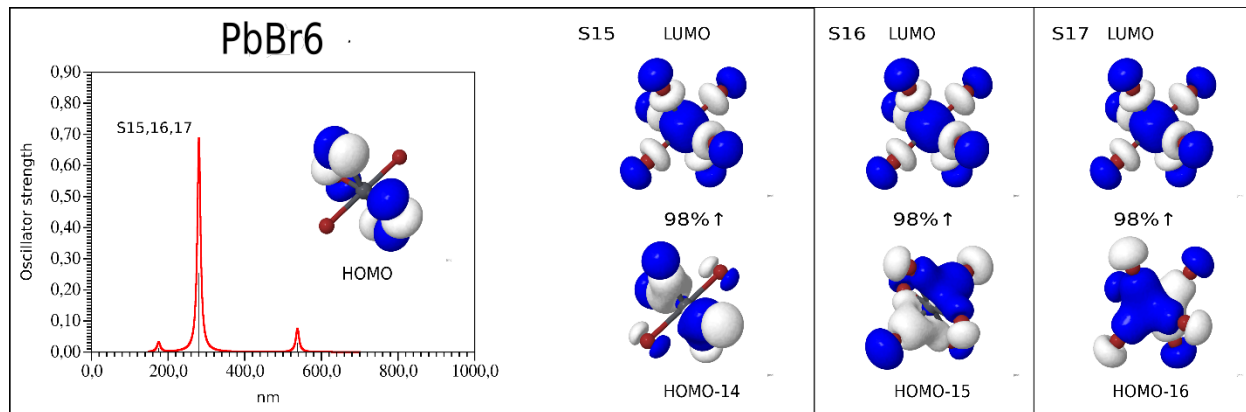
Na sljedećim slikama za svaki prijelaz prikazane su sve vodeće orbitale koje sudjeluju u danom prijelazu te postotci kojima određene orbitale doprinose prijelazu. Slika (7) prikazuje S7, S8 i S9 prijelaze između orbitala.



Slika 7: S7, S8 i S9 prijelazi

U svakom od prijelaza S7, S8 i S9 sudjeluju po dvije orbitale. S7 prijelaz odvija se između HOMO-5 orbitale i LUMO orbitale s doprinosom od 98%. Kod S8 prijelaza sudjeluju orbitale HOMO-6 i LUMO te doprinose s 98%, a S9 prijelaz odvija se između HOMO-7 i LUMO orbitale s doprinosom od također 98%. Za svaki od prijelaza navedene su samo one orbitale koje doprinose s 10% ili više. To su vodeći prijelazi koji doprinose apsorpcijskoj liniji.

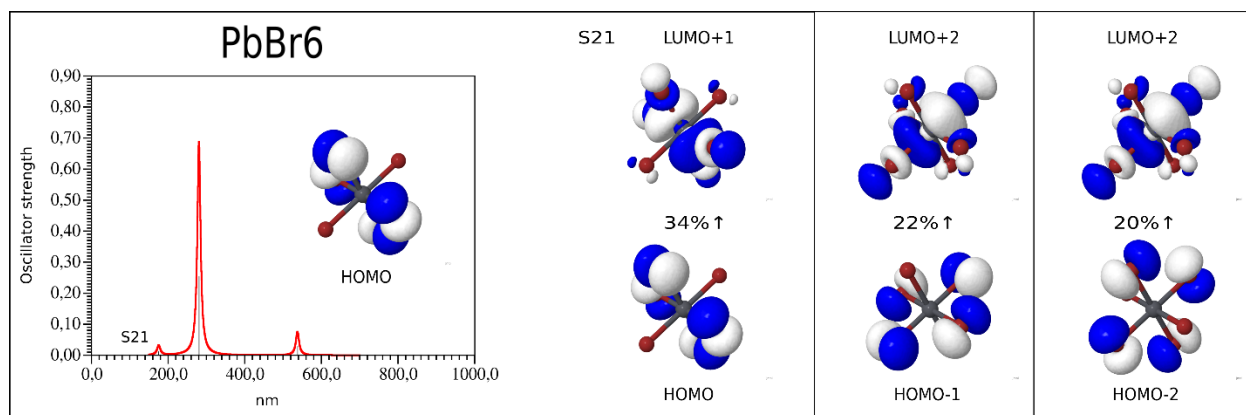
Slika (8) prikazuje S15, S16 i S17 prijelaze.



Slika 8: S15, S16 i S17 prijelazi

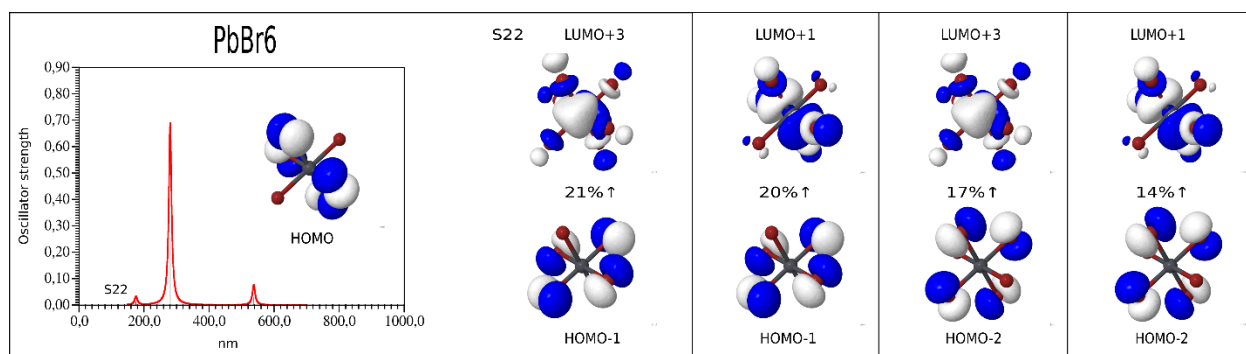
U svakom od prijelaza S15, S16 i S17 sudjeluju po dvije orbitale. S15 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-14 i LUMO, S16 između orbitala HOMO-15 i LUMO te S17 između HOMO-16 i LUMO. Za svaki od prijelaza navedene orbitale doprinose s 98%.

Sljedeće tri slike prikazuju S21, S22 i S23 prijelaze.



Slika 9: S21 prijelaz

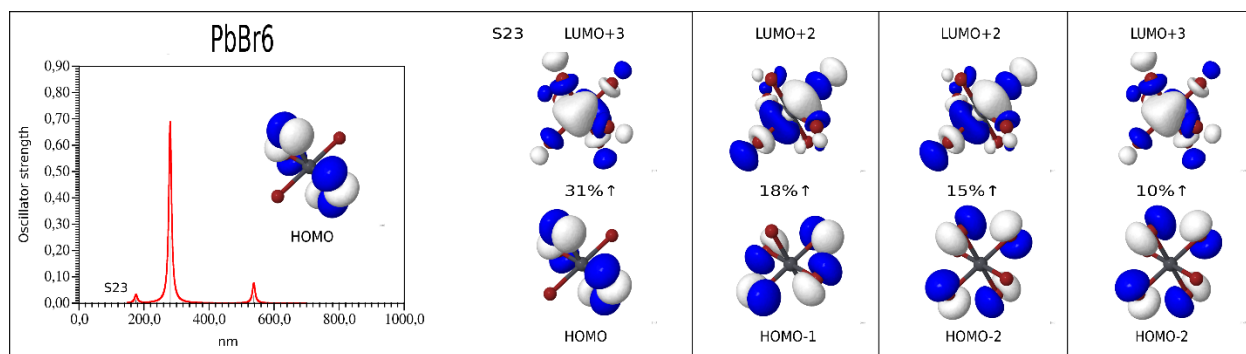
U prijelazu S21 sudjeluje ukupno pet različitih orbitala s tri prijelaza. Prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO i LUMO+1 s doprinosom od 34%, HOMO-1 i LUMO+2 s doprinosom od 22% te HOMO-2 i LUMO+2 s doprinosom od 20%.



Slika 10: S22 prijelaz

U prijelazu S22 javljaju se četiri prijelaza koji se odvijaju između četiri različite orbitale. Prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO-1 i LUMO+3 s doprinosom od 21%, HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 20%, HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 17% te HOMO-2 i LUMO+1 s doprinosom od 14%.

Zadnja skupina prijelaza je S23 prijelaz prikazan na slici (11).

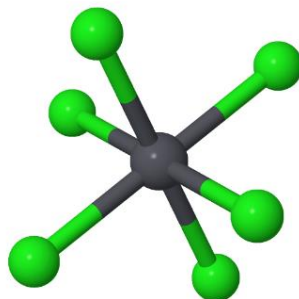


Slika 11: S23 prijelaz

U S23 skupini prijelaza sudjeluje pet različitih orbitala, a prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO i LUMO+3 s doprinosom od 31%, HOMO-1 i LUMO+2 s doprinosom od 18%, HOMO-2 i LUMO+2 s doprinosom od 15% te HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 10%.

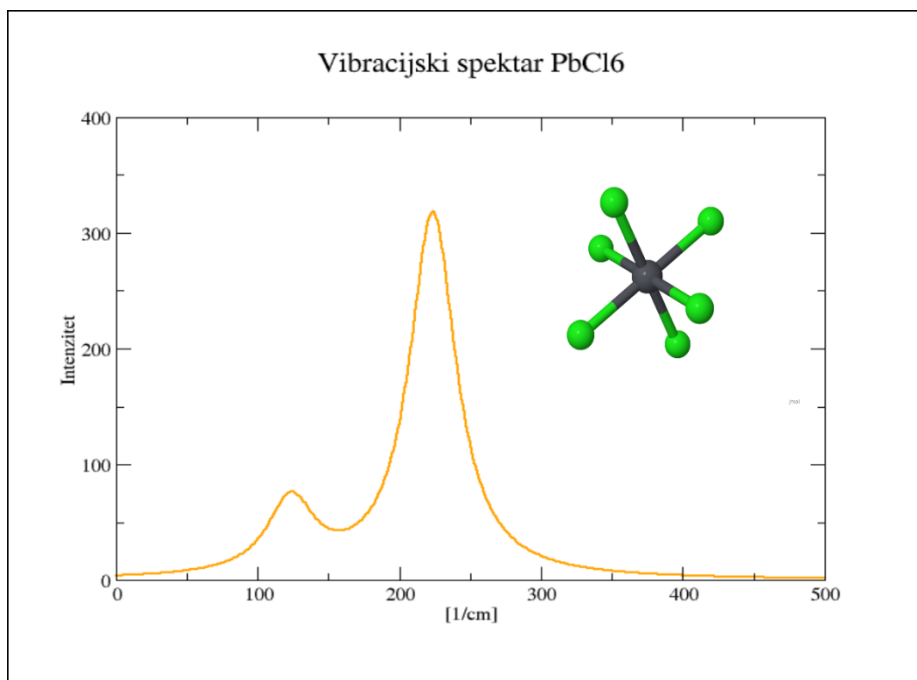


Optimirana struktura PbCl_6^{2-} iona prikazana je na slici (12). Duljina veze između atoma olova i klora iznosi 2,61Å dok su kutovi 90°.



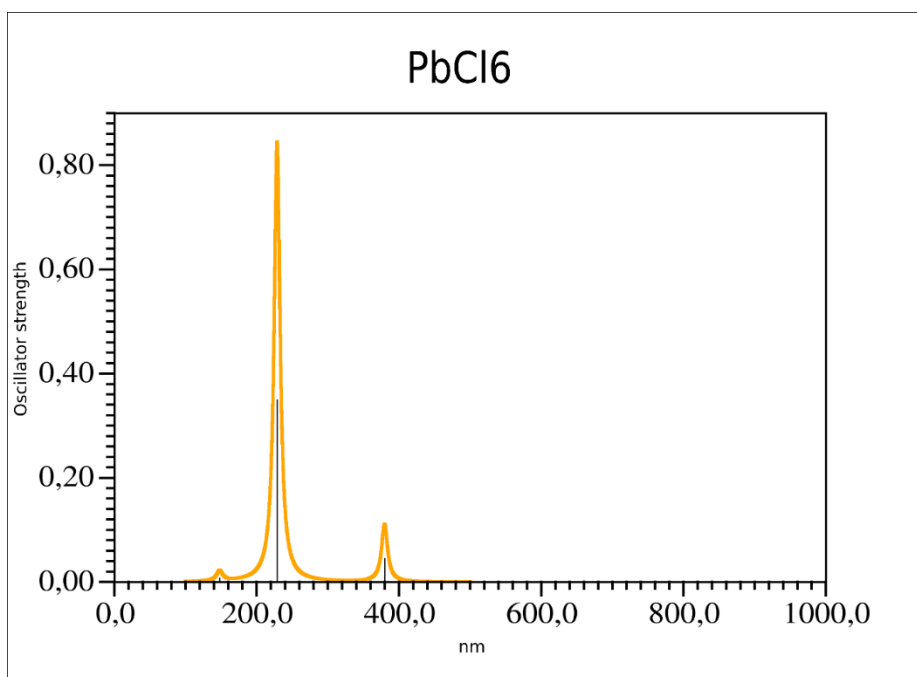
Slika 12: optimirana struktura iona PbCl_6^{2-}

Slika (13) prikazuje vibracijski spektar iona PbCl_6^{2-} u infracrvenom području. Nakon simulacije nije bilo negativnih vibracijskih modova.



Slika 13: vibracijski spektar iona PbCl_6^{2-}

Sljedeća slika prikazuje apsorpcijski spektar PbCl_6^{2-} iona.



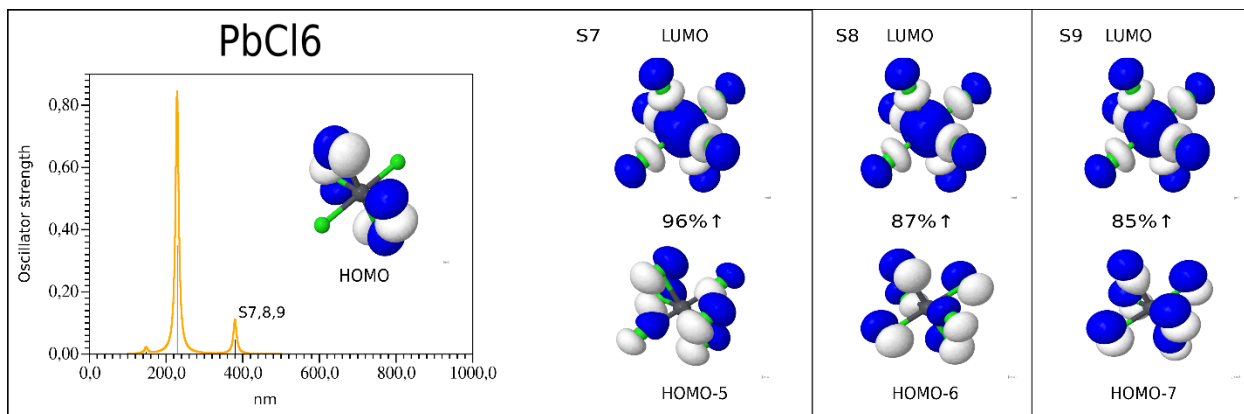
Slika 14: apsorpcijski spektar PbCl_6^{2-} iona

Na slici (14) vide se tri karakteristične vrpce apsorpcijskog spektra. Sve tri vrpce su u ultraljubičastom području spektra. U tablici (2) dane su valne duljine na kojima ion PbCl_6^{2-} apsorpira s najvećim intenzitetom te oznake prijelaza za određenu valnu duljinu.

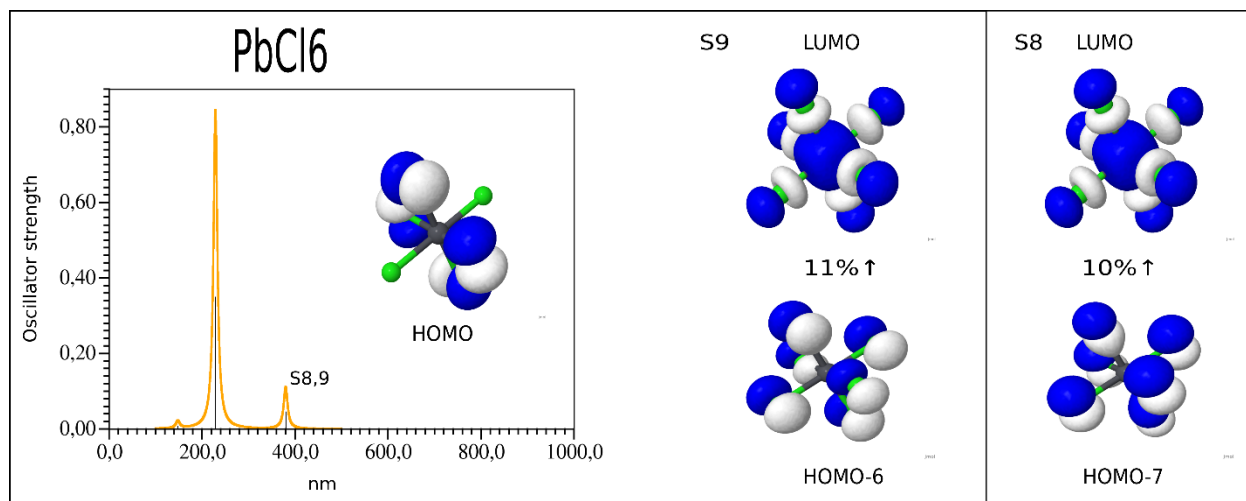
oznaka prijelaza	valna duljina [nm]
S7	379,79
S8	379,79
S9	379,79
S15	228,75
S16	228,75
S17	228,74
S21	147,91
S22	147,91
S23	147,91

Tablica 2: oznake prijelaza i valne duljine apsorpcije za PbCl_6^{2-}

Slike (15) i (16) prikazuju S7, S8 i S9 prijelaze.



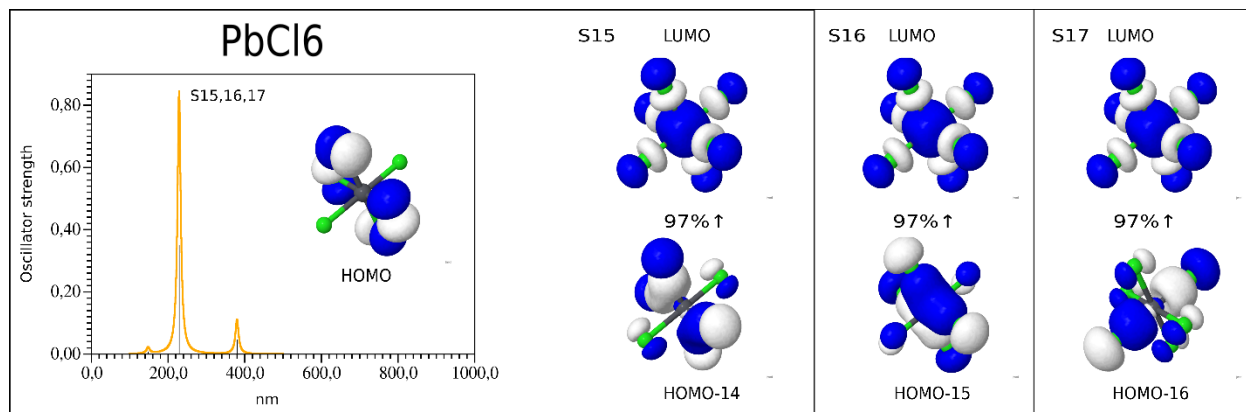
Slika 15: S7, S8 i S9 prijelazi



Slika 16: S8 i S9 prijelazi

U S7 prijelazu sudjeluju dvije orbitale dok kod S8 i S9 prijelaza sudjeluju tri orbitale. S7 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-5 i LUMO s doprinosom od 96%. Kod S8 prijelaza sudjeluju orbitale HOMO-6 i LUMO s doprinosom od 87% te HOMO-7 i LUMO s doprinosom od 10%. S9 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-7 i LUMO s doprinosom od 85% te HOMO-6 i LUMO s doprinosom od 11%.

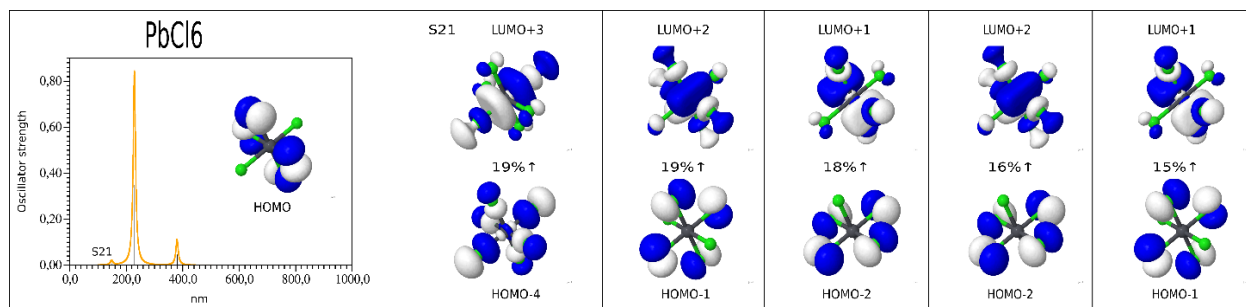
Slika (17) prikazuje S15, S16 i S17 prijelaze.



Slika 17: S15, S16 i S17 prijelazi

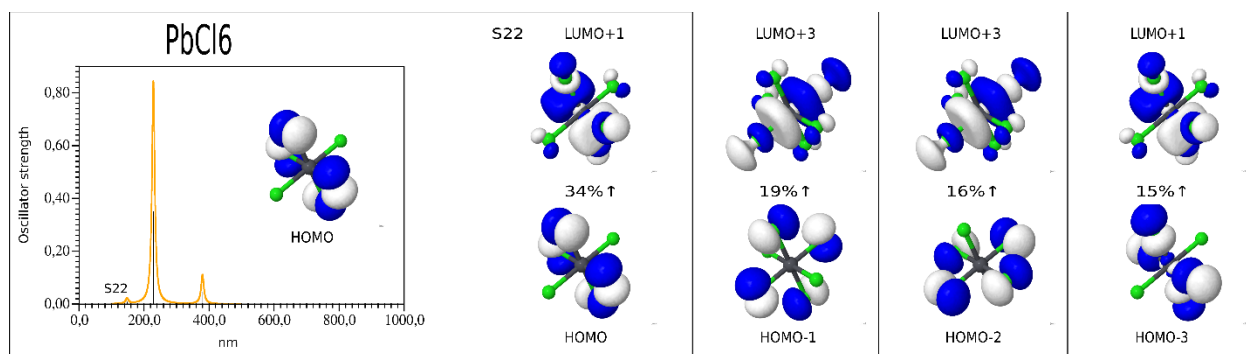
U svakom od prijelaza S15, S16 i S17 sudjeluju po dvije orbitale. S15 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-14 i LUMO, S16 između orbitala HOMO-15 i LUMO te S17 između HOMO-16 i LUMO. Za svaki od prijelaza navedene orbitale doprinose s 97%.

Sljedeće tri slike prikazuju S21, S22 i S23 prijelaze.



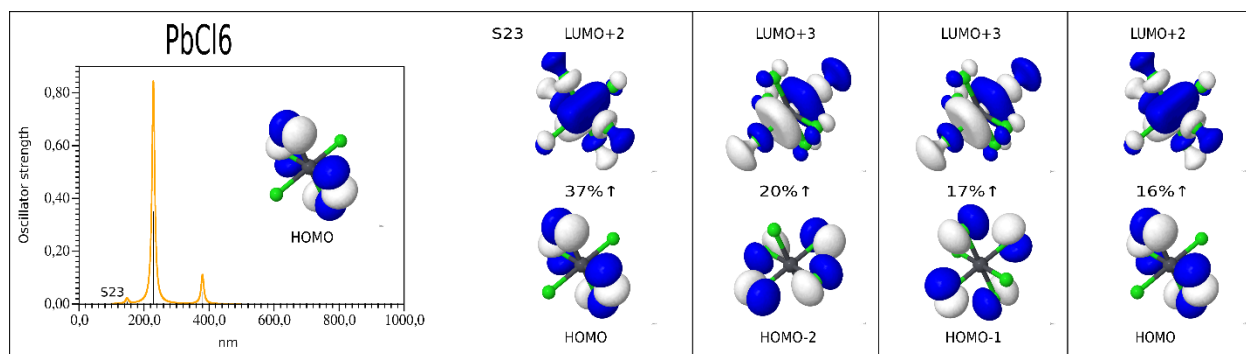
Slika 18: S21 prijelaz

U prijelazu S21 sudjeluje ukupno šest različitih orbitala s pet prijelaza. Prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO-4 i LUMO+3 s doprinosom od 19%, HOMO-1 i LUMO+2 s doprinosom od 19%, HOMO-2 i LUMO+1 s doprinosom od 18%, HOMO-2 i LUMO+2 s doprinosom od 16% te HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 15%.



Slika 19: S22 prijelaz

U prijelazu S22 javljaju se četiri prijelaza koji se odvijaju između šest različitih orbitala. Prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO i LUMO+1 s doprinosom od 34%, HOMO-1 i LUMO+3 s doprinosom od 19%, HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 16% te HOMO-3 i LUMO+1 s doprinosom od 15%.

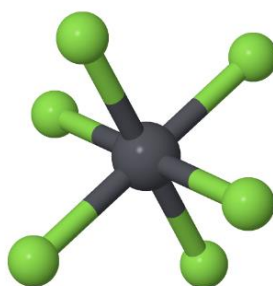


Slika 20: S23 prijelaz

U S23 skupini prijelaza sudjeluje pet različitih orbitala, a prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO i LUMO+2 s doprinosom od 37%, HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 20%, HOMO-1 i LUMO+3 s doprinosom od 17% te HOMO i LUMO+2 s doprinosom od 16%.

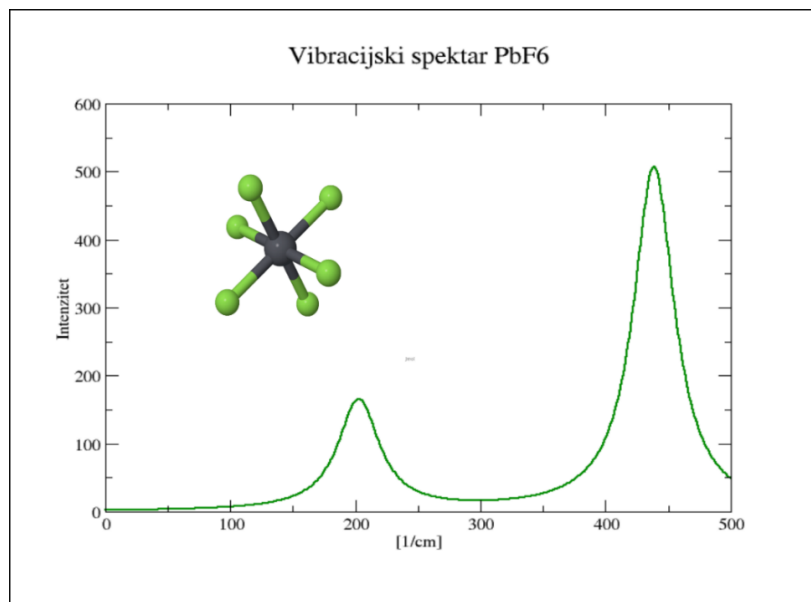


Optimirana struktura PbF_6^{2-} iona prikazana je na slici (21). Duljina veze između atoma olova i fluora iznosi $2,11\text{\AA}$ dok su kutovi 90° .



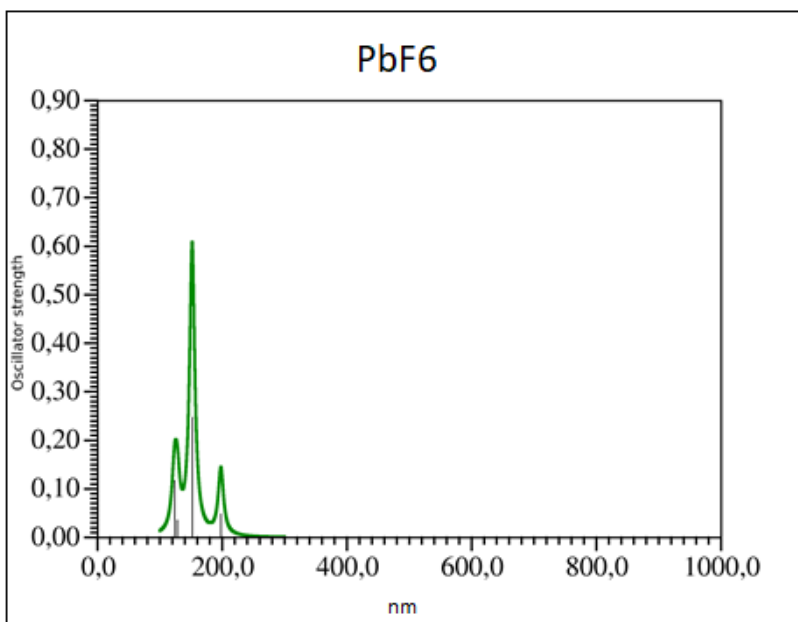
Slika 21: optimirana struktura iona PbF_6^{2-}

Slika (22) prikazuje vibracijski spektar iona PbF_6^{2-} u infracrvenom području. Nakon simulacije nije bilo negativnih vibracijskih modova.



Slika 22: vibracijski spektar iona PbF_6^{2-}

Sljedeća slika prikazuje apsorpcijski spektar PbF_6^{2-} iona.



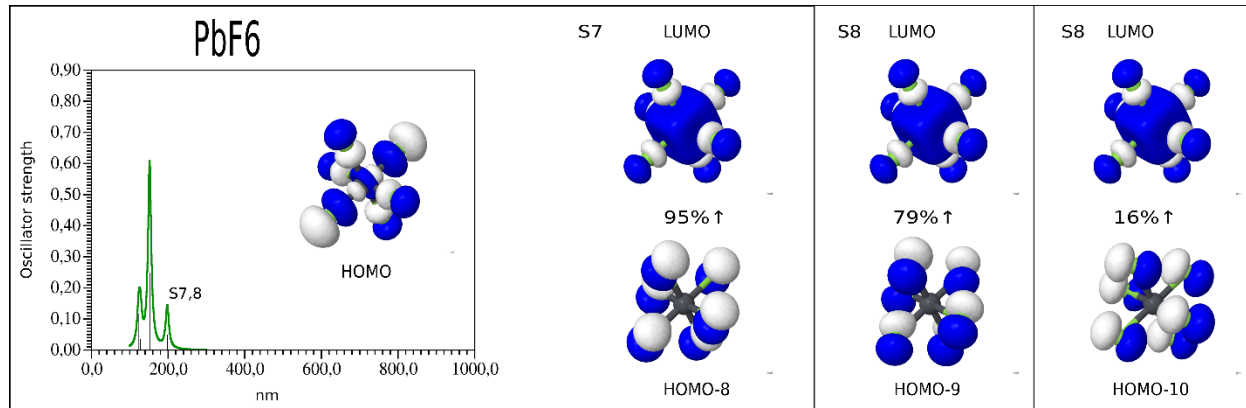
Slika 23: apsorpcijski spektar PbF_6^{2-} iona

Na slici (23) vide se tri karakteristične vrpce apsorpcijskog spektra. Sve tri vrpce su u utraljubičastom području spektra. U tablici (3) dane su valne duljine na kojima ion PbF_6^{2-} apsorbira s najvećim intenzitetom te oznake prijelaza za određenu valnu duljinu.

oznaka prijelaza	valna duljina [nm]
S7	197,84
S8	197,83
S9	197,83
S15	151,77
S16	151,77
S17	151,77
S18	127,92
S19	127,92
S20	127,92
S30	123,55

Tablica 3: oznake prijelaza i valne duljine apsorpcije za PbF_6^{2-}

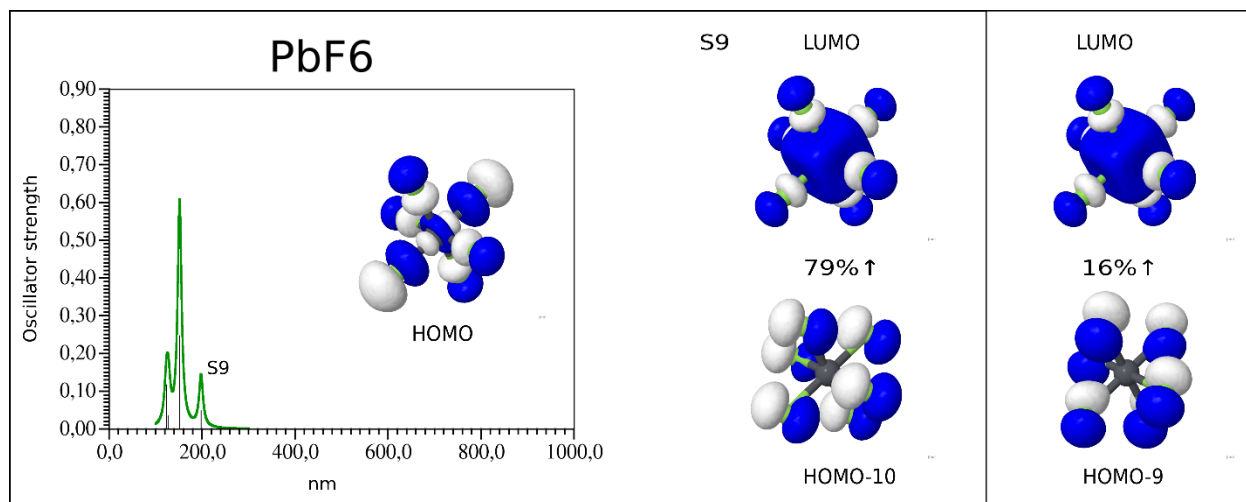
Slika (24) prikazuje S7 i S8 prijelaze.



Slika 24: S7 i S8 prijelazi

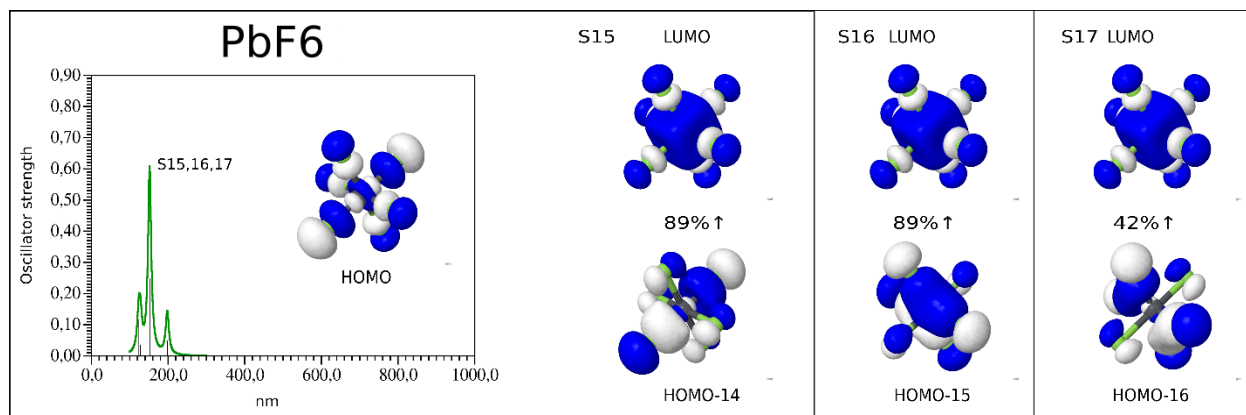
U prijelazima S7 i S8 sudjeluju ukupno četiri orbitale. S7 prijelaz odvija se između HOMO-8 orbitale i LUMO orbitale s doprinosom od 95%, a S8 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-9 i LUMO s doprinosom od 79% te HOMO-10 i LUMO s doprinosom od 16%.

Slika (25) prikazuje S9 prijelaz.



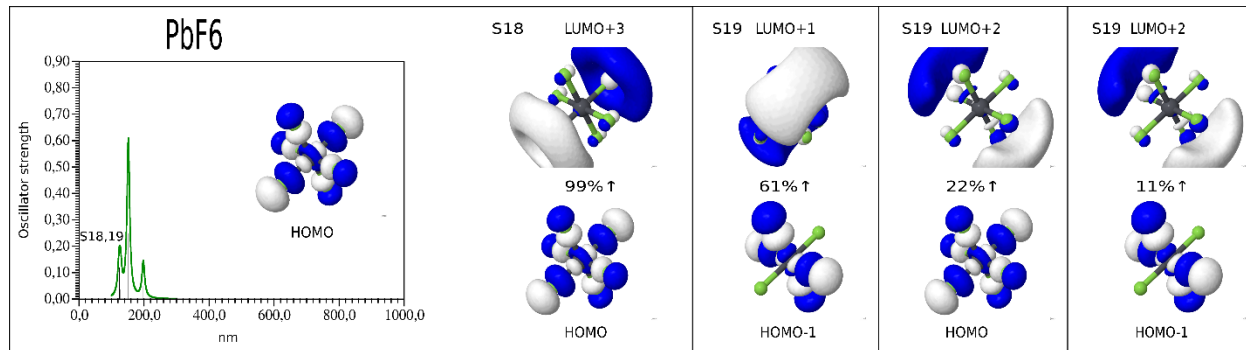
Slika 25: S9 prijelaz

U S9 prijelazu sudjeluju tri orbitale. Prijelaz se odvija između orbitala HOMO-10 i LUMO s doprinosom od 79% te HOMO-9 i LUMO s doprinosom od 16%. Na slici (25) prikazani su prijelazi S15, 16 i 17.



Slika 26: S15, S16 i S17 prijelazi

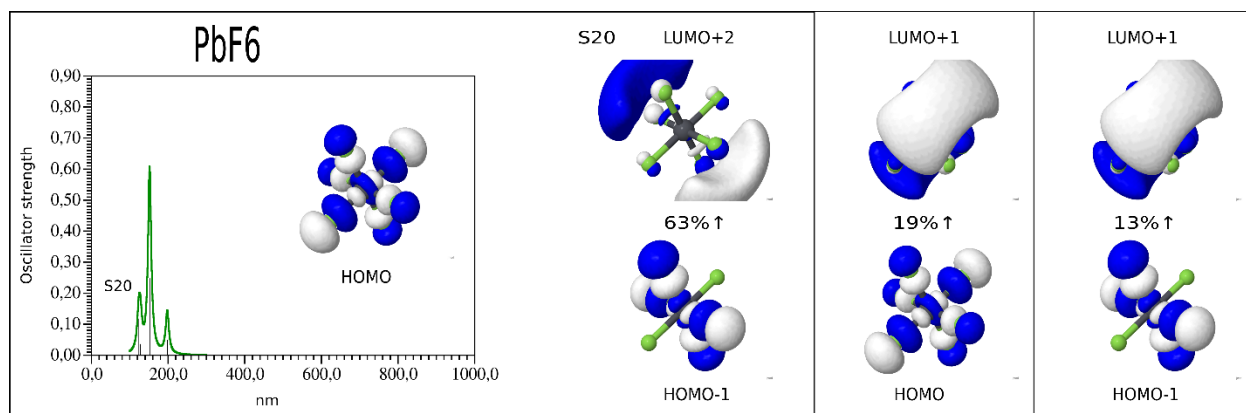
U svakom od prijelaza S15, S16 i S17 sudjeluju po dvije orbitale. S15 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-14 i LUMO, a S16 između orbitala HOMO-15 i LUMO. S15 i S16 prijelaz doprinose s 89%. S17 prijelaz odvija se između HOMO-16 i LUMO orbitala s doprinosom od 42%.



Slika 27: S18 i S19 prijelazi

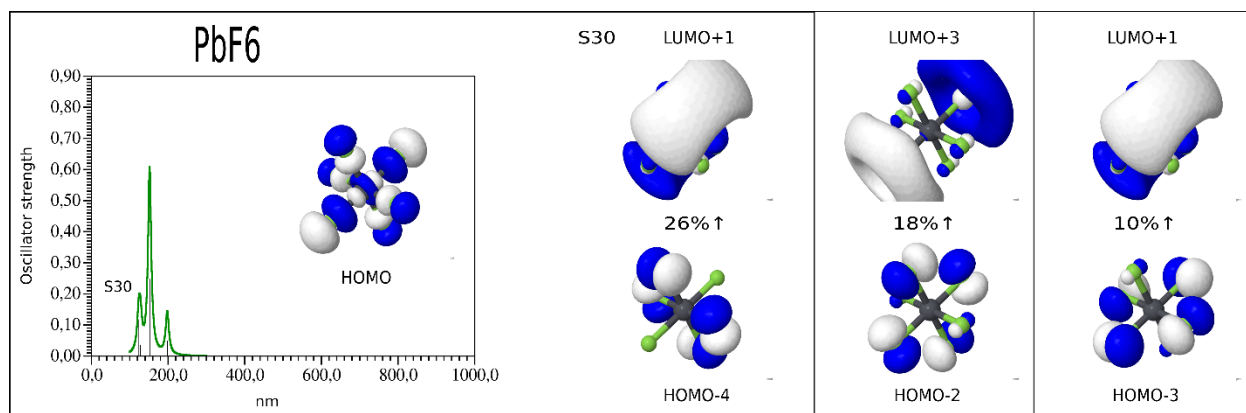
U prijelazima S18 i S19 sudjeluje ukupno pet različitih orbitala. Prijelaz S18 odvija se između orbitala HOMO i LUMO+3 s doprinosom od 99%. Prijelaz S19 odvija se između orbitala HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 61%, HOMO i LUMO+2 s doprinosom od 22% te HOMO-1 i LUMO+2 s doprinosom od 11%.

Sljedeće dvije slike prikazuju S20 i S30 prijelaze.



Slika 28: S20 prijelaz

U prijelazu S20 sudjeluju ukupno četiri različite orbitale s tri prijelaza. Prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO-1 i LUMO+2 s doprinosom od 63%, HOMO i LUMO+1 s doprinosom od 19% te HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 13%.

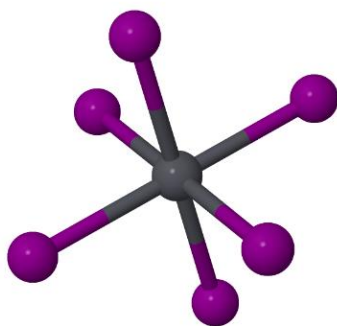


Slika 29: S30 prijelaz

U prijelazu S30 sudjeluje ukupno pet različitih orbitala s tri prijelaza. Prijelazi se odvijaju između orbitala HOMO-4 i LUMO+1 s doprinosom od 26%, HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 18% te HOMO-3 i LUMO+1 s doprinosom od 10%.



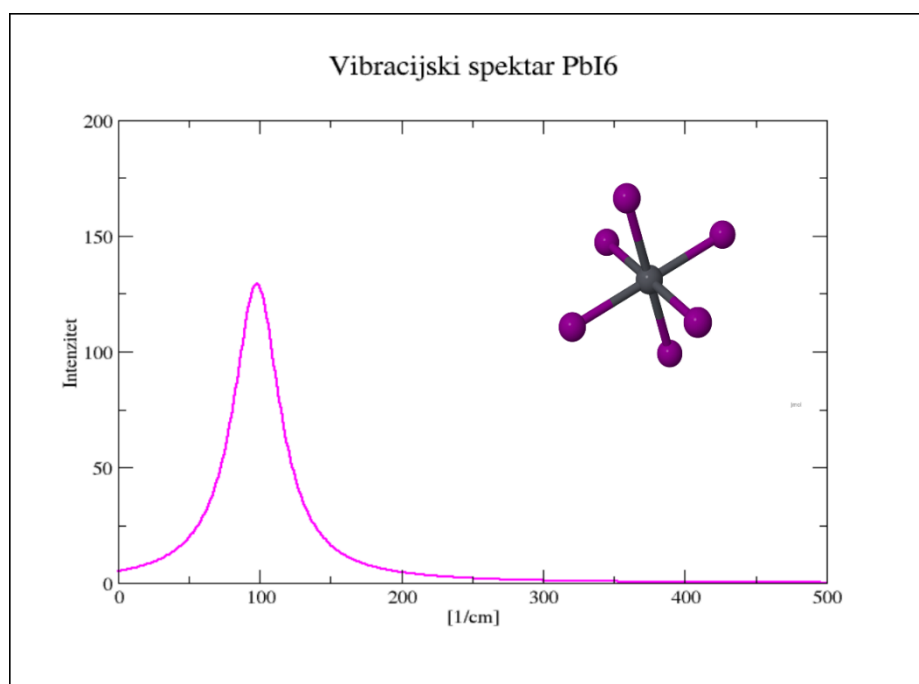
Optimirana struktura PbI_6^{2-} iona prikazana je na slici (30). Duljina veze između atoma olova i joda iznosi 3,07Å dok su kutovi 90°.



Jmol

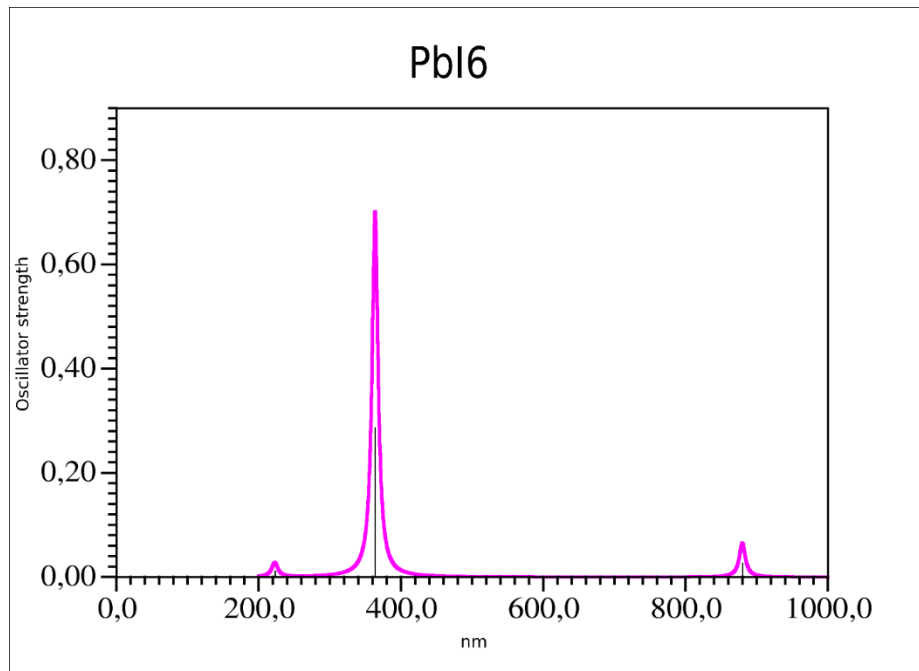
Slika 30: optimirana struktura iona PbI_6^{2-}

Slika (31) prikazuje vibracijski spektar iona PbI_6^{2-} u infracrvenom području. Nakon simulacije nije bilo negativnih vibracijskih modova.



Slika 31: vibracijski spektar iona PbI_6^{2-}

Sljedeća slika prikazuje apsorpcijski spektar PbI_6^{2-} iona.



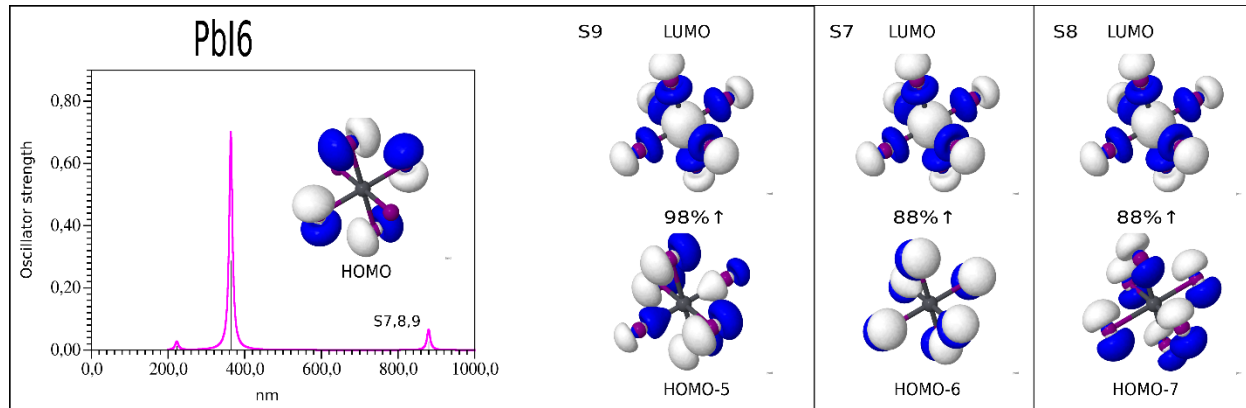
Slika 32: apsorpcijski spektar PbI_6^{2-} iona

Na slici (32) vide se tri karakteristične vrpce apsorpcijskog spektra. Dvije su u ultraljubičastom području, a jedna je u infracrvenom području spektra. U tablici (4) dane su valne duljine na kojima ion PbI_6^{2-} apsorbira s najvećim intenzitetom te oznake prijelaza za određenu valnu duljinu.

oznaka prijelaza	valna duljina [nm]
S7	879,83
S8	879,83
S9	879,82
S15	363,73
S16	363,68
S17	363,68
S21	222,68
S22	222,68
S23	222,67

Tablica 4: oznake prijelaza i valne duljine apsorpcije za PbI_6^{2-}

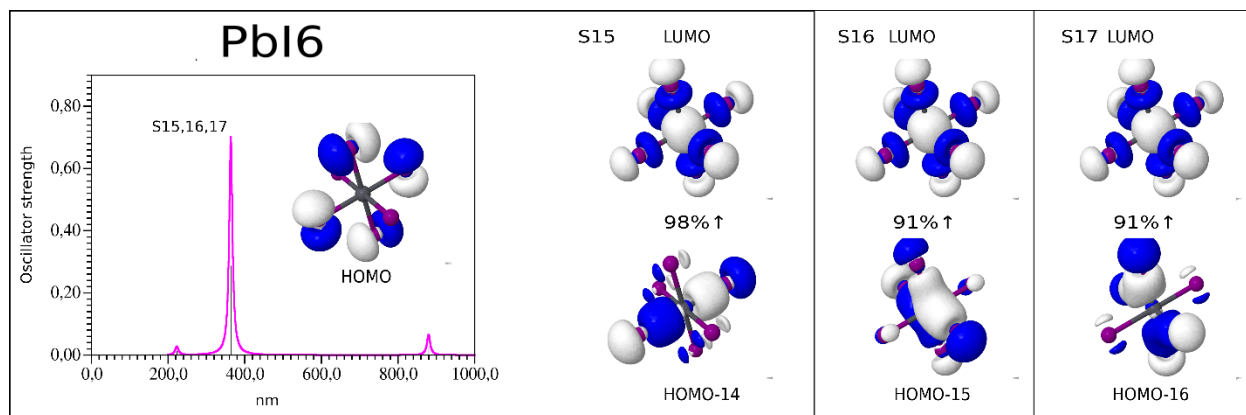
Slika (33) prikazuje S7, S8 i S9 prijelaze.



Slika 33: S7, S8 i S9 prijelazi

U svakom od prijelaza S7, S8 i S9 sudjeluju po dvije orbitale. S9 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-5 i LUMO s doprinosom od 98%, S7 između orbitala HOMO-6 i LUMO s doprinosom od 88% te S8 između HOMO-7 i LUMO s doprinosom od 88%.

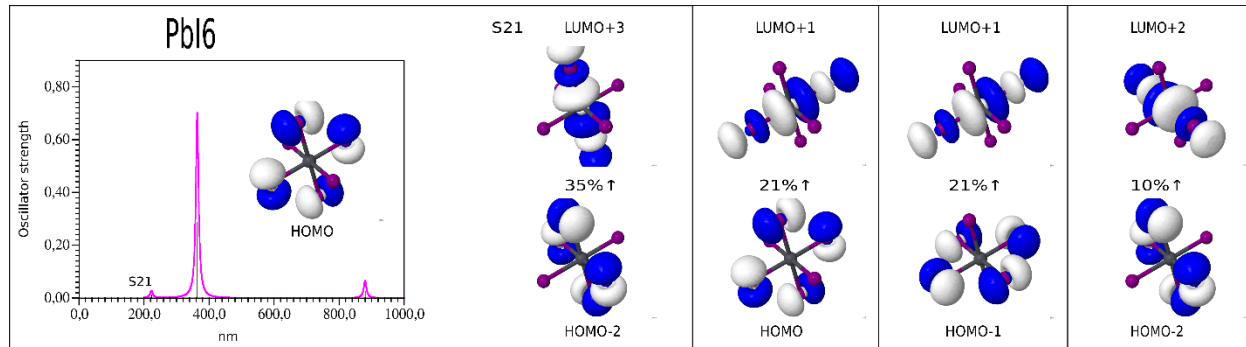
Slika (34) prikazuje prijelaze S15, S16 i S17.



Slika 34: S15, S16 i S17 prijelazi

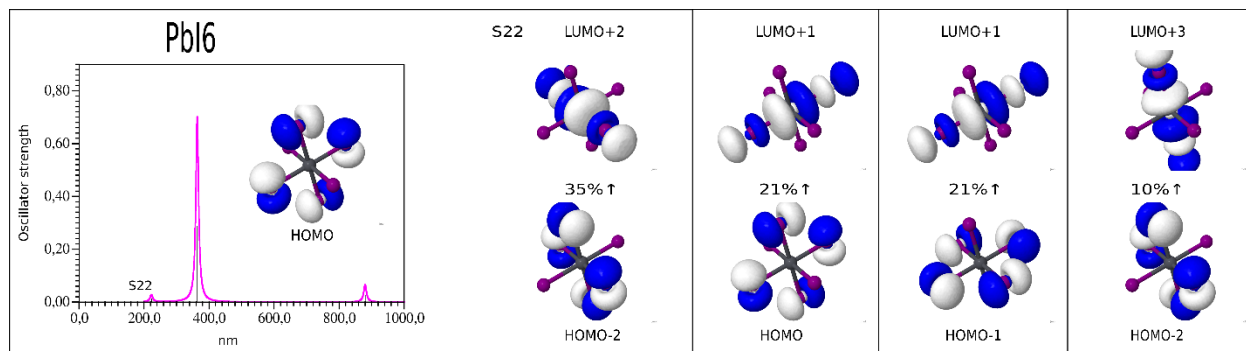
U svakom od prijelaza S15, S16 i S17 sudjeluju po dvije orbitale. S15 prijelaz odvija se između orbitala HOMO-14 i LUMO s doprinosom od 98%, S16 između HOMO-15 i LUMO s doprinosom od 91% te S17 između HOMO-16 i LUMO s doprinosom od 91%.

Sljedeće tri slike prikazuju S21, S22 i S23 prijelaze.



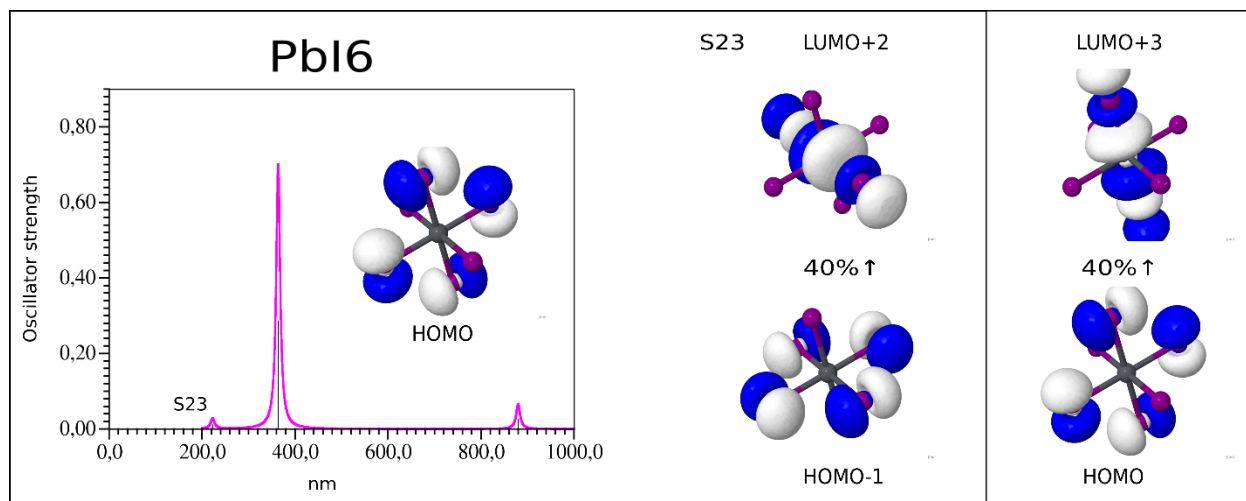
Slika 35: S21 prijelaz

U S21 prijelazu sudjeluje ukupno šest različitih orbitala. Prijelaz se odvija između orbitala HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 35%, HOMO i LUMO+1 s doprinosom od 21%, HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 21% te HOMO-2 i LUMO+2 s doprinosom od 10%.



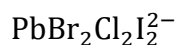
Slika 36: S22 prijelaz

U S22 prijelazu sudjeluje ukupno šest različitih orbitala. Prijelaz se odvija između orbitala HOMO-2 i LUMO+2 s doprinosom od 35%, HOMO i LUMO+1 s doprinosom od 21%, HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 21% te HOMO-2 i LUMO+3 s doprinosom od 10%.

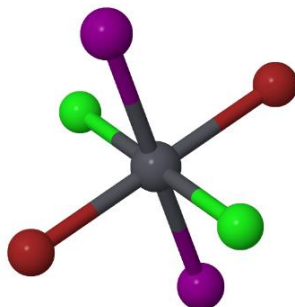


Slika 37: S23 prijelaz

U S23 prijelazu sudjeluju ukupno četiri orbitale. Prijelaz se odvija između orbitala HOMO-1 i LUMO+2 te HOMO i LUMO+3. Oba prijelaza doprinose s 40%.

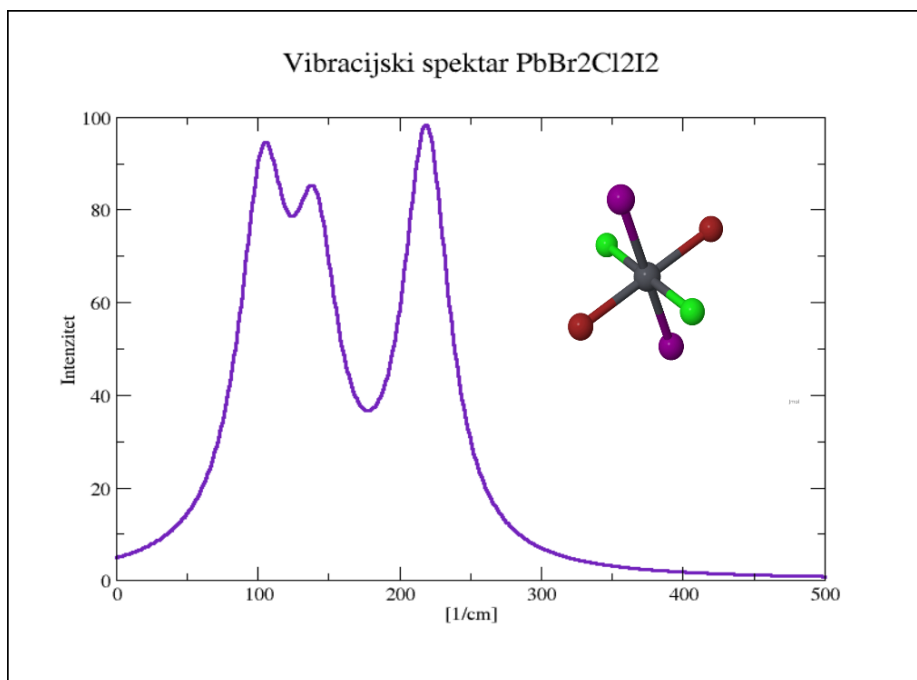


Optimirana struktura $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ iona prikazana je na slici (38). Duljina veze između atoma olova i broma iznosi $2,8\text{\AA}$. Između olova i klora duljina veze iznosi $2,61\text{\AA}$ te između olova i joda $3,05\text{\AA}$. Svi kutovi su 90° .



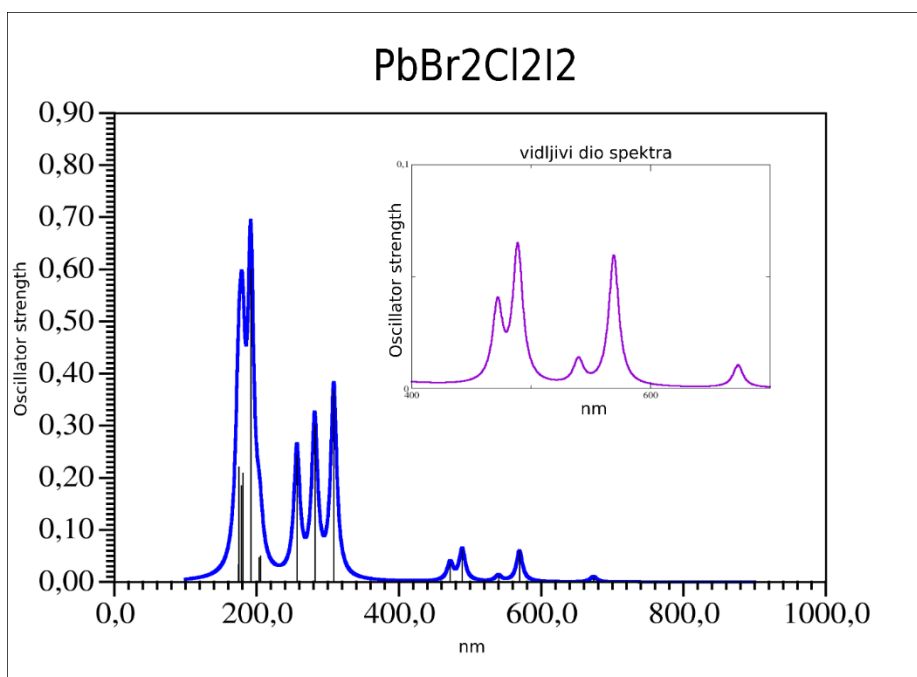
Slika 38: optimirana struktura iona $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$

Slika (39) prikazuje vibracijski spektar iona $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ u infracrvenom području. Nakon simulacije nije bilo negativnih vibracijskih modova.



Slika 39: vibracijski spektar iona $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^-$

Sljedeća slika prikazuje apsorpcijski spektar $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^-$ iona.



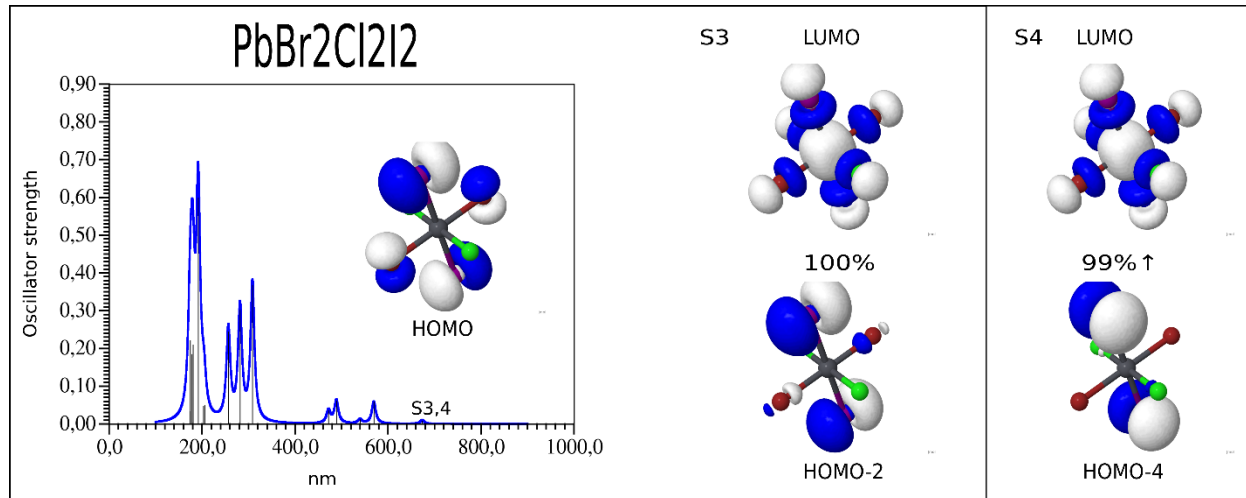
Slika 40: apsorpcijski spektar $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^-$ iona

Na slici (40) vidi se deset karakterističnih vrpca apsorpcijskog spektra. Pet vrpca je u ultraljubičastom području spektra dok je pet vrpca u vidljivom području spektra. U tablici (5) dane su valne duljine na kojima ion $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ apsorbira s najvećim intenzitetom te oznake prijelaza za određenu valnu duljinu.

oznaka prijelaza	valna duljina [nm]
S3	673,56
S4	672,73
S6	569,36
S7	539,71
S8	488,94
S10	472,01
S15	308,37
S16	281,62
S17	256,59
S18	205,13
S19	202,89
S22	191,77
S25	180,64
S26	178,52
S29	174,51
S30	174,39

Tablica 5: oznake prijelaza i valne duljine apsorpcije za $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$

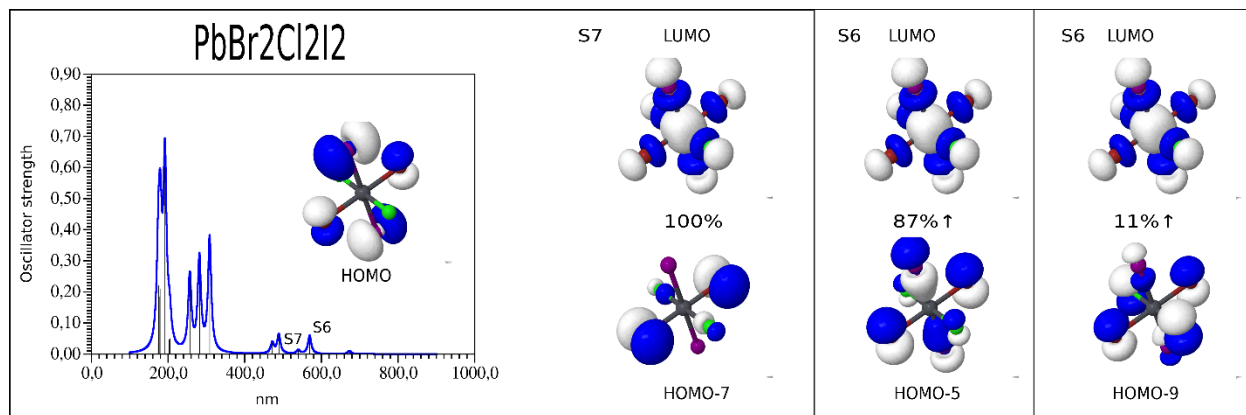
Slika (41) prikazuje S3 i S4 prijelaze.



Slika 41: S3 i S4 prijelazi

U prijelazima S3 i S4 sudjeluju po dvije orbitale. Prijelaz S3 odvija se između orbitala HOMO-2 i LUMO s doprinosom od 100%, a prijelaz S4 između orbitala HOMO-4 i LUMO s doprinosom od 99%.

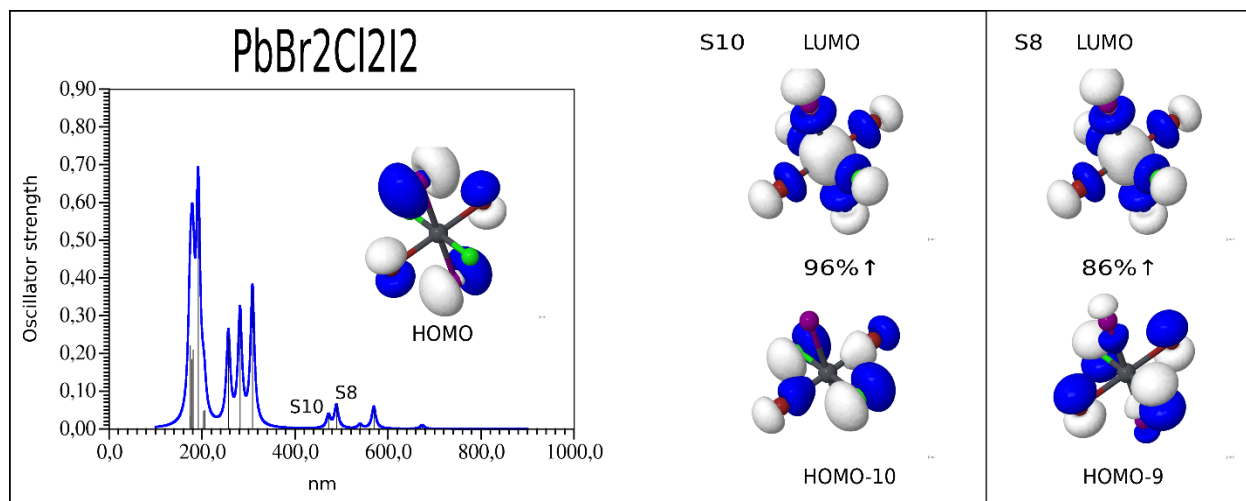
Slika (42) prikazuje S6 i S7 prijelaze.



Slika 42: S6 i S7 prijelazi

U prijelazu S7 sudjeluju dvije orbitale i prijelaz se odvija između HOMO-7 i LUMO s doprinosom od 100%. U prijelazu S6 sudjeluju ukupno tri orbitale. Prijelaz S6 odvija se između HOMO-5 i LUMO s doprinosom od 87% te HOMO-9 i LUMO s doprinosom od 11%.

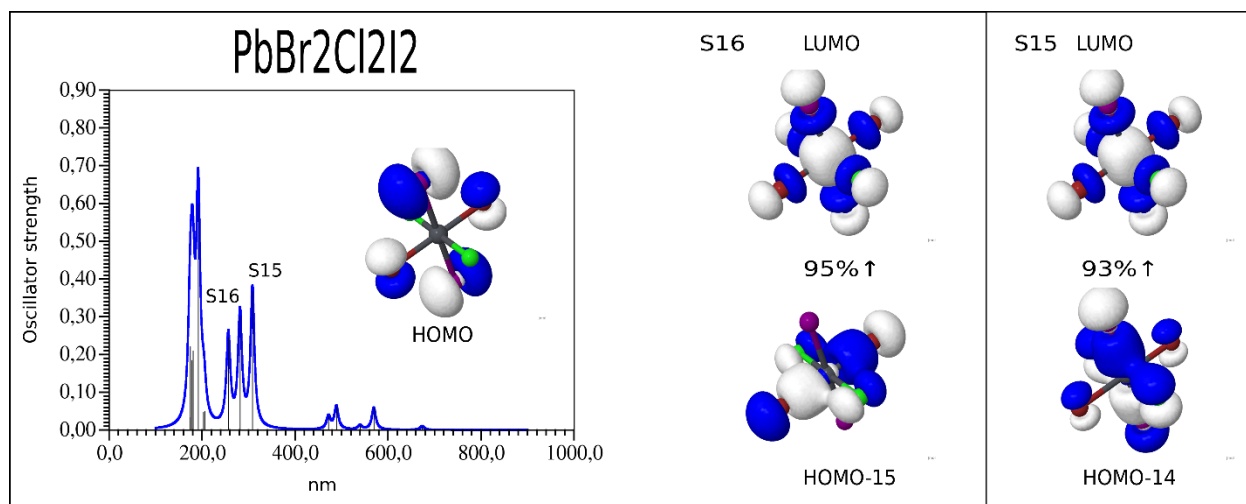
Slika (43) prikazuje S8 i S10 prijelaze.



Slika 43: S8 i S10 prijelazi

U svakom od prijelaza S8 i S10 sudjeluju po dvije orbitale. Prijelaz S10 odvija se između orbitala HOMO-10 i LUMO s doprinosom od 96%, a prijelaz S8 između HOMO-9 i LUMO s doprinosom od 86%.

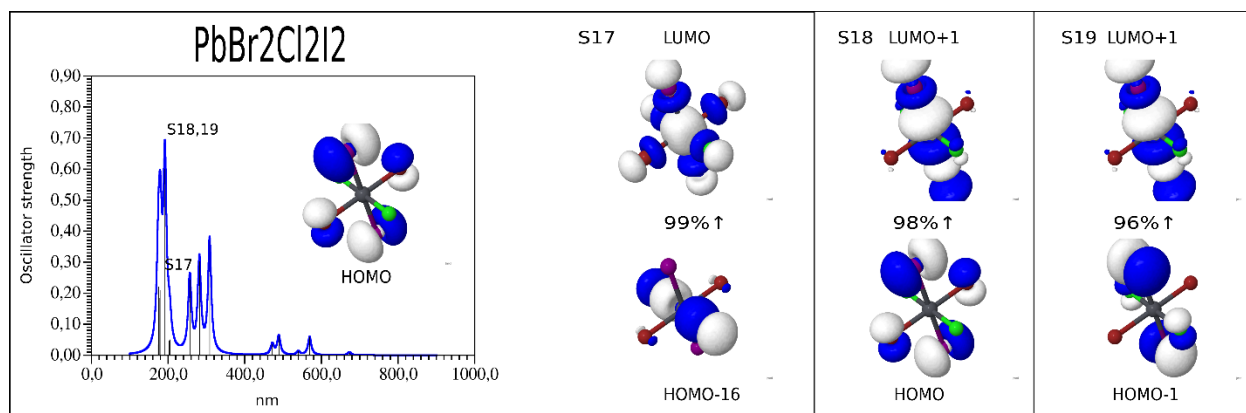
Sljedeća slika prikazuje S15 i S16 prijelaze.



Slika 44: S15 i S16 prijelazi

U svakom od prijelaza S15 i S16 sudjeluju po dvije orbitale. Prijelaz S16 odvija se između orbitala HOMO-15 i LUMO s doprinosom od 95%, a prijelaz S15 između HOMO-14 i LUMO s doprinosom od 93%.

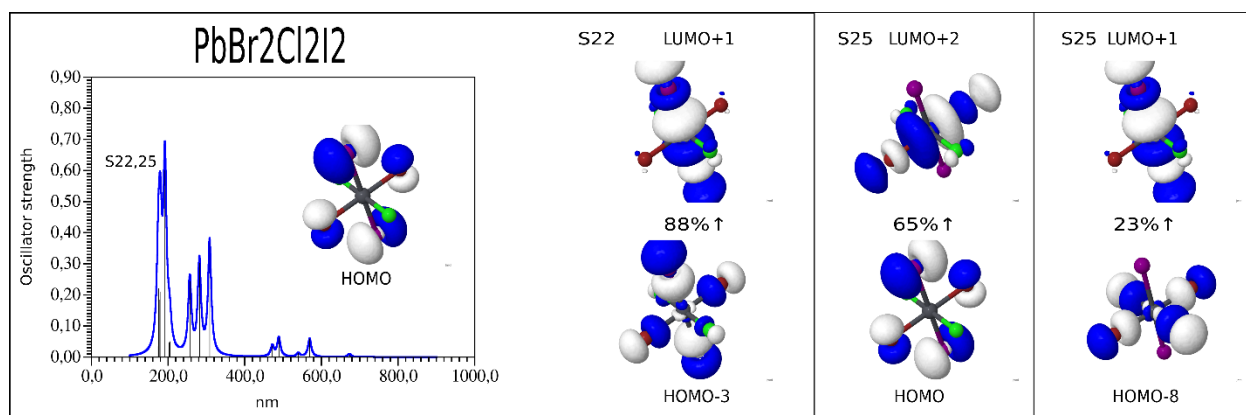
Slika (45) prikazuje S17, S18 i S19 prijelaze.



Slika 45: S17, S18 i S19 prijelazi

U svakom od prijelaza S17, S18 i S19 sudjeluju po dvije orbitale. Prijelaz S17 odvija se između orbitala HOMO-16 i LUMO s doprinosom od 99%, S18 između HOMO i LUMO+1 s doprinosom od 98% te S19 između HOMO-1 i LUMO+1 s doprinosom od 96%.

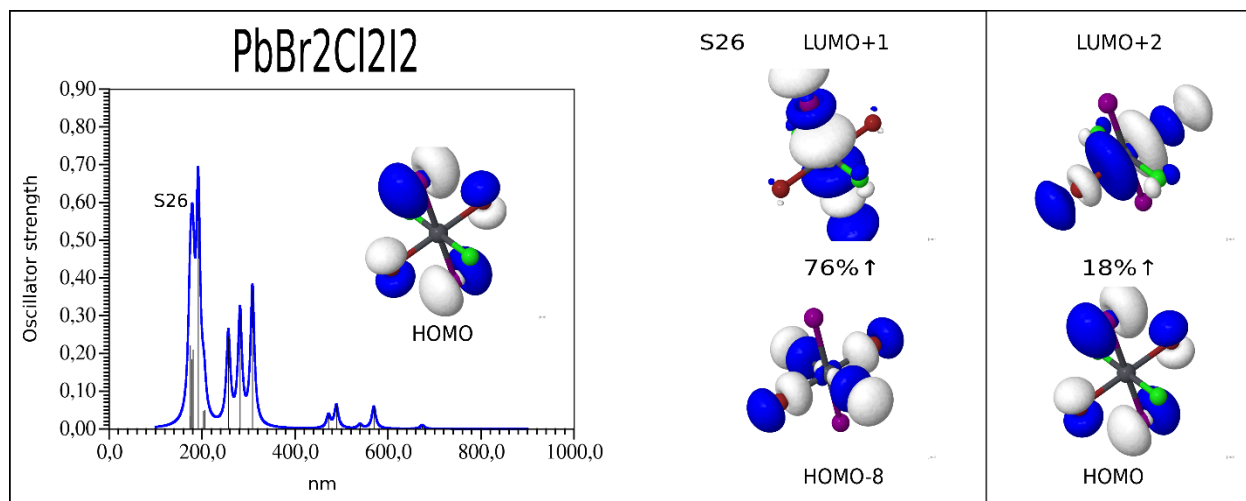
Slika (46) prikazuje S22 i S25 prijelaze.



Slika 46: S22 i S25 prijelazi

U prijelazu S22 sudjeluju dvije orbitale i prijelaz se odvija između HOMO-3 i LUMO+1 s doprinosom od 88%. U prijelazu S25 sudjeluju ukupno 4 orbitale. Prijelaz S25 odvija se između orbitala HOMO i LUMO+2 s doprinosom od 65% te HOMO-8 i LUMO+1 s doprinosom od 23%.

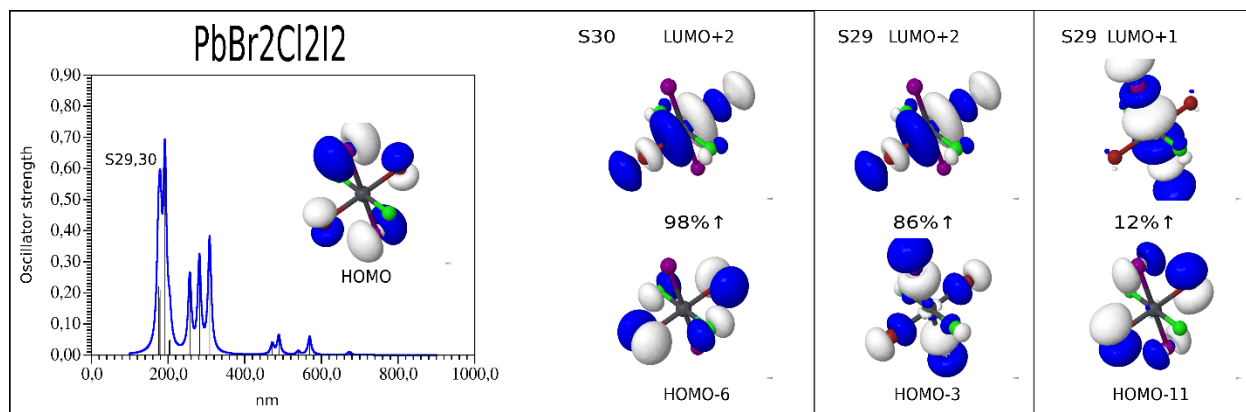
Slika (47) prikazuje S26 prijelaz.



Slika 47: S26 prijelaz

U S26 prijelazu sudjeluju ukupno četiri orbitale. Prijelaz se odvija između orbitala HOMO-8 i LUMO+1 s doprinosom od 76% te HOMO i LUMO+2 s doprinosom od 18%.

Na sljedećoj slici prikazani su S29 i S30 prijelazi.



Slika 48: S29 i S30 prijelazi

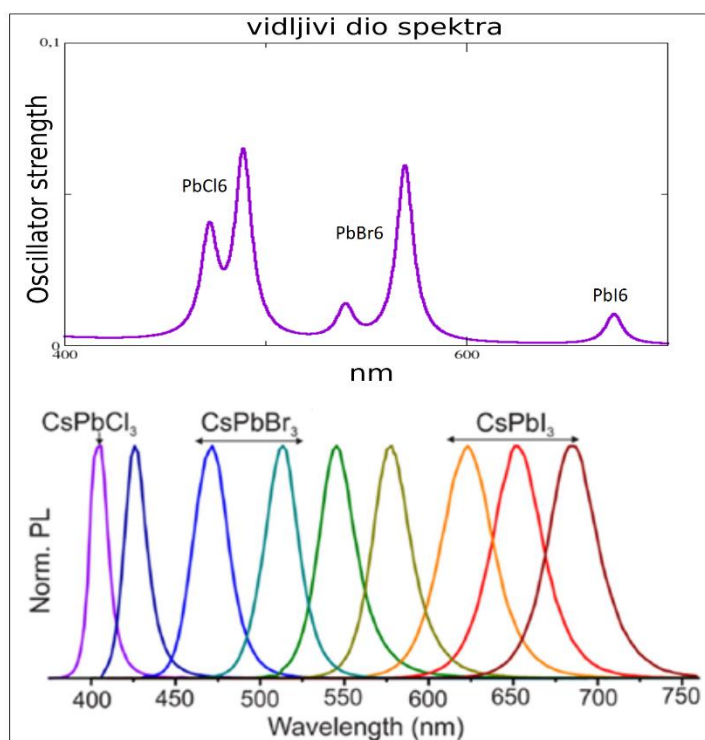
U prijelazu S30 sudjeluju dvije orbitale i prijelaz se odvija između HOMO-6 i LUMO+2 s doprinosom od 98%. U prijelazu S29 sudjeluju ukupno 4 orbitale. Prijelaz S29 odvija se između orbitala HOMO-3 i LUMO+2 s doprinosom od 86% te HOMO-11 i LUMO+1 s doprinosom od 12%.

Apsorpcijski spektri pojedinačnih iona u kojima su osim atoma olova samo atomi broma, klora, fluora i joda imaju po tri vrpce većeg intenziteta. Samo ion PbBr_6^{2-} ima maksimum intenziteta

vrpce u vidljivom dijelu spektra na valnoj duljini od 537,59 nm. Maksimumi ostale dvije vrpce su u ultraljubičastom dijelu spektra. Ioni PbCl_6^{2-} i PbF_6^{2-} imaju sve maksimume vrpce u ultraljubičastom dijelu spektra dok ion PbI_6^{2-} ima maksimum jedne vrpce u infracrvenom dijelu spektra te dva maksimuma u ultraljubičastom dijelu spektra. Svi ioni osim PbF_6^{2-} imaju dio intenziteta apsorpcije u vidljivom dijelu spektra dok ion PbF_6^{2-} nema intenziteta u vidljivom dijelu spektra. Cilj simulacija je dobiti apsorpcijski spektar pojedinačnih iona i zatim kombinacijom atoma dobiti složeniji ion, u ovom slučaju ion $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$, koji će imati maksimume određenih vrpce i u vidljivom dijelu spektra. Za složeniji ion koristimo atome broma, klora i joda. Atome fluora ne koristimo jer ion PbF_6^{2-} nema nikakve apsorpcije u vidljivom dijelu spektra. Apsorpcijski spektar iona $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ ima pet vrpce s maksimumima u vidljivom dijelu spektra te pet vrpce s maksimumima u ultraljubičastom dijelu spektra. Kombinacija atoma je zadovoljila uvjet da dobiveni složeniji ion apsorbira i u vidljivom dijelu spektra. Ion $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ apsorbira na valnim duljinama od oko 472 nm, 489 nm, 540 nm, 569 nm te 673 nm. Promatrani složeniji ion samo je jedna od mogućnosti slaganja atoma. Daljnje mogućnosti slaganja atoma te simulacije mogu ići u smjeru povećanja vrpce u vidljivom dijelu spektra te u smjeru povećanja intenziteta za apsorpciju u vidljivom dijelu spektra.

9 ZAKLJUČAK

Potrebne simulacije uspješno su se izvršile. Iz rezultata se može vidjeti da ioni olovnog halidnog perovskita s jednom vrstom halogenom elementa imaju slabu apsorpciju u vidljivom dijelu spektra (valne duljine od 400 nm do 700 nm). Od svih iona, samo ion s atomom broma ima jednu vrpcu s maksimumom intenziteta u vidljivom dijelu spektra. Ostali ioni uglavnom imaju vrpce s maksimumom apsorpcije u području ultraljubičastih valnih duljina, osim iona s atomom joda koji ima jednu vrpcu maksimuma u infracrvenom dijelu spektra. Dobiveni rezultati mogu se usporediti s eksperimentalnim rezultatima apsorpcijskog spektra koji su dobiveni za perovskit CsPbX_3 [44]. Na slici (48) prikazan je apsorpcijski spektar za $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ ion u vidljivom dijelu dobiven simulacijom te eksperimentalno određen apsorpcijski spektar za olovni halidni perovskit s atomom cezija kao pozitivnim kationom.



Slika 49: apsorpcijski spektar za $\text{PbBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2^{2-}$ ion u vidljivom dijelu dobiven simulacijom i eksperimentalni rezultati apsorpcijskog spektra za perovskit CsPbX_3 (slika preuzeta iz reference [44])

Sa slike (49) može se vidjeti da se eksperimentalni rezultati dobro slažu s rezultatima dobivenim simulacijom. Prvo ćemo usporediti spektre pojedinačnih iona. Perovskit CsPbBr_3 apsorbira u području vidljivog dijela spektra u području od otprilike 450 nm do 550 nm. Jedan od maksimuma apsorpcije dobiven simulacijom za PbBr_6^{2-} ion je na valnoj duljini od 537,59 nm. Na slici se može

vidjeti da perovskit CsPbCl_3 apsorbira u području od otprilike 350 nm do 450 nm. Simulacijom je za PbCl_6^{2-} ion dobiven jedan od maksimuma apsorpcije na valnoj duljini od 379,79 nm. Također, eksperimentalni rezultati za perovskit CsPbI_3 pokazuju da apsorbira u području od otprilike 600 nm do 750 nm. Valna duljina maksimuma apsorpcije dobivena simulacijom za PbI_6^{2-} ion iznosi 879,83 nm. Perovskit CsPbF_3 je zanimljiv za apsorpciju, ali ga nismo uzeli u obzir jer svi perovskiti dobro apsorbiraju u UV dijelu spektra. Zbog toga se atom fluora nije koristio kod računanja apsorpcijskog spektra iona s više halogenih elemenata. Ion koji se sastoji od atoma broma, klora i joda ima složeniji apsorpcijski spektar. On apsorbira na više valnih duljina u vidljivom dijelu spektra. Valne duljine apsorpcije složenog iona su oko 472 nm, 489 nm, 540 nm, 569 nm te 673 nm. Kod vidljivog spektra složenog iona pojedini halogeni elementi doprinose u dijelu spektra koji je sličan onome za perovskite CsPbX_3 s istim halogenim elementom, što nam potvrđuje uspješnost simulacije. Iako ion s više različitih halogenih atoma apsorbira na više valnih duljina u vidljivom dijelu spektra, intenziteti apsorpcije su relativno mali. Daljnje istraživanje može ići u smjeru povećanja intenziteta apsorpcije te u smjeru povećanja broja valnih duljina u vidljivom dijelu spektra na kojima određeni ion, odnosno perovskit apsorbira. Promjene intenziteta i valnih duljina apsorpcije mogu se vršiti drukčijom kombinacijom atoma halogenih elemenata te drukčijim odabirom pozitivnog iona koji se nalazi unutar perovskita. Prilikom odabira halogenih elemenata i pozitivnih iona treba voditi računa o tome da je takav perovskit moguće sintetizirati te da ima nisku cijenu. U protivnom, unatoč mogućim dobrim apsorpcijskim svojstvima, zbog cijene neće ući u širu primjenu u solarnim ćelijama. Glavni zaključak je da se mogu promatrati osnovni građevni elementi kristala i optimizacijom njihovih optičkih svojstava poboljšati i sami kristalni materijal u konačnici.

10 LITERATURA

- [1] N. Zettili. Quantum Mechanics: Concepts and Applications. USA: John Wiley & Sons, Ltd. (2001)
- [2] R.S. Mulliken. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General Considerations. Phys. Rev. 41, 49-71 (1932, Jul)
- [3] P. Atkins, R. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. USA: Oxford University Press Inc. (2005)
- [4] https://www.periodni.com/enig/kemijska_veza_teorija_valentne_veze.html, zadnji pristup: listopad, 2018.
- [5] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. USA: John Wiley and Sons, Ltd. (2004)
- [6] https://www.reed.edu/chemistry/roco/Density/images/water_rho_relief_large.jpg, zadnji pristup: listopad, 2018.
- [7] Alan J. Shusterman, Gwendolyn P. Shusterman. Teaching chemistry with electron density models. Journal of Chemical Education 74, 7 (1997, Jul)
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136, B864 – B871 (1964, Nov)
- [9] W. Kohn, L. J. Sham. Self – consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. 140, A1133 - A1138 (1965, Nov)
- [10] F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. USA: John Wiley and Sons, Ltd. (2007)
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin – dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Canadian Journal of Physics 58, 1200 – 1211 (1980)
- [12] John P. Perdew, Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron – gas correlation energy. Phys. Rev. 45, 13244 – 13249 (1992, Jun)
- [13] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. The Journal of Physical Chemistry 100, 12974 – 12980 (1996, Aug)

- [14] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters* 157, 200 – 206 (1989, May)
- [15] John P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange – correlation hole of a many – electron system. *Phys. Rev.* 54, 16533 – 16539 (1996, Dec)
- [16] C. Adamo, V. Barone. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters. *Chemical Physics Letters* 274, 242 – 250 (1997, Aug)
- [17] Axel D. Becke. Density – functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 98, 5648 (1998, Aug)
- [18] Takeshi Yanai, David P. Tew, Nicholas C. Handy. A new hybrid exchange – correlation functional using the Coulomb – attenuating method (CAM – B3LYP). *Chemical Physics Letters* 393, 51 – 57 (2004, Jun)
- [19] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross. Time – dependent density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry* 55, 427 – 455 (2004, Jun)
- [20] D. Griffiths. *Introduction to Elementary Particles*. USA: Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. (2008)
- [21] Bruce T. Draine, Piotr J. Flatau. Discrete – dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America* 11, 1491 – 1499 (1994)
- [22] Erich Runge, E. K. U. Gross. Density functional theory of time – dependent systems. *Physical Review Letters* 52 (1984, Mar)
- [23] E. K. U. Gross, W. Kohn. Time – dependent density functional theory. *Advances in Quantum Chemistry* 21, 255 – 291 (1990)
- [24] Andreas Savin. *Recent Advances in Computational Chemistry: Volume*. World Scientific, 129 - 153 (1995)
- [25] Robert van Leeuwen. Causality and symmetry in time – dependent density functional theory. *Phys. Rev. Lett.* 80, 1280 – 1283 (1998, Feb)

- [26] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics Jetp* 20 (1965, May)
- [27] M. A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Nogueira, E. K. U. Gross, A. Rubio. *Fundamentals of time – dependent density functional theory*. Springer (2012)
- [28] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.* 36, 57 – 64 (1930, Jul)
- [29] E. Van Lenthe, E. J. Baerends. Optimized slater – type basis sets for the element 1 – 118. *Journal of Computational Chemistry* 24, 1142 – 1156 (2003, May)
- [30] S. F. Boys. Electronic wave functions – I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *The Royal Society* 200, 542 – 554 (1950, Feb)
- [31] Ansgar Schäfer, Hans Horn, Reinhart Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* 97, 2571 (1992, May)
- [32] Jingjing Zheng, Xuefei Xu, Donald G. Truhlar. Minimally augmented Karlsruhe basis sets. *Theoretical Chemistry Accounts* 128, 295 – 305 (2011, Feb)
- [33] <http://www.turbomole-gmbh.com/turbomole-manuals.html>, zadnji pristup: studeni, 2018.
- [34] Son – Tung Ha, Rui Su, Jun Xing, Qing Zhang, Qihua Xiong. Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chemical Science* 8, 2522 – 2536 (2017)
- [35] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Swee Sien Lim, Natalia Yantara, Xinfeng Liu, Dharani Sabba, Michael Gratzel, Subodh Mhaisalkar, Tze Chien Sum. Low – temperature solution – processed wavelength – tunable perovskites for lasing. *Nature Materials* 13, 476 – 480 (2014)
- [36] Dong Shi, Valerio Adinolfi, Riccardo Comin, Mingjian Yuan, Erkki Alarousu, Andrei Buin, Yin Chen, Sjoerd Hoogland, Alexander Rothenberger, Khabiboulakh Katsiev, Yaroslav Losovyj, Xin Zhang, Peter A. Dowben, Omar F. Mohammed, Edward H. Sargent, Osman M. Bakr. Low trap – state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* 347, 519 – 522 (2015, Jan)
- [37] Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, Henry J. Snaith. Electron – hole

diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* 342, 341 – 344 (2013, Oct)

[38] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, Tze Chien Sum. Long – range balanced electron – and hole – transport lengths in organic – inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* 342, 344 – 347 (2013, Oct)

[39] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible – light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* 131, 6050 – 6051 (2009, Apr)

[40] Xiong Li, Dongqin Bi, Chenyi Yi, Jean – David Décoppet, Jingshan Luo, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel. A vacuum flash – assisted solution process for high – efficiency large – area perovskite solar cells. *Science* 353, 58 – 62 (2016, Jun)

[41] Chr. Kn. Møller. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides. *Nature* 182, 1436 (1958, Nov)

[42] Luciana C. Schmidt, Antonio Pertegás, Soranyel González – Carrero, Olga Malinkiewicz, Said Agouram, Guillermo Minguez Espallargas, Henk J. Bolink, Raquel E. Galian, Julia Pérez – Prieto. Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. *Journal of the American Chemical Society* 136, 850 – 853 (2014, Jan)

[43] He Huang, Lakshminarayana Polavarapu, Jasmina A. Sichert, Andrei S. Sussha, Alexander S. Urban, Andrey L. Rogach. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications. *NPG Asia Materials* 8, e328 (2016)

[44] Loredana Protesescu, Sergii Yakulin, Maryna I. Bodnarchuk, Franziska Krieg, Riccarda Caputo, Christopher H. Hendon, Ruo Xi Yang, Aron Walsh, Maksym V. Kovalenko. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($\text{CsPbX}_3, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *American Chemical Society* 15, 3692 – 3696 (2015, Jan)

DODATAK A

A.1 – OPTIMIZACIJA STRUKTURE

U ovom radu, za optimizaciju iona korišten je program *Turbomol*, a za računanje apsorpcijskog spektra program *Dalton*. Oba programa korištena su u *Linux* operacijskom sustavu. Prije pokretanja programa za optimizaciju potrebno je približno odrediti strukturu u nekom programu za grafičko crtanje struktura kao što je npr. program *Avogadro* ili *Jmol* te zatim strukturu spremiti u obliku xyz koordinata, npr. *naziv_iona.xyz*. Koordinate jedne od struktura korištene za optimizaciju prikazane su na slici (50).

```
7
Pb      0.000000      0.000000      0.000000
Br      0.000000      0.000000      2.528400
Br      2.528400      0.000000      0.000000
Br      0.000000     -2.528400      0.000000
Br     -2.528400      0.000000      0.000000
Br      0.000000      0.000000     -2.528400
Br      0.000000      2.528400      0.000000
```

Slika 50: xyz koordinate iona PbBr_6 (mjerna jedinica za koordinate je $\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$)

Nakon definiranja koordinata, naredbom `x2t naziv_iona > coord xyz` koordinate prebacuju se u oblik pogodan za korištenje u *Turbomol* programu. Nakon toga slijedi naredba *define* koja otvara jednostavno sučelje prikazano na slici (51) u kojem se odabiru svi parametri za simulaciju.

```
*****
*
*           D E F I N E
*
*   TURBOMOLE'S INTERACTIVE INPUT PROGRAM
*
*   Quantum Chemistry Group      University of Karlsruhe
*
*****

DATA WILL BE WRITTEN TO THE NEW FILE control

IF YOU WANT TO READ DEFAULT-DATA FROM ANOTHER control-TYPE FILE,
THEN ENTER ITS LOCATION/NAME OR OTHERWISE HIT >return<.
```

Slika 51: *Turbomole* sučelje za odabir parametara simulacije

Sučelje je relativno jednostavno i vodi korak po korak kroz odabir različitih parametara. Prvo što se odabire su koordinate strukture koje se nalaze unutar file-a *coord* te se unosi naredba `a coord` što je prikazano na slici (52).

```

SPECIFICATION OF MOLECULAR GEOMETRY ( #ATOMS=0      SYMMETRY=c1 )
YOU MAY USE ONE OF THE FOLLOWING COMMANDS :
sy <group> <eps> : DEFINE MOLECULAR SYMMETRY (default for eps=3d-1)
desy <eps>      : DETERMINE MOLECULAR SYMMETRY AND ADJUST
                  COORDINATES (default for eps=1d-6)
susy           : ADJUST COORDINATES FOR SUBGROUPS
ai            : ADD ATOMIC COORDINATES INTERACTIVELY
a <file>      : ADD ATOMIC COORDINATES FROM FILE <file>
aa <file>     : ADD ATOMIC COORDINATES IN ANGSTROM UNITS FROM FILE <file>
sub          : SUBSTITUTE AN ATOM BY A GROUP OF ATOMS
i            : INTERNAL COORDINATE MENU
ired         : REDUNDANT INTERNAL COORDINATES
red_info     : DISPLAY REDUNDANT INTERNAL COORDINATES
ff          : UFF-FORCEFIELD CALCULATION
m           : MANIPULATE GEOMETRY
frag        : Define Fragments for BSSE calculation
w <file>     : WRITE MOLECULAR COORDINATES TO FILE <file>
r <file>     : RELOAD ATOMIC AND INTERNAL COORDINATES FROM FILE <file>
name        : CHANGE ATOMIC IDENTIFIERS
del         : DELETE ATOMS
dis         : DISPLAY MOLECULAR GEOMETRY
banal      : CARRY OUT BOND ANALYSIS
*          : TERMINATE MOLECULAR GEOMETRY SPECIFICATION
              AND WRITE GEOMETRY DATA TO CONTROL FILE

IF YOU APPEND A QUESTION MARK TO ANY COMMAND AN EXPLANATION
OF THAT COMMAND MAY BE GIVEN

a coord

```

Slika 52: unošenje naredbe *a coord*

Zatim se naredbom *b all def2-TZVP* odabire baza u kojoj se vrši optimizacija, a nakon toga naredbom *eht* u sučelju se otvara nekoliko koraka u kojima se potvrđuju koordinate te broj elektrona i okupirane orbitale. Odabir baze i potvrda struktura prikazani su na sljedeće dvije slike.

```

ATOMIC ATTRIBUTE DEFINITION MENU ( #atoms=7      #bas=7      #ecp=1 )

b : ASSIGN ATOMIC BASIS SETS
bb : b RESTRICTED TO BASIS SET LIBRARY
bl : LIST ATOMIC BASIS SETS ASSIGNED
bm : MODIFY DEFINITION OF ATOMIC BASIS SET
bp : SWITCH BETWEEN 5d/7f AND 6d/10f
lib : SELECT BASIS SET LIBRARY
ecp : ASSIGN EFFECTIVE CORE POTENTIALS
ecpb : ecp RESTRICTED TO BASIS SET LIBRARY
ecpi : GENERAL INFORMATION ABOUT EFFECTIVE CORE POTENTIALS
ecpl : LIST EFFECTIVE CORE POTENTIALS ASSIGNED
ecprm : REMOVE EFFECTIVE CORE POTENTIAL(S)
c : ASSIGN NUCLEAR CHARGES (IF DIFFERENT FROM DEFAULTS)
cem : ASSIGN NUCLEAR CHARGES FOR EMBEDDING
m : ASSIGN ATOMIC MASSES (IF DIFFERENT FROM DEFAULTS)
dis : DISPLAY MOLECULAR GEOMETRY
dat : DISPLAY ATOMIC ATTRIBUTES YET ESTABLISHED
h : EXPLANATION OF ATTRIBUTE DEFINITION SYNTAX
* : TERMINATE THIS SECTION AND WRITE DATA OR DATA REFERENCES TO control
GOBACK=& (TO GEOMETRY MENU !)

b all def2-TZVP

```

Slika 53: odabir baze

```

CHOOSE COMMAND
infsao : OUTPUT SAO INFORMATION
atb : Switch for writing MOs in ASCII or binary format
eht : PROVIDE MOs && OCCUPATION NUMBERS FROM EXTENDED HUECKEL GUESS
use <file> : SUPPLY MO INFORMATION USING DATA FROM <file>
man : MANUAL SPECIFICATION OF OCCUPATION NUMBERS
hcore : HAMILTON CORE GUESS FOR MOs
flip : FLIP SPIN OF A SELECTED ATOM
& : MOVE BACK TO THE ATOMIC ATTRIBUTES MENU
THE COMMANDS use OR eht OR * OR q(uit) TERMINATE THIS MENU !!!
FOR EXPLANATIONS APPEND A QUESTION MARK (?) TO ANY COMMAND

eht

```

Slika 54: pokretanje postupka za potvrdu koordinata i okupiranosti orbitala

Zadnji korak je odabir broja ponavljanja, odnosno broja iteracija te odabir metode i funkcionala. Simulacija se vrši na način da se varira struktura, računa energija te se traži oblik strukture s minimalnom energijom. Postupak u kojem se odabire broj iteracija pokreće se naredbom *scf*. U ovom radu korištene su simulacije s tisuću iteracija. Odabir metode i funkcionala vrši se u postupku koji se pokreće naredbom *dft*. Metoda kojom se vrši optimizacija je DFT metoda, a odabrani funkcional je B3-LYP. Na slici (55) prikazan je korak u kojem se odabire broj ponavljanja i metoda.

```
GENERAL MENU : SELECT YOUR TOPIC
scf      : SELECT NON-DEFAULT SCF PARAMETER
mp2      : OPTIONS AND DATA GROUPS FOR rimp2 and mpgrad
cc       : OPTIONS AND DATA GROUPS FOR ricc2
pnocc    : OPTIONS AND DATA GROUPS FOR pnoccsd
ex       : EXCITED STATE AND RESPONSE OPTIONS
prop     : SELECT TOOLS FOR SCF-ORBITAL ANALYSIS
drv      : SELECT NON-DEFAULT INPUT PARAMETER FOR EVALUATION
          OF ANALYTICAL ENERGY DERIVATIVES
          (GRADIENTS, FORCE CONSTANTS)
rex      : SELECT OPTIONS FOR GEOMETRY UPDATES USING RELAX
stp      : SELECT NON-DEFAULT STRUCTURE OPTIMIZATION PARAMETER
e        : DEFINE EXTERNAL ELECTROSTATIC FIELD
dft      : DFT Parameters
ri       : RI Parameters
rijk     : RI-JK-HF Parameters
rirpa    : RIRPA Parameters
senex    : seminumeric exchange parameters
hybno    : hybrid Noga/Diag parameters
dsp      : DFT dispersion correction
trunc    : USE TRUNCATED AUXBASIS DURING ITERATIONS
marij    : MULTIPOLE ACCELERATED RI-J
dis      : DISPLAY MOLECULAR GEOMETRY
list     : LIST OF CONTROL FILE
&        : GO BACK TO OCCUPATION/ORBITAL ASSIGNMENT MENU
* or q   : END OF DEFINE SESSION
```

Slika 55: odabir broja iteracija i metode optimizacije

Nakon pripreme strukture, simulacija se pokreće naredbom *qsub naziv_iona.sub* gdje je *.sub* datoteka potrebna za pokretanje simulacije. Kada simulacija završi, program kreira izlazni folder u kojem se nalaze koordinate optimirane strukture, vibracijski modovi i ostale informacije o strukturi. U izlaznom folderu nalazi se datoteka *molden.inp* pomoću koje se u programu *Molden* može grafički prikazati optimirana struktura.

A.2 – RAČUNANJE SPEKTRA

Za računanje apsorpcijskog spektra koriste se podaci iz izlaznog foldera. Apsorpcijski spektar računa se programom *Dalton* i za pokretanje programa potrebno je kreirati dvije datoteke naziva *spektar.dal* i *spektar.mol*. U datoteci *spektar.dal* bira se broj iteracija, metoda i funkcional. Datoteka *spektar.dal* prikazana je na slici (55).


```

**DALTON
.RUN RESPONSE
.DIRECT
.PARALLEL
**WAVE FUNCTIONS
.DFT
CAMB3LYP
*DFT INPUT
.FINE
*SCF INPUT
.MAX DIIS ITERATIONS
1500
**RESPONS
*LINEAR
.DIPLN
.SINGLE
.ROOTS
30
.PRINT
5
**END OF INPUT
~

```

Slika 56: *spektar.dal* datoteka

U datoteci *spektar.mol* nalaze se koordinate optimirane strukture. Datoteka *spektar.mol* prikazana je na slici (57).

```

ATOMBASIS
PbBr6 spectrum

Atomtypes=2 Charge=-2 Angstrom Nosymmetry
Charge=82.0 Atoms=1 Basis=def2_tzvp ECP=def2_tzvp
Pb 0.000356 0.000469 -0.000170
Charge=35.0 Atoms=6 Basis=def2_tzvp
Br -0.000164 -0.000184 2.799786
Br 2.800074 -0.000160 0.000111
Br -0.000281 -2.799606 0.000006
Br -2.799649 -0.000320 0.000060
Br -0.000215 -0.000283 -2.799897
Br -0.000121 2.800083 0.000104
~

```

Slika 57: *spektar.mol* datoteka

Kao i kod optimizacija strukture, nakon računanja apsorpcijskog spektra, program kreira izlazni folder u kojem se nalazi datoteka s apsorpcijskim spektrom kojeg se može prikazati u nekom grafičkom programu. U ovom radu za prikazivanje apsorpcijskog spektra korišten je program *Grace*. Prethodno navedeni slijed koraka pojednostavljeni je postupak u kojem su navedeni samo glavni koraci. Osim toga, svi nazivi foldera korišteni kod optimizacije struktura i računanja spektra su proizvoljni.

DODATAK B

U dodatku B dan je sadržaj datoteke *PbBr6.sub* koja se koristi za optimiziranje strukture, a služi za pokretanje simulacije za optimizaciju odabrane strukture.

```
#!/bin/bash -l

#PBS -j eo

#PBS -r n

#PBS -l nodes=1:qb:ppn=16

#PBS -l walltime=1440:0:0

# queues qb za nase procesore

env

# NAME of the folder containing the JOB

k="PbBr6"

out="${k}.out"

mkdir -p /scratch/mkrstic/tmp_${PBS_JOBID}

cd /scratch/mkrstic/tmp_${PBS_JOBID}

#####

# TURBOMOLE

#####

export TURBODIR=/usr/local/li/tm7.0.1

# use 4 cores

export PARNODES=16

export PARA_ARCH=MPI

# use 1 core
```

```

#unset PARNODES

#unset PARA_ARCH

. $TURBODIR/Config_turbo_env

scp -r frontend:${PBS_O_WORKDIR}/${k} .

#sudo chmod 777 $k

cd $k

#sudo chmod 777 *

# Geometryopt HF or hybridfunktional be-lyp, pbe0 ...

jobex -c 1000

# Geometrieopt non hybrid dft with RI Naeherung

#jobex -ri -c 400

# vibrational frequencies

aoforce > aoforce.out

# Singlepoint HF or hybridfunktional b3lyp, pbe0 ...

#dscf > dscf.out

# Singlepoint non hybrid dft (b-p, pbe, ...) with RI

#ridft > ridft.out

# TDDFT , RPA Absorptionsspektrum

# escf > escf.out

cd ..

mv $k $out

#####

scp -r * frontend:${PBS_O_WORKDIR}/

```

```
#mv * ${PBS_O_WORKDIR}/
```

```
rm -r /scratch/mkrstic/tmp_${PBS_JOBID}
```

DODATAK C

U dodatku C dan je sadržaj datoteke *PbBr6_spektar.sub* koja se koristi za računanje spektra strukture, a služi za pokretanje računanja spektra odabrane strukture.

```
#!/bin/bash -l

#PBS -j eo

#PBS -r n

#PBS -l nodes=1:qb:ppn=16:backend3

#PBS -l walltime=1440:00:00

# queues qb za nase procesore

env

# NAME of the folder containing the JOB

broj_proc=16

k="PbBr6_spektar"

out="{k}.out"

#VERNO=01

#NCPUS=4

JOB=$k

export k=$k

#export VERNO=$VERNO

#export NCPUS=$NCPUS

export JOB=$JOB

export PARNODES=$broj_proc

export PARA_ARCH=MPI
```

```

export SCR=/scratch/mkrstic/dalton_${PBS_JOBID}/$k
export USERSCR=/scratch/mkrstic/dalton_${PBS_JOBID}/$k
mkdir -p /scratch/mkrstic/dalton_${PBS_JOBID}
cd /scratch/mkrstic/dalton_${PBS_JOBID}

scp -r frontend:${PBS_O_WORKDIR}/${k} .
cd $k
./dalton -mb 4096 -nobackup -N $broj_proc $JOB $JOB >& $JOB.log &
sleep 30
ps aux | less > procesi.txt
grep -R $k procesi.txt > dalton_proces.txt
broj_ID=$(wc -l < dalton_proces.txt)
while [ $broj_ID -gt 0 ]; do
    sleep 60
    ps aux | less > procesi.txt
    grep -R $k procesi.txt > dalton_proces.txt
    broj_ID=$(wc -l < dalton_proces.txt)
done
sleep 30
rm procesi.txt dalton_proces.txt
cd ..
mv $k $out
#####

```

```
scp -r * frontend:${PBS_O_WORKDIR}/  
#mv * ${PBS_O_WORKDIR}/  
rm -r /scratch/mkrstic/dalton_${PBS_JOBID}
```