

# Modeliranje kristalnih struktura i svojstava dvodimenzionalnih hibridnih halogenidnih perovskita

---

Ovčar, Juraj

Doctoral thesis / Doktorski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:522726>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Juraj Ovčar

**Modeliranje kristalnih struktura i  
svojstava dvodimenzionalnih hibridnih  
halogenidnih perovskita**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Juraj Ovčar

**Modeliranje kristalnih struktura i  
svojstva dvodimenzionalnih hibridnih  
halogenidnih perovskita**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Ivor Lončarić

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Juraj Ovčar

**Modelling crystal structures and  
properties of two-dimensional hybrid  
halide perovskites**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

dr. sc. Ivor Lončarić

Zagreb, 2023.

# INFORMACIJE O MENTORU

Ivor Lončarić doktorirao je 2017. na Universidad del País Vasco u San Sebastiánu u Španjolskoj na temi "Dynamics of diatomic molecules on metal surfaces: O<sub>2</sub>/Ag(110) and CO/Ru(0001)". Od 2018. radi kao znanstveni suradnik u Zavodu za teorijsku fiziku Instituta "Ruđer Bošković". Njegovi glavni znanstveni interesi su modeliranje materijala iz prvih principa. Pritom se uglavnom oslanja na teoriju funkcionala gustoće, a u posljednje vrijeme i strojno učenje. Modelirao je različite klase materijala uključujući molekularne kristale, katalitičke procese na metalnim površinama, svojstva i stabilnost hibridnih halogenidnih perovskita, i druge. Do sada je objavio 44 znanstvena rada u renomiranim znanstvenim časopisima. Vodio je i sudjelovao na nekoliko znanstvenih projekata Hrvatske zaklade za znanost kao i projekta financiranih od Europske unije. Do sada je bio mentor u jednom obranjenom doktorskom radu i sedam diplomskih radova. Dobitnik je državne nagrade za znanost (2020.) i izvanredne nagrade za najbolji doktorski rad u godini 2016/2017.

Osobne web-stranice: <https://www.irb.hr/0-IRB-u/Ljudi/Ivor-Loncaric>

Popis radova na CROSBi-ju: <https://www.bib.irb.hr/pregled/profil/34843>

# ZAHVALA

Zahvaljujem se, prije svega, svom mentoru, dr. sc. Ivoru Lončariću na besprijekornom vodstvu znanstvenog rada, strpljenju, razumijevanju i mnogobrojnim savjetima, kako profesionalne, tako i osobne prirode.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Aleksandri B. Djurišić, dr. sc. Jasminki Popović i dr. sc. Luci Grisantiju na iscrpnim raspravama te mnogim tehničkim i konceptualnim sugestijama. Također, zahvaljujem se svim ostalim suradnicima na „perovskitnom” projektu; smatram da je ostvarena suradnja idealan primjer kohezije „teorije i eksperimenta”.

Hvala i mojim kolegama, drugim doktorandima, a posebno „ekipi s tavana”, na vrlo ugodnoj radnoj atmosferi i svakodnevnim korisnim raspravama. Posebno se zahvaljujem dr. sc. Mihovilu Bosnaru na savjetima i pomoći tokom prvih godina doktorskog studija te kolegama „iz grupe”: Tei, Bruni i Mihi - nadam se da ste od mene naučili barem dio onoga koliko sam ja naučio od vas. Konačno, zahvaljujem se i gospodinu Marku Humu za besprijekorno administriranje doktorskog studija.

Nakon zahvala ljudima iz „profesionalnog svijeta”, zahvaljujem se prijateljima na osloncu; posebne zahvale upućujem Ivanu, Stjepanu, Zvonimiru, Filipu i Luki.

Najviše se zahvaljujem ljudima koji su i najzaslužniji za izradu ovog doktorskog rada - u prvom redu, to je moja obitelj; mama Ljiljana, tata Željko, brat Karlo, Ana i naš sin. Iako više nisu s nama, jednako su zaslužni i moje bake Ankica i Marija te djedovi Ivan i Slavko - oni su zasigurno i najponosniji na ovu disertaciju. Njima posvećujem čitav svoj doktorski rad.

Zahvale za financiranje upućujem Hrvatskoj zakladi za znanost - istraživanja prikazana u ovoj tezi podržana su projektom PZS-2019-02-2068 financiranim iz Programa „ZNANSTVENA SURADNJA” Hrvatske zaklade za znanost i Europskog socijalnog fonda u okviru Operativnog programa „Učinkoviti ljudski potencijali 2014.-2020.”

# SAŽETAK

Kvazi-dvodimenzionalni hibridni halogenidni perovskiti (Q2DP) su klasa materijala slojevite kristalne strukture: sastoje se od anorganskih perovskitnih slojeva međusobno povezanih organskim kationima. Uz različite elemente koji mogu sačinjavati anorganski sloj, za organske razmaknice Q2DP materijala je moguće odabrati velik broj kompleksnih organskih liganada; time je omogućeno ciljano ugađanje željenih fizikalnih svojstava. S obzirom na spektar mogućih kemijskih kompozicija, sistematično koreliranje kristalnih struktura i fizikalnih svojstava te njihovo predviđanje je netrivialan zadatak.

Poznavanje kristalne strukture materijala polazišna je točka za proračune i razumijevanje fizikalnih svojstava materijala; stoga smo razvili metodu predviđanja kristalnih struktura Q2DP materijala za dani kemijski sastav. Metoda se zasniva na varijanti algoritma skakutanja po minimumima, gdje se ploha potencijalne energije pretražuje naizmjeničnim simulacijama molekularne dinamike i lokalnim relaksacijama. Za zadani kemijski sastav modeliramo klasični potencijal, pronalazimo globalni minimum te pronađenu strukturu relaksiramo koristeći proračun u okviru teorije funkcionala gustoće. Nakon validacije razvijene metode, pokazujemo njenu primjenu u predviđanju strukture miješanog halogenidnog sastava.

Jedna od glavnih prepreka prema izradi uređaja baziranih na Q2DP materijalima je nedovoljna stabilnost materijala pri izlaganju kisiku, vlazi, toplini i svjetlosti, uz napomenu da su Q2DP materijali Dion-Jacobson (DJ) tipa značajno stabilniji od Ruddlesden-Popper (RP) tipa. Dajemo hipotezu mehanizma fotodegradacije koja razjašnjava opaženi trend (ne)stabilnosti RP i DJ materijala: DJ materijali pokazuju veću stabilnost u odnosu na RP materijal jer je za neutralizaciju njihovih kationa potrebna dvostruka deprotonacija, značajno manje vjerojatan događaj od jednostruke deprotonacije potrebne za neutralizaciju kationa u RP perovskitima.

**Ključne riječi:** kvazi-dvodimenzionalni hibridni halogenidni perovskiti, teorija funkcionala gustoće, klasični potencijali, globalna optimizacija, fotodegradacija

# SUMMARY

In this thesis, we are modelling crystal structures and properties of quasi-two-dimensional hybrid halide perovskites (Q2DPs), a class of layered materials that consist of alternating layers of organic cations (called *organic spacers*) and inorganic layers which crystallize in a perovskite structure. There are two large subclasses of Q2DPs that we will be considering in this thesis:

- (1) Ruddlesden-Popper (RP) perovskites;
- (2) Dion-Jacobson (DJ) perovskites.

From the point of view of chemical composition, these subclasses differ only by the charge of the organic spacers: for RP perovskites, this charge is +1, while for DJ perovskites the spacer charge is +2.

The general chemical composition of RP perovskites is  $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , where  $R^+$  is the spacer cation,  $A^+$  is a (comparatively) smaller organic cation (found in between perovskite octahedra in structures for which  $n > 1$ ),  $B^{2+}$  is a divalent metal cation,  $X^-$  is a halide anion and  $n$  is the number of layers of  $BX_6$  octahedra separated by a bilayer of  $R^+$  spacer cations (3D perovskite  $ABX_3$  is obtained in the limit  $n \rightarrow \infty$ ). Similarly, the general chemical composition of DJ perovskites is  $RA_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ; therefore the inorganic layers in DJ perovskites are connected by a *monolayer* of dications. In this thesis, we are dealing with mostly  $n = 1$  RP and DJ perovskites for which  $B = \text{Pb}$  and  $X = \text{I}$  or  $\text{Br}$  (or *both*, in the case of a mixed halide perovskite investigated in Section 3.4).

The thesis is divided in four main Chapters, each one logically subdivided into Sections and subsections. Chapter 1 of the thesis is a general introduction to Q2DPs and serves to motivate the research shown in Chapters 3 and 4. As above, in the introductory Section 1.1, we introduce the Q2DP class of materials and define the two main subclasses of Q2DPs: RP and DJ perovskites. We schematically show the general crystal structure of RP perovskites and discuss the



---

connection of Q2DPs with their 3D analogs.

In Section 1.2 we give an overview of selected physical features of Q2DPs. In particular, in subsection 1.2.1, we introduce the concept of Goldschmidt tolerance factor for 3D perovskites: a geometrically motivated semiempirical quantity which effectively restricts the size of organic cations which can be incorporated into a 3D perovskite structure. We discuss how, since such a size restriction does not exist in the case of Q2DPs, it becomes clear that the space of possible chemical compositions of Q2DPs is huge. This fact, considered along practical difficulties of experimental determination of Q2DP crystal structures, already gives us natural motivation to develop a Q2DP structure prediction algorithm, which is the topic of the research shown in Chapter 3.

In subsection 1.2.2, we show some general physical properties of Q2DPs, particularly related to the electronic structure and excitonic properties. We shortly discuss how these properties correlate with the chemical composition and crystal structures of Q2DPs. The purpose of this chapter is to introduce the reader to the fact that the popularity of research of Q2DP materials can be attributed to the fact that they possess properties desirable for optoelectronic and photovoltaic devices and that these properties can be fine-tuned by selecting a particular chemical composition. This represents additional motivation to create a Q2DP structure prediction algorithm and highlights the practical importance of understanding the relationship of crystal structure and fundamental physical processes in Q2DPs.

Finally, in subsection 1.2.3 we introduce the main obstacle toward commercialization of optoelectronic and photovoltaic devices based on Q2DP and 3D hybrid halide perovskite - common instability upon exposure to ambient (oxygen, moisture), heat and light. Therefore, understanding the fundamental mechanisms of degradation is of great practical importance. We introduce the fact that, in the literature, DJ perovskites are usually claimed to be more photostable than RP perovskites. Elucidating this trend is the topic of the research shown in Chapter 4. We show an example of a proposed degradation mechanism of 3D hybrid halide perovskites.

In Chapter 2 we introduce (the majority of) theoretical methods that we used in Chapters 3 and 4. Section 2.2 introduces density functional theory (DFT). We start by motivating and proving the Hohenberg-Kohn theorems, the theoretical foundation of DFT. It is shown that the interacting many-body problem in quantum physics is solved by finding the ground state particle density of the system. This allows for the problem to be reduced to a much more tractable

---

form: we show that the problem is approximately solved by modelling and minimizing the so-called exchange-correlation density functional, which exact form is unknown. In subsection 2.2.2 we show how the exchange-correlation functional can be indirectly minimized by finding the density of a fictitious system of non-interacting particles (the Kohn-Sham system) in an appropriately defined nonlocal potential. Finally, in subsection 2.2.3, we introduce the basic concept of pseudopotentials, which model the chemically irrelevant core electrons and allow for explicit consideration of only the valence electrons, thereby drastically reducing the computational complexity of the many-body electronic problem.

In Section 2.3 we show, in some detail, various models of the exchange-correlation functional we have used in the research presented in Chapters 3 and 4. First, in subsection 2.3.1 we introduce the simple local-density approximation (LDA) functional and the general form of the generalized gradient approximation (GGA) class of functionals. In subsection 2.3.2 we emphasize that taking van der Waals (vdW) interactions is crucial in modeling Q2DPs. One such approach, the so-called Perdew–Burke–Ernzerhof + D3 (PBE + D3) functional, is described. We show that it is fundamentally an analytic correction to the PBE calculated energy, dependent on the geometry of the system in question. In subsection 2.3.3, we describe an alternative approach to modeling vdW interactions: the van der Waals-density functional-exact exchange (vdW-DF-cx) functional. We show that the adiabatic connection formula for the exact exchange-correlation functional can be rewritten in terms of a many-body response function. vdW interactions are then taken into account in the vdW-DF-cx functional by modeling the many-body response function in the plasmon-pole approximation. In subsection 2.3.4 we show that hybrid functionals are a semiempirical construct that naturally arises as one attempts to eliminate non-physical electronic self-interaction. We describe Becke’s approach for constructing hybrid functionals and explicitly give the form of the Becke-3-parameter-Lee–Yang–Parr (B3LYP) functional. Finally, in subsection 2.3.5 we show how the exchange part of the Becke-Perdew-1986. (BP86) functional is constructed by adding a density gradient correction to the LDA functional, in an attempt to correctly reproduce known asymptotic limits of isolated systems.

In Section 2.4 we introduce the basic concepts of molecular dynamics (MD). In subsection 2.4.1 we describe the velocity Verlet algorithm, as a simple approach to integration of equations of motion by discretization. In subsection 2.4.2 we show how MD can be performed in statistical ensembles other than the microcanonical (NVE) ensemble using the example of dynamics in

---

the canonical (NVT) ensemble via the Nosé-Hoover approach. In subsection 2.4.3 we introduce the concept of classical potentials as a tool for extending time and space scales across which MD can be simulated. We describe the generalized Amber force field (GAFF), which we have used in Chapter 3, in some detail.

Chapter 3 presents an overview of our research on Q2DP crystal structure prediction. In short, our method may be summarized as follows:

- (1) given a Q2DP chemical composition, we automatically construct an initial guess structure and a corresponding classical potential;
- (2) we find the global minimum of this classical potential using our variant of the MH algorithm;
- (3) we relax the found global minimum using DFT.

In Section 3.2 our methodology is described in detail. In subsection 3.2.1, we show six unit cell types for which, given a Q2DP chemical composition, our algorithm is able to construct an initial guess structure. The six unit cell types were selected for two reasons: 1) Q2DP crystals often crystallize in these types of unit cells; 2) as a validation tool for our methodology, as some of the six unit cell types are subcells of other types and some cell types may be connected to others by symmetry operations - given enough degrees of freedom, all found minima should converge towards the global minimum regardless of the input structure.

In subsection 3.2.2 we describe our method of generating classical potentials. The potential is modelled as a sum of:

- (1) a pairwise nonbonding potential, which, depending on the chemical types of involved atoms, is some combination of Buckingham, Lennard-Jones and Coulomb potentials;
- (2) a bonding potential, which concerns only the atoms within the organic molecules and has the standard form of a GAFF bonding potential.

For a given Q2DP structure, the total potential is parametrized by combining parameters found in the literature of similar classical potential for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (where  $\text{X} = \text{I}$  or  $\text{Br}$ ), with parameters obtained via a standard GAFF parametrization of the organic spacer in the structure. The advantage of this approach is that, for a given spacer, we need to perform a (computationally

---

inexpensive) GAFF parametrization only once, after which we can easily generate a classical potential for any Q2DP structure containing that spacer. By using the parameters for 3D perovskites found in the literature, we sacrifice accuracy to obtain maximally transferable potentials. Benchmarks of the potentials for  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ ,  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  and  $(4\text{AMP})\text{PbBr}_4$  are given in Appendix A.

We proceed with the detailed description of our variant of the minima hopping (MH) algorithm in subsection 3.2.3. The basic idea of MH is to explore the potential energy surface (PES) by alternating MD and local structural optimizations. Given enough kinetic energy, the system can *hop* over energy barriers during the MD steps of the algorithm. We dub our variant of MH Global Optimization via Minima Hopping Algorithm for Layered Perovskites (GO-MHALP). In our implementation, we relax both the atomic positions and the unit cell parameters during the local relaxation steps and simulate MDs in the isothermal-isobaric (NPT) ensemble. The candidate structures, which are the result of local relaxations of the final structures arrived to via MD, are either accepted or rejected to the list of found local minima using a set of criteria based on the candidate's energy and its structural similarity to previously found minima. For measuring structural similarity, we use Oganov fingerprints. If a candidate is rejected, we restart the MH cycle with increased NPT temperature. If a candidate has a low enough energy and its Oganov fingerprint is unique, we add it to the list of found local minima, lower the NPT temperature and start a new MH cycle from the just accepted structure. Also, we developed a set of criteria based on Oganov fingerprints to check if the candidate structure is the lowest energy structure found in a previously visited energy basin, in which case the candidate minimum can replace a previously found minimum. In summary, we find that our setup of the MH algorithm results in a set of structurally unique minima, which are also the lowest energy minima found in a particular energy basin.

In Section 3.3 we validate GO-MHALP by finding the structures of previously known RP and DJ perovskites  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ ,  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  and  $(4\text{AMP})\text{PbBr}_4$ . We compare the found minima with experimentally solved structures by comparing simulated powder X-ray spectra. Comparisons of radial distribution functions and the simulated powder X-ray spectra of relevant structures are given in Appendix B. The main conclusions of the validation process are as follows:

- (1) given enough degrees of freedom, found local minima for all cell types converge towards the global minimum, regardless of the details of input structures;

- 
- (2) relaxing the minimum with the lowest energy using DFT results in a crystal structure very similar to the experimentally solved structures.

In Section 3.4 we show an application of GO-MHALP in predicting a previously unknown crystal structure of a mixed halide Q2DP:  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . In subsection 3.4.1 we show optical measurements of thin films which indicated that a Q2DP structure with the bulky  $t\text{-BA}$  cation as a spacer is formed if the ratio of the Br and I halides in the chemical composition is 50:50, while a Q2DP structure is not formed for pure halide compositions.

In subsection 3.4.2 we show the crystal structures of  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ ,  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_4$  and  $t\text{-BA}_2\text{PbI}_4$  predicted by GO-MHALP. We show that negative formation energy is obtained only for a  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  crystal structure with a *specific* halide distribution: we find that all iodines reside in the equatorial plane, while all bromides reside in the axial plane of the inorganic perovskite layer. In subsection 3.4.4 we show that the specific halide distribution allows the bulky  $t\text{-BA}$  cation to form hydrogen bonds at a low penetration depth, i.e. at a depth at which it does not distort the inorganic perovskite structure.

In Chapter 4 we present our research on the topic of photodegradation of RP and DJ perovskites. In Section 4.2 we present some experimental results which show that DJ perovskites are generally significantly more photostable than RP perovskites. We discuss the fact that the photodegradation of Q2DP based solar cells and LEDs is in fact a consequence of charge imbalance in the material, i.e. a consequence of accumulation of holes in the material. We assume that the chain of chemical reactions that lead to degradation is initiated by hole localization due to thermal fluctuations of the crystal lattice.

We first hypothesize that hole localization is somehow prevented in DJ perovskites, explaining the observed photostability. In Section 4.4 we show a series of negative results which show that this hypothesis is, in fact, false. We perform MD simulations of neutral and hole-doped RP and DJ perovskites  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  and  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ . We show that thermal lattice fluctuations in DJ perovskites are not generally smaller than in RP perovskites. We show that hole localization cannot be generally prevented in DJ perovskites by noncovalent interlayer interactions. By examining Mulliken charges during MD simulations, we show that there is no significant difference in the tendency of  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  and  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  to localize holes. By performing additional DFT calculations on particular snapshots of the MD simulations, we find configurations with a localized hole for both  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  and  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ .

---

Having shown our first hypothesis to be false, we turn to examining deprotonation and organic spacer vacancy formation processes in RP and DJ perovskites  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  and  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$ . We assume that creating an organic spacer vacancy leads to ion migration and, consequently, destabilization of the inorganic perovskite lattice. We show that a bound state with a deprotonated organic spacer is formed if the materials are doped with a hole or if an interstitial halide defect is present. We then propose an explanation for the observed trend of photostability of DJ perovskites compared to RP perovskites: for an organic spacer vacancy to form, the spacer first has to be neutralized (deprotonated); DJ perovskites are more photostable simply because the spacers in DJ perovskites need to be deprotonated *twice*, which is a significantly less likely event compared to a *single* deprotonation event needed to neutralize spacers in RP perovskites.

In the Conclusion of the thesis, we give an overview of the presented research and propose further research directions. For the research described in Chapter 3, we propose the following possible continuations:

- (1) using GO-MHALP to predict other Q2DP crystal structures;
- (2) using GO-MHALP to predict crystal structures of other classes of materials;
- (3) improving the GO-MHALP Q2DP crystal structure predictions by improving the accuracy of the classical potentials or replacing them with neural network potentials;
- (4) using the constructed classical potentials for Monte Carlo and/or MD simulations of Q2DP materials;
- (5) exploring if the found specific halide distribution is a general property of mixed halide Q2DPs;
- (6) investigating the role of specific halide distributions in the phenomena of halide segregation in mixed halide Q2DPs;
- (7) synthesis of mixed halide Q2DPs with other bulky organic spacers.

Related to the research on photodegradation presented in Chapter 4, we propose:

- (1) checking if the proposed mechanism of photodegradation is valid for other Q2DPs;
- (2) proposing a physical explanation *why* holes and interstitial defects create a bound state with a deprotonated organic spacer;

---

(3) exploring if the same mechanism initiates photosegregation in mixed halide Q2DPs.

Finally, we summarize the main original scientific contributions presented in this thesis, as seen from the perspective of the author:

- (1) a Q2DP crystal structure algorithm was successfully developed and validated;
- (2) the algorithm was successfully used in the first discovery of the crystal structure of a mixed halide Q2DP;
- (3) a hypothesis that explains the trend of photostability of DJ and RP perovskites was given.

**Keywords:** two-dimensional hybrid halide perovskites, density functional theory, classical potentials, global optimization, photodegradation

# SADRŽAJ

<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Kvazi-dvodimenzionalni hibridni halogenidni perovskiti</b>	<b>4</b>
1.1 Uvod	4
1.2 Pregled odabranih fizikalnih svojstava	7
1.2.1 Goldschmidtov faktor tolerancije za 3D perovskite	7
1.2.2 Elektronska struktura i ekscitonska svojstva	9
1.2.3 Fotostabilnost Q2DP materijala	11
<b>2 Teorijska podloga</b>	<b>13</b>
2.1 Uvod	13
2.2 Uvod u teoriju funkcionala gustoće	15
2.2.1 Hohenberg–Kohnovi teoremi	15
2.2.2 Kohn-Shamove jednačbe	20
2.2.3 Pseudopotencijali i bazne funkcije	22
2.3 Modeli funkcionala izmjene i korelacije	26
2.3.1 Osnovni modeli	26
2.3.2 PBE + D3	27
2.3.3 vdW-DF-cx	29
2.3.4 B3LYP	32
2.3.5 BP86	34
2.4 MD simulacije	36
2.4.1 Integracija jednačbi gibanja	36
2.4.2 MD simulacije u različitim statističkim ansamblima	37
2.4.3 Klasični potencijali	40



<b>3</b>	<b>Predviđanje Q2DP kristalnih struktura</b>	<b>44</b>
3.1	Uvod . . . . .	44
3.2	Metodologija predviđanja struktura . . . . .	46
3.2.1	Automatizirana konstrukcija polazišnih struktura . . . . .	46
3.2.2	Generiranje klasičnih potencijala . . . . .	49
3.2.3	Algoritam skakutanja po minimumima za Q2DP strukture . . . . .	52
3.2.4	DFT proračuni u kontekstu GO-MHALP algoritma . . . . .	56
3.2.5	Mjere sličnosti simuliranih difrakcijskih slika . . . . .	56
3.3	Validacija predviđanja GO-MHALP algoritma . . . . .	58
3.3.1	$BA_2PbBr_4$ . . . . .	58
3.3.2	$BA_2MAPb_2Br_7$ . . . . .	62
3.3.3	$(4AMP)PbBr_4$ . . . . .	63
3.4	Predviđanje kristalne strukture $t$ - $BA_2PbBr_2I_2$ . . . . .	68
3.4.1	Optička mjerenja tankih filmova . . . . .	68
3.4.2	Predviđanje strukture . . . . .	69
3.4.3	Sinteza kristala i usporedba s predviđenom strukturom . . . . .	73
3.4.4	Mehanizam stabilizacije kristala preferiranom distribucijom halogenidnih atoma . . . . .	74
3.5	Zaključak . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Fotodegradacija RP i DJ perovskita</b>	<b>80</b>
4.1	Uvod . . . . .	80
4.2	Fotoinducirana degradacija Q2DP materijala . . . . .	82
4.2.1	Degradacija uslijed akumulacije šupljina . . . . .	82
4.2.2	Mjerenja fotostabilnosti RP i DJ perovskita . . . . .	82
4.3	Tehnički detalji DFT simulacija . . . . .	85
4.4	MD simulacije . . . . .	86
4.4.1	Strukturalna rigidnost i nekovalentne interakcije u RP i DJ perovskitima . . . . .	86
4.4.2	Lokalizacija naboja tijekom MD simulacija . . . . .	88
4.5	Deprotonacija i formacijske energije vakancija organskih razmaknica . . . . .	90
4.5.1	Tijek proračuna formacijskih energija . . . . .	90
4.5.2	Analiza i interpretacija rezultata . . . . .	91
4.6	Zaključak . . . . .	96

<b>Zaključak</b>	<b>97</b>
<b>Bibliografija</b>	<b>99</b>
<b>Prilog A</b>	<b>120</b>
<b>Prilog B</b>	<b>122</b>
<b>Prilog C</b>	<b>130</b>
<b>Prilog D</b>	<b>131</b>
<b>Popis kratica</b>	<b>137</b>
<b>Životopis</b>	<b>138</b>

# UVOD

U ovoj tezi bavimo se modeliranjem kristalnih struktura i svojstava kvazi-dvodimenzionalnih hibridnih halogenidnih perovskita (Q2DP) [1–5]. Ta se klasa poluvodičkih materijala, širokog spektra mogućih kemijskih sastava, intenzivno proučava posljednjih godina [1], kao prirodni nastavak istraživanja trodimenzionalnih hibridnih halogenidnih perovskita, koja su pak popularizirana prvom uspješnom realizacijom solarnih ćelija osnovanih na  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) 2009. godine [6, 7]. Izrada takvih solarnih ćelija pobudila je veliko zanimanje foltovoltaičke i optoelektroničke zajednice, iz dva glavna razloga:

- (1) zbog dostupnosti sastavnih kemijskih elemenata (C, N, H, Pb, I, Br) je cijena izrade uređaja vrlo niska [6];
- (2) izrađeni uređaji pokazuju visoku efikasnost [7].

Od 2009. godine, na bazi trodimenzionalnih halogenidnih perovskita, osim solarnih ćelija, izrađene su i svjetleće diode, detektori X-zraka, fotodetektori i drugi uređaji [7].

Glavna prepreka prema svakodnevnoj praktičnoj uporabi takvih uređaja je nedovoljna stabilnost pri izlaganju toplini, svjetlosti, vlazi i kisiku [7]. Kako bi se povećala stabilnost pri izlaganju vlazi, trodimenzionalne perovskite se miješalo s Q2DP materijalima, budući da potonji sadrže hidrofobne organske katione [4]. Ipak, ispostavilo se da Q2DP materijali, sami po sebi, posjeduju fizikalna svojstva od praktične koristi i stoga se posljednjih godina na njima vrši velik broj istraživanja, nezavisno od trodimenzionalnih hibridnih perovskita [1] - istraživanja prikazana u ovoj tezi spadaju u tu kategoriju.

Kako bi narav ove teze bila jasnija, najprije ju je korisno kontekstualizirati. Glavni dio ove teze (Poglavlja 3 i 4) sadržava prikaz odabranih rezultata koje je autor ove teze dobio teorijskim metodama tokom rada na projektu „2D i kvazi-2D perovskiti: od ciljanog strukturnog dizajna do poboljšane učinkovitosti i stabilnosti” [8]. To je važno reći, jer su pojedini teorijski rezultati prikazani u tezi motivirani činjenicama opaženima u eksperimentima provedenima unutar

---

navedenog projekta (naravno, vrijedi i obratno - pojedini eksperimenti su motivirani teorijskim rezultatima). Stoga ćemo u ovoj tezi, iako je fokus na teorijskim metodama i rezultatima, radi potpunosti prikaza, navesti i nekoliko eksperimentalnih rezultata. Radi jasnoće jezika, kad se radi o rezultatima dobivenima u sklopu projekta [8], uvijek ćemo pisati u prvom licu množine, a implicitno će biti jasno da autor teze nije osobno proveo nijedan eksperiment, već se bavio samo teorijskim razmatranjima.

Teza je podijeljena u četiri poglavlja. Poglavlja 1 i 2 su uvodna poglavlja - služe tome da se čitatelj upozna s osnovnim pojmovima vezanim za Q2DP materijale i teorijskim metodama koje smo koristili u ostatku teze. Poglavlja 3 i 4 sadržavaju originalne rezultate našeg istraživanja i čine centralni dio ove teze. Detaljniji sažetak poglavlja je sljedeći:

- (1) u Poglavlju 1 definirat ćemo klasu Q2DP materijala i prikazati njihova osnovna fizikalna svojstva. Uvest ćemo dvije podklase Q2DP materijala kojima smo se bavili u ovoj tezi: Ruddlesden-Popper [3, 4] i Dion-Jacobson [5] perovskite i dati njihove opće kemijske kompozicije. Pokazat ćemo da je spektar mogućih kemijskih kompozicija Q2DP materijala vrlo širok, što će nam dati prirodnu motivaciju za razvoj algoritma za predviđanje kristalnih struktura Q2DP materijala (Poglavlje 3). Na kraju poglavlja, navest ćemo da postoji značajna razlika u fotostabilnosti Ruddlesden-Popper i Dion-Jacobson perovskita te pokazati primjer predloženog mehanizam fotodegradacije trodimenzionalnih hibridnih halogenidnih perovskita; predmet Poglavlja 4 je razjašnjavanje navedenog trenda fotostabilnosti dviju glavnih podklasa Q2DP materijala kroz predlaganje sličnog mehanizma;
- (2) u Poglavlju 2, uvest ćemo teoriju funkcionala gustoće [9, 10] i osnovnu metodu računa u njenom okviru [11]. Računi pomoću teorije funkcionala gustoće (i iz nje izvedenih klasičnih potencijala) čine temelj svih teorijskih istraživanja prikazanih u ovoj tezi, tako da ćemo posebnu pažnju posvetiti svakoj od glavnih korištenih aproksimacija, to jest modela funkcionala izmjene i gustoće. Na kraju poglavlja ćemo uvesti koncept simulacija molekularne dinamike;
- (3) Poglavlje 3 zasniva se na dva istraživanja koje je autor teze objavio sa suradnicima [12, 13]. Najprije ćemo pokazati razvoj metodologije i validacije algoritma za predviđanje kristalnih struktura Q2DP materijala [12], a zatim ćemo pokazati i primjenu razvijenog algoritma u predviđanju od prije nepoznate Ruddlesden-Popper strukture miješanog halogenidnog sastava [13];

---

(4) Poglavlje 4 prikazuje istraživanje fotodegradacije Ruddlesden-Popper i Dion-Jacobson perovskita. Prvo ćemo pokazati nekoliko eksperimentalnih rezultata, koji će nas motivirati da razmotrimo hipotezu da su Dion-Jacobson perovskiti fotostabilniji od Ruddlesden-Popper perovskita jer je u Dion-Jacobson perovskitima onemogućena lokalizacija šupljina. Tu hipotezu ćemo opovrgnuti nizom negativnih rezultata, većinom dobivenih simulacijama molekularne dinamike. Umjesto toga, na kraju poglavlja ćemo predstaviti alternativnu hipotezu koja razjašnjava trend fotostabilnosti, osnovanu na računima formacijskih energija vakancija deprotoniranih organskih razmaknica.

U Zaključku teze, sažeto navodimo glavne rezultate prikazane u Poglavljima 3 i 4, naglašavamo nekoliko rezultata koje autor teze smatra originalnim znanstvenim doprinosima i ukazujemo na moguće pravce budućih istraživanja. Na samom kraju teze, nakon Zaključka, dana su i četiri Priloga te Popis kratica u kojima su dani dodatni relevantni rezultati i informacije, a koji nisu direktno uključeni u glavni dio teze, kako bi izloženi tok misli bio što jasniji.

# 1. KVAZI-DVODIMENZIONALNI HIBRIDNI HALOGENIDNI PEROVSKITI

## 1.1. UVOD

Kvazi-dvodimenzionalni hibridni halogenidni perovskiti [1–5] (Q2DP) su klasa materijala, koju možemo definirati tako da im raščlanimo značenje naziva pojam po pojam:

- *hibridni* - sastoje se od naizmjeničnih slojeva organskih kationa, koji se nazivaju *organ-skim razmaknicama*<sup>1</sup> i anorganskih spojeva;
- *halogenidni* - sadrže negativno nabijene halogene atome;
- *kvazi-dvodimenzionalni perovskiti* - anorganski slojevi kristaliziraju u kvazi-dvodimenzionalnu perovskitnu strukturu.

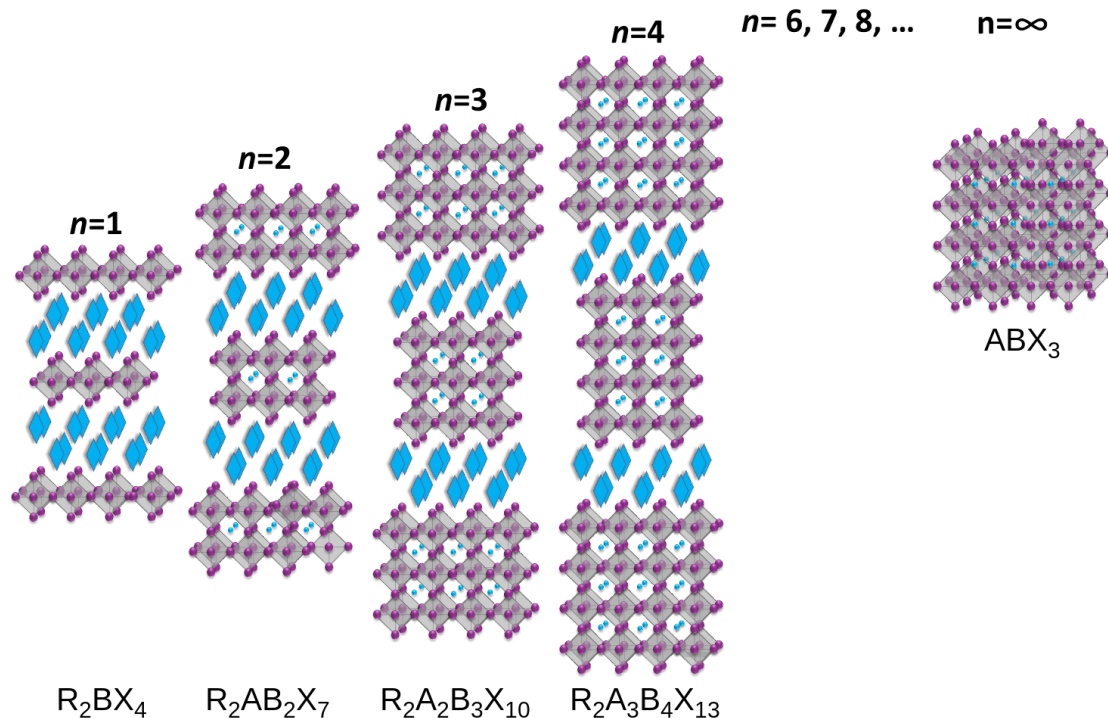
Q2DP materijali se najopćenitije dijele u tri podklase:

- (1) Ruddlesden-Popper (RP) perovskiti [3,4];
- (2) Dion-Jacobson (DJ) perovskiti [5];
- (3) perovskiti s alternirajućim međuslojnim kationima [14].

U ovoj tezi ćemo se baviti samo s prve dvije podklase. Govoreći iz perspektive kemijske kompozicije, RP i DJ podklase se razlikuju samo prema naboju organskih razmaknica, koji za RP perovskite iznosi +1, dok je naboj razmaknica u DJ perovskitima +2. Općenita kemijska formula RP perovskita je  $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , gdje je  $R^+$  organska razmaknica,  $A^+$  organski kation (obično manji od  $R^+$ ),  $B^{2+}$  je divalentni metalni kation,  $X^-$  je halogenid, a  $n$  je debljina anorganskog sloja. Sa Slike 1.1 vidljivo je zašto se kationi  $R^+$  nazivaju organskim razmaknicama;

---

<sup>1</sup>Eng. *organic spacer*.



Slika 1.1: Shematski prikaz RP kristalnih struktura različitih debljina anorganskih slojeva  $n$ . Organske razmaknice su prikazane plavim dijamantima, manji organski kationi plavim kuglicama između perovskitnih oktaedara za  $n > 1$ , halogenidi ljubičastim kuglicama, a divalentni metalni kationi se nalaze u središtu perovskitnih oktaedara. U limesu beskonačne debljine  $n \rightarrow \infty$  prikazan je poznati 3D perovskit kemijske formule  $ABX_3$ .

može se reći da je Q2DP materijal dobiven *razmicanjem* slojeva standardnog trodimenzionalnog hibridnog perovskita kemijske formule  $ABX_3$  [7, 15] i povezivanjem razmaknutih slojeva organskim razmaknicama. Kao što je prikazano na Slici 1.1, anorganski slojevi RP perovskita su povezani *dvoslojem* organskih razmaknica, dok su u slučaju DJ perovskita anorganski slojevi povezani *monoslojem* organskih razmaknica; dakle, općenita kemijska formula DJ perovskita je  $RA_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , gdje je  $R^{2+}$ , kao što je već napomenuto, dikation.

U istraživanjima prikazanim u ovoj tezi, bavili smo se RP i DJ perovskitima s različitim organskim razmaknicama za koje je  $B = Pb$  i  $X = I$  ili  $Br$  (ili *oboje*, u slučaju perovskita miješanog halogenidnog sastava proučavanog u potpoglavlju 3.4) te je uglavnom  $n = 1$ , uz jednu iznimku u odjeljku 3.3.2, gdje je razmatran perovskit za koji je  $n = 2$ . Striktno govoreći, Q2DP materijali za koje je  $n = 1$  se često u literaturi nazivaju *dvodimenzionalnima*, a oni za koje je

$n > 1$  kvazi-dvodimenzionalnima, ali mi ćemo u ovoj tezi koristiti naziv kvazi-dvodimenzionalni - Q2DP materijali s bilo kojim konačnim  $n^2$ , a perovskite za koje  $n \rightarrow \infty$  ćemo obično nazivati 3D perovskitima.

Svrha ovog poglavlja je izložiti odabrane relevantne spoznaje o fizikalnim svojstvima Q2DP materijalima. U trenutku pisanja ove teze, Q2DP materijali su vrlo popularno područje istraživanja; godišnje se na tu tematiku objavi i po nekoliko tisuća znanstvenih članaka [7]. Stoga nam nije namjera u ovom poglavlju napisati sveobuhvatni pregled stanja istraživanja Q2DP materijala, nego ćemo samo izložiti spoznaje dovoljne za motivaciju i kontekstualizaciju istraživanja prikazanih u Poglavljima 3 i 4, a zainteresiranog čitatelja upućujemo u neke od općenitijih pregleda danih u literaturi [1, 3–5, 7].

---

<sup>2</sup>Ovaj izbor nomenklature opravdavam činjenicom da čak ni za  $n = 1$  perovskite ništa nije fundamentalno *dvodimenzionalno* - atomi su u anorganskim slojevima raspoređeni u trodimenzionalne perovskitne oktaedre.



## 1.2. PREGLED ODABRANIH FIZIKALNIH SVOJTAVA

U ovom potpoglavlju ćemo pokazati neke spoznaje o Q2DP materijalima, koje služe kao osnovna motivacija za istraživanja prikazana u Poglavljima 3 i 4.

U odjeljku 1.2.1 uvest ćemo Goldschmidtov faktor tolerancije za 3D perovskite, semiempirijski parametar koji opisuje geometrijsko ograničenje na veličinu organskih kationa koje je moguće inkorporirati u 3D perovskitnu strukturu. Vidjet ćemo da je, s obzirom na to da za Q2DP materijale ne postoji takvo geometrijsko ograničenje, prostor mogućih kemijskih kompozicija Q2DP materijala golem. To će nam poslužiti kao glavna motivacija za istraživanje prikazano u Poglavlju 3, koje opisuje razvoj algoritma za predviđanje kristalnih struktura Q2DP materijala te primjenu tog algoritma u predviđanju nepoznate Q2DP strukture miješanog halogenidnog sastava.

U odjeljku 1.2.2 prikazat ćemo općenita svojstva elektronske strukture i ekscitona u Q2DP materijalima te kako se ta svojstva mogu ugađati variranjem kemijske kompozicije. Iako se ovoj tezi nećemo direktno baviti modeliranjem takvih svojstava, ovaj odjeljak je uvršten u tezu radi potpunosti, kako bi čitatelj stekao osnovni uvid zašto se smatra da Q2DP materijali mogu biti od velike praktične koristi pri izradi optoelektroničkih i fotovoltaičkih uređaja.

Konačno, u odjeljku 1.2.3 navest ćemo neke činjenice o fotostabilnosti Q2DP materijala i pokazati primjer istraživanja mehanizma fotodegradacije 3D perovskita. Degradacija materijala pri izlaganju svjetlosti jedna je od glavnih prepreka prema svakodnevnoj uporabi tih materijala u različitim uređajima. Stoga je od visokog interesa razumjeti osnovni mehanizam fotodegradacije. U Poglavlju 4 pokazat ćemo da su DJ materijali značajno fotostabilniji od RP klase te ćemo predložiti mehanizam fotodegradacije koji razjašnjava taj opaženi trend.

### 1.2.1. Goldschmidtov faktor tolerancije za 3D perovskite

Polje istraživanja Q2DP materijala je proizašlo iz istraživanja 3D hibridnih perovskita, koja su se popularizirala nakon prve uspješne izradnje fotovoltaičkih (solarnih) ćelija osnovanih na 3D hibridnim perovskitima  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  i  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  2009. godine [6]. Budući da su 3D perovskiti sastavljeni od lako dostupnih elemenata te pokazuju optička svojstva i električnu vodljivost poželjne za solarne ćelije [6, 7], došlo je do eksponencijalnog rasta popularnosti istraživanja te klase materijala [7].

Prije nego što se usredotočimo na Q2DP materijale, korisno je uvesti pojam Goldschmid-

ovog faktora tolerancije za 3D hibridne perovskite [16, 17]. Ako za  $ABX_3$  perovskit idealne kubične strukture pretpostavimo gusto slaganje iona, za parametar ćelije  $a$  i ionske radijuse  $r_i$  vrijede jednostavne geometrijske relacije:

$$\begin{aligned} a &= 2r_B + 2r_X, \\ \sqrt{2}a &= 2r_A + 2r_X. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Na temelju izraza 1.1, Goldschmidt je, razmatrajući perovskite za koje je  $X = O$ , uveo tzv. faktor tolerancije [16]:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X}. \quad (1.2)$$

U praksi se faktor tolerancije pokazuje vrlo korisnim alatom za predviđanje i geometrijsku interpretaciju realizirane kristalne strukture za dani kemijski sastav  $ABX_3$ ; perovskiti za koje je  $t > 1.0$  obično kristaliziraju u heksagonalnu strukturu,  $0.9 < t < 1.0$  vodi na kubičnu strukturu,  $0.71 < t < 0.9$  na ortorombsku, a  $t < 0.71$  na trigonalnu strukturu [17].

Važno je napomenuti da je, budući da u hibridnim 3D perovskitima kation A nije jedan atom, nego organska molekula, potrebno prikladno modificirati definiciju faktora tolerancije 1.2, to jest, zamijeniti  $r_A$  nekim efektivnim ionskim radijusom molekule  $r_{A, \text{eff}}$ . Ispostavlja se da to nije jednostavan problem, jer ionski radijusi u 3D hibridnim perovskitima značajno ovise o detaljima formiranih vodikovih veza u razmatranom sustavu [17], odnosno o konkretnoj kemijskom kompoziciji. Za primjer definicije efektivnih ionskih radijusa prikladnih za 3D hibridne perovskite, upućujemo čitatelja na literaturu [17]. Ovdje nećemo iznositi detalje takvih konstrukcija; za potrebe ove teze je dovoljno reći da je za 3D perovskite moguće definirati semiempirijski faktor, analogan definiciji 1.2, koji efektivno, za dane kemijske vrste B i X, daje ograničenje na veličinu organskih kationa A za koje je moguće sintetizirati 3D perovskitnu strukturu  $ABX_3$  u nekoj kristalnoj grupi.

U Q2DP materijalima debljine anorganskih slojeva  $n > 1$ , slično geometrijsko ograničenje postoji za manji organski kation A koji se nalazi između perovskitnih oktaedara, dok za organske razmaknice R ne postoji ograničenje na duljinu molekule (primjerice, sintetizirani su Q2DP materijali s linearnim organskim razmaknicama koje sadržavaju čak 18 atoma ugljika [18]). Iz toga je jasno da je prostor mogućih kemijskih kompozicija Q2DP materijala vrlo velik [19]. Ta činjenica nam je poslužila kao glavna motivacija za razvoj algoritma za predviđanje kristalnih struktura Q2DP materijala - to istraživanje je prikazano u Poglavlju 3.

S druge strane, iako ne postoji geometrijsko ograničenje na *duljinu* molekule, možemo reći da postoji ograničenje na *širinu* molekule, uz napomenu da je to geometrijsko ograničenje kompleksnije prirode od opisanog ograničenja na veličinu kationa u 3D perovskitima. Ugrubo, vrh molekule mora biti dovoljno „uzak” da može formirati vodikove veze s halogenidnim atomima anorganskog sloja, bez da previše deformira i, posljedično, destabilizira perovskitnu strukturu [1]. U istraživanju prikazanom u potpoglavlju 3.4 smo pokazali da je moguće relaksirati to geometrijsko ograničenje korištenjem miješanog halogenidnog sastava pri sintezi Q2DP materijala.

### 1.2.2. Elektronska struktura i ekscitonska svojstva

Kao što smo napomenuli na početku prethodnog odjeljka, istraživanja Q2DP materijala su se posljednjih godina popularizirala kao prirodan nastavak i/ili komplement istraživanjima 3D perovskita. Budući da su organske razmaknice Q2DP materijala u pravilu hidrofobni ligandi, prvotno su Q2DP materijali miješani s 3D perovskitima, kako bi se pasivizirali defekti i površine solarnih ćelija baziranih na tankim filmovima 3D perovskita, odnosno kako bi se uređaji zaštitili od vlage [4]. Međutim, ubrzo su izrađene fotovoltaičke ćelije, svjetleće diode (LED<sup>3</sup>), fotodektori, laseri i drugi uređaji bazirani isključivo na Q2DP materijalima [4].

Pored dostupnosti sastavnih kemijskih elemenata i visoke efikasnosti izrađenih uređaja [4, 15], mogu se navesti dva glavna razloga zašto se smatra da Q2DP materijali imaju visok potencijal za praktične primjene:

- (1) fizikalna svojstva (širina energetskog procjepa, ekscitonska svojstva, apsorpcijski i emisijski koeficijenti, transportna svojstva itd.) Q2DP materijala su prikladna za optoelektroničke i fotovoltaičke primjene [1, 4, 5];
- (2) navedena fizikalna svojstva se mogu ugađati variranjem kemijske kompozicije materijala [1, 20].

Kao što smo naveli krajem prethodnog odjeljka, prostor mogućih kemijskih kompozicija je vrlo velik, iz čega slijedi da je moguće ostvariti i širok spektar željenih fizikalnih svojstava. U nastavku ćemo ukratko izložiti općenitu vezu kemijske kompozicije, kristalne strukture i nekih osnovnih elektronskih i ekscitonskih svojstava Q2DP materijala.

---

<sup>3</sup>Eng. *light-emitting diode*.

Q2DP materijali su poluvodiči, čija su elektronska stanja oko vodljive i valentne vrpce određena hibridiziranim orbitalama anorganskog sloja, tako da su im elektronska svojstva slična onima 3D perovskita, uz razlike koje reflektiraju anizotropnu prirodu Q2DP geometrije [4]. Maksimum valentne vrpce sačinjava preklap 5p-orbitala halogenidnih atoma i 6s-orbitala olova, dok je minimum vodljive vrpce sačinjen od 6p-orbitala olova [4, 21–23]. Stanja koja potječu od orbitala organskih razmaknica su daleko od energetskog procjepa, tako da odabir konkretne vrste organske razmaknice ne utječe direktno na relevantni dio elektronske strukture, nego indirektno, preko utjecaja na strukturu i dinamiku anorganskih slojeva [1]. Vrpčasta struktura ima direktan prijelaz u  $\Gamma$  točki i disperzivna je u smjerovima koji odgovaraju kretanju nosioca naboja u ravnini anorganskog sloja, tako da su u anorganskom sloju nosioci naboja vrlo mobilni, dok je mobilnost preko izolirajućeg organskog sloja malena [4]. Kao i u 3D perovskitima, dugo vrijeme života nosioca naboja u Q2DP materijalima se razjašnjava kao posljedica visoke formacijske energije dubokih elektronskih zamki<sup>4</sup> [4]. U odnosu na 3D perovskite, smanjivanje debljine anorganskih slojeva  $n$  rezultira širenjem energetskog procjepa, što se objašnjava smanjenjem disperzije vrpčaste strukture u smjeru okomitom na anorganske slojeve i Jahn-Teller efektom [4, 24].

Energija vezanja ekscitona u Q2DP materijalima je vrlo visoka (300-500 meV), tako da su ekscitoni stabilni i na sobnoj temperaturi [4]. Takva visoka energija vezanja je rezultat tzv. kvantnog i dielektričnog zarobljavanja. Kvantno zarobljavanje je direktna posljedica anizotropije materijala - kao što smo naveli, stanja oko energetskog procjepa su određena samo orbitalama olova i halogenidnih atoma, tako da su pobuđeni elektron-šupljinski parovi lokalizirani u anorganskim slojevima. S druge strane, dielektrična konstanta organskih slojeva je vrlo mala u odnosu na anorganske slojeve, to jest efekt zasjenjenja je puno slabiji nego u anorganskim slojevima, tako da dolazi do efektivnog povećanja Coulombovog međudjelovanja elektron-šupljinskih parova u odnosu na 3D perovskit. Iz navedenog slijedi da povećanje debljine anorganskih slojeva  $n$  smanjuje energiju vezanja ekscitona. Također, energija vezanja ekscitona ovisi o dielektričnoj konstanti organskih slojeva, to jest može se ugađati odabirom vrste organske razmaknice [1].

---

<sup>4</sup>Eng. *trap states*.

### 1.2.3. Fotostabilnost Q2DP materijala

Poznato je da su 3D perovskiti općenito nestabilni pri izlaganju kisiku, vlazi, toplini i osvjetljenju [7, 25]. Q2DP materijali su općenito, s obzirom na to da sadržavaju hidrofobne organske katione, stabilniji pri izlaganju vlazi [4], međutim, poznato je da degradiraju pri izlaganju svjetlosti [25, 26]. Trenutno u literaturi postoje tvrdnje da su uređaji osnovani na DJ perovskitima značajno stabilniji od uređaja osnovanih na RP tipu perovskita [27–30]. S druge strane, postoje i istraživanja koja tvrde da je stabilnost uređaja obje klase pri izlaganju svjetlosti usporediva [31]. U Poglavlju 4 vidjet ćemo da su perovskiti DJ klase općenito značajno fotostabilniji u odnosu na RP klasu - predmet našeg istraživanja prikazanog u tom poglavlju je razjašnjenje opaženog trenda foto(ne)stabilnosti. U ovom odjeljku ćemo pokazati neke poznate rezultate, relevantne za našu tezu, vezane za fotodegradaciju 3D perovskita.

Opaženo je da 3D perovskit  $\text{MAPbI}_3$ , gdje je  $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ , fotodegradira u prisustvu kisika, dok je materijal stabilan ako je izložen samo svjetlosti ili samo kisiku [32]. Mjerenja infracrvenih spektara s Fourierovom transformacijom (FTIR) indicirala su da fotodegradacija uključuje deprotonaciju MA kationa. Iz ultraljubičastih/vidljivih (UV/Vis<sup>5</sup>) apsorpcijskih spektara zaključeno je da tijekom degradacije dolazi do produkcije  $\text{I}_3^-$ , a iz promjene boje uzorka zaključeno je da dolazi do fotooksidacije  $\text{I}^-$  [32]. Stoga je predložen sljedeći niz reakcija:



Zatim je predloženo da elektron oslobođen u prvom koraku reakcije 1.3 prelazi na molekule  $\text{O}_2$  ili  $\text{CO}_2$  iz okoline, tako da nastaju  $\text{O}_2^-$  i  $\text{CO}_2^-$ , koji deprotoniraju MA katione. Jednom kad su kationi deprotonirani, izlaze iz materijala kao neutralne molekule  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  [32].

U Poglavlju 4 vidjet ćemo da fotodegradacija Q2DP materijala također uključuje deprotonaciju organskih kationa, ali mehanizam fotodegradacije koji ćemo predložiti ne zahtjeva nužno prisustvo kisika. Naša tvrdnja je da je fotodegradacija fundamentalno posljedica *akumulacije šupljina* u materijalu, slično kao što je poznato da elektrokemijsko injektiranje šupljina pokreće faznu segregaciju u perovskitima miješanog halogenidnog sastava [33]. Dakle, prema našoj hipotezi, ključna uloga kisika u fotodegradaciji Q2DP materijala nije u tome što  $\text{O}_2^-$  deprotonira

<sup>5</sup>Eng. *Ultraviolet/Visible*.

organske katione, nego to što kisik prikuplja elektrone na sebe pa u materijalu nastaje disbalans naboja.

## 2. TEORIJSKA PODLOGA

### 2.1. UVOD

Svrha ovog poglavlja je uvesti glavne teorijske metode korištene u istraživanjima prikazanim u nastavku teze, kako bi cjelokupna teza činila, u što većoj mjeri, zatvorenu cjelinu. S obzirom na širinu područja, nastojat ćemo zadržati koncizni, ali istovremeno i što precizniji, ton izlaganja s naglaskom na razjašnjenje fizikalnih koncepata. Ciljana razina izlaganja je takva da bi tekst trebao biti razumljiv studentu završnih godina istraživačkog studija fizike, upoznatog s osnovama kvantne fizike i fizike kondenzirane tvari. Umjesto širokog i/ili povijesnog pregleda korištenih metoda, tamo gdje je to moguće, detaljnije ćemo ilustrirati glavni koncept na nekom konkretnom primjeru, kako bi čitatelj mogao, ukoliko to želi, nastaviti učenje o pojedinoj metodi koristeći danu literaturu.

U potpoglavlju 2.2 izložit ćemo osnove teorije funkcionala gustoće (DFT<sup>1</sup>). DFT je teorija koja omogućava aproksimativan račun svojstava realnih mnogočestičnih sustava iz prvih (kvantnih) principa i čini teorijski temelj svih istraživanja prikazanih u ovoj tezi.

U potpoglavlju 2.3 ćemo prikazati glavne aproksimacije (modele funkcionala izmjene i korelacije) koje smo koristili. Budući da svaki od korištenih modela pripada različitoj klasi funkcionala izmjene i korelacije, iskoristit ćemo tu činjenicu da, kad je to prikladno, kažemo nešto o karakteristikama različitih klasa, kako bi čitatelj mogao steći što općenitiju intuiciju primjenjivu u vlastitim istraživanjima.

U potpoglavlju 2.4 ćemo izložiti osnovni koncept molekularne dinamike (MD), metode za numeričko simuliranje dinamike mnogočestičnih sustava koju smo koristili u istraživanjima prikazanim u poglavljima 3 i 4. Iako je u suštini ideja MD-a jednostavna, konkretne implementacije zahtijevaju uvođenje različitih kompleksnih koncepata; stoga ćemo na odabranim primjerima ilustrirati koncepte numeričke integracije jednadžbi gibanja i simulacija dinamike

---

<sup>1</sup>Eng. *density functional theory*.

u različitim statističkim ansamblima. Konačno, uvest ćemo koncept klasičnih potencijala, kao alata za produljenje prostornih i vremenskih skala na kojima je moguće provoditi MD simulacije.



## 2.2. UVOD U TEORIJU FUNKCIONALA GUSTOĆE

U ovom potpoglavlju ćemo prikazati formalni okvir i osnovne pojmove DFT-a. U odjeljku 2.2.1 ćemo motivirati i dokazati Hohenberg-Kohnove teoreme [9]; dva teorema koji daju formalni okvir DFT-a. U odjeljku 2.2.2 ćemo uvesti Kohn-Shamove jednačbe [11]; sustav jednačbi koji u praksi omogućava simulacije realnih materijala u okviru DFT-a. Konačno, u odjeljku 2.2.3 uvest ćemo koncept pseudopotencijala.

### 2.2.1. Hohenberg–Kohnovi teoremi

U kvantnoj fizici, očekivana vrijednost mjerenja opažljive fizikalne veličine (opservable)  $\hat{O}$  dana je izrazom

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}), \quad (2.1)$$

gdje je  $\hat{O}$  normalni (najčešće hermitski) operator na Hilbertovom prostoru [34] čije su svojstvene vrijednosti jednake mogućim ishodima pojedinačnih mjerenja, a  $\hat{\rho}$  je *operator gustoće*, hermitski operator koji opisuje *stanje* sustava na kojem se vrši mjerenje. Ako je promatrani fizikalni sustav opisan ansamblom čiji je svaki član  $j$  u potpunosti određen normaliziranim vektorom stanja u Hilbertovom prostoru  $|\psi^{(j)}\rangle$ ,  $\hat{\rho}$  je definiran na sljedeći način:

$$\hat{\rho} = \sum_j w_j |\psi^{(j)}\rangle \langle \psi^{(j)}|, \quad (2.2)$$

gdje je  $w_j$  udio člana  $j$  u ansamblu, iz čega slijedi

$$\sum_j w_j = 1. \quad (2.3)$$

Ako za opservablu  $\hat{O}$  imamo jednačbu

$$\hat{O}|o_i\rangle = o_i|o_i\rangle \quad (2.4)$$

i pretpostavimo da su svojstvene vrijednosti  $o_i$  nedegenerirane, vjerojatnost opažanja  $o_i$  u pojedinačnom mjerenju je dana Bornovim pravilom:

$$P(o_i) = \sum_j w_j |\langle \psi^{(j)} | o_i \rangle|^2. \quad (2.5)$$

U slučaju kad se ansambl sastoji od samo jednog člana, to jest  $w_j = 1$  za član ansambla  $j$ , kažemo da se radi o (*statistički*) čistom sustavu; u tom slučaju možemo ispustiti indeks  $j$  i izraz 2.1 se reducira na

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle. \quad (2.6)$$

U Schrödingerovoj slici kvantne fizike, sve opservable su konstantne u vremenu<sup>2</sup>, a evolucija sustava u vremenu sadržana je u vremenskoj varijaciji vektora stanja  $|\psi\rangle$  te je opisana Schrödingerovom jednačom

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (2.7)$$

gdje je  $\hbar$  Planckova konstanta i  $\hat{H}$  je hamiltonijan sustava.

Dakle, poznavanje vektora stanja  $|\psi(t)\rangle$  u potpunosti određuje očekivanu vrijednost mjerenja opservable  $\hat{O}$ . Međutim, budući da se radi o linearnoj parcijalnoj diferencijalnoj jednačbi, egzaktno rješavanje Schrödingerove jednačbe za realistične sustave interagirajućih čestica je nemoguće. Ipak, problem je moguće reformulirati tako da postane (barem približno) rješiv u praksi - jedna od takvih reformulacija naziva se DFT-om [9]. DFT je u osnovi reformulacija Schrödingerovog pristupa, tako da fundamentalni objekt od interesa, iz kojeg slijede sve druge relevantne veličine, nije valna funkcija nego gustoća čestica u osnovnom stanju; dakle, radi se o egzaktnoj teoriji primjenjivoj na bilo koji mnogočestični kvantni sustav, a mi ćemo je uvesti u ovom odjeljku u kontekstu fizike čvrstog stanja.

Na skali fizike materijala, razmatraju se sustavi sastavljeni od jezgara i elektrona; standardno se primjenjuje adijabatska (Born-Oppenheimer) [35] aproksimacija kako bi se razdvojili stupnjevi slobode elektrona i jezgara - eksplicitno se rješava problem za interagirajući elektronski podsustav, a jezgre se pojavljuju samo kao parametri problema (preciznije, kroz eksterni potencijal koji djeluje na elektrone). Dakle, vremenski neovisna Schrödingerova jednačba za nerelativistički sustav  $N$  interagirajućih elektrona u koordinatnoj reprezentaciji glasi:

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.8)$$

gdje je  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  Coulombovo međudjelovanje elektrona  $i$  i  $j$ :

$$U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.9)$$

<sup>2</sup>Preciznije, u Schrödingerovoj slici su u vremenu konstantne *gotovo sve* opservable, s obzirom na to da je moguća promjena hamiltonijana u vremenu, primjerice zbog promjene potencijala.

a  $v(\mathbf{r}_i)$  elektrostatski potencijal jezgara koji djeluje na elektron  $i$ :

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (2.10)$$

gdje su  $\mathbf{R}_k$  i  $Z_k e$  položaj i naboj  $k$ -te jezgre. Iz jednadžbe 2.10 se eksplicitno vidi da su položaji jezgara  $\mathbf{R}_k$  parametri problema. Konceptualno, važno je uvidjeti da zadavanje  $v(\mathbf{r}_i)$  fiksira hamiltonijan različitih fizikalnih sustava, a time i njihovu valnu funkciju pa možemo reći da je valna funkcija jedinstveni funkcional eksternog potencijala  $v(\mathbf{r}_i)$ .

Budući da valna funkcija ovisi o  $3N$  koordinata (zanemarujući spin i eventualne simetrije koje mogu donekle pojednostavniti problem), jednadžba 2.8 je u praksi nerješiva. Umjesto toga, problem se u DFT-u svodi na traženje elektronske gustoće  $n(\mathbf{r})$  koja je funkcija samo tri prostorne koordinate:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.11)$$

Iz definicije gustoće 2.11 jasno je da poznavanje valne funkcije  $\psi$  jednoznačno određuje gustoću  $n$ , a jedan od iznenađujućih rezultata DFT-a je da vrijedi i obratno. DFT se temelji na dva teorema koje su 1964. godine dokazali Hohenberg i Kohn [9]. U nastavku ćemo prikazati oba teorema i pripadajuće dokaze.

**Teorem I.** Za svaki sustav interagirajućih čestica u osnovnom stanju u eksternom potencijalu  $v(\mathbf{r})$ , eksterni potencijal  $v(\mathbf{r})$  je jedinstveni funkcional gustoće čestica  $n_0(\mathbf{r})$ .

Strategija dokaza je *reductio ad absurdum*. Pretpostavimo da postoje dva različita eksterna potencijala  $v^{(1)}(\mathbf{r})$  i  $v^{(2)}(\mathbf{r})$  čija se razlika ne može svesti na aditivnu konstantu, koji vode na istu gustoću čestica u osnovnom stanju  $n_0(\mathbf{r})$ .  $v^{(1)}(\mathbf{r})$  i  $v^{(2)}(\mathbf{r})$  fiksiraju različite hamiltonijane  $\hat{H}^{(1)}$  i  $\hat{H}^{(2)}$ . Rješavanje pripadnih Schrödingerovih jednadžbi vodi na različite valne funkcije osnovnog stanja  $\psi_0^{(1)}$  i  $\psi_0^{(2)}$ . Ako osnovno stanje nije degenerirano, iz varijacijskog principa slijedi:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle. \quad (2.12)$$

Koristeći definiciju gustoće 2.11 i pretpostavku da oba hamiltonijana vode na identičnu gustoću  $n_0(\mathbf{r})$ , očekivanu vrijednost iz prethodne jednadžbe 2.12 možemo napisati na sljedeći način:

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle + \int d^3 r [v^{(1)}(\mathbf{r}) - v^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Ponavljanjem istog postupka uz zamjenu indeksa  $1 \leftrightarrow 2$ , dobivamo izraz

$$\langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi_0^{(1)} \rangle = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle + \int d^3 r [v^{(2)}(\mathbf{r}) - v^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

tako da zbrajanje jednažbi 2.13 i 2.14 vodi na kontradikciju:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(2)} + E_0^{(1)}, \quad (2.15)$$

čime je teorem dokazan. Budući da  $v(\mathbf{r})$  fiksira hamiltonijan sustava, slijedi da je i valna funkcija osnovnog stanja jedinstveni funkcional gustoće čestica. Posljedično, isto vrijedi i za sve opservable osnovnog stanja. Važan korolar prvog Hohenberg-Kohnovog teorema je činjenica da, s obzirom na to da je hamiltonijan jednoznačno određen (do na konstantu) gustoćom čestica u osnovnom stanju, principijelno su gustoćom određene i valne funkcije pobuđenih stanja, odnosno gustoća čestica u osnovnom stanju određuje sva svojstva sustava (i u osnovnom i pobuđenim stanjima) [36].

Dakle, prvi Hohenberg-Kohnov teorem implicira da poznavanje gustoće čestica principijelno omogućava izračun svih veličina od interesa. Drugi teorem je, u suštini, trivijalna posljedica varijacijskog principa i daje formalni naputak kako izračunati gustoću čestica danog sustava, to jest, kako možemo biti sigurni da je neka gustoća čestica upravo ona koja odgovara pravoj valnoj funkciji osnovnog stanja  $\psi_0$ . U tu svrhu, uvedimo sljedeći izraz za funkcional energije:

$$E[n(\mathbf{r})] := \min_{\psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.16)$$

gdje se očekivana vrijednost računa tako da se pretražuje po svim valnim funkcijama  $\psi$  koje daju gustoću čestica  $n(\mathbf{r})$  i odabere se  $\psi$  koji minimizira očekivanu vrijednost. Za hamiltonijan  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ , gdje je  $\hat{T}$  operator kinetičke energije elektrona,  $\hat{U}$  operator Coulombovog elektron-elektron međudjelovanja, a  $\hat{V}$  operator međudjelovanja elektrona s jezgrama, možemo uvesti *univerzalni funkcional*  $F[n(\mathbf{r})]$ :

$$F[n(\mathbf{r})] := \min_{\psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (2.17)$$

tako da izraz 2.16 možemo pisati:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Sad možemo napisati drugi Hohenberg-Kohnov teorem:

**Teorem II.** Gustoća čestica u osnovnom stanju  $n_0(\mathbf{r})$  minimizira funkcional  $E[n(\mathbf{r})]$  i minimalna vrijednost funkcionala  $E[n(\mathbf{r})]$  je  $E_0$ , energija osnovnog stanja.

Dokaz kojeg ćemo ovdje predstaviti je prvi put iznio Levy [37]. Iz varijacijskog principa trivijalno slijedi

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E_0. \quad (2.19)$$

S druge strane, ako je  $\psi_0$  valna funkcija osnovnog stanja koja rezultira gustoćom čestica  $n_0(\mathbf{r})$  iz jednadžbe 2.18 imamo:

$$\begin{aligned} E[n_0(\mathbf{r})] &= F[n_0(\mathbf{r})] + \int d^3r v(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) = \min_{\psi \rightarrow n_0(\mathbf{r})} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int d^3r v(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) \\ &\leq \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \int d^3r v(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Kombiniranjem nejednakosti 2.19 i 2.20 dobivamo željeni rezultat  $E[n_0(\mathbf{r})] = E_0$ .

Konceptualno je važno napomenuti da je univerzalni funkcional  $F[n(\mathbf{r})]$  definiran samo strukturom operatora  $\hat{T}$  i  $\hat{U}$ . To omogućava redefiniciju valne funkcije osnovnog stanja  $\psi_0$ , neovisnu o eksternom potencijalu  $v(\mathbf{r})$ : ona je antisimetrična  $N$ -čestična funkcija koja minimizira  $F[n(\mathbf{r})]$  i rezultira gustoćom čestica osnovnog stanja  $n_0(\mathbf{r})$  - to je točno obratno od konvencionalnog pristupa, gdje se specifikacijom  $v(\mathbf{r})$  fiksira hamiltonijan i računa  $\psi_0$ , a  $n_0(\mathbf{r})$  nije potrebno specificirati [10].

U ovom odjeljku smo izložili Hohenberg-Kohnove teoreme minimalističkim pristupom - primjerice, postoje značajne komplikacije pri formulaciji teorema kad se uzmu u obzir spinske gustoće i gustoće struje (a ne samo gustoće naboja kojima smo se bavili u ovom potpoglavlju) [38, 39]. Nadalje, postoje tzv. problemi reprezentabilnosti:

- (1) problem  $N$ -reprezentabilnosti: za danu gustoću čestica  $n(\mathbf{r})$ , postoji li antisimetrična valna funkcija  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  koja generira  $n(\mathbf{r})$ ? Ovaj problem je i od praktične važnosti - primjerice, hipotetski bi bilo moguće numerički minimizirati funkcional energije  $E[n(\mathbf{r})]$  i pronaći nefizikalnu gustoću. Međutim, ovaj problem je riješen - bilo koja nenegativna funkcija može se napisati u obliku 2.11 [10, 40, 41];
- (2) problem  $v$ -reprezentabilnosti: za danu gustoću čestica  $n(\mathbf{r})$ , odgovara li ta gustoća lokalnom potencijalu  $v(\mathbf{r})$ ? Naime, prvi Hohenberg-Kohnov teorem osigurava da za danu gustoću postoji *najviše* jedan potencijal, ali ne isključuje mogućnost da za danu gustoću postoji *manje* od jednog (nula) potencijala koji vodi na danu gustoću. Za problem  $v$ -reprezentabilnosti trenutno ne postoji općenito rješenje [10].

Detalji takvih razmatranja izlaze iz obujma ove teze - čitatelja upućujemo u specijalizirane preglede DFT-a [10, 36] i reference u njima.

Zaključno, Hohenberg-Kohnovi teoremi pružaju formalni okvir alternativni rješavanja Schrödingerove jednadžbe - problem je reformuliran u traženje gustoće čestica u osnovnom stanju minimizacijom funkcionala 2.18. Jednom kad je gustoća čestica poznata, sve ostale veličine

od interesa su jednoznačno određene kao funkcionali te gustoće. Međutim, problem je na taj način riješen tek na formalnoj razini; Hohenberg-Kohnovi teoremi osiguravaju samo *postojanje* jedinstvenog funkcionala 2.18, a njegov egzaktni oblik nije poznat. Ipak, postoje mnogi modeli funkcionala koji se pokazuju dovoljno preciznima za praktične uporabe. U idućim odjeljcima ćemo prikazati kako se DFT implementira u praksi.

### 2.2.2. Kohn-Shamove jednadžbe

Kao što smo napomenuli, razmatranja u prethodnom odjeljku 2.2.1 su isključivo formalna. Najčešća implementacija DFT-a se zapravo ne zasniva na direktnoj minimizaciji energetske funkcionala 2.18, već se najčešće koristi takozvani Kohn-Shamov pristup [11]. U tom pristupu se pokazuje da se za svaki realni sustav može prikladno definirati srednje polje  $v_s(\mathbf{r})$ , tako da se gustoća realnog sustava može izračunati indirektno, kao gustoća sustava neinteragirajućih čestica u polju  $v_s(\mathbf{r})$ .

Za početak je korisno funkcional  $E[n(\mathbf{r})]$  prevesti u povoljniji oblik. Da bismo to učinili, uvest ćemo nekoliko novih veličina. Najprije univerzalni funkcional  $F[n(\mathbf{r})]$ , definiran u izrazu 2.17, razdvojimo na zbroj funkcionala kinetičke energije i funkcionala Coulombovog međudjelovanja:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

gdje smo uveli

$$\begin{aligned} T[n(\mathbf{r})] &:= \min_{\psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle, \\ U[n(\mathbf{r})] &:= \min_{\psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Dodatno, uvedimo i funkcional međudjelovanja elektrona s jezgrama:

$$V[n(\mathbf{r})] := \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

tako da izraz 2.18 za  $E[n(\mathbf{r})]$  možemo napisati na sljedeći način (uz ispuštanje oznake položaja  $\mathbf{r}$ ):

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]. \quad (2.24)$$

Izraz 2.16, iako naizgled jednostavan, nije previše koristan - eksplicitni izrazi za  $T[n]$  i  $U[n]$  za interagirajuće sustave su nepoznati. U nastavku odjeljka ćemo iskoristiti poznavanje analognih izraza za neinteragirajuće sustave, kako bi  $E[n]$  napisali u mnogo praktičnijem obliku.

Za neki sustav  $N$  neinteragirajućih fermiona s jednočestičnim svojstvenim stanjima  $\phi_i(\mathbf{r})$  gustoće  $n(\mathbf{r})$ , funkcional kinetičke energije ima poznat oblik:

$$T_s[\{\phi_i[n]\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

gdje smo naznačili da je  $T_s$  *eksplicitni* funkcional skupa valnih funkcija  $\phi_i[n]$ , koje su funkcional gustoće čestica, tako da je  $T_s$  *implicitni* funkcional gustoće. Hartreejev funkcional  $U_H[n]$  također ima poznat oblik:

$$U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.26)$$

Sad možemo definirati *funkcional izmjene i korelacije*  $E_{xc}[n]$ :

$$E_{xc}[n] := (T[n] - T_s[\{\phi_i[n]\}]) + (U[n] - U_H[n]). \quad (2.27)$$

Konačno, funkcional  $E[n]$  možemo prevesti u oblik:

$$E[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.28)$$

Jedna od prednosti prevođenja  $E[n]$  u oblik 2.28 je to što su eksplicitno poznati oblici funkcionala svih članova osim  $E_{xc}[n]$ , tako da se posao modeliranja svodi na predlaganje izraza za  $E_{xc}[n]$ .

Druga prednost zapisa funkcionala 2.28 je to što je iz njega gotovo trivijalno izvesti Kohn-Shamovu konstrukciju. Minimizacija 2.28 po gustoći daje:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

gdje je Hartreejev potencijal  $v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$  i uveli smo  $v_{xc}(\mathbf{r}) := \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ . Ako uvedemo

$$v_s(\mathbf{r}) := v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

uvjet minimizacije 2.29 glasi

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Ključna ideja Kohn-Shamove konstrukcije je to što se jednadžba 2.31 može reinterpretirati kao uvjet minimizacije sustava neinteragirajućih čestica gustoće  $n(\mathbf{r})$  u potencijalu  $v_s(\mathbf{r})$ . Schrödingerova jednadžba za  $i$ -tu orbitalu tog neinteragirajućeg sustava je

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

a gustoća čestica se može izračunati izrazom

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.33)$$

gdje je  $f_i$  zauzeće  $i$ -te orbitale  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Ova konstrukcija omogućava dobivanje gustoće interagirajućeg (realnog) sustava iterativnom samokonzistentnom procedurom:

- (1) za dani model funkcionala izmjene i korelacije  $E_{xc}[n]$ , pretpostavi se neka gustoća  $n_{\text{probna}}(\mathbf{r})$  i izračuna se  $v_s(\mathbf{r})$ ;
- (2) pomoću izračunatog  $v_s(\mathbf{r})$ , riješi se sustav Kohn-Shamovih jednadžbi 2.32, to jest izračunaju se orbitale  $\phi_i(\mathbf{r})$ ;
- (3) pomoću izraza 2.33, izračuna se gustoća neinteragirajućeg sustava  $n_s(\mathbf{r})$ ;
- (4) ako je  $n_s(\mathbf{r}) \neq n_{\text{probna}}(\mathbf{r})$ , postavi se  $n_{\text{probna}}(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r})$  i vrati se na 1. korak. Ako je  $n_s(\mathbf{r}) = n_{\text{probna}}(\mathbf{r})$ , problem je riješen, to jest  $n_s(\mathbf{r})$  je gustoća čestica koja ispunjava uvjet minimizacije realnog sustava 2.29.

Fundamentalno, Kohn-Shamove orbitale  $\phi_i$  i pripadajuće jednočestične energije  $\epsilon_i$  su matematičke konstrukcije bez jasnog fizikalnog značaja. Iznimka tome je okupirana Kohn-Shamova orbitala najviše energije, koja se može dovesti u direktnu relaciju s prvom ionizacijskom energijom i elektronskim afinitetom realnog sustava [10,42–44], ali to je od male praktične važnosti jer te relacije vrijede samo za egzakti (nepoznati) funkcional izmjene i korelacije. Ipak, u praksi se ispostavlja da Kohn-Shamove orbitale mogu poslužiti kao dobra aproksimacija jednočestičnih stanja realnih sustava [10,45].

### 2.2.3. Pseudopotencijali i bazne funkcije

Numeričko rješavanje sustava Kohn-Shamovih jednadžbi 2.32 se obično provodi tako da se Kohn-Shamove orbitale razviju u nekom skupu baznih funkcija pa se problem svodi na traženje koeficijenata razvoja rješavanjem sekularne jednadžbe. Jedan od češćih odabira skupa baznih funkcija je skup ravnih valova [10,46–48]. Razvoj u skupu ravnih valova prirodno vodi na koncept *pseudopotencijala*. Naime, valne funkcije elektrona bližih jezgri (unutarnjih elektrona<sup>3</sup>) su lokalizirane pa bi razvoj odgovarajućih Kohn-Shamovih orbitala u bazi ravnih valova zahtijevao velik skup baznih funkcija. Umjesto toga, eksplicitno se tretiraju samo valentni elektroni,

<sup>3</sup>Eng. *core electrons*.



a unutarnji elektroni ulaze u račun kroz pseudopotencijale. Fizikalno opravdanje modeliranja unutarnjih elektrona pseudopotencijalima je očekivanje da se orbitale unutarnjih elektrona ne mijenjaju puno u različitim okolinama u odnosu na orbitale izoliranih atoma, a kemijski procesi od interesa su u molekulama i krutinama određeni valentnim elektronima.

U pristupima koji koriste pseudopotencijale, potencijal  $v_s[n]$ , definiran u jednadžbi 2.30, se redefinira kao funkcional gustoće valentnih elektrona  $n_v$ :

$$v_s^{\text{PP}}[n_v] = v^{\text{PP}} + v_{\text{H}}[n_v] + v_{\text{xc}}[n_v], \quad (2.34)$$

gdje je  $v^{\text{PP}}$  pseudopotencijal koji opisuje polje jezgri i elektrona bliskih jezgri [10]. Kohn-Shamove orbitale koje rezultiraju iz izraza 2.34 nazivaju se pseudo valnim funkcijama, a odgovarajući hamiltonijan pseudo hamiltonijanom. Konkretno procedure konstrukcije različitih vrsta pseudopotencijala korištenih istraživanjima prikazanim u Poglavljima 3 i 4 su tehnički složene i izlaze iz obujma ove teze. Umjesto prikaza složenijih procedura, ovdje ćemo, kao primjer, pokazati metodu konstrukcije *pseudopotencijala koji čuvaju normu*<sup>4</sup> koju su osmislili Hamann, Schlüter i Chiang (HSC) [49].

HSC su postavili sljedeće uvjete koje konačni pseudopotencijali i odgovarajuće pseudo valne funkcije trebaju ispunjavati:

- (1) stvarne (Kohn-Sham) svojstvene energije i pseudo valentne svojstvene energije se moraju slagati za danu prototipnu atomsku konfiguraciju;
- (2) atomske stvarne i pseudo valne funkcije se moraju slagati van zadanog unutarnjeg radijusa  $r_c$ ;
- (3) integral od 0 do  $r$ , gdje je  $r > r_c$ , stvarne i pseudo gustoće naboja mora biti jednak (uvjet očuvanja naboja/norme);
- (4) logaritamske derivacije stvarne i pseudo valne funkcije moraju biti jednake za  $r > r_c$ ; isto mora vrijediti i za prve derivacije po energiji.

Može se pokazati da su uvjeti (3) i (4) ekvivalentni sljedećem identitetu:

$$-2\pi \left[ (r\phi(r))^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{d}{dr} \ln \phi(r) \right) \right] \Bigg|_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} dr |\phi(r)|^2 r^2, \quad (2.35)$$

<sup>4</sup>Eng. *norm conserving pseudopotentials*

kojeg zadovoljavaju i stvarne i pseudo valne funkcije. Procedura generiranja pseudopotencijala je sljedeća: najprije se za zadanu atomsku konfiguraciju *ab initio* računom iz radijalne Kohn-Shamove jednačbe izračuna radijalni dio Kohn-Shamovovih orbitale  $\phi_l(r)$  i svojstvene energije  $\varepsilon_l$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_l(r)}{dr^2} + \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + v_s(r) - \varepsilon_l \right) \phi_l(r) = 0. \quad (2.36)$$

Zatim se za svaki  $l$  definira pomoćni pseudopotencijal  $v_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r)$ :

$$v_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r) := [1 - f(r/r_{c,l})] v_s(r) + c_l f(r/r_{c,l}), \quad (2.37)$$

gdje je  $c_l$  konstanta koju treba odrediti,  $r_{c,l}$  unutarnji radijus (parametar) za angularni moment  $l$  i  $f(x)$  je analitička funkcija koja iščezava za  $x \rightarrow \infty$  te je  $f(0) = 1$ , odabrana tako da  $v_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r) \rightarrow v_s(r)$  za  $r > r_{c,l}$ . Konstanta  $c_l$  se određuje tako da se rješava radijalna Schrödingerova jednačba s  $v_{l,\text{pom.}}$  potencijalom te se traži takav  $c_l$  za koje su dobivene svojstvene energije  $\varepsilon_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}$  koje odgovaraju orbitali bez čvora  $\phi_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}$  jednake  $\varepsilon_l$ . Time svojstvene energije  $\varepsilon_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}$  zadovoljavaju prvi HSC uvjet. Istovremeno, s obzirom da po konstrukciji vrijedi  $v_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r) \xrightarrow{r > r_{c,l}} v_s(r)$ , valne funkcije  $\phi_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r)$  i  $\phi_l(r)$  za  $r > r_{c,l}$  zadovoljavaju istu diferencijalnu jednačbu 2.36 s istim homogenim rubnim uvjetom (iščezavaju u beskonačnosti). Iz toga slijedi da je drugi HSC uvjet zadovoljen do na konstantu  $\gamma_l$ :

$$\gamma_l \phi_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r) \xrightarrow{r > r_{c,l}} \phi_l(r). \quad (2.38)$$

Konačne pseudo valne funkcije  $\phi_l^{\text{PP}}(r)$  dobivaju se modifikacijom pomoćnih pseudo valnih funkcija  $\phi_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r)$ , tako da su HSC uvjeti (2)-(4) egzaktno zadovoljeni. Konkretno, funkcije  $\phi_l^{\text{PP}}(r)$  dane su izrazom:

$$\phi_l^{\text{PP}}(r) = \gamma_l \left( \phi_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r) + \delta_l g_l(r/r_{c,l}) \right), \quad (2.39)$$

gdje je  $g_l(x)$  analitička funkcija koja trne u nulu za  $x > 1$  i ponaša se kao  $x^{l+1}$  za male vrijednosti  $x$ . Egzaktni odabrani oblici funkcija  $f(x)$  i  $g(x)$  osiguravaju da je konačni pseudopotencijal konačan u ishodištu [49]. Uvjet normalizacije  $\phi_l^{\text{PP}}(r)$  vodi na kvadratnu jednačbu za  $\delta_l$ :

$$\gamma_l^2 \int dr \left( \phi_{l,\text{pom.}}^{\text{PP}}(r) + \delta_l g_l(r/r_{c,l}) \right)^2 = 1 \quad (2.40)$$

pa se u izrazu 2.39 odabere manje rješenje za  $\delta_l$ . Jednom kad su poznate pseudo valne funkcije  $\phi_l^{\text{PP}}(r)$ , radijalna Schrödingerova jednačba se invertira, tako da se dobije odgovarajući

pseudopotencijal  $v_{l,\text{zasjenjen}}^{\text{PP}}(r)$ . Da bi se dobio konačni pseudopotencijal  $v_l^{\text{PP}}(r)$  za angularni moment  $l$ , od  $v_{l,\text{zasjenjen}}^{\text{PP}}(r)$  je potrebno oduzeti doprinose Hartreejevog potencijala i potencijala koji potječe od funkcionala izmjene i korelacije za dio gustoće koji dolazi od valentnih pseudo elektrona. Eksplicitno:

$$v_l^{\text{PP}}(r) = v_{l,\text{zasjenjen}}^{\text{PP}}(r) - (v_{\text{H}}[n_{\text{v}}] + v_{\text{xc}}[n_{\text{v}}]), \quad (2.41)$$

gdje smo  $v_{\text{H}}$  i  $v_{\text{xc}}$  zapisali kao funkcionalne gustoće valentnih pseudo elektrona  $n_{\text{v}}$ .  $n_{\text{v}}$  se dobiva tako da se pseudo elektroni postave u zadanu početnu atomsku konfiguraciju te se izračuna doprinos gustoći od popunjenih valentnih stanja.

U poglavlju 3 koristili smo bazu ravnih valova i Garrity-Bennett-Rabe-Vanderbilt (GBRV) pseudopotencijale [46]. GBRV pseudopotencijali spadaju u klasu ultramekanih pseudopotencijala (USP<sup>5</sup>), koje je prvi uveo Vanderbilt [50]. Intuitivno, očuvanje naboja prirodno vodi na zahtjev da je norma pseudo valnih funkcija u području  $r < r_{\text{c}}$  jednaka normi Kohn-Shamovih orbitala koje bi se dobile računom s eksplicitno uključenim svim elektronima. Međutim, taj zahtjev u nekim pristupima vodi na pseudo valne funkcije s mnogo čvorova u području  $r < r_{\text{c}}$ , tako da je za razvoj u bazi ravnih valova potreban velik skup baznih funkcija. Stoga, Vanderbilt je uveo USP-e, koji ne ispunjavaju zahtjev čuvanja norme, ali vode na glatke pseudo valne funkcije koje se mogu opisati znatno manjim skupom ravnih valova. Očuvanje naboja se osigurava, umjesto normiranjem pseudo valnih funkcija, dodavanjem *augmentacijskih* članova u definiciju gustoće naboja. Ti augmentacijski članovi vode na kompleksnije Kohn-Shamove jednadžbe, ali ta dodana računalna kompleksnost se za veće sustave lako kompenzira potrebom za manjim skupom baznih funkcija.

U poglavlju 4 koristili smo Goedecker-Teter-Hutter (GTH) pseudopotencijale [51]. Za razliku od USP-ova, GTH pseudopotencijali čuvaju normu pseudo valnih funkcija. Konstruirani su tako da su im analitički izrazi optimalni za numeričke kalkulacije i u realnom i u inverznom prostoru.

---

<sup>5</sup>Eng. *ultrasoft pseudopotentials*

## 2.3. MODELI FUNKCIONALA IZMJENE I KORELACIJE

U ovom potpoglavlju ćemo uvesti modele funkcionala izmjene i korelacije koje smo koristili u nastavku teze. Kao što smo napomenuli pri uvođenju funkcionala izmjene i korelacije  $E_{xc}[n]$  u odjeljku 2.2.2, njegov egzaktni oblik je nepoznat. Stoga, postoje mnogi modeli za  $E_{xc}[n]$  prilagođeni za različite materijale pa odabir modela ovisi o konkretnom sustavu koji se proučava.

Dokazana su određena svojstva egzaktnog funkcionala  $E_{xc}[n]$  koja mogu pomoći pri konstrukciji modela [10]. Spomenimo ovdje jedno svojstvo koje ima značajne posljedice na praktičnu uporabu DFT-a u simulacijama materijala: egzaktni funkcional  $E_{xc}[n]$  ima diskontinuitet u derivaciji po broju čestica [42, 52, 53]:

$$\left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \Delta_{xc}, \quad (2.42)$$

gdje je  $\delta$  infinitezimalna promjena broja elektrona  $N$ . Funkcional kinetičke energije neinteragirajućeg sustava ima sličan diskontinuitet:

$$\left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \Delta_{KS}, \quad (2.43)$$

Derivacija ostalih članova funkcionala energije  $E[n]$  po  $N$  je kontinuirana. Za fundamentalni energetski procjep  $\Delta = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$  se može pokazati [42, 52, 53]:

$$\Delta = \Delta_{KS} + \Delta_{xc}. \quad (2.44)$$

Praktični problem se pojavljuje u tome što je za standardne modele funkcionala izmjene i korelacije  $\Delta_{xc} = 0$  [10], tako da računski u DFT-u uobičajeno podcjenjuju energetski procjep.

### 2.3.1. Osnovni modeli

Prije nego što spomenemo kompleksnije funkcionalne koje smo koristili u istraživanjima prikazanim u ovoj tezi, uvest ćemo osnovne modele funkcionala izmjene i korelacije na kojima se zasnivaju kompleksniji modeli. Pri konstrukciji modela,  $E_{xc}[n]$  se često rastavlja na funkcional izmjene i funkcional korelacije:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.45)$$

Takav zapis često olakšava modeliranje. Funkcionalni najjednostavnije klase modela  $E_{xc}[n]$  se nazivaju funkcionalima u aproksimaciji lokalne gustoće (LDA<sup>6</sup>). LDA funkcionali su općenitog oblika:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})), \quad (2.46)$$

gdje je  $\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$  gustoća energije izmjene i korelacije elektrona u homogenoj elektronskoj tekućini gustoće  $n(\mathbf{r})$ . U terminima zapisa 2.45, u LDA je poznat egzaktni izraz za funkcional izmjene [10]:

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = \int d^3r \epsilon_x^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3}, \quad (2.47)$$

dok egzaktni izraz za  $E_c^{\text{LDA}}[n]$  ne postoji. Umjesto toga, najprecizniji analitički izrazi za  $E_c^{\text{LDA}}[n]$  se dobivaju prilagodbom na podatke iz kvantnih Monte Carlo simulacija elektronske tekućine [10, 54].

Poboljšanje u odnosu na LDA funkcional predstavlja klasa funkcionala u poopćenju aproksimaciji gradijenta (GGA<sup>7</sup>) [55], općenitog oblika

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (2.48)$$

GGA funkcionali predstavljaju *klasu* funkcionala u pravom smislu riječi, s obzirom na to da su različiti LDA funkcionali ustvari samo različiti zapisi i/ili parametrizacije jedne veličine  $\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}$ , dok se GGA funkcionali mogu drastično razlikovati u metodi konstrukcije  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  [10]. Uključivanje ovisnosti funkcionala o gradijentu gustoće omogućava opis neuniformne raspodjele naboja pa posljedično, u usporedbi s LDA funkcionalima, GGA funkcionali općenito bolje opisuju kemijske veze [10]. Primjeri vrlo često korištenih funkcionala GGA tipa su Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [56], Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) [57, 58], Becke-Perdew-1986. (BP86) [55, 57] itd. U idućim odjeljcima ćemo pobliže opisati svaki od modela korištenih u ovoj tezi.

### 2.3.2. PBE + D3

U računima u poglavlju 4 koristili smo PBE + D3 funkcional [59]. Za pravilan opis Q2DP materijala, nužno je modelirati van der Waalsovu (vdW) interakciju među organskim razmakni-

<sup>6</sup>Eng. *local density approximation*

<sup>7</sup>Eng. *generalized gradient approximation*

cama [60]. GGA funkcionali, s obzirom na to da su lokalne prirode<sup>8</sup>, obično loše opisuju vdW interakcije [62, 63]. PBE + D3 pristup uključuje vdW interakcije kroz korekciju PBE energije:

$$E_{\text{PBE+D3}} = E_{\text{PBE}} - E_{\text{disp}}, \quad (2.49)$$

gdje je  $E_{\text{PBE}}$  energija izračunata uobičajenom metodom opisanom u potpoglavlju 2.2.2 uz PBE funkcional, a  $E_{\text{disp}}$  je semiempirijska disperzijska korekcija:

$$E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)}, \quad (2.50)$$

gdje članovi  $E^{(2)}$  i  $E^{(3)}$  modeliraju privlačne disperzijske interakcije dva i tri tijela, uz napomenu da je član  $E^{(2)}$  dominantan. Njegov eksplicitni oblik je

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n^{(\text{PBE})} \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_n(r_{AB}), \quad (2.51)$$

gdje se sumira po svim parovima atoma  $AB$  na udaljenosti  $r_{AB}$ ,  $s_n$  je faktor skaliranja ovisan o korištenom funkcionalu (u našem slučaju PBE),  $C_n^{AB}$  su parametri modeli, a  $f_n(r_{AB})$  je funkcija koja uklanja interakcije na malim udaljenostima.

Glavna konceptualna razlika D3 pristupa u odnosu na slične prijašnje pristupe (primjerice, D1 i D2 metode) je to što koeficijenti  $C_n^{AB}$  ovise o okolinama atoma  $A$  i  $B$  [59, 63]. U kontekstu vdW interakcija, fizikalno je važno uzeti atomske okoline u obzir jer, primjerice, formiranje kovalentne veze može drastično promijeniti atomsku polarizabilnost pa su koeficijenti  $C_n^{AB}$  značajno različiti za različite okoline. U D3 pristupu se koristi empirijski koncept frakcionalnog koordinacijskog broja: za atom  $A$  u sustavu (molekuli ili kristalu)  $N$  atoma, koordinacijski broj  $\text{CN}^A$  se računa prema izrazu:

$$\text{CN}^A = \sum_{B(\neq A)}^N \frac{1}{1 + e^{-16(4(r_{A,\text{cov}} + r_{B,\text{cov}})/3r_{AB} - 1)}}, \quad (2.52)$$

gdje su  $r_{A,\text{cov}}$  i  $r_{B,\text{cov}}$  kovalentni radijusi dobiveni iz eksperimentalnih i teorijskih podataka [64].

Dipol-dipol koeficijenti  $C_6^{AB}$  imaju sljedeću ovisnost o koordinacijskim brojevima:

$$C_6^{AB}(\text{CN}^A, \text{CN}^B) = \frac{\sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} C_{6,\text{ref}}^{AB}(\text{CN}_i^A, \text{CN}_j^B) L_{ij}}{\sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} L_{ij}}, \quad (2.53)$$

<sup>8</sup>U literaturi se GGA funkcionali često nazivaju *nelokalnima* ili *semilokalnima* [61]. Međutim, ta nelokalnost se odnosi samo na činjenicu da ne pripadaju klasi LDA (aproksimacija *lokalne* gustoće) funkcionala. U matematičkom i fizikalnom smislu su GGA funkcionali lokalni jer vrijednost  $E^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})]$  ovisi isključivo o gustoći i njenoj derivaciji na položaju  $\mathbf{r}$ . U ovoj tezi, koristit ćemo pojam lokalnosti u fizikalnom smislu.

gdje je  $N_X$  broj atoma kemijske vrste  $X$ , a  $L_{ij}$  težinski faktor:

$$L_{ij} = e^{-4[(CN^A - CN_i^A)^2 + (CN^B - CN_j^B)^2]}. \quad (2.54)$$

Referentni koeficijenti  $C_{6,\text{ref}}^{AB}(CN_i^A, CN_j^B)$  su dobiveni iz Casimir-Polderove formule računima u okviru vremenski ovisnog DFT-a za velik broj referentnih sustava (uglavnom malih molekula). Vrijednost  $C_{6,\text{ref}}^{AB}(CN_i^A, CN_j^B)$  za proizvoljnu okolinu  $(CN_i^A, CN_j^B)$  se dobivaju interpolacijom rezultata računa na referentnim sustavima.

Dipol-kvadrupol koeficijenti  $C_8^{AB}$  i analogni koeficijenti u izrazu za interakciju triju tijela  $E^{(3)}$  se dobivaju iz izraza ovisnih samo o  $C_6^{AB}$  [59, 63] - ovdje nećemo eksplicitno navoditi te izraze jer ne donose značajne konceptualne novosti.

### 2.3.3. vdW-DF-cx

U PBE + D3 pristupu opisanom u prethodnom odjeljku, koristi se lokalni PBE funkcional, a dugodosežna interakcija se tretira popravkom PBE energije, kako je dano u jednadžbi 2.49. Umjesto toga, vdW interakcije se mogu uključiti direktno u model funkcionala izmjene i korelacije. Postoji klasa takvih modela, koji se označavaju prefiksom van der Waals - funkcional gustoće (vdW-DF<sup>9</sup>), čiji je detaljan pregled dan u literaturi [65], a mi smo u računima u poglavlju 3 koristili takozvanu van der Waals - funkcional gustoće - konzistentna izmjena (vdW-DF-cx<sup>10</sup>) varijantu vdW-DF modela [66].

vdW interakcija nije fundamentalna interakcija, nego se pojavljuje emergentno u dinamičkim sustavima zbog korelacije fluktuacija elektronske gustoće različitih dijelova sustava [65]. Budući da se radi o korelacijskom efektu, on je uključen u egzaktni funkcional izmjene i korelacije  $E_{xc}[n]$  [67], ali nije *a priori* jasno kako konstruirati modele za  $E_{xc}[n]$ , s obzirom na to da su vdW interakcije posljedica *fluktuacija gustoće*, a DFT je izravno povezan samo s *gustoćom*. Polazišna točka za takvu konstrukciju je tzv. formula adijabatske konekcije [68–70]:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.55)$$

gdje je  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  šupljina izmjene i korelacije:

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda (g(\lambda, \mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1)n(\mathbf{r}') \quad (2.56)$$

<sup>9</sup>Eng. *van der Waals - density functional*.

<sup>10</sup>Eng. *van der Waals - density functional - consistent exchange*.

i  $g(\lambda, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  je distribucijska funkcija parova, a  $\lambda$  parametar vezanja koji adijabatski uključuje Coulombovo međudjelovanje. Izraz 2.55 je ključan jer daje eksplicitan izraz za  $E_{xc}[n]$  u terminima gustoća-gustoća korelacijske funkcije. S druge strane, korelacijske funkcije su povezane s fluktuacijama preko fluktuacijsko-disipacijskog teorema, tako da se izraz 2.55 može reformulirati u ovisnost o mnogočestičnoj odzivnoj funkciji  $\chi(\lambda, iu)$ :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = - \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} \left[ \chi(\lambda, iu)V \right] - E_{vlastita}, \quad (2.57)$$

gdje je  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  i  $E_{vlastita}$  je beskonačna kulonska vlastita energija koja se poništava s odgovarajućim divergentnim doprinosom prvog člana integrala. Izraz 2.57 je formalno egzakatan i polazišna je točka modeliranja vdW-DF funkcionala. U vdW-DF modelima se odzivna funkcija modelira u aproksimaciji plazmanskog pola [70, 71]. Za razliku od aproksimacije nasumične faze (RPA<sup>11</sup>), u kojoj pobuđenja elektronske plazme na malim valnim duljinama čine nezavisni elektron-šupljinski parovi, a kolektivna (plazmonska) pobuđenja se pojavljuju na većim valnim duljinama, u aproksimaciji plazmanskog pola su pobuđenja na svim valnim duljinama kolektivna [72]. Odabir aproksimacije plazmanskog pola u modeliranju vdW interakcija je fizikalno opravdan činjenicom da u toj aproksimaciji koreliranje dinamičkih lokalnih fluktuacija gustoće vodi na statičku privlačnu interakciju [73].

Procedura modeliranja vdW-DF funkcionala je vrlo složena [65] pa ovdje nećemo prikazati sve detalje izvoda nego ćemo samo pokušati naglasiti najvažnije korake. Jednadžba 2.57 se napiše u ovisnosti o skalarnoj dielektričnoj funkciji  $\varepsilon$  i kulonskoj Greenovoj funkciji  $G$  [65]:

$$E_{xc} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} \left[ \ln(\nabla\varepsilon \cdot \nabla G) \right] - E_{samoen}. \quad (2.58)$$

i uvede se pomoćna polarizacijska funkcija  $S_{xc}$  na sljedeći način:

$$\varepsilon = e^{S_{xc}}. \quad (2.59)$$

Ovaj oblik je pretpostavljen kako bi se izraz 2.58 mogao napisati kao razvoj po  $S_{xc}$ . Modeliranje se onda provodi tako da se, u skladu s fizikalnim ograničenjima i simetrijama [65] pretpostavi oblik  $S_{xc}$  i izraz 2.58 se izvrijedni do nekog reda u razvoju po  $S_{xc}$ . Ansatz za  $S_{xc}$  u bazi ravnih valova, simetričan na vremensku inverziju, je

$$S_{xc}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{2} [\tilde{S}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') + \tilde{S}(\mathbf{q}', \mathbf{q})], \quad (2.60)$$

<sup>11</sup>Eng. *random phase approximation*.



gdje je

$$\tilde{S}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \int d^3r e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} \frac{\omega_p^2(n(\mathbf{r}))}{[\omega + \omega_q(\mathbf{r})][-\omega + \omega_q(\mathbf{r})]}, \quad (2.61)$$

iz čega vidimo da će gustoća čestica u funkcional ući kroz izraz za klasičnu plazmonsku frekvenciju  $\omega_p(n(\mathbf{r})) = \sqrt{4\pi e^2 n(\mathbf{r})/m}$ . Ansatz je odabran tako da reproducira poznate rezultate - primjerice, visokofrekventni limes  $S_{xc}$  ispravno vodi na  $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ . Disperzija plazmona  $\omega_q$  je oblika

$$\omega_q(\mathbf{r}) = \frac{q^2}{2} \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{4\pi}{9} \left(\frac{q}{q_0}\right)^2\right)}, \quad (2.62)$$

gdje funkcija  $q_0(\mathbf{r})$  postavlja inverznu prostornu skalu plazmonske disperzije [65]. vdW-DF funkcionali se obično zapisuju u obliku:

$$E_{xc}^{\text{vdW-DF}}[n] = E_{xc}^0[n] + E_c^{\text{nl}}[n], \quad (2.63)$$

gdje je  $E_{xc}^0[n]$  lokalni dio funkcionala koji uključuje izmjenu i korelaciju, a  $E_c^{\text{nl}}[n]$  nelokalni funkcional korelacije. Identifikacija nelokalnih doprinosa u razvoju 2.58 po  $S_{xc}$  do drugog reda daje izraz:

$$E_c^{\text{nl}} = \int_0^\infty \frac{du}{4\pi} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{d^3q'}{(2\pi)^3} [1 - (\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{q}}')^2] S_{xc}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') S_{xc}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'). \quad (2.64)$$

Pokazuje se da se  $E_c^{\text{nl}}[n]$  za bilo koji sustav može zapisati na sljedeći način [74]:

$$E_c^{\text{nl}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (2.65)$$

gdje je  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  tzv. nelokalni korelacijski kernel koji korelira gustoće u dvije prostorno separirane točke  $\mathbf{r}$  i  $\mathbf{r}'$ . Usporedbom izraza 2.65 i 2.64 se može dobiti eksplicitni izraz za  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Ovo je od praktične važnosti jer je  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  univerzalan objekt kojeg se treba tabelirati samo jednom pa se u praktičnim računima može direktno koristiti izraz 2.65.

Što se tiče lokalnog djela funkcionala izmjene i korelacije  $E_{xc}^0[n]$  u izrazu 2.63, on se sastoji od lokalnih doprinosa u razvoju 2.58 po  $S_{xc}$  i određenih dodatnih korekcija. Različiti vdW-DF modeli se uglavnom razlikuju u metodi implementacije  $E_{xc}^0[n]$ ; u vdW-DF1 i vdW-DF2 modelima su dodatne korekcije bazirane na od prije razvijenim GGA funkcionalima [65], dok se u vdW-DF-cx modelu korištenom u poglavlju 3 i za lokalni funkcional izmjene koristi model osnovan na plazmotskom opisu koji za režime visokih gradijenata gustoće glatko prelazi u ponovno prilagođeni Perdew-Wang-1986. (PW86r) model [66]. Dakle, i lokalni i nelokalni doprinosi se konzistentno opisuju istom metodom - to je značenje *konzistentne izmjene* u nazivu modela.

### 2.3.4. B3LYP

Becke-3 parametara-Lee-Yang-Parr (B3LYP) [57, 58, 75, 76] je jedan od najčešće korištenih funkcionala u kemiji [10], a mi smo ga koristili u istraživanju prikazanom u poglavlju 3 kako bi lokalnom relaksacijom pronašli geometriju osnovnog stanja proučavanih organskih razmaknica. Pripada klasi *hibridnih* modela funkcionala izmjene i korelacije. Hibridne modele definira to što se u njima  $E_{xc}[n]$  modelira kao linearna kombinacija *funkcionala egzaktne izmjene*  $E_x^{ex}$  i nekih drugih modela funkcionala izmjene i korelacije.  $E_x^{ex}$  je definiran analogno Fockovom članu izmjene u Hartree-Fockovoj aproksimaciji:

$$E_x^{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int d^3r d^3r' \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\phi_{j\sigma}(\mathbf{r})\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.66)$$

gdje se sumira po okupiranim Kohn-Shamovim orbitalama spina  $\sigma$ . Uvođenje egzaktnog funkcionala izmjene je motivirano problemom vlastite energije u DFT-u; naime, iz izraza 2.28 slijedi da za sustav jednog elektrona u osnovnom stanju gustoće  $n_0^{1e}(\mathbf{r})$  mora vrijediti

$$U_H[n_0^{1e}(\mathbf{r})] + E_{xc}[n_0^{1e}(\mathbf{r})] = 0, \quad (2.67)$$

kako bi se poništila nefizikalna interakcija elektrona sa samim sobom. Međutim, za sustave više elektrona nije očigledno kako ukloniti vlastitu energiju iz energetske funkcionala; štoviše, poznato je da za LDA i uobičajene GGA funkcionala vlastita energija nije uklonjena [10, 77].

U osnovi je problem u tome što za mnogočestični sustav ne postoji jedinstvena definicija gustoće pojedinačnih elektrona [77] pa nije jasno kako poopćiti izraz 2.67. Jedan pristup ponudili su Perdew i Zunger [78]: gustoća pojedinačnih elektrona realnog sustava definira se kao gustoća Kohn-Shamovih orbitala. U tom slučaju se jednostavno može napisati generalizacija izraza 2.67; u nekom modelu funkcionala spinski polariziranog mnogočestičnog sustava  $E_{xc}^{mod.}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ , gdje je  $n_\sigma$  gustoća spinski polariziranog podsustava, vlastita energija je uklonjena ako za model vrijedi:

$$\sum_{i,\sigma} \left[ U_H[n_{i\sigma}] + E_{xc}^{mod.}[n_{i\sigma}, 0] \right] = 0, \quad (2.68)$$

gdje je  $n_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$  gustoća  $i$ -te Kohn-Shamove orbitale spina  $\sigma$ . Napomenimo da relacija 2.68 vrijedi za egzaktni funkcional izmjene i korelacije, s obzirom na to da se  $n_{i\sigma}$  može interpretirati kao gustoća osnovnog stanja nekog jednoelektronskog sustava [77].

Funkcional egzaktne izmjene 2.66 zadovoljava relaciju 2.68 i stoga ga je prirodno uključiti u model funkcionala izmjene i korelacije kako bi se riješio problem vlastite energije. Ipak,

pokazuje se da modeli oblika

$$E_{xc}^{\text{mod.}} = E_x^{\text{ex}} + E_c^{\text{mod.}} \quad (2.69)$$

loše opisuju kemijske veze u molekulama jer ne uzimaju u obzir nedinamičke korelacije [79]. Umjesto toga, koristi se pristup kojeg je predložio Becke [80]. Za potrebe ove konstrukcije, formula adijabatske konekcije 2.55 se može napisati u jednostavnom obliku:

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda U_{xc}^\lambda. \quad (2.70)$$

U ovom zapisu je jasno da formula adijabatske konekcije povezuje Kohn-Shamov sustav neinteragirajućih čestica ( $\lambda = 0$ ) s realnim interagirajućim sustavom ( $\lambda = 1$ ). U prvoj aproksimaciji, integral se može zamijeniti linearnom interpolacijom:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2}U_{xc}(\lambda = 0) + \frac{1}{2}U_{xc}(\lambda = 1), \quad (2.71)$$

gdje je Becke primijetio ključnu činjenicu:  $U_{xc}(\lambda = 0) = E_x^{\text{ex}}$ .

U praksi se pri konstrukciji hibridnih funkcionala umjesto linearne interpolacije 2.71 koristi općenitiji oblik:

$$E_{xc}^{\text{hibrid}} = a_0 E_x^{\text{ex}} + (1 - a_0) E_x^{\text{ostatak}} + E_c, \quad (2.72)$$

uz  $0 \leq a_0 \leq 1$ ; dakle, funkcional egzaktne izmjene se kombinira s nekim drugim funkcionalima izmjene  $E_x^{\text{ostatak}}$ . Primjerice, B3LYP funkcional ima sljedeći oblik [76]:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = a_0 E_x^{\text{ex}} + (1 - a_0) E_x^{\text{LSDA}} + a_x \Delta E_x^{\text{B88}} + a_c E_c^{\text{LYP}} + (1 - a_c) E_c^{\text{VWN}}, \quad (2.73)$$

gdje je  $E_x^{\text{LSDA}}$  funkcional izmjene u spinski polariziranoj LDA aproksimaciji,  $\Delta E_x^{\text{B88}}$  je gradijentna korekcija izmjene iz Becke - 1988. (B88) funkcionala koja osigurava ispravno asimptotsko ponašanje energije izmjene za konačne mnogočestične sustave [57],  $E_c^{\text{LYP}}$  je korelacijski dio Lee-Yang-Parr (LYP) funkcionala [58],  $E_c^{\text{VWN}}$  je korelacijski dio Vosko-Wilk-Nusair (VWN) funkcionala [75], a  $a_0$ ,  $a_x$  i  $a_c$  su parametri hibridnog modela. Jedan od razloga uspješnosti B3LYP funkcionala u simulacijama izoliranih sustava (molekula) je to što je  $E_c^{\text{LYP}}$  dizajniran tako da dobro opisuje atom helija, odnosno neuniformne raspodjele gustoće naboja.  $E_c^{\text{VWN}}$  je dodan u model kako bi se bolje opisale lokalne korelacije.

Kao što je očigledno iz B3LYP primjera, hibridni funkcionali su semiempirijske prirode - u njih se razni funkcionali uključuju heuristički i često sadržavaju vrlo velik broj parametara koji se prilagođavaju na neki skup podataka prikladan za klasu sustava i svojstava koja se žele modelirati [79]. Opravdanje za korištenje određenog modela onda najčešće dolazi *a posteriori*, kad se pokaže da model dobro opisuje određenu klasu sustava.

### 2.3.5. BP86

Na kraju ovog potpoglavlja, opisat ćemo BP86, funkcional GGA tipa kojeg smo koristili u poglavlju 3 za račun elektrostatskog potencijala molekula u osnovnom stanju. Izmjena je u BP86 modelu opisana izmjenom iz već spomenutog Beckeovog B88 funkcionala [57], a korelacijski dio je preuzet iz Perdewovog funkcionala iz 1986. godine [81]. U ovom odjeljku ćemo pobliže izložiti samo B88 funkcional izmjene.

Početna točka Beckeovog razmatranja je izraz za energiju izmjene u LDA aproksimaciji:

$$E_x^{\text{LDA}} = -\frac{3e^2}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3}. \quad (2.74)$$

Gradijentna korekcija  $E_x^{\text{LGC}}$  u najnižem redu jednoznačno je određena dimenzionalnom analizom [10, 57]:

$$E_x^{\text{LGC}} = E_x^{\text{LDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int d^3r \frac{(\nabla n_{\sigma}(\mathbf{r}))^2}{n_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3}}, \quad (2.75)$$

gdje je  $\beta$  konstanta. Problem s izrazom 2.75 je što odgovarajući potencijal izmjene  $\frac{\partial E_x^{\text{LGC}}}{\partial n}$  asimptotski divergira za izolirane sustave, to jest atome i molekule (to se eksplicitno vidi ako, primjerice, pretpostavimo da je daleko od sustava gustoća naboja  $n(\mathbf{r}) \propto e^{-r}$ ). Stoga je Becke predložio semiempirijski oblik  $E_x^{\text{SE}}$ :

$$E_x^{\text{SE}} = E_x^{\text{LDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int d^3r n_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3} \frac{x_{\sigma}(\mathbf{r})^2}{1 + \gamma x_{\sigma}(\mathbf{r})^2}, \quad (2.76)$$

gdje je su  $\beta$  i  $\gamma$  parametri, a  $x_{\sigma}(\mathbf{r})$  je bezdimenzionalna veličina:

$$x_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n_{\sigma}(\mathbf{r})|}{n_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (2.77)$$

Za male gradijente gustoće ( $x_{\sigma}(\mathbf{r}) \ll 1$ ), dobiva se izraz 2.76 za  $E_x^{\text{LGC}}$ , a asimptotska divergencija je uklonjena za velike vrijednosti  $x_{\sigma}(\mathbf{r})$ . Daljnju korekciju omogućavaju sljedeća dva uvida [57]; prvo, asimptotsko ponašanje gustoće izoliranih sustava je egzaktno poznato:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} n(\mathbf{r}) \propto e^{-a_0 r}, \quad (2.78)$$

gdje se konstanta  $a_0$  može dovesti u vezu s ionizacijskim potencijalom sustava. Drugo, asimptotski oblik potencijala izmjene je također egzaktno poznat:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_x^{\sigma} \propto \frac{1}{r}. \quad (2.79)$$

Konačni oblik Beckeovog funkcionala izmjene  $E_x^{\text{B88}}$  je poopćenje izraza 2.76 i zadovoljava asimptotske granice 2.78 i 2.79:

$$E_x^{\text{B88}} = E_x^{\text{LDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int d^3r n_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3} \frac{x_{\sigma}(\mathbf{r})^2}{1 + 6\beta x_{\sigma}(\mathbf{r}) \sinh^{-1} x_{\sigma}(\mathbf{r})}, \quad (2.80)$$

gdje je jedini parametar modela  $\beta$  dobiven prilagodbom na Hartree-Fockovu energije izmjene plemenitih plinova.

## 2.4. MD SIMULACIJE

U kontekstu ove teze, možemo definirati MD kao metodu simuliranja dinamike klasičnog mnogočestičnog sustava. Vjerojatno bi preciznije ime metode bilo *atomska* dinamika, budući da su najčešće osnovne gradivne jedinice simuliranih sustava atomi koji ne pripadaju nužno nekim molekulama, ali u literaturi se uvriježio naziv *molekularne* dinamike. Simulirani sustavi su *klasični* u smislu da je dinamika čestica opisana klasičnom jednačbom gibanja, primjerice Newtonovom jednačbom:

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i, \quad (2.81)$$

za neku česticu  $i$ . Sile  $\mathbf{F}_i$  mogu se računati u okviru DFT-a pomoću Hellman-Feynman teorema [36], kao što smo uradili u poglavlju 4, u kojem slučaju se metoda naziva *ab initio* MD, ili pomoću klasičnog polja sila, kao u poglavlju 3, u kojem slučaju govorimo o klasičnom MD.

U suštini, MD simulacija se izvršava tako da se numerički rješava vremenski diskretiziran sustav jednačbi gibanja i dinamika čestica se evoluira, sve dok se izračunata svojstva više ne mijenjaju (kaže se da je sustav ekvilibriran). Pretpostavlja se da je vremensko usrednjivanje neke veličine u ekvilibriranoj dinamici ekvivalentno usrednjivanju preko statističkih ansambla, tako da najjednostavnija dinamika opisana Newtonovom jednačbom 2.81 odgovara mikrokanonskom (NVE) ansamblu. Da bi se simulirala dinamika sustava u statističkim ansamblima različitim od NVE ansambla, moraju se koristiti kompleksnije metode koje ćemo opisati u odjeljku 2.4.2.

### 2.4.1. Integracija jednačbi gibanja

U ovom potpoglavlju ćemo pokazati kako se u praksi diskretiziraju i integriraju klasične jednačbe gibanja 2.81 na primjeru Verletovog algoritma [82], jednog od najčešće korištenih algoritama u MD simulacijama [83]. Polazišna točka je Taylorov razvoj položaja čestice za mali vremenski pomak  $\Delta t$ :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.82)$$

Slično, za prethodni trenutak  $t - \Delta t$  imamo:

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.83)$$

Zbrajanjem jednažbi 2.82 i 2.83 i zanemarivanjem članova  $\mathcal{O}(\Delta t^4)$  dobivamo aproksimativan izraz za  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2. \quad (2.84)$$

Dakle, u MD simulaciji, koja se vrši u diskretnim vremenskim koracima  $\Delta t$ , greška položaja je reda  $\Delta t^4$ . Iz poznavanja putanje, možemo dobiti izraz za brzinu:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2), \quad (2.85)$$

dakle, greška u brzinama u osnovnom Verletovom algoritmu je reda  $\Delta t^2$ . Tijekom MD simulacija, većina računalnog vremena se ne troši na integraciju jednažbi gibanja, nego na račun sila  $\mathbf{F}_i$ , tako da se za  $\Delta t$  obično postavlja minimalna vrijednost koja vodi na dinamiku u kojoj su prikladne veličine (primjerice energija) očuvane, tako da se minimizira broj potrebnih izračuna  $\mathbf{F}_i$ .

Konceptualno, važno je napomenuti da su putanje u faznom prostoru izračunate ovakvom numeričkom integracijom jednažbi gibanja nužno Lyapunov nestabilne, to jest divergiraju eksponencijalno u odnosu na egzaktne putanje s identičnim početnim uvjetima pa se postavlja pitanje jesu li veličine statistički izračunate iz simulacije realistične. Srećom, pokazuje se da postoje egzaktne putanje bliske numerički izračunatima za vremenske skale dulje od vremena potrebnog da se razvije Lyapunovljeva nestabilnost [83], tako da možemo smatrati da simulirana putanja odgovara *nekoj* egzaktnoj putanji, ali nije *a priori* jasno kojoj.

## 2.4.2. MD simulacije u različitim statističkim ansamblima

Kao što smo napomenuli, za simuliranje statističkog ansambla različitog od NVE ansambla, potrebno je koristiti kompleksnije metode. U ovom odjeljku ćemo opisati Nosé-Hooverov pristup za simulaciju kanonskog (NVT) ansambla [83]. U Nosé-Hooverovom pristupu se ispostavlja da je moguće efektivno simulirati sustav povezan na termostat - konkretno, pokazuje se da postoji jedinstveni fiktivni sustav u NVE ansamblu čija dinamika sadržava sve informacije o dinamici realnog sustava u NVT ansamblu.

Fiktivni sustav se definira poopćenjem lagranžijana realnog sustava; dakle, ovaj pristup je determinističke prirode i direktno modificira dinamiku sustava definiranu Newtonovom jednažbom 2.81. To je u suprotnosti s, primjerice, stohastičkim Andersenovim pristupom, koji je bliži intuitivnom poimanju efekta termostata na sustav - u tom pristupu se jednažbe gibanja ne

modificiraju, nego se česticama stohastički dodaje kinetička energija kako bi se reproducirala Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina.

Polazišna točka Nosé-Hoover pristupa je lagranžijan sustava  $N$  čestica i jedne fiktivne koordinate:

$$L_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{M}{\beta} \ln s, \quad (2.86)$$

gdje je  $s$  fiktivna koordinata,  $Q$  je fiktivna masa asociirana sa  $s$ , a  $M$  je parametar kojeg ćemo fiksirati kasnije. Fizikalna motivacija uvođenja fiktivnih stupnjeva sloboda je činjenica da neki sustav i termostat na kojeg je povezan zajedno čine NVE ansambl - fiktivni stupnjevi slobode su onda uvedeni kako bi se opisao termostat. Bitno je napomenuti da je u ovoj fazi Nosé-Hoover konstrukcije varijabla  $\beta$  samo parametar bez fizikalne interpretacije - pokazat ćemo da se  $\beta$  može interpretirati kao inverzna temperatura sustava  $(k_B T)^{-1}$ . Konjugirani impulsi su:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i &= \frac{\partial L_{\text{Nosé}}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i, \\ p_s &= \frac{\partial L_{\text{Nosé}}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}, \end{aligned} \quad (2.87)$$

tako da je pripadajući hamiltonijan

$$H_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + M \frac{\ln s}{\beta}. \quad (2.88)$$

Ako uvedemo

$$\begin{aligned} \mathbf{p}'_i &:= \mathbf{p}_i / s, \\ H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) &:= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.89)$$

gdje smo uveli skraćeni zapis  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ,  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  i  $\mathbf{p}' = (\mathbf{p}'_1, \dots, \mathbf{p}'_N)$ , može se pokazati [83] da je očekivana vrijednost veličine  $O(\mathbf{p}', \mathbf{r}) = O(\mathbf{p}/s, \mathbf{r})$ :

$$\langle O(\mathbf{p}/s, \mathbf{r}) \rangle_{\text{Nosé}} = \frac{\int d\mathbf{p}' d\mathbf{r} O(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \exp \left[ -\frac{3N+1}{M} \beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \right]}{\int d\mathbf{p}' d\mathbf{r} \exp \left[ -\frac{3N+1}{M} \beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \right]}. \quad (2.90)$$

Za izbor  $M = 3N + 1$ , očekivana vrijednost 2.90 je identična očekivanoj vrijednosti u NVT ansamblu temperature  $T = (k_B \beta)^{-1}$ :

$$\langle O(\mathbf{p}/s, \mathbf{r}) \rangle_{\text{Nosé}} = \langle O(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \rangle_{\text{NVT}}. \quad (2.91)$$



Dakle, dinamika fiktivnog sustava u NVE ansamblu je ekvivalentna dinamici realnog sustava u NVT ansamblu. Veza fizikalnih i fiktivnih veličina je sljedeća:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_i &= \mathbf{r}_i, \\ \mathbf{p}'_i &= \mathbf{p}_i/s, \\ \Delta t' &= \Delta t/s, \end{aligned} \quad (2.92)$$

gdje su fizikalne veličine dane s lijeve strane. Iz identifikacije 2.92 vidimo da se  $s$  može interpretirati kao faktor skaliranja vremenskog koraka realnog sustava. To implicira da fizikalni vremenski korak dinamički fluktuiraju, kako je određeno jednačinama 2.87. Ipak, ispostavlja se da se taj problem može zaobići, jer se prikazani pristup može modificirati, tako da realni vremenski korak bude konstantan [83]. Pokazuje se da se uvođenjem tzv. termodinamičkog koeficijenta trenja  $\xi := sp_s/Q$ , jednačine gibanja za koordinate realnog sustava mogu napisati na sljedeći način (uz ispuštanje crtica u zapisu realnih veličina):

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{p}_i/m_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i \\ \dot{\xi} &= \left( \sum_i \mathbf{p}_i^2/m_i - \frac{3N}{\beta} \right) / Q. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Praktične implementacije Nosé-Hooverovog pristupa svode se na numeričko rješavanje sustava jednačini 2.93. Pomoću hamiltonijana 2.88, možemo napisati konstantu gibanja dinamike opisane jednačinama 2.93 u terminima koordinata realnog sustava:

$$H_{\text{Nosé}}^{\text{pseudo}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{Q}{2} \xi^2 + 3N \frac{\ln s}{\beta}, \quad (2.94)$$

gdje smo označili da se radi o *pseudo*-hamiltonijanu, to jest očuvanoj veličini iz koje nije moguće izvesti jednačine gibanja 2.93. Stoga je dinamika realnog sustava opisanog Nosé-Hooverovim pristupom nehamiltonijanska. To implicira značajno ograničenje Nosé-Hooverove konstrukcije: ovako opisan Nosé-Hooverov algoritam može generirati ispravnu NVT distribuciju ako u dinamici postoji *samo jedna konstanta gibanja* [83]. Primjerice, ako na sustav ne djeluju eksterne sile, moraju se koristiti poopćenja poput lanaca Nosé-Hoover termostata i drugih kompleksnijih pristupa [83].

### 2.4.3. Klasični potencijali

U *ab initio* MD-u, sile na pojedine atome se računaju pomoću Hellman-Feynman teorema [36]:

$$\mathbf{F}_i = - \int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{jezgre}}}{\partial \mathbf{R}_i}, \quad (2.95)$$

gdje je  $E_{\text{jezgre}}$  elektrostatski potencijal jezgri. Dakle, za račun sila je potrebno znati samo gustoću u osnovnom stanju, odnosno riješiti Kohn-Shamov sustav jednačbi 2.32. Za sustave s većim brojem atoma u jediničnoj ćeliji, kao što su Q2DP, taj proces može biti vrlo računalno zahtjevan, tako da je *ab initio* MD obično ograničen na vremenske skale reda pikosekundi. Jedan od pristupa koji dozvoljava produženje te vremenske skale je račun sila iz *klasičnih potencijala*, koji se u literaturi često nazivaju i *poljima sila*. Općenito govoreći, u tom pristupu se pretpostave neki analitički izrazi koji modeliraju interatomska međudjelovanja pa se slobodni parametri u tim izrazima prilagode pomoću referentnih podataka, primjerice računa u DFT-u ili podataka dobivenih iz eksperimenata. U ovom odjeljku ćemo ilustrirati taj koncept na GAFF<sup>12</sup> [84] polju sila, generalizaciji Amber<sup>13</sup> polja sila [85]. U poglavlju 3 smo koristili GAFF kako bi modelirali dio klasičnog potencijala koji se odnosi na organske razmaknice.

Amber polja sila je prvenstveno razvijeno za modeliranje proteina i nukleinskih kiselina; GAFF polje sila je razvijeno kao ekstenzija Amber-a, s idejom da bude općenitije polje sila, primjenjivo na većinu organskih molekula sastavljenih od H, C, N, O, S, P i halogenih atoma. Za neki sustav organskih molekula, pretpostavljen je sljedeći rastav potencijalne energije:

$$U^{\text{GAFF}} = U^{\text{vezujući}} + U^{\text{nevezujući}}, \quad (2.96)$$

gdje se  $U^{\text{vezujući}}$  odnosi samo na međudjelovanja atoma iste molekule, s idejom da taj dio potencijala modelira kemijske veze, a  $U^{\text{nevezujući}}$  opisuje međudjelovanja svih atoma u sustavu, s idejom da modelira nekovalentni dio međudjelovanja. Za molekulu sastavljenu od  $N$  atoma, eksplicitni izraz za  $U^{\text{vezujući}}$  je

$$\begin{aligned} U^{\text{vezujući}} = & \sum_{ij}^N K_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \\ & + \sum_{ijk}^N K_{ijk}^a (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\ & + \sum_{ijkl}^N K_{ijkl}^d (1 + \cos(n_{ijkl} \phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)), \end{aligned} \quad (2.97)$$

<sup>12</sup>Eng. *Generalized Amber Force Field*.

<sup>13</sup>Eng. *Assisted Model Building with Energy Refinement*.

gdje članove prve sume nazivamo *vezama*, druge *kutevima*, a treće *diedrima*<sup>14</sup>.  $R_{ij}$  je udaljenost među dva atoma,  $\theta_{ijk}$  kut među tri atoma, a  $\phi_{ijkl}$  diedralni kut kojeg čine četiri atoma. Ostali faktori su slobodni parametri; niže ćemo opisati proceduru njihove prilagodbe. Za  $U^{\text{nevezujući}}$ , pretpostavljen je zbroj Lennard-Jonesovog i Coulombovog međudjelovanja:

$$U^{\text{nevezujući}} = 4\varepsilon_{ij} \left[ - \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 R_{ij}}, \quad (2.98)$$

gdje su  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  i  $q_i$  parametri modela.

Kako bi polje sila bilo općenito primjenjivo (transferabilno), potrebno je razviti skup parametara prikladan za različite kemijske okoline. U praktičnoj primjeni polja sila je onda dovoljno prepoznati o kojoj se kemijskoj okolini u konkretnoj situaciji radi i učitati odgovarajuće parametre. U GAFF-u se koriste *atomske tipove* koji definiraju u kakvoj kemijskoj okolini se atom nalazi. Definirano je 35 *osnovnih* i 22 *specijalnih* atomskih tipova, prema sljedećim kriterijima (poredanih od općenitijih prema specifičnijima): kemijski element, hibridizacija, aromatičnost, okolina. Primjerice, za ugljik je definirano 5 atomskih tipova: c3 (sp3 hibridizacija), c1 (sp1 hibridizacija), c (sp2 hibridizacija, vezan na S ili O), ca (sp2 hibridizacija, pripada aromatskom prstenu) i c2 (sp2 hibridizacija) [84]. Specijalni atomski tipovi su definirani kako bi se opisale nešto specifičnije okoline. Atomski tipovi se određuju isključivo na temelju geometrije promatranog sustava pomoću tzv. *antechamber* algoritma [86].

Ravnotežne udaljenosti  $R_{ij}^0$  veza u izrazu 2.97 dobivene su iz tri izvora: Amber polja sila, *ab initio* računa i eksperimentalno riješenih kristalnih struktura. Konačna vrijednost parametra  $R_{ij}^0$  za dane atomske tipove je preuzeta iz onog izvora za koji je srednja vrijednost dostupnih podataka dala statistički najprecizniju vrijednost. Iz Amber polja sila su također preuzete i sve dostupne konstante opruge  $K_{ij}^b$ , a za preostale konstante opruge je pretpostavljeno da vrijedi:

$$K_{ij}^b = K_{ij}^{\text{b, emp}} \left( \frac{1}{R_{ij}^0} \right)^m, \quad (2.99)$$

gdje su  $K_{ij}^{\text{b, emp}}$  i  $m$  parametri određeni metodom najmanjih kvadrata pomoću preciznih *ab initio* računa vibracijskih frekvencija odgovarajućih molekula [87].

Ravnotežni kutevi  $\theta_{ijk}^0$  dobiveni su analogno metodi dobivanja ravnotežnih udaljenosti  $R_{ij}^0$  za one kuteve za koje su podaci bili dostupni. Za preostale kuteve, pretpostavljeno je da je ravnotežni kut između tri atoma različitih atomskih tipova A, B i C dan srednjom vrijednošću:

$$\theta_{ABC}^0 = \frac{\theta_{ABA}^0 + \theta_{CBC}^0}{2}, \quad (2.100)$$

<sup>14</sup>Eng. *bonds, angles, dihedrals*.

tako da je za potpuno određivanje svih ravnotežnih kuteva dovoljno poznavati kuteve oblika  $\theta_{ABA}^0$ . U tu svrhu je provedena relaksacija geometrije 1800 reprezentativnih molekula za sve moguće kombinacije atomskih tipova A i B. Konstante kuteva  $K_{ijk}^a$  su, slično konstantama opruga, dobivene prilagodbom na empirijsku funkciju.

Diedralni parametri  $K_{ijkl}^d$  i  $\phi_{ijkl}^0$  su prilagođeni tako da reproduciraju *ab initio* izračunate profile potencijalne energije s obzirom na rotaciju diedralnog kuta reprezentativnih molekula. Ovom metodom je određeno 200 diedralnih parametara za različite atomske tipove.

Lennard-Jones parametri u izrazu 2.98 za  $U^{\text{nevezujući}}$  preuzeti su direktno iz prethodno razvijenih varijanti Amber polja sila, u kojima su navedeni parametri dobiveni iz Monte Carlo simulacija molekula (u tekućem stanju) na Hartree-Fockovom nivou teorije [87]. Parcijalni naboji  $q_i$  nisu eksplicitno definirani u GAFF polju sila, nego ih je potrebno izračunati za konkretne sustave. U poglavlju 3, za proračun parcijalnih naboja, koristili smo metodu ograničenog elektrostatskog potencijala (RESP<sup>15</sup>) [88, 89]. Ideja je pronaći distribuciju točkastih naboja koja dobro reproducira elektrostatski potencijal (ESP) izračunat, primjerice, DFT-om.

U terminima eksternog potencijala i gustoće elektrona u osnovnom stanju, ESP je dan izrazom:

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\left(v(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\right). \quad (2.101)$$

Pokazano je da je za dobru prilagodbu parcijalnih naboja nužno uzeti u obzir ESP isključivo u točkama izvan molekularnog vdW radijusa [90]. Te točke su obično daleko od „zakopanih” (lokaliziranih) naboja (primjerice, hibridiziranih orbitala  $sp^3$  ugljika) pa, posljedično, ESP slabo ovisi o varijaciji takvih zakopanih naboja [88]. Stoga, jednostavna prilagodba parcijalnih naboja na ESP, primjerice metodom najmanjih kvadrata, vodi na neprecizne zakopane parcijalne naboje, jako ovisne o konformaciji molekule, što rezultira lošim intramolekularnim interakcijama. RESP metoda rješava taj problem tako što se u metodu prilagodbe parcijalnih naboja uvede kaznena funkcija koja ne dozvoljava veliku fluktuaciju parcijalnih naboja s obzirom na malu promjenu konformacije molekula.

Konkretno, minimizira se sljedeća funkcija [89]:

$$f(q_1, \dots, q_N) = \chi_{\text{ESP}}^2 + \chi_{\text{hip}}^2 + \lambda_1 g_1 + \dots + \lambda_w g_w. \quad (2.102)$$

<sup>15</sup>Eng. *restrained electrostatic potential*.

$\chi_{\text{ESP}}$  mjeri odstupanje izračunatog ESP-a i ESP-a generiranog točkastim nabojima:

$$\chi_{\text{ESP}}^2 = \sum_i \left( \Phi(\mathbf{r}_i) - \sum_j \frac{q_j}{R_{ij}} \right)^2, \quad (2.103)$$

gdje se sumira po točkama izvan vdW radijusa molekule u kojima je izračunat ESP.  $\chi_{\text{hip.}}$  je hiperbolička kaznena funkcija koja mjeri odstupanje parcijalnih naboja od zadanih vrijednosti  $q_i^0$ :

$$\chi_{\text{hip.}}^2 = a \sum_i \left( \sqrt{(q_i - q_i^0)^2 + b^2} - b \right), \quad (2.104)$$

gdje su  $a$  i  $b$  parametri hiperbole. Obično se stavi  $q_i^0 = 0$  [88, 89], tako da su rezultirajući parcijalni naboji što manji.  $\lambda_i$  su Lagrangeovi multiplikatori, a  $g_i$  odgovarajuća ograničenja, kojima je moguće osigurati da su zadovoljeni rubni uvjeti (primjerice, ukupni naboj molekule), simetrije molekule i kemijska ograničenja (primjerice, da su izračunati parcijalni naboji kemijski identičnih atoma jednaki) [89]. Minimizacija 2.102 po parcijalnim nabojima i Lagrangeovim multiplikatorima vodi na matičnu jednadžbu oblika  $A\mathbf{q} = B$  za parcijalne naboje  $\mathbf{q} = \{q_1, \dots, q_N\}$ .

Zaključno, u ovom odjeljku smo uveli koncept klasičnih potencijala i prikazali postupak parametrizacije polja sila na primjeru GAFF-a. Kao što je vidljivo iz gornjeg izlaganja, parametrizacija polja sila (posebno vrlo transferabilnog, kao što je GAFF) može biti kompleksan proces koji uključuje prikupljanje podataka iz različitih izvora i uvođenje raznovrsnih aproksimacija temeljenih na heurističkim argumentima. Stoga je gotovo pa nemoguće *a priori* predvidjeti je li određeni klasični potencijal prikladan model međudjelovanja sustava pod razmatranjem. U poglavlju 3 ćemo vidjeti da simuliranje Q2DP materijala transferabilnim klasičnim potencijalima, uz popravku računom koristeći DFT, može rezultirati predviđanjem kristalnih struktura vrlo visoke preciznosti.

# 3. PREDVIĐANJE Q2DP KRISTALNIH STRUKTURA

## 3.1. UVOD

Poznavanje kristalne strukture materijala početna je točka za razumijevanje njegovih fizikalnih svojstava. Idealno, kristalna struktura se određuje eksperimentom, primjerice rendgenskom difrakcijom (XRD<sup>1</sup>) [91]. Međutim, u praksi je eksperimentalno određivanje strukture iz kristala netrivialan zadatak pri kojem se, ovisno o materijalu, može javiti niz komplikacija, od poteškoća u sintezi stabilnih kristala [92], skupoće materijala pa do dostupnosti potrebnih uređaja. U konkretnom slučaju istraživanja LED-ova i solarnih ćelija baziranih na Q2DP materijalima, uzorak se najčešće priprema u obliku tankog filma pa eksperimentalno određivanje strukture postaje gotovo nemoguće, posebno uzevši u obzir broj sintetiziranih Q2DP materijala s različitim organskim razmaknicama [93].

Nadalje, bilo bi od velike praktične koristi predvidjeti strukturu materijala teorijski, kako bi se uštedilo na vremenu potrebnom za sintezu. Stoga, poželjno je razviti teorijsku metodu koja omogućava predviđanje strukture, a posredno stabilnosti i drugih fizikalnih svojstava, Q2DP materijala. U literaturi se mogu pronaći računalna istraživanja mogućnosti formiranja 3D perovskita različitog sastava [94–96], dok su istraživanja potencijalnih Q2DP struktura rijetka [97,98] te im ambicija nije pronaći globalni energetska minimum za dani kemijski sastav, vjerojatno uslijed velikog broja atoma u jediničnoj ćeliji.

DFT se standardno koristi u simulacijama materijala zbog dobrog omjera preciznosti i računalne zahtjevnosti. Međutim, predviđanje Q2DP kristalnih struktura koristeći isključivo DFT nije plauzibilno zbog strukturalne kompleksnosti materijala. Naivan pristup u kojem se koristeći DFT izvrši jedna lokalna strukturalna relaksacija na neki način modelirane jedinične ćelije

---

<sup>1</sup>Eng. *X-ray diffraction*.

vrlo vjerojatno ne bi rezultiralo globalnim minimumom danog kemijskog sastava. Rješenje tog problema je pretražiti dovoljno velik dio plohe potencijalne energije (PES-<sup>a2</sup>), ali to nije računalo izvedivo, s obzirom na to da jedinična ćelija Q2DP materijala može sadržavati više stotina atoma pa su PES-ovi u pravilu izuzetno kompleksni [99].

U potpoglavlju 3.2 izložit ćemo razvijenu metodologiju za predviđanje kristalne strukture Q2DP materijala. Metoda se bazira na automatiziranoj konstrukciji polazišnih struktura i odgovarajućeg aproksimativnog klasičnog potencijala za zadani kemijski sastav, pronalaženju globalnog minimuma PES-a te rafiniranju pronađenog globalnog minimuma pomoću DFT strukturalne optimizacije. Za pronalazak globalnog minimuma razvili smo varijantu algoritma skakutanja po minimumima (MH<sup>3</sup>) u duhu Goedeckera [100], Amslera i Goedeckera [101] i Petersona [102] koju nazivamo GO-MHALP<sup>4</sup>.

U potpoglavlju 3.3 prikazat ćemo rezultate validacije GO-MHALP algoritma usporedbom predviđenih struktura s od prije eksperimentalno riješenim strukturama dva RP perovskita: BA<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> [103], BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>Br<sub>7</sub> [104] te DJ perovskitom (4AMP)PbBr<sub>4</sub> [19]. Odabrali smo prve dvije strukture jer predstavljaju RP strukture s različitim brojem anorganskih slojeva u formulskoj jedinici ( $n = 1, 2$ ), dok smo strukturu (4AMP)PbBr<sub>4</sub> odabrali kao reprezentativan primjer DJ Q2DP struktura. Potpoglavlja 3.2 i 3.3 zasnovana su na članku Ovčar et al. (2023.) [12].

Konačno, u potpoglavlju 3.4 prikazat ćemo praktičnu primjenu GO-MHALP algoritma u predviđanju nepoznate strukture *t*-BA<sub>2</sub>PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Potpoglavlje kronološki prikazuje tijek istraživanja objavljenog u članku Ovčar et al. (2022.) [13], tako da su sažeto i u logičkom slijedu prikazani eksperimentalni i teorijski rezultati koji su doveli do prvog otkrića mikroskopske strukture Q2DP materijala miješanog halogenidnog sastava. Na kraju potpoglavlja je pokazano kako distribucija halogenidnih atoma u otkrivenoj strukturi omogućava stabilizaciju Q2DP materijala s *t*-BA organskom razmaknicom.

---

<sup>2</sup>Eng. *potential energy surface*.

<sup>3</sup>Eng. *minima hopping*.

<sup>4</sup>Eng. *Global Optimization via Minima Hopping Algorithm for Layered Perovskites*

## 3.2. METODOLOGIJA PREDVIĐANJA STRUKTURA

U sljedećim odjeljcima ćemo izložiti cjelokupnu metodologiju predviđanja Q2DP struktura koristeći GO-MHALP algoritam. U odjeljku 3.2.1 izložit ćemo algoritam generiranja polazišnih Q2DP struktura. Tipovi polazišnih struktura su odabrani tako da su im tipovi jediničnih ćelija jednaki najčešće eksperimentalno opaženim ćelijama Q2DP struktura. Također, uveli smo i redundanciju u tipovima polazišnih struktura, tako da su pojedini tipovi vezani simetrijskim operacijama - cilj te redundancije je prilikom validacije algoritma pokazati da globalna optimizacija rezultira sličnim rezultatom bez obzira na detalje polazišnih struktura.

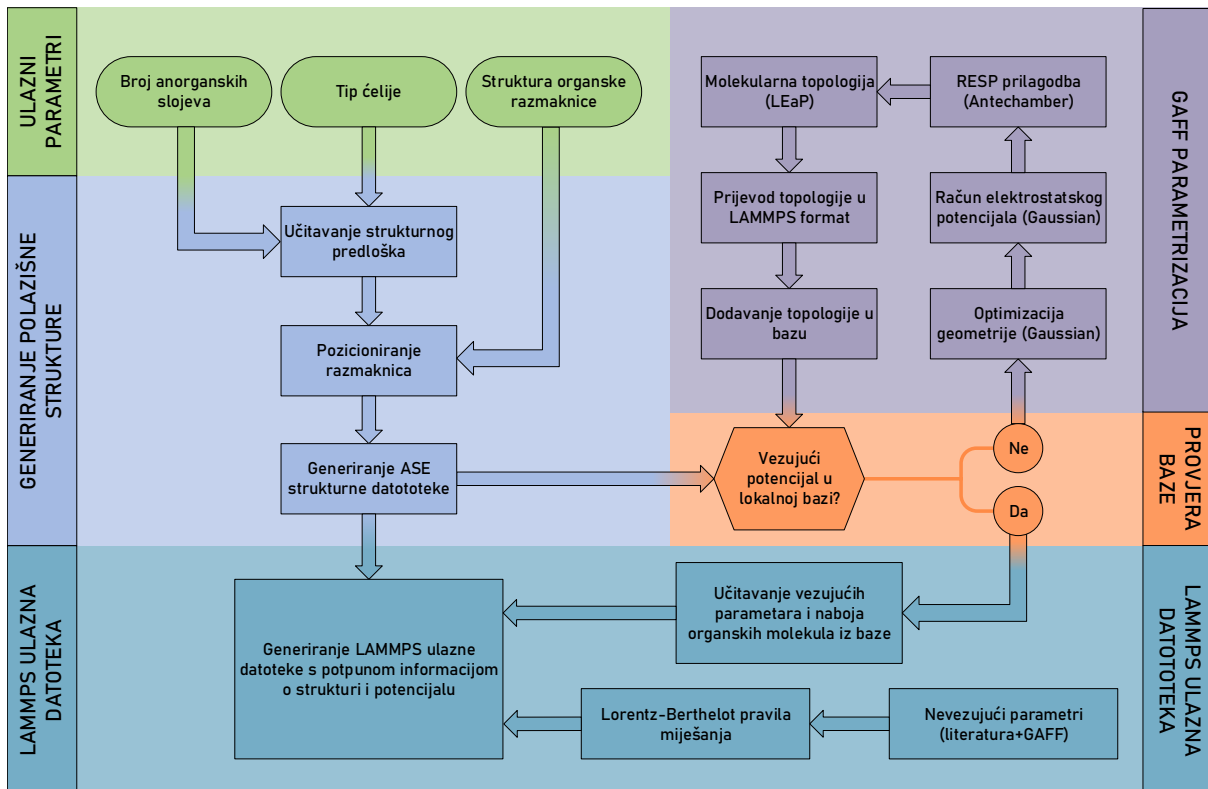
U odjeljku 3.2.2 ćemo opisati proceduru generiranja klasičnog potencijala za dani kemijski sastav Q2DP strukture. Procedura je u svojoj prirodi hibridna, u smislu da uključuje kombiniranje od prije poznatih parametara prilagođenih za 3D perovskite [105, 106] s parametrima koje generiramo koristeći GAFF polje sila [84, 85]. Procedura opisana u odjeljcima 3.2.1 i 3.2.2 sažeta je na Slici 3.1. Ocjena preciznosti generiranih klasičnih potencijala u odnosu na DFT je dana u Prilogu A.

U odjeljku 3.2.3 ćemo detaljno opisati GO-MHALP algoritam. U odjeljcima 3.2.4 i 3.2.5 opisat ćemo tehničke detalji DFT računa provedenih u kontekstu GO-MHALP algoritma te ćemo prikazati metodu simuliranja difrakcijskih slika koju koristimo za usporedbu predviđenih i eksperimentalnih struktura.

### 3.2.1. Automatizirana konstrukcija polazišnih struktura

Jedan od ciljeva predviđanja kristalnih struktura pomoću algoritama za globalnu optimizaciju je taj da konačne predviđene kristalne strukture ne ovise o detaljima početnih struktura unešenih u algoritam. Određeni algoritmi za globalnu optimizaciju, kao što su algoritam roja čestica [107] ili genetski algoritmi [108] bolje funkcioniraju u situacijama kada su glavne karakteristike kristalne strukture nepoznate, odnosno kad se potencijalno kreće daleko od globalnog minimuma. GO-MHALP je zamišljen da bude specijaliziran za predviđanje struktura Q2DP-a s dobro definiranim osnovnim strukturalnim karakteristikama, kao što su alternirajući organski/anorganski slojevi. Stoga je MH, kao metoda koja dobro funkcionira počevši iz strukture blizu globalnog minimuma, prikladan odabir metode globalne optimizacije. Dodatno, budući da koristimo klasične potencijale bazirane na 3D perovskitnim strukturama, nužno je krenuti iz dijela konfiguracijskog prostora u kojem je potencijal dobro definiran, odnosno početna struktura mora





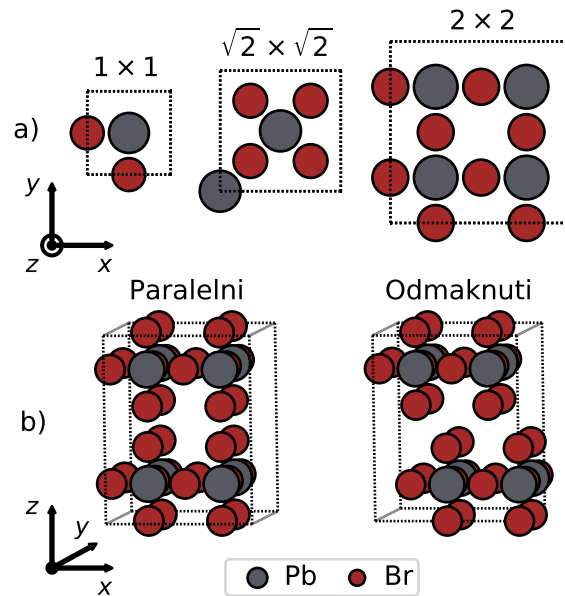
Slika 3.1: Dijagram tijeka procedure generiranja ulazne LAMMPS datoteke koja sadrži informacije o strukturi i međuatomskim međudjelovanjima za dani Q2DP.

sadržavati osnovne karakteristike Q2DP-a. Uzevši to u obzir, razvili smo algoritam za automatiziranu konstrukciju idealiziranih Q2DP struktura za danu organsku razmaknicu R. Procedura opisana u nastavku ovog odjeljka sažeta je na Slici 3.1 u poljima ULAZNI PARAMETRI i GENERIRANJE POLAZIŠNE STRUKTURE.

Kao što je prikazano na Slici 3.2, za početne jedinične ćelije smo odabrali tri tipa tetragonalnih ćelija s međusobno paralelnim ili odmaknutim anorganskim slojevima, što ukupno čini šest tipova polazišnih struktura. Ovi tipovi ćelija su odabrani zato što su to uobičajeni tipovi ćelija poznatih Q2DP struktura [109]. Nadalje, kristalne strukture pojedinih vrsta ćelija se mogu transformirati u ekvivalentne strukture, što daje način provjere neovisnosti pronađenog globalnog minimuma o početnoj strukturi. Primjerice, paralelne i odmaknute konfiguracije su povezane translacijom jednog anorganskog sloja, a  $1 \times 1$  i  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  tipovi ćelija su podćelije  $2 \times 2$  tipa ćelije.

Nakon odabira tipa jedinične ćelije, atomi se u početne strukture dodaju na sljedeći način:

1. Anorganski slojevi se postavljaju u odgovarajuće idealne konfiguracije, kako je shematski prikazano na Slici 3.2. U slučaju  $n > 1$ , MA molekule se postavljaju u središta anorgan-



Slika 3.2: Tipovi početnih jediničnih ćelija. a) Poprečni presjeci okomiti na najdužu os ćelije s dimenzijama ćelije označenim u jedinicama početnih Pb – Pb udaljenosti  $d_{\text{Pb-Pb}} = 6.080 \text{ \AA}$ . b) Početne konfiguracije anorganskih slojeva prikazane za  $2 \times 2$  tip ćelije. Radi jasnoće prikaza, organske molekule nisu prikazane i duga os ćelije je skraćena. U odmaknutoj konfiguraciji, anorganski slojevi su pomaknuti za četvrtinu dužine jedinične ćelije u  $x$  – i  $y$  – smjerovima.

skih kaveza.

2. Organski kationi  $R^+/R^{2+}$  se dodaju tako da su  $\text{NH}_3$  skupine postavljene približno u središta anorganskih džepova. U slučaju RP perovskita, kationi se orijentiraju na način da vektor od N atoma prema centru mase organskog kationa pokazuje u unaprijed definiranom smjeru prema susjednom anorganskom sloju.
3. Razmak između anorganskih slojeva se može podesiti prema potrebi za akomodaciju organskih kationa različite duljine.

Za više detalja o konstrukciji polazišnih struktura, upućujemo čitatelja u Prilog C i Python implementaciju dostupnu na GitHubu [110].

S obzirom na to da se bavimo globalnom optimizacijom kristalnih struktura, detalji početnih struktura ne bi trebali biti od presudne važnosti za konačni rezultat te je stoga navedeni automatiziran i brz način generiranja struktura metodološki prikladan.

### 3.2.2. Generiranje klasičnih potencijala

Procedura opisana u ovom odjeljku sažeta je na Slici 3.1 u poljima GAFF PARAMETRIZACIJA, PROVJERA BAZE i LAMMPS ULAZNA DATOTEKA. Inspirirani prethodnim radovima [105, 106, 111–113], a posebno idejom iza MAPI potencijala koju su razvili Mattoni et al. [105, 106], odabrali smo pristup u kojem se ukupni klasični potencijal modelira kao zbroj:

1. nevezujućeg potencijala koji ovisi samo o međuatomskim udaljenostima te u glavni modelira dvočestična nekovalentna međudjelovanja;
2. vezujućeg potencijala koji modelira interakcije među atomima u organskim molekulama kako je opisano u GAFF [84] polju sila (generalizaciji Amber [85] polja sila).

Ako označimo listu položaja atomskih jezgara s  $\{\mathbf{R}\} := (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ , općeniti oblik ukupne potencijalne energije može se napisati kao

$$U(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N U_{ij}(R_{ij}) + U^{\text{vezujući}}, \quad (3.1)$$

gdje je  $R_{ij} := |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ . Kao što je uobičajeno u pristupima koji koriste efektivne potencijale, elektronski stupnjevi ne ulaze eksplicitno u izračun, već su apsorbirani u efektivna međudjelovanja atomskih jezgara [114].

$U_{ij}$  se sastoji od tri dijela koji opisuju nevezujuća anorgansko-anorganska, anorgansko-organska i organsko-organska međudjelovanja:

$$U_{ij} = U_{ij}^{\text{AA}} + U_{ij}^{\text{AO}} + U_{ij}^{\text{OO}}. \quad (3.2)$$

Eksplicitni oblik anorgansko-anorganskog člana je

$$U_{ij}^{\text{AA}}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}, \quad (3.3)$$

gdje su  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  i  $c_{ij}$  parametri modela. Prva dva člana sačinjavaju Buckinghamov potencijal [115]; prvi član modelira Paulijev princip isključenja na malim udaljenostima jezgri, a drugi član modelira van der Waalsovo međudjelovanje. Posljednji član predstavlja standardno Coulombovo međudjelovanje između dva (općenito parcijalna) ionska naboja. Ovaj izbor oblika anorgansko-anorganske interakcije slijedi pristup koji su izvorno koristili Matsui et al. [111] za modeliranje  $\text{MgSiO}_3$  ilmenita i  $\text{MgSiO}_3$  perovskita. U ovom pristupu se međudjelovanja unutar anorganskog sloja tretiraju kao pretežno ionska. Glavni nedostatak takvog modela je što

se zanemaruje kovalentna komponenta interakcije olova i halogenidnih atoma u anorganskom sloju prisutna u hibridnim perovskitima [116–118]. Ipak, odabiremo koristiti ovu aproksimaciju radi transferabilnosti potencijala. Ograničenja Buckingham-Coulombovog potencijala u opisu olovo-halogenid međudjelovanja te rasprava o značajno složenijim modelima koji bi eventualno mogli razriješiti navedene nedostatke se mogu pronaći u literaturi [119].

Anorgansko-organsko međudjelovanje modeliramo na sljedeći način:

$$U_{ij}^{AO}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ -\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^6 + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{12} \right]. \quad (3.4)$$

Uz Buckinghamov i Coulombov član dodan je Lennard-Jonesov član s parametrima modela  $\epsilon_{ij}$  i  $\sigma_{ij}$ . (Pb, X) - (C, N) međudjelovanja opisuju samo Buckinghamovi i Coulombovi članovi, a Coulombovi i Lennard-Jonesovi članovi opisuju (Pb, X) - H međudjelovanja. Ovaj oblik anorgansko-organskih međudjelovanja prikladan je zbog činjenice da su anorganske (olovo, halogenid) i organske orbitale energetski razdvojene [119]. Slično, nevezujuća organsko-organska međudjelovanja su opisana samo Lennard-Jonesovim i Coulombovim članovima:

$$U_{ij}^{OO}(R_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ -\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^6 + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{12} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}. \quad (3.5)$$

Za  $U_{ij}^{AA}$ ,  $U_{ij}^{AO}$  i  $U_{ij}^{OO}$  koristimo granični parametar  $r_c$  tako da se za  $R_{ij} > r_c$  Coulombova interakcija ne računa u direktnom prostoru, već u inverznom prostoru pomoću P<sup>3</sup>M algoritma [120].

Vezujući potencijal koristimo samo za modeliranje međudjelovanja atoma koji pripadaju istoj organskoj molekuli. Njegov oblik je

$$U^{\text{vezujući}} = \sum_{ij}^N K_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 + \sum_{ijk}^N K_{ijk}^a (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + \sum_{ijkl}^N K_{ijkl}^d (1 + \cos(n_{ijkl} \phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)). \quad (3.6)$$

$R_{ij}$  je udaljenost među dva atoma,  $\theta_{ijk}$  kut među tri atoma, a  $\phi_{ijkl}$  diedralni kut kojeg čine četiri atoma. Ostali faktori su parametri GAFF polja sila. GAFF je polje sila prilagođeno za opis širokog spektra organskih molekula s prihvatljivom točnošću [84] (za detaljniji opis, upućujemo čitatelja u odjeljak 2.4.3); stoga nam parametrizacija međudjelovanja atoma unutar organskih molekula putem GAFF-a omogućava da GO-MHALP algoritam bude fleksibilan alat primjenjiv na bilo koju kandidatnu Q2DP strukturu bez obzira koje organske razmaknice sadržava. GAFF

parametrizaciju za danu organsku molekulu R moramo provesti samo jednom - dobivene parametre pohranjujemo u lokalnu bazu podataka te ih iz nje bez dodatnih računa možemo pročitati kad god radimo sa strukturom koja sadrži R. Proces dobivanja GAFF parametara za kation R je sljedeći:

1. Optimiziramo geometriju molekule R pomoću Gaussian [121] programa, koristeći B3LYP [57, 58, 75, 76] hibridni DFT funkcional i 6-311G\* skup baznih funkcija [122–124].
2. U skladu s prethodnim istraživanjima [105], izračunamo ESP kationa u vakuumu koristeći BP86 funkcional [55, 57, 125, 126] i Def2TZVP [127, 128] skup baznih funkcija.
3. Dobivamo točkaste (općenito parcijalne) atomske naboje prilagodbom na *ab initio* dobiveni ESP pomoću RESP metode, implementirane u Antechamber [86] programu iz Amber16 [129, 130] programskog paketa.
4. Generirana molekularna topologija i GAFF parametri se prevode u LAMMPS [131] format te se spremaju u lokalnu bazu podataka.

Parametri za C – C, N – N and H – H nevezujuće Lennard-Jonesovo međudjelovanje se dobivaju GAFF parametrizacijom kako je opisano u prethodnom paragrafu. Za nevezujuće parametre koji opisuju Pb – Pb i X – X međudjelovanja koristimo vrijednosti iz literature dobivene za MAPbI<sub>3</sub> [105] i MAPbBr<sub>3</sub> [106], osim naboja  $q_i$ . Naboje na atomima u organskim molekulama postavljamo na parcijalne naboje dobivene RESP prilagodbom, a naboje na atomima koji čine anorgansku perovskitnu strukturu postavljamo na  $q_{Pb} = +2$  te  $q_X = -1$ . Razlog tome je primarno transferabilnost potencijala. Naime, suma naboja na anorganskoj podrešetci u prethodnim radovima [105, 106] je različita od nule pa se ukupna neutralnost sustava morala osigurati ponovnom prilagodbom svih naboja u modelu (uključujući naboje na MA molekulama) na podatke dobivene DFT računima. Postavljanjem naboja olova i halogenida na cjelobrojne vrijednosti izbjegavamo dodatne (računalno zahtjevne) DFT račune i proceduru ponovne prilagodbe naboja za svaku novu kandidatnu Q2DP strukturu. Glavni fizikalni nedostatak ove aproksimacije je to što postavljanjem cjelobrojnih naboja gubimo mogućnost opisa dijela kovalentnih efekata prisutnih u olovo-halogenidnim međudjelovanjima [111], međutim, zauzvrat drastično uvećavamo transferabilnost potencijala.

Konstruirali smo i potencijale za sustave koji sadrže mješavinu halogenida, to jest, sadrže i atome joda i atome broma. U tom slučaju, parametre za Pb – Pb i Br – I Buckinghamove

parametre računamo pomoću Berthelotovog pravila:

$$A^{\text{mješavina}} = \sqrt{A^{\text{Br}}A^{\text{I}}}, \quad (3.7)$$

gdje su  $A^{\text{Br}}$  i  $A^{\text{I}}$  parametri za Buckinghamove interakcije korišteni u sustavima sa samo jednom vrstom halogenida, a  $A^{\text{mješavina}}$  označava parametre Buckinghamovih interakcija u sustavi s mješavinom halogenidnih atoma.

Sustavna procjena preciznosti generiranih potencijala može se pronaći u Prilogu A.

### 3.2.3. Algoritam skakutanja po minimumima za Q2DP strukture

Skakutanje po minimumima (MH<sup>5</sup>) je jednostavna i efikasna metoda globalne optimizacije koju je originalno razvio Goedecker [100]. Osnovna ideja je istražiti PES alterniranjem MD simulacija s varijabilnim ulaznim parametrima i lokalnih strukturalnih optimizacija (relaksacija) nakon kojih se pomoću nekog skupa kriterija odlučuje hoće li se optimizirana struktura prihvatiti kao novootkriveni lokalni minimum. Tijekom MD-a, sustav može dobiti dovoljno kinetičke energije da prijeđe preko potencijalne barijere u drugi dio konfiguracijskog prostora.

Goedecker je razvio MH metodu na neperiodičkim sustavima, tako da su se u koracima lokalne optimizacije i MD-a varirali samo atomski položaji [100]. Međutim, osnovno stanje kristala nije određeno samo atomskim položajima, već i parametrima jedinične ćelije. Stoga su Amsler i Goedecker, varirajući jediničnu ćeliju tijekom MD-a, poopćili MH metodu na periodičke sustave [101]. Varijantu MH algoritma, nazvanu MH metodom s ograničenjima, uveo je Peterson [102] u kontekstu problema traženja geometrije najniže energije sustava molekula adsorbiranih na površini Cu. Da bi spriječio disocijaciju molekula tijekom MD koraka, uveo je privlačnu silu među atomima adsorbiranih molekula koja se aktivira kada se atomi unutar molekule dovoljno udalje. Time je efektivno ograničio konfiguracijski prostor koji se istražuje tijekom MH na samo konfiguracije od interesa (one u kojima nije došlo do disocijacije).

Varijantu MH algoritma koju smo razvili, prikladnu za globalnu strukturalnu optimizaciju Q2DP materijala, nazivamo GO-MHALP. Simuliramo MD u izotermno-izobarnom (NPT) ansamblu te optimiziramo i jediničnu ćeliju i atomske položaje tijekom lokalnih strukturalnih optimizacija. Dodatno, uveli smo i shemu za detaljnu pretragu lokalnih energetske slijevova<sup>6</sup> PES-a te odabir struktura najniže energije u njima u hodu<sup>7</sup> tijekom izvođenja GO-MHALP

<sup>5</sup>Eng. *minima hopping*.

<sup>6</sup>Eng. *basin*.

<sup>7</sup>Eng. *on-the-fly*.

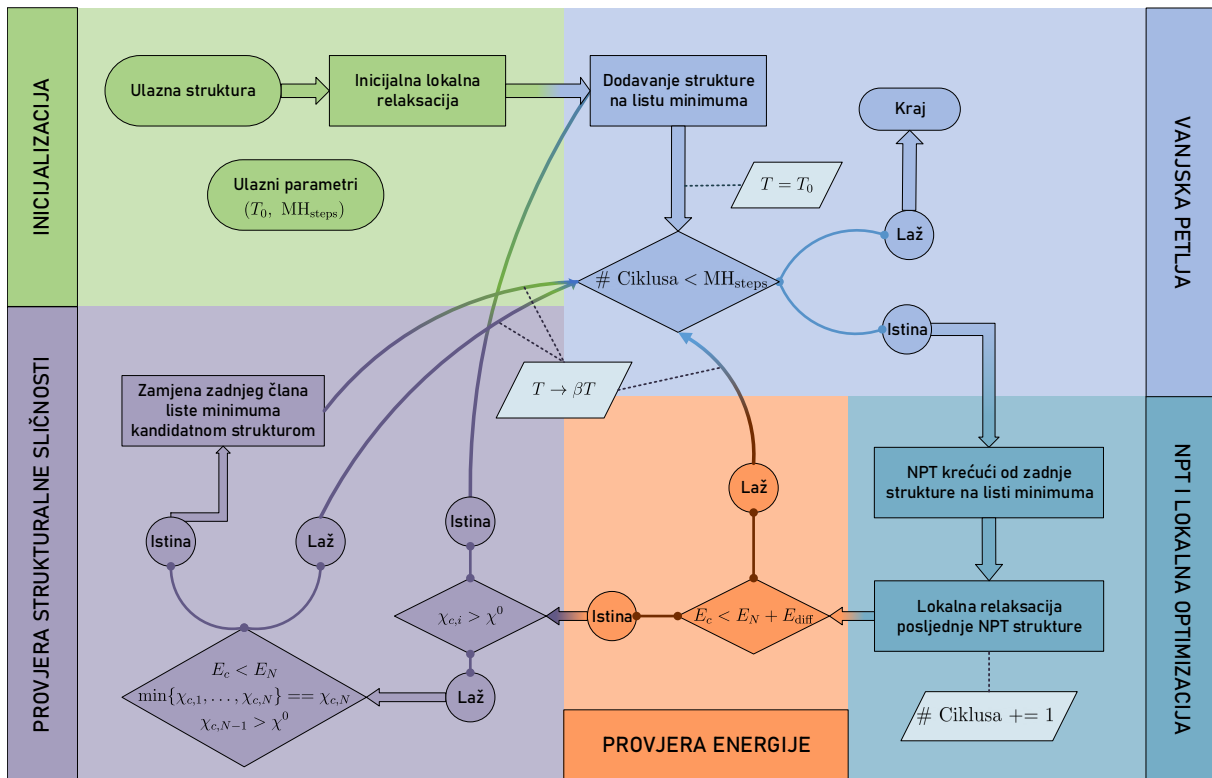
algoritma.

S tehničke strane, bazirali smo implementaciju GO-MHALP algoritma na postojećem MH algoritmu unutar ASE [132] programskog paketa. Koristili smo LAMMPSlib sučelje kako bi smo učitali klasični potencijal, konstruiran kako je opisano u potpoglavlju 3.2.2. Popis inicijalnih parametara, njihov opis i odabrane vrijednosti mogu se pronaći u Tablici 3.1. Tijek GO-MHALP algoritma sažet je na Slici 3.3, a u nastavku odjeljka ćemo dati detaljan opis svakog koraka algoritma.

Tablica 3.1: Popis parametara korištenih u GO-MHALP algoritmu.

Vanjska petlja	Vrijednost	Opis
$MH_{\text{steps}}$	170	Algoritam se zaustavlja nakon $MH_{\text{steps}}$ izvršenih MH ciklusa
$md_{\text{min}}$	4000	NPT dinamika se zaustavlja nakon prelaska preko $md_{\text{min}}$ lokalnih minimuma
$T_0$ (K)	50	Početna temperatura NPT dinamike; temperatura se ponovno postavlja na $T_0$ ako je minimum prihvaćen.
$\beta$	1.1	Faktor kojim se množi NPT temperatura ako je kandidatni minimum odbijen
$E_{\text{diff}}$ (eV)	1.1	Kandidatni minimum se odbija ako mu je energija veća od energije posljednjeg pronađenog minimuma za $E_{\text{diff}}$
<b>NPT</b>		
$\Delta t$ (fs)	0.5	Vremenski korak NPT dinamike
$P_0$ / (eVÅ <sup>-3</sup> )	0.0	Tlak NPT dinamike
$\tau$ (fs)	25.0	Karakteristična vremenska skala termostata
$W$ (eVfs <sup>2</sup> Å <sup>-3</sup> )	337.5	Konstanta u diferencijalnoj jednadžbi barostata
<b>Lokalne optimizacije</b>		
Optimizacijski algoritam	BFGS	Algoritam za lokalnu optimizaciju
$F_{\text{init}}$ (eVÅ <sup>-1</sup> )	0.05	Granica konvergencije ukupne sile za inicijalnu optimizaciju ćelije
$F_{\text{geo}}$ (eVÅ <sup>-1</sup> )	0.1	Granica konvergencije ukupne sile za geometrijske optimizacije
$F_{\text{cell}}$ (eVÅ <sup>-1</sup> )	0.01	Granica konvergencije ukupne sile za optimizacije ćelije
<b>Oganovljevi otisci prstiju</b>		
$\chi^0$	0.005	Kosinusna udaljenost ispod koje se dvije strukture smatraju istom strukturom
$\Delta$ (Å)	0.05	Širina intervala u koje se diskretiziraju Oganovljevi otisci prstiju
$\sigma$ (Å)	0.1	Standardna devijacija Gaussovih krivulja za razmazivanje otisaka prstiju
$N_\sigma$	5	Broj standardnih devijacija $\sigma$ unutar kojih se vrši razmazivanje
$R_c$ (Å)	$l_{\text{min}}$	Odrezni parametar za otiske prstiju. U svakom koraku MH, koristi se duljina najkraće osi ćelije $l_{\text{min}}$

U prvom koraku algoritma se provodi lokalna strukturalna optimizacija jedinične ćelije i atomskih položaja ulazne strukture. Tako optimizirana struktura čini prvi unos popisa pronađenih lokalnih minimuma. Budući da ulazna struktura može biti vrlo daleko od lokalnog minimuma, inicijalna optimizacija se provodi s nešto labavijim parametrima konvergencije nego sve



Slika 3.3: Dijagram tijeka GO-MHALP algoritma. Crtkane linije označavaju promjenu parametara u određenim koracima.

ostale lokalne strukturalne optimizacije u algoritmu (vidi Tablicu 3.1). Od sad ćemo označavati fizikalna svojstva struktura na popisu pronađenih minimuma s indeksom  $i$ , gdje je  $i = 1, \dots, N$ , tako da  $N$  označava zadnji pronađeni lokalni minimum. U ovom trenutku opisa algoritma, postoji samo jedna struktura na popisu (optimizirana ulazna struktura), tako da je  $N = 1$ .

Krećući iz lokalno optimizirane strukture, provodi se NPT [133–135] dinamika na temperaturi  $T = T_0$  te ostalim parametrima kako je opisano u Tablici 3.1. Vrijednosti parametara NPT dinamika su odabrane kako bi se osiguralo da su dinamike dovoljno duge za potpunu termalizaciju sustava. Općenito, početna konfiguracija NPT dinamike je posljednji ( $N$ -ti) minimum na listi pronađenih minimuma, a  $T$  varira kako je opisano u idućem paragrafu. Početne brzine atoma su nasumično zadane prema Maxwell-Boltzmannovoj distribuciji na temperaturi  $T$ . NPT dinamika se zaustavlja nakon što se prijeđe preko  $m_{\min}$  lokalnih minimuma, gdje se kao jedan prelazak broji događaj pri kojem niz potencijalnih energija računatih u svakom koraku MD-a završava s dvije silazne točke nakon kojih slijede dvije uzlazne točke.

Nakon MD-a, provodi se lokalna optimizacija atomskih položaja i parametara jedinične ćelije posljednje konfiguracije dobivene NPT dinamikom. Fizikalna svojstva ove kandidatne



strukture označavat ćemo indeksom  $c$ . Nad kandidatnom strukturom provode se energetske provjere te provjere strukturalne sličnosti kako bismo odredili hoće li se kandidatna struktura dodati na popis pronađenih lokalnih minimuma. Prvo se energija  $E_c$  uspoređuje s  $E_N$ ; ako  $E_c > E_N + E_{\text{diff}}$ , kandidatna struktura se odbacuje jer ima previsoku energiju, temperatura NPT dinamike se povećava (to jest  $T \rightarrow \beta T$ ) i započinje se novi NPT/optimizacijski ciklus krećući iz  $N$ -te strukture s popisa pronađenih minimuma. Ako  $E_c < E_N + E_{\text{diff}}$ , provodi se provjera strukturalne sličnosti. Za usporedbu struktura koristimo Oganovljeve otiske prstiju [136,137] koje su Amsler i Goedecker prvi koristili u kontekstu MH-a [101]. Pomoću ove metode, svakoj strukturi se može pridjeliti jedinstveni „otisak prsta”, odnosno jedinstvena matrica  $F$ . Komponente matrice  $F$  čine sume delta funkcija „razmazane” gausijanom:

$$F_{AB}(R) = \sum_{A_k, B_l} \frac{\delta(R - R_{kl})}{4\pi R_{kl}^2 \frac{N_A N_B}{V} \Delta} - 1, \quad (3.8)$$

gdje suma ide preko svih parova atoma  $k$  i  $l$  kemijskih vrsti  $A$  i  $B$  koji se nalaze na udaljenosti  $R_{kl}$  manjoj od granične udaljenosti  $R_c$ ;  $N_A$  i  $N_B$  su brojevi atoma kemijske vrste  $A$  ili  $B$  u jediničnoj ćeliji volumena  $V$ . Svaka komponenta otiska prsta  $F_{AB}(R)$  se diskretizira u intervale širine  $\Delta$ , tako da se može reprezentirati vektorom čija je  $m$ -ta komponenta  $F_{AB}(m)$ . Uz takvu diskretizaciju, može se definirati *kosinusna udaljenost*  $\chi_{i,j}$  kao mjera različitosti struktura  $i$  i  $j$ :

$$\chi_{i,j} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\sum_{AB} \sum_m F_{AB}^i(m) F_{AB}^j(m) w_{AB}}{\sqrt{W^i W^j}} \right), \quad (3.9)$$

gdje se težinski faktor  $w_{AB}$  definira kao:

$$w_{AB} = \frac{N_A N_B}{\sum_{\text{cell}} N_A N_B}, \quad (3.10)$$

a  $W^i$  je norma:

$$W^i = \sum_{AB} \sum_m \left[ F_{AB}^i(m) \right]^2 w_{AB}. \quad (3.11)$$

Kako bismo umanjili šum, atome vodika ne uzimamo u obzir u proračunu kosinusnih udaljenosti. Vraćajući se na opis GO-MHALP algoritma, računamo  $\chi_{c,i}$ , mjeru različitosti kandidatne strukture  $c$  i strukture  $i$  s popisa pronađenih lokalnih minimuma. Ako  $\chi_{c,i} > \chi^0$  za svaki  $i$  i granični parametar različitosti  $\chi^0$ , kandidatna struktura se smatra jedinstvenim novopronađenim lokalnom minimumom i dodaje se na popis lokalnih minimuma. Kako bismo mogli provesti detaljnu pretragu novopronađenog slijeva PES-a, temperaturu NPT dinamike  $T$  ponovno postavljamo na  $T_0$ . Ako  $\chi_{c,i} < \chi^0$  za neki  $i$ , smatra se da kandidatna struktura nije

novopronađeni minimum i temperatura NPT dinamike se povećava, odnosno  $T \rightarrow \beta T$ . Kandidatna struktura može zamijeniti  $N$ -ti minimum ako se zadovolje sljedeća tri uvjeta:  $E_c < E_N$ ,  $\min\{\chi_{c,1}, \dots, \chi_{c,N}\} = \chi_{c,N}$  i  $\chi_{c,N-1} > \chi^0$ . U tom slučaju se smatra da je kandidatna struktura minimum niže energije koji pripada istom energetsom slijevu kao i  $N$ -ti minimum. Navedena shema zamjene  $N$ -tog minimuma u kombinaciji s parametrima navedenima u Tablici 3.1 ispravno pretražuje lokalne energetske slijeve PES-a te istovremeno čuva strukturalnu različitost pronađenih minimuma.

Ovime je dovršen opis jednog punog ciklusa GO-MHALP algoritma. Ako je broj dovršenih ciklusa manji od zadanog parametra  $MH_{\text{steps}}$ , započinje nova NPT simulacija krećući iz  $N$ -tog minimuma. U suprotnom slučaju, algoritam završava.

### 3.2.4. DFT proračuni u kontekstu GO-MHALP algoritma

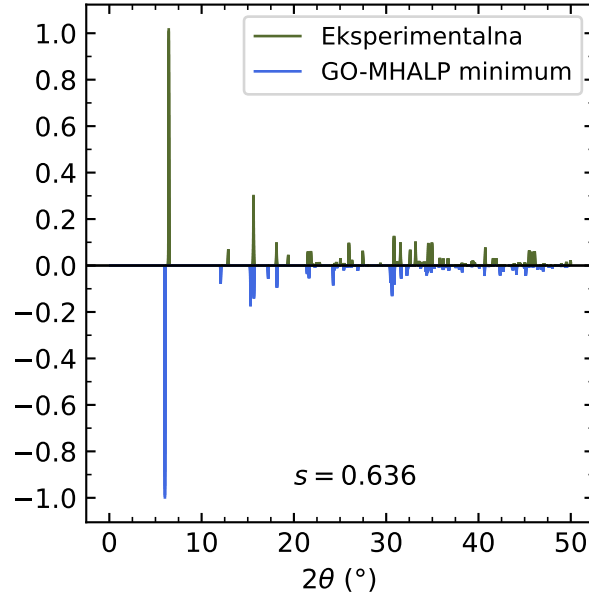
Kako bismo validirali i rafinirali rezultate, proveli smo DFT relaksacije određenih struktura (vidi potpoglavlje 3.3). Sve DFT relaksacije provedene su koristeći programski paket Quantum Espresso [47, 48]. Koristili smo bazu ravnih valova maksimalne energije 816 eV, GBRV pseudopotencijale [46] i vdW-DF-cx funkcional izmjene-korelacije [66, 138]. Za integraciju u Brillouinovoj zoni, koristili smo  $N_1 \times N_2 \times N_3$  Monkhorst-Pack mrežu k-točaka [139], gdje je  $N_i = 5 \text{ \AA}^{-1} / (\frac{2\pi}{a_i})$  te je  $a_i$  dužina  $i$ -tog vektora jedinične ćelije. Relaksirali smo atomske položaje i parametre jedinične ćelije dok sljedeća tri uvjeta nisu bila ispunjena: tlak manji od 0.5 kbar, sila na svaki atom manja od  $0.02 \text{ eV \AA}^{-1}$  te promjena energije u koraku relaksacije manja od 1 meV.

### 3.2.5. Mjere sličnosti simuliranih difrakcijskih slika

Kako bismo kvantificirali sličnost struktura predviđenih GO-MHALP algoritmom sa struktura riješenim XRD-om na kristalima, simulirali smo odgovarajuće slike rendgenske difrakcije praha (PXRD<sup>8</sup>) i izračunali sličnost slika koristeći poprečne korelacijske funkcije [140, 141] implementirane u PyXtal [142] Python paketu. Eksplicitno, mjera sličnosti dviju PXRD slika  $y_1(\theta)$  i  $y_2(\theta)$  se računa na sljedeći način:

$$s_{12} = \frac{\int w(r)c_{12}(r)dr}{\left[ \int w(r)c_{11}dr \int w(r)c_{22}(r)dr \right]^{1/2}}, \quad (3.12)$$

<sup>8</sup>Eng. powder X-ray diffraction.



Slika 3.4: Usporedba simuliranih PXRD slika eksperimentalno riješene strukture i jedne od struktura predviđenih GO-MHALP algoritmom za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ . PXRD intenziteti su skalirani tako da je vrijednost najviše linije 1.0. U ovom primjeru, mjera sličnosti dviju struktura iznosi  $s = 0.636$ .

gdje je  $c_{12}$  poprečna korelacijska funkcija:

$$c_{12}(r) = \int y_1(\theta)y_2(\theta + r)d\theta, \quad (3.13)$$

uz analogno definirane autokorelacijske funkcije  $c_{11}$  i  $c_{22}$ . Važno je napomenuti da je mjera sličnosti  $s_{12}$  invarijantna na skaliranje intenziteta u PXRD slikama. Koristili smo kosinusnu težinsku funkciju:

$$w(r) = \begin{cases} 0.5(\cos(\pi \frac{r}{l}) + 1), & |r| < l \\ 0, & |r| > l \end{cases} \quad (3.14)$$

gdje je granični parametar  $l = 1.0^\circ$ . Mjera sličnosti  $s_{12}$  može imati vrijednosti između 0 i 1, gdje  $s_{12} = 1$  odgovara identičnim PXRD slikama. Primjer usporedbe dviju PXRD slika dan je na slici 3.4, gdje je jedna slika simulirana koristeći eksperimentalno riješenu strukturu, a druga koristeći jedan od minimuma pronađenog GO-MHALP algoritmom za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ . Sa Slike 3.4 vidimo da slaganje struktura u danom primjeru nije zadovoljavajuće, što se reflektira u niskoj mjeri sličnosti  $s = 0.636$  (od maksimalnih 1.0).

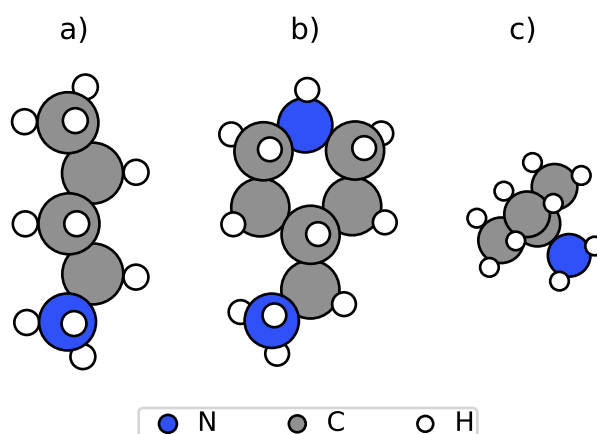
### 3.3. VALIDACIJA PREDVIĐANJA GO-MHALP ALGORITMA

Kako bismo provjerili tijek rada GO-MHALP algoritma, proveli smo sistematičnu usporedbu predviđenih struktura s od prije poznatim strukturama. Najprije smo provjerili predviđanja na RP perovskitnim strukturama za koje je organska razmaknica  $R^+ = BA^+$  (butilamonijev kation). U literaturi se mogu pronaći riješene strukture  $BA_2PbBr_4$  i  $BA_2MAPb_2Br_7$  [103, 104], a odgovarajuće validacije GO-MHALP algoritma nalaze se u odjeljcima 3.3.1 i 3.3.2. Nakon provjere GO-MHALP algoritma na RP perovskitnim strukturama, proveli smo validaciju predviđanja na DJ perovskitnoj strukturi s organskom razmaknicom  $R^{2+} = 4AMP^{2+}$  (4-(aminometil)piperidinijev kation) [19]. Na Slici 3.5 prikazane su strukture organskih razmaknica za koje smo predvidjeli Q2DP strukturu koristeći GO-MHALP.

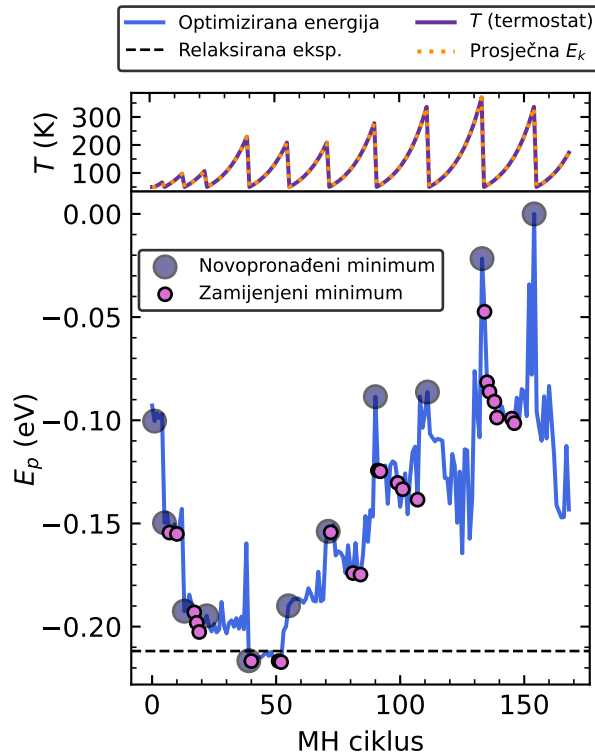
Radialne distribucijske funkcije i simulirane PXRD slike za relevantne (predviđene i eksperimentalne strukture) mogu se naći u Prilogu B.

#### 3.3.1. $BA_2PbBr_4$

Prvo smo primijenili GO-MHALP algoritam na  $BA_2PbBr_4$  RP perovskit. Za početne strukture, koristili smo šest tipova jediničnih ćelija, kako je opisano u odjeljku 3.2.1. Primjer tijeka rada GO-MHALP algoritma prikazan je na Slici 3.6. Iz gornjeg panela može se vidjeti da je sus-



Slika 3.5: Organske razmaknice za koje smo, koristeći GO-MHALP, predvidjeli Q2DP strukture: a) butilamonijev kation (BA), b) 4-(aminometil)piperidinijev kation (4AMP), c) tert-butilamonijev kation (t-BA).



Slika 3.6: Primjer tijeka rada GO-MHALP algoritma za  $2 \times 2$  tip jedinične ćelije  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$  RP strukture uz inicijalno odmaknute anorganske slojeve. Gornji panel: zadana temperatura termostata NPT dinamike i prosječna kinetička energija zadnjih 20 ps MD-a u svakom MH ciklusu. Donji panel: potencijalna energija kandidatnih struktura izračunata klasičnim potencijalom (plava linija) te potencijalna energija eksperimentalno riješene strukture optimizirane koristeći klasični potencijal (isprekidana crna linija). Pronađeni lokalni minimumi označeni su krugovima.

tav dobro termaliziran na zadanu temperaturu termostata. Na donjem panelu se vidi da sustav, postupno podižući temperaturu MD-a, prelazi preko barijera potencijalne energije te algoritam prepoznaje novopronađene lokalne minimume pri ulasku u novi energetska slijev PES-a. Nakon ponovnog postavljanja temperature NPT termostata na  $T_0$ , sustav detaljno pretražuje okolni konfiguracijski prostor te shema zamjene posljednjeg pronadjenog minimuma opisana u odjeljku 3.2.3 odabire strukturu najniže potencijalne energije pronadjene u energetskom slijevu. Globalni minimum ove izvedbe GO-MHALP algoritma, to jest, lokalni minimum najniže potencijalne energije, pronadjen je u slijevu koji je energetski vrlo blizak eksperimentalno riješenoj strukturi optimiziranoj koristeći klasični potencijal (crtkana linija). Ovo je indicacija da je globalni minimum klasičnog potencijala povezan sa stvarnim (eksperimentalno riješenim) globalnim

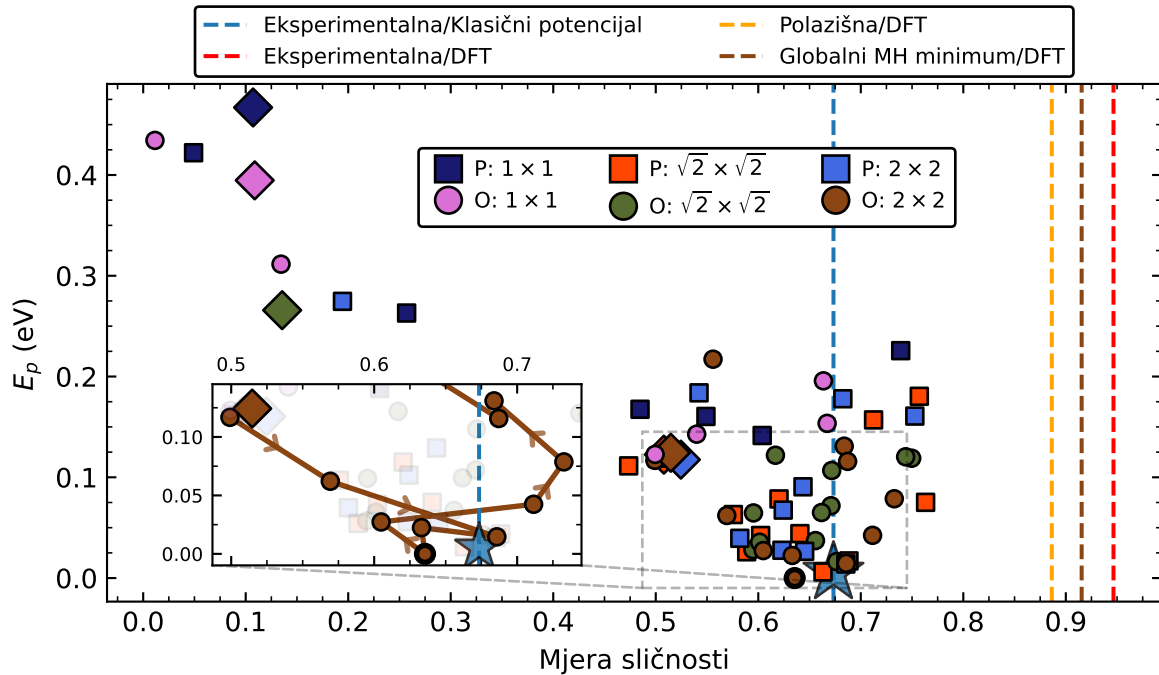
minimumom putem jedne lokalne optimizacije.

Kako bismo detaljno analizirali rad GO-MHALP algoritma, izračunali smo mjeru sličnosti simuliranih PXRD slika, kako je opisano u odjeljku 3.2.5, između eksperimentalno riješene strukture i

- a) svakog od minimuma na listama pronađenih minimuma za šest tipova inicijalnih jediničnih ćelija;
- b) eksperimentalno riješene strukture, optimizirane klasičnim potencijalom;
- c) eksperimentalno riješene strukture, optimizirane koristeći DFT;
- d) minimuma najniže energije (globalnog minimuma) pronađenog u svih šest GO-MHALP proračuna, optimiziranog koristeći DFT
- e) početne strukture iz koje je GO-MHALP algoritmom pronađen globalni minimum, optimizirane koristeći DFT.

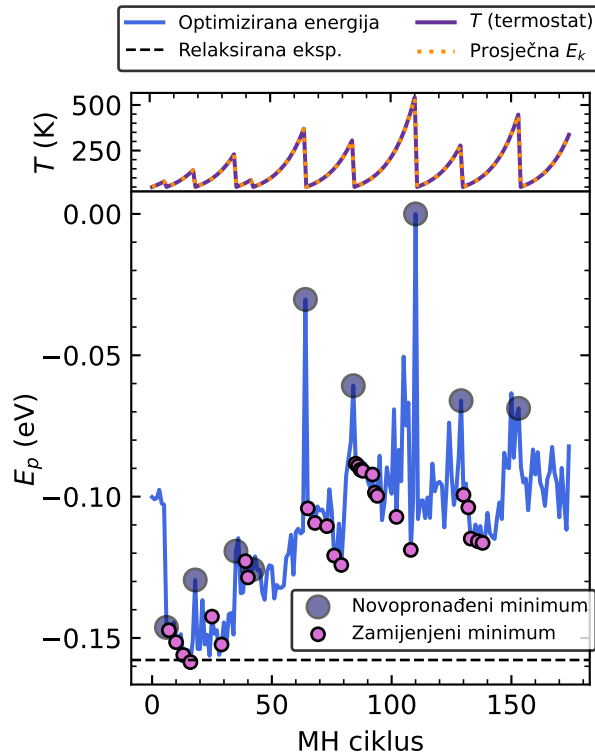
Mjere sličnosti a) i b) su na Slici 3.7 prikazane kao raspršene točke, a mjere sličnosti b)-e) su prikazane kao vertikalne crtkane linije. Važno je napomenuti da vertikalna linija b) pokazuje maksimalnu mjeru sličnosti koju je moguće postići GO-MHALP algoritmom koristeći trenutnu inačicu klasičnog potencijala (bez dodatnog rafiniranja dobivenih struktura DFT relaksacijama).

Na Slici 3.7 najprije možemo primijetiti da su energije minimuma  $1 \times 1$  tipa jedinične ćelije značajno više od energija većih tipova jediničnih ćelija. Iz toga možemo zaključiti da GO-MHALP ispravno predviđa da je  $1 \times 1$  jedinična ćelija premala da bi obuhvatila sve stupnjeve slobode prisutne u eksperimentalno realiziranoj jediničnoj ćeliji (koja je  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  tipa). Također, vidimo da su najbolji minimumi  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  i  $2 \times 2$  tipova jediničnih ćelija grupirani oko eksperimentalno riješene strukture relaksirane klasičnim potencijalom (točka označena zvijezdom), bez obzira na inicijalno paralelnu ili odmaknutu konfiguraciju anorganskih slojeva. To pokazuje da GO-MHALP algoritam, uz dovoljno dostupnih stupnjeva slobode u jediničnoj ćeliji, pouzdano dolazi do globalnog minimuma potencijala, bez obzira na detalje polazišne strukture. S druge strane, iako GO-MHALP uspješno nalazi eksperimentalnu strukturu relaksiranu klasičnim potencijalom, mjera sličnosti te strukture u odnosu na eksperimentalno realiziranu strukturu nije potpuno zadovoljavajuća (sličnost od otprilike 0.70). Relaksiranje eksperimentalne strukture pomoću DFT-a daje mjeru sličnosti 0.95 - očigledno, GO-MHALP uspješno pronalazi globalni minimum, ali sam klasični potencijal se može značajno unaprijediti.



Slika 3.7: Mjere sličnosti i potencijalne energije relevantnih struktura za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ . Vertikalne crtane linije, u legendi označene s X/Y, prikazuju mjere sličnosti struktura X, optimiziranih koristeći Y nivo teorije (vidi tekst). Različiti markeri označavaju različite tipove ćelija, gdje P(O) označava inicijalno paralelne (odmaknute) anorganske slojeve (vidi odjeljak 3.2.1). Dija-manantni ( $\blacklozenge$ ) markeri označavaju mjeru sličnosti i energiju početne strukture relaksirane koristeći klasični potencijal. Zvijezde ( $\star$ ) označavaju eksperimentalno riješenu strukturu relaksiranu klasičnim potencijalom. Redoslijed prihvaćenih minimuma za optimalan tip jedinične ćelije prikazan je u umetku, a globalni minimum pronađen GO-MHALP algoritmom naglašen je po-debljanim rubom. Energije su prikazane po formulskoj jedinki, a nula potencijalne energije je odabrana kao energija globalnog minimuma pronađenog GO-MHALP algoritmom.

Najbolja kandidatna struktura (struktura najniže energije) je pronađena za inicijalno O:  $2 \times 2$  tip jedinične ćelije, dok su najbolji P:  $2 \times 2$  i  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  minimumi neznatno viših energija. Inicijalna relaksacija O:  $2 \times 2$  daje minimum mjere sličnosti 0.52, dok sam globalni minimum postiže mjeru sličnosti u vrijednosti 0.64. Nakon relaksacije globalnog minimuma koristeći DFT, dobivamo strukturu mjere sličnosti 0.92; stoga, jednom relaksacijom globalnog minimuma pronađenog GO-MHALP algoritmom možemo dobiti strukture visoke preciznosti. Umetak Slike 3.7 detaljnije prikazuje redoslijed prihvaćanja minimuma tijekom izvedbe GO-MHALP algoritma na O:  $2 \times 2$  tipu jedinične ćelije. Algoritam prolazi kroz nekoliko minimuma prije nego što pronađe energetski slijev s globalnim minimumom te potom napušta taj slijev i pronalazi



Slika 3.8: Tijek rada GO-MHALP algoritma za  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  tip jedinične ćelije  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  RP strukture uz inicijalno paralelne anorganske slojeve. Objašnjenje grafa isto je kao i na Slici 3.6.

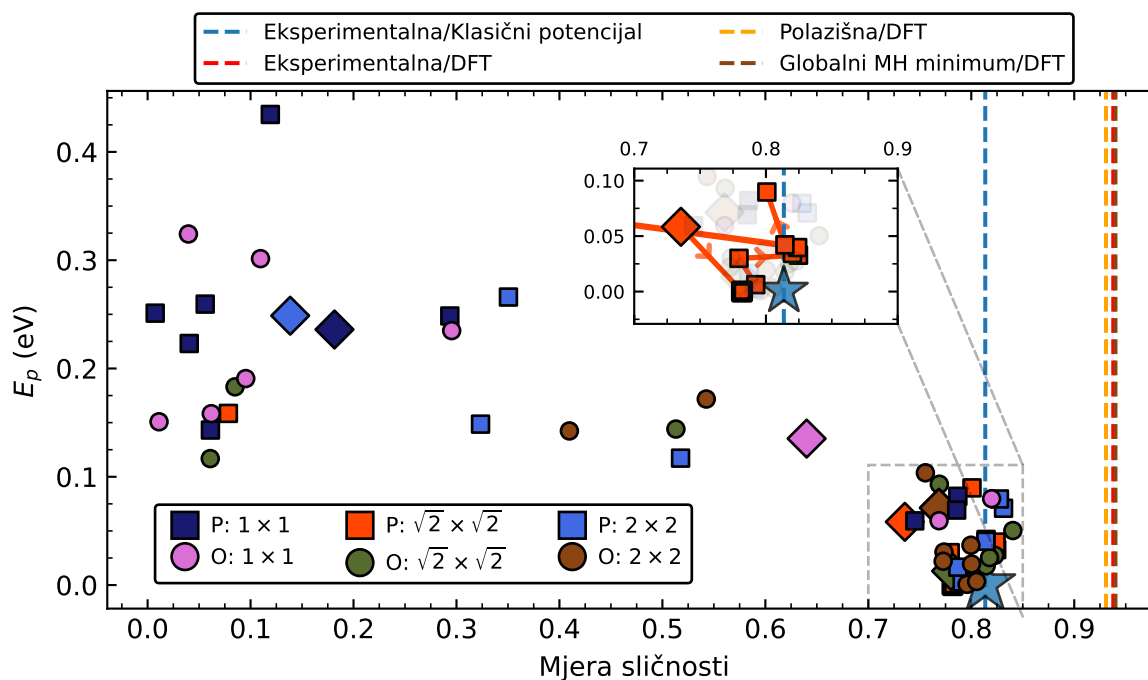
minimume viših energija.

### 3.3.2. $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$

Drugi sustav na kojem smo validirali GO-MHALP algoritam je  $n = 2$  RP perovskit, također s molekulom butilamonija kao organskom razmaknicom:  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ . Mjere sličnosti relevantnih struktura prikazane su na Slici 3.9. Kao i u slučaju  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ , globalni minimum potencijala nalazi se u blizini eksperimentalno riješene strukture relaksirane koristeći klasični potencijal, ali uz višu mjeru sličnosti u usporedbi s  $n = 1$  slučajem. To se može objasniti činjenicom da je potencijal konstruiran koristeći parametre za 3D perovskite pa je za očekivati da preciznost potencijala raste s brojem slojeva  $n$ . To je u skladu s procjenom preciznosti klasičnih potencijala danoj u Prilogu A.

GO-MHALP ispravno predviđa da  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  Q2DP kristalizira u  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  tip jedinične ćelije. Kao što je vidljivo na Slici 3.8, niskoenergetski slijev PES-a nije toliko bogat kao u slučaju  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$  te je okružen visokim potencijalnim barijerama; prvi slijev u kojeg



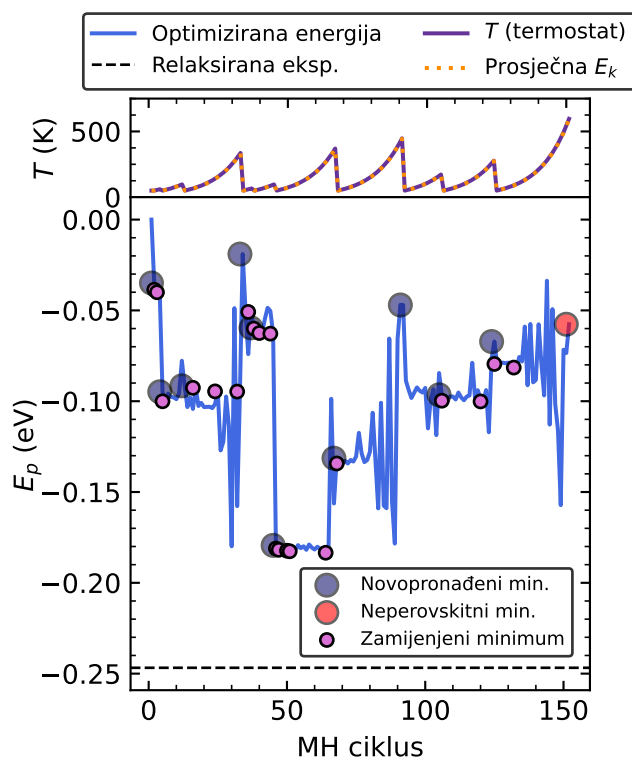


Slika 3.9: Mjere sličnosti i potencijalne energije relevantnih struktura za  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ . Objašnjenje grafa isto je kao i na Slici 3.7.

je GO-MHALP algoritam ušao sadrži globalni minimum te su više temperature NPT dinamike bile potrebne za izaći iz slijeva. Posljedično relativnoj glatkoći PES-a, relaksacija polazišne strukture u slučaju relaksacije klasičnim potencijalom, kao i DFT-om, rezultirala je strukturama bliskim globalnom minimumu s visokom mjerom sličnosti. Relaksacija pronađenog globalnog minimuma koristeći DFT ponovno je rezultirala nešto većom mjerom sličnosti (0.94) u usporedbi s direktnom relaksacijom polazišne strukture DFT-om (0.93).

### 3.3.3. (4AMP) $\text{PbBr}_4$

Za validaciju GO-MHALP algoritma na DJ tipu perovskita, odabrali smo Q2DP strukturu (4AMP) $\text{PbBr}_4$  [20]. Struktura 4AMP kationa prikazana je na Slici 3.5. Jedan atom dušika dio je aminometilne skupine, a drugi, sa suprotne strane molekule, dio je piperidinijskog prstena. S obzirom da se radi o DJ perovskitu, ovi atomi dušika su povezani na dva anorganska sloja. Stoga, susjedni 4AMP kationi potencijalno mogu biti različito povezani na isti anorganski sloj; primjerice, jedan kation može biti vezan preko aminometilne skupine, a njegov susjed preko piperidinijskog prstena. Za očekivati je da je potencijalna barijera za promjenu načina vezanja molekula, to jest, njenu polurotaciju u kristalu, previsoka da bi se takva tranzicija dogodila na



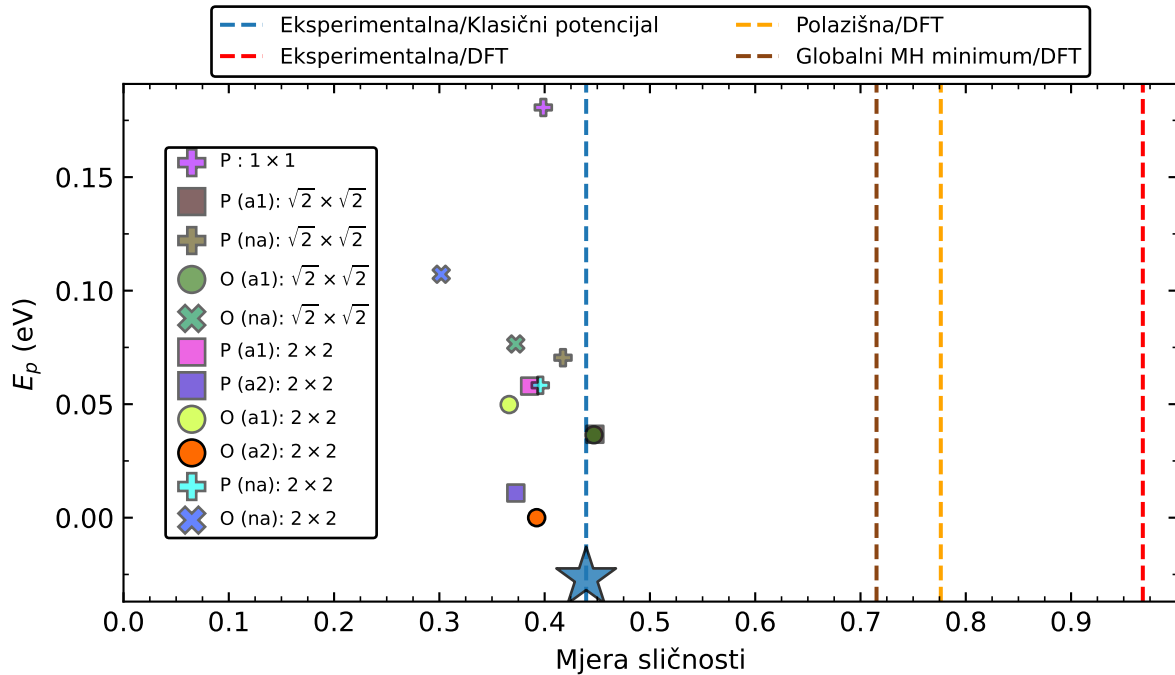
Slika 3.10: Tijek rada GO-MHALP algoritma za  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  tip jedinične ćelije (4AMP)PbBr<sub>4</sub> DJ strukture uz inicijalno paralelne anorganske slojeve. Objašnjenje grafa isto je kao i na Slici 3.6.

vremenskim skalama klasičnog MD-a. Zbog toga smo u polazišnim strukturama eksplicitno uzeli u obzir ove dodatne stupnjeve slobode prisutne u DJ perovskitima s asimetričnim organskim razmaknicama. Promotri smo sljedeće konfiguracije:

- (na) nealternirajuća; svi susjedni 4AMP kationi se vežu na anorganski sloj na isti način;
- (a1) potpuno alternirajuća; svi susjedni 4AMP kationi se vežu na anorganski sloj na suprotan način;
- (a2) polualternirajuća; dva susjedna 4AMP kationa se vežu na anorganski sloj na isti način, a druga dva na suprotan način.

Konfiguracija (a1) je moguća samo za  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  i  $2 \times 2$  tipove polazišnih jediničnih ćelija, a konfiguracija (a2) je moguća samo za  $2 \times 2$  tip. Sveukupno, ovo daje 12 tipova polazišnih struktura za GO-MHALP.

Primjer tijeka rada GO-MHALP algoritma prikazan je na Slici 3.10. Nakon pronalaska deset Q2DP lokalnih minimuma (uključujući prvi minimum dobiven relaksacijom polazišne

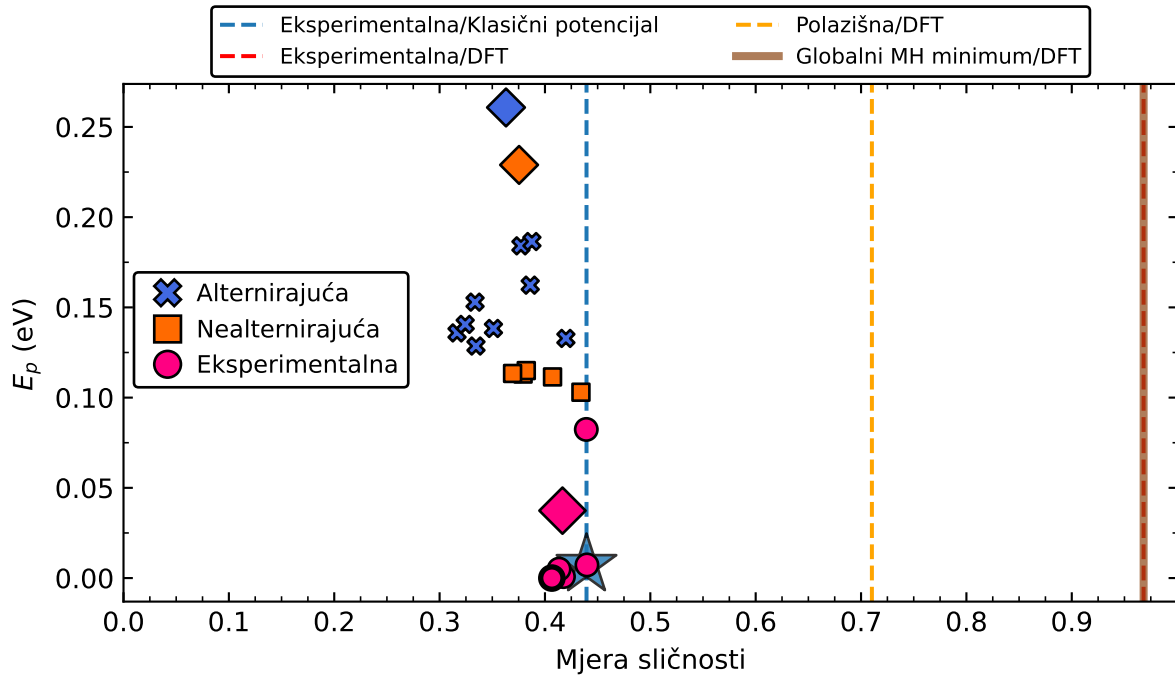


Slika 3.11: Mjere sličnosti i potencijalne energije relevantnih struktura za (4AMP)PbBr<sub>4</sub>. Objašnjenje grafa isto je kao i na Slici 3.7. Radi jasnoće slike, prikazani su samo minimumi najniže energije za pojedine tipove polazišnih struktura. O : 1 × 1 minimum nije prikazan na slici jer za taj tip polazišne strukture nije pronađen nijedan Q2DP minimum.

strukture), GO-MHALP ne može pronaći novi jedinstveni minimum te se posljedično temperatura MD-a podiže na 600 K. Ta temperatura je dovoljna da „otopi” perovskitnu strukturu te novopronađeni lokalni minimum nema Q2DP karakter. Ove „rastopljene” strukture su nefizičke, s obzirom na to da je potencijal, po konstrukciji, dobro definiran samo za Q2DP strukture pa te strukture isključujemo iz daljnje analize.

Također, sa Slike 3.10 vidimo da je energija eksperimentalno riješene strukture relaksirane koristeći klasični potencijal značajno niža od energije svih struktura pronađenih GO-MHALP algoritmom. Razlog tome je što eksperimentalno realizirana struktura ima  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  tip jedinične ćelije [20] te posljedično sadrži stupnjeve slobode nedostupne odabranim polazišnim konfiguracijama. Konkretno, duž kraće osi jedinične ćelije, 4AMP kationi se na anorganske slojeve vežu na isti način, a duž duže osi, način vezanja za anorganski sloj mijenja se za svaki drugi kation.

Mjere sličnosti minimuma dobivenih GO-MHALP algoritmom za svih dvanaest navedenih tipova jediničnih ćelija prikazane su na Slici 3.11. Kao što je objašnjeno u prethodnom paragrafu, nijedan tip polazišne strukture nema stupnjeve slobode dostupne eksperimentalno reali-



Slika 3.12: Mjere sličnosti i potencijalne energije relevantnih struktura za  $(4AMP)PbBr_4$  uz polazišnu jediničnu ćeliju tipa  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ . Objašnjenje grafa isto je kao i na Slici 3.7.

ziranoj strukturi. Relaksiranje  $O(a_2)$ :  $2 \times 2$  minimuma najniže energije koristeći DFT rezultira strukturom manje mjere sličnosti (0.715) u usporedbi s direktnom relaksacijom polazišne strukture koristeći DFT (0.776). Međutim, energija (izračunata DFT-om) relaksiranog  $O(a_2)$ :  $2 \times 2$  minimuma je značajno niža od energije relaksirane polazišne strukture (0.15 eV po formulskoj jedinki), što znači da, iako je pronađena struktura dalje od one eksperimentalno realizirane, ona i dalje predstavlja lokalni minimum niže energije od strukture dobivene direktnom relaksacijom polazišne strukture DFT-om.

Kako bismo omogućili GO-MHALP algoritmu da pronađe pravi globalni minimum, konstruirali smo tri polazišne strukture istog tipa jedinične ćelije kao i u eksperimentalno riješenoj strukturi tako što smo iz  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  ćelije izuzeli jedan redundantni anorganski sloj te potom ćeliju proširili u  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  superćeliju. 4AMP katione smo postavili u sljedeće tri konfiguracije:

- nealternirajuća: svi 4AMP kationi povezani na anorganske slojeve na isti način;
- alternirajuća: način povezivanja 4AMP kationa na anorganske slojeve alternira duž duge osi ćelije;
- eksperimentalna: način povezivanja 4AMP kationa na anorganske slojeve alternira za svaku *drugu* molekulu duž duge osi ćelije.

Rezultati GO-MHALP algoritma za navedene tri konfiguracije prikazani su na Slici 3.12. Globalni minimum potencijala (eksperimentalna struktura relaksirana koristeći klasični potencijal) je pronađena isključivo za jednak način povezivanja 4AMP kationa na anorganski sloj kao i u eksperimentalno riješenoj strukturi. Relaksiranje polazišne strukture direktno koristeći DFT rezultira u mjeri sličnosti 0.74, dok relaksiranje pronađenog globalnog minimuma DFT-om rezultira mjerom sličnosti 0.97 i strukturom koja se gotovo u potpunosti preklapa s eksperimentalno riješenom strukturom relaksiranom koristeći DFT. Zaključujemo da GO-MHALP uspješno pronalazi globalni minimum potencijala te relaksacija pronađene strukture DFT-om rezultira vrlo preciznim predviđanjima. Važno je napomenuti da je, kao što je vidljivo iz primjera predviđanja strukture (4AMP)PbBr<sub>4</sub>, potrebno uzeti u obzir moguće stupnjeve slobode u polazišnim strukturama; jedinična ćelija mora biti dovoljno velika te je potrebno u polazišnim strukturama eksplicitno uzeti u obzir stupnjeve slobode koje nije moguće pobuditi tijekom MD koraka GO-MHALP algoritma (kao što je promjena načina povezivanja povezivanja organskih kationa na anorganski sloj u DJ perovskitima).

## 3.4. PREDVIĐANJE KRISTALNE STRUKTURE

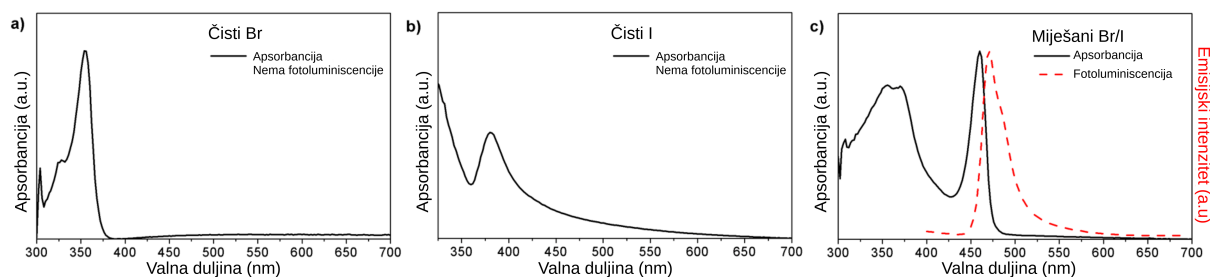
### $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$

U ovom potpoglavlju prikazat ćemo uspješnu praktičnu primjenu GO-MHALP algoritma u predviđanju od prije nepoznate strukture RP perovskita  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . Potpoglavlje je uglavnom osnovano na članku Ovčar et al. (2022.) [13]. Iako je fokus ovog potpoglavlja na teorijskim razmatranjima i primjeni GO-MHALP algoritma, najprije ćemo u odjeljku 3.4.1 ukratko izložiti trend u optičkim mjerenjima tankih filmova struktura s  $t\text{-BA}$  kationima koji je doveo do potrebe za teorijskim predviđanjem strukture izloženog u odjeljku 3.4.2. Pomoću GO-MHALP algoritma, predvidjeli smo Q2DP kristalnu strukturu sa specifičnom distribucijom halogenidnih atoma. Kako bismo provjerili ispravnost predviđanja, sintetizirali smo kristale i usporedili predviđanu strukturu s XRD mjerenjima, što je opisano u odjeljku 3.4.3. Na kraju, u odjeljku 3.4.4 dajemo prijedlog fizikalnog mehanizma stabilizacije kristala putem otkrivene specifične distribucije halogenidnih atoma. Taj slijed izlaganja je prirodan izbor jer kronološki prikazuje povijest konkretnog istraživanja; time se lakše stječe uvid u motivaciju teorijskog razjašnjenja eksperimentalno opaženih činjenica. U konačnici je ovaj pristup i edukativan jer prikazuje primjer uspješne simbioze eksperimenta i teorije.

#### 3.4.1. Optička mjerenja tankih filmova

Kao što je opisano u odjeljku 1.2.1, Goldschmidtov faktor tolerancije daje geometrijsko ograničenje na veličinu organskih molekula koje je moguće inkorporirati u strukturu 3D hibridnih perovskita. U slučaju Q2DP struktura, ne postoji značajno ograničenje na duljinu molekule, ali postoji ograničenje na širinu molekula: kako bi se uspostavilo vezano stanje, kation mora biti dovoljno „uzak” da stane u anorganski džep definiran aksijalnim (terminalnim) halogenidnim atomima četiriju susjednih oktaedara [1].

Ovo geometrijsko ograničenje se jasno iskazuje na primjerima izomera butilamonijevog kationa.  $n\text{-BA}$  i  $i\text{-BA}$  izomeri formiraju Q2DP strukture [22, 103, 143–148], dok za  $t\text{-BA}$  izomer, do ovog istraživanja, nije bila poznata nijedna Q2DP struktura. S praktične strane, takav perovskit bi bio od interesa jer je pokazano da korištenje  $t\text{-BA}$  kationa može poboljšati performanse solarnih ćelija [149–152]. Određena istraživanja su sugerirala da  $t\text{-BA}$  kation formira 3D [149, 150] ili 1D [149] perovskitnu strukturu, dok su neka istraživanja indicirala formiranje



Slika 3.13: Apsorpcijski i fotoluminiscentni spektri tankih filmova za uzorke koji za halogene atome sadrže a) čisti brom; b) čisti jod; c) 50:50 mješavinu broma i joda.

2D strukture [152, 153]. Međutim, ni u jednom od navedenih istraživanja nije provedena detaljna strukturalna analiza koja bi zasigurno razriješila pitanje je li moguće sintetizirati Q2DP perovskit s  $t\text{-BA}$  kationom. Intuitivno bi se poteškoće u takvoj sintezi, u usporedbi s  $n\text{-BA}$  i  $i\text{-BA}$  izomerima, mogle objasniti širinom  $t\text{-BA}$  izomera, kao što se vidi na Slici 3.5.  $t\text{-BA}$  izomer je „razgranat” te je posljedično za očekivati da će se teže inkorporirati u anorganske džepove.

Kako bismo dali jednoznačan odgovor na postavljena pitanja, prvo smo koristeći  $t\text{-BA}$  kation kao organsku razmaknicu sintetizirali tanke filmove, uz tri izbora gradivnih jedinica za anorganski sloj:

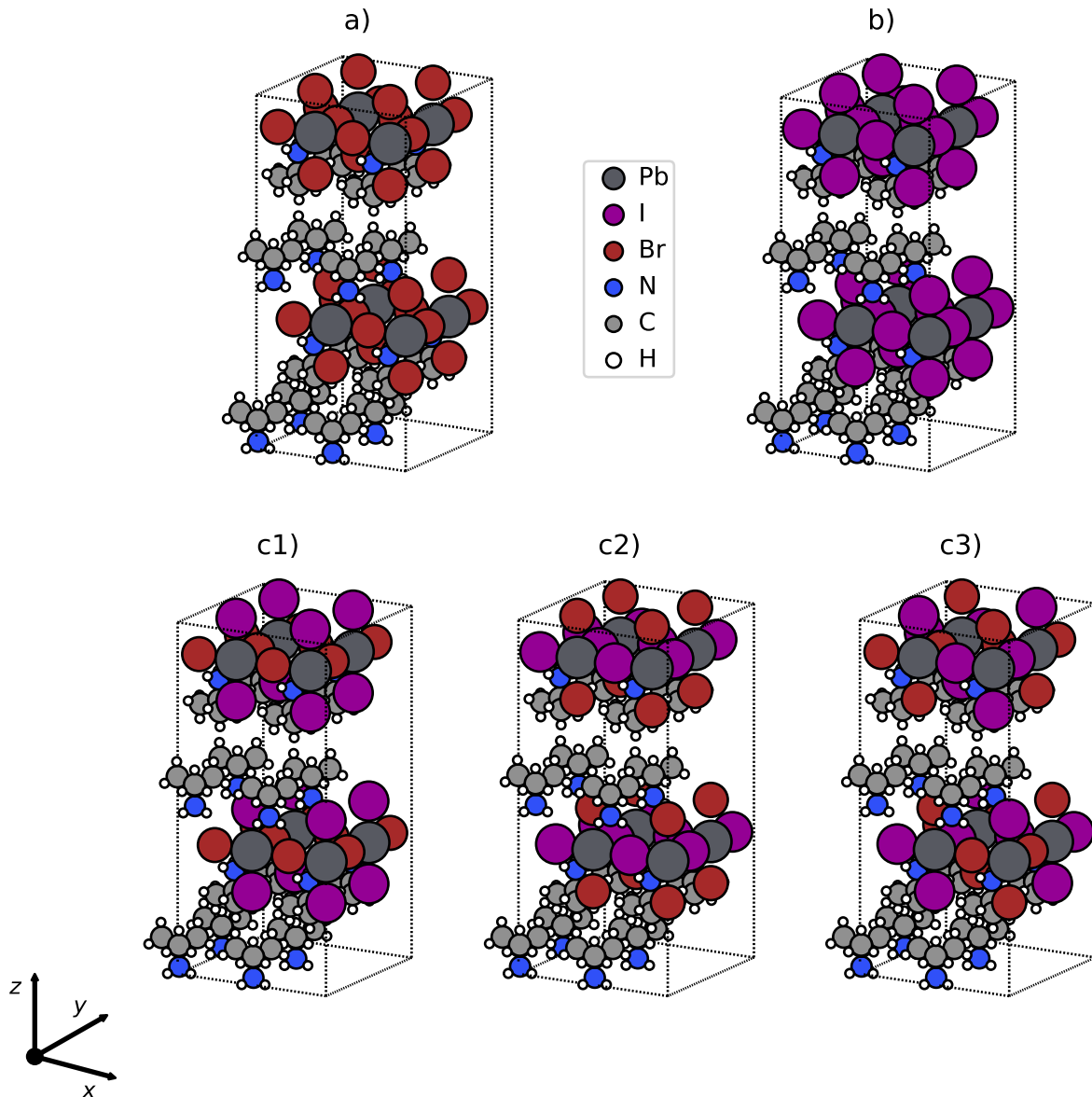
- (a) olovljev bromid,
- (b) olovljev jodid,
- (c) mješavina olovljevog bromida i olovljevog jodida (omjer  $\text{Br/I}=50:50$ ).

Izmjereni apsorpcijski i fotoluminiscentni spektri tankih filmova prikazani su na Slici 3.13. U apsorpcijskim spektrima postoji jasna kvalitativna razlika, a fotoluminescencija se opaža samo u slučaju uzoraka s miješanim halogenidima. Izmjereni fotoluminiscentni spektar sadrži karakteristični ekscitonski vrh kakav se uobičajeno opaža u Q2DP strukturama [22, 154, 155]. Tehnički detalji provedenih eksperimenata te dodatna mjerenja niskotemperaturnog fotoluminiscentnog spektra tankog filma za uzorke koji sadrže čisti brom, koja su dodatno indicirala da formirana struktura nije Q2DP tipa, dostupna su u članku Ovčar et al. (2022.) [13].

### 3.4.2. Predviđanje strukture

Optička mjerenja opisana u prethodnom odjeljku indicirala su da se Q2DP struktura s  $t\text{-BA}$  kationom kao organskom razmaknicom stabilizira u slučaju kad se tanki film sintetizira koristeći

mješavinu olovljevog bromida i olovljevog jodida, dok se u slučaju korištenja čistih olovljevih halogenida formira drugi tip strukture. Kako bismo pronašli fizikalni uzrok opaženog trenda, potražili smo potencijalne mikroskopske Q2DP strukture pomoću GO-MHALP algoritma.



Slika 3.14: Polazišne GO-MHALP strukture za a)  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_4$ ; b)  $t\text{-BA}_2\text{PbI}_4$ ; c1-c3)  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . Strukture c1-c3) se razlikuju prema distribuciji halogenidnih atoma, tako da bromovi (jodovi) okupiraju c1) ekvatorijalne (aksijalne); c2) aksijalne (ekvatorijalne); c3) alternirajuće položaje.

Polazišne GO-MHALP strukture prikazane su na Slici 3.14. Koristeći nomenklaturu uspostavljenu u odjeljku 3.2.1, odabrali smo  $2 \times 2$  tip jedinične ćelije kako bismo omogućili što veći broj stupnjeva slobode. Osim „čistih” struktura  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_4$  i  $t\text{-BA}_2\text{PbI}_4$ , konstruirali smo



Tablica 3.2: Formacijske energije po formulskoj jedinki minimuma najniže energije pronađenih GO-MHALP algoritmom te relaksiranih DFT-om za konfiguracije halogenidnih atoma kao na Slici 3.14. Energije su izračunate DFT-om.

Konfiguracija	$E_{\text{form}} / \text{f. j. (eV)}$
a)	0.019
b)	0.091
c1)	0.245
c2)	-0.275
c3)	0.024

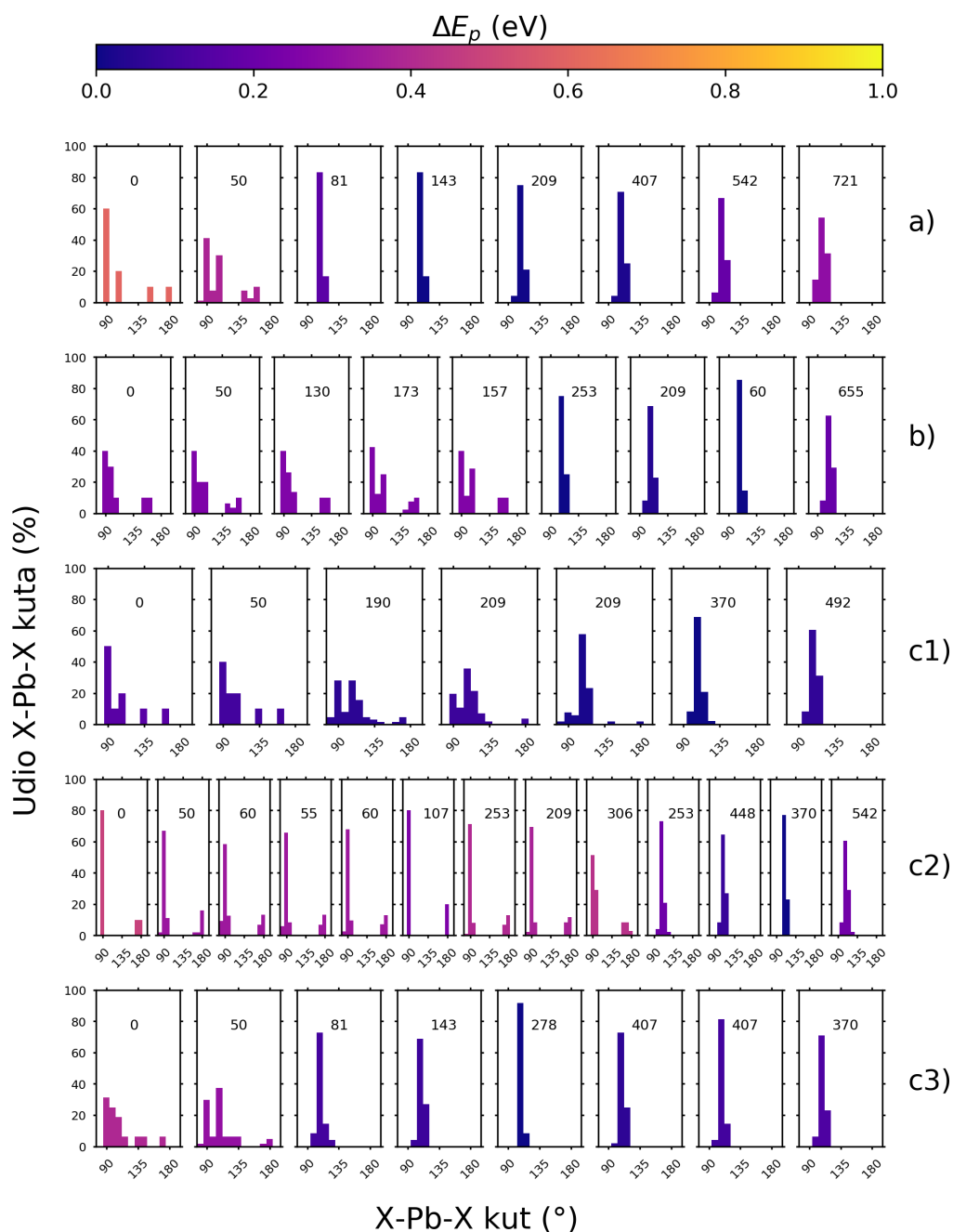
i tri tipa polazišnih struktura za  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  koje se razlikuju prema distribuciji halogenidnih atoma. Distribucije su odabrane tako da se izvrši posebna pretraga za različite moguće atomske okoline, budući da nije za očekivati da dva halogenidna atoma zamijene mjesta tijekom MD koraka GO-MHALP algoritma.

Potencijalne energije i histogrami X-Pb-X (X=Br, I) kuteva za sve lokalne minimume pronađene tijekom GO-MHALP pretraga za svih pet tipova polazišnih struktura prikazani su na Slici 3.15. Za Q2DP strukturu s idealnim perovskitnim oktaedrima, vrijednost X-Pb-X kuteva je  $90^\circ$  (80% kuteva) ili  $180^\circ$  (20% kuteva), tako da odgovarajući histogram ima samo dva vrha. Stoga, histogrami na Slici 3.15 omogućuju kvalitativnu mjeru distorzije anorganskih slojeva pronađenih lokalnih minimuma. Lokalne minimume čiji su histogrami grupirani oko jednog kuta eliminiramo iz daljnjih razmatranja, budući da su to neperovskitni lokalni minimumi za koje klasični potencijal nije dobro definiran pa strukturalna i energetska predviđanja nemaju fizikalnog značenja. Također, iz histograma vidimo da svi tipovi struktura osim c2) značajno distorziraju tijekom MD-ova na temperaturama mnogo nižim od sobne temperature što sugerira nestabilnost na nivou klasičnih potencijala.

Konačne predviđene strukture dobili smo relaksacijom minimuma najnižih energija (prema klasičnim potencijalima) iz svake od pet GO-MHALP pretraga DFT-om. Kako bismo provjerili stabilnost predviđenih struktura, izračunali smo formacijske energije pomoću formule:

$$E_{\text{form}} = E(t\text{-BA}_2\text{PbBr}_x\text{I}_{4-x}) - \left[ \frac{x}{4}E(\text{PbBr}_2) + \frac{4-x}{4}E(\text{PbI}_2) + \frac{x}{2}E((t\text{-BA})\text{Br}) + \frac{4-x}{2}E((t\text{-BA})\text{I}) \right], \quad (3.15)$$

za  $x = 0, 2, 4$ . Strukture sastavnica  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $(t\text{-BA})\text{Br}$  i  $(t\text{-BA})\text{I}$  su od prije poznate iz



Slika 3.15: Potencijalne energije i histogrami X-Pb-X ( $X=\text{Br}, \text{I}$ ) kuteva za sve lokalne minimume pronađene tijekom GO-MHALP pretraga za a)  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_4$ ; b)  $t\text{-BA}_2\text{PbI}_4$ ; c1-c3)  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . Distribucija halogenidnih atoma za slučajeve c1-c3) odgovara Slici 3.14. Nula potencijalna energije odabrana je kao energija strukture najniže energije za svaku pojedinu pretragu. Kraj svakog histograma, napisana je temperatura (u kelvinima) MD simulacije koja je prethodila pronalasku lokalnog minimuma.

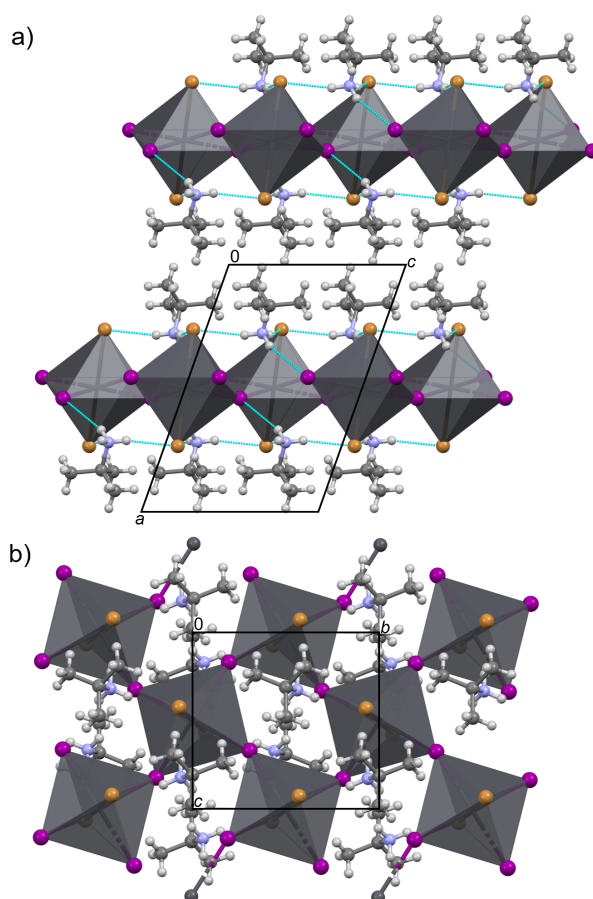
literature [156–158]. Dobivene formacijske energije dane su u Tablici 3.2. Jedino konfiguracija c2), ona s aksijalnim bromovima i ekvatorijalnim jodovima, daje negativnu formacijsku ener-

giju. To je u skladu s indikacijama iz optičkih mjerenja opisanih u odjeljku 3.4.1 i trendom distorzije lokalnih minimuma vidljivog na Slici 3.15.

### 3.4.3. Sinteza kristala i usporedba s predviđenom strukturom

Za konačnu potvrdu teorijskog predviđanja strukture, sintetizirali smo kristale s čistim i miješanim halogenidnim smjesama te riješili njihove mikroskopske strukture XRD-om na kristalima. XRD mjerenja na kristalima dobivenih iz čistih smjesa su zaista pokazala da se Q2DP struktura ne formira; u slučaju smjese s čistim jodom, dobiva se kristal  $(t\text{-BA})\text{PbI}_3$  monoklinske  $P2_1$  prostorne grupe, sastavljen od  $[\text{Pb}_2\text{I}_6]^{2-}$  1D lanaca polimera povezanih  $t\text{-BA}$  kationima, dok se iz smjese s čistim bromom dobiva kristal  $(t\text{-BA})\text{PbBr}_5$  necentrosimetrične monoklinske  $P2_1$  prostorne grupe u kojem  $\text{PbBr}_8$  trigonalne prizme sačinjavaju 2D anorganske slojeve međusobno spojene *monoslojem*  $t\text{-BA}$  kationa. Suprotno tome, kristali dobiveni iz miješanih smjesa kristaliziraju u  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  kristal monoklinske  $P2_1/c$  prostorne grupe u tipičnoj RP konfiguraciji gdje se 2D anorganski slojevi sastoje od  $\text{PbBr}_3\text{I}_3$  oktaedara, a anorganski slojevi su međusobno spojeni *dvoslojem*  $t\text{-BA}$  kationa. Eksperimentalno riješena struktura prikazana je na Slici 3.16. Kvalitativno, najzanimljivije je što su svi bromovi na aksijalnim, a jodovi na ekvatorijalnim pozicijama, u skladu s teorijski predviđenom strukturom. Tehnički detalji provedbe XRD mjerenja i detaljne strukturalne analize riješenih struktura dane su u članku Ovčar et al. (2022.) [13].

Iz XRD mjerenja možemo zaključiti da smo koristeći GO-MHALP algoritam uspješno predvidjeli nestabilnost Q2DP kristala s čistim halogenidnim atomima, dok konkretne realizirane strukture nismo mogli predvidjeti, s obzirom na to da je GO-MHALP algoritam u ovom obliku dobro definiran samo za Q2DP strukture. Usporedbe radijalnih distribucijskih funkcija i simuliranih PXRD slika predviđene i eksperimentalno riješene strukture  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  dane su na Slikama B.4 i 3.18. Konačna predviđena struktura se izvrsno slaže s eksperimentalno riješenom strukturom, što se najlakše vidi iz visoke vrijednosti postignute mjere sličnosti simuliranih difrakcijskih slika  $s = 0.968$ . Kao dodatna potvrda praktične koristi GO-MHALP algoritma, direktna relaksacija polazišne strukture koristeći DFT rezultira strukturom znatno manje mjere sličnosti  $s = 0.516$ . Na Slici 3.17 prikazane su mjere sličnosti i potencijalne energije svih pronađenih lokalnih minimuma  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  za različite distribucije halogenidnih atoma. Vidimo da je globalni minimum potencijala (koji opet odgovara eksperimentalno riješenoj strukturi reklasiranoj koristeći klasični potencijal) pronađen samo za konfiguraciju s aksijalnom (ekvato-

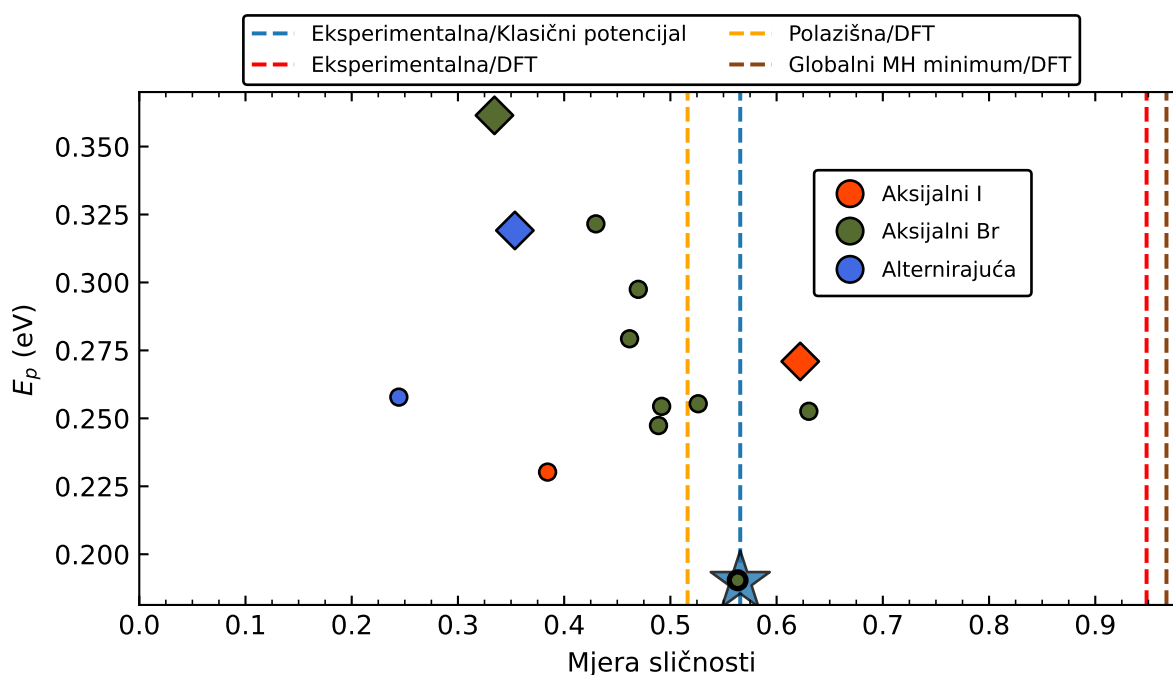


Slika 3.16: Eksperimentalno riješena struktura  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  u a)  $ac$  ravnini; b)  $bc$  ravnini. Boje kojom su prikazani različiti atomi su sljedeće: Pb: tamno siva, Br: narančasta, I: ljubičasta, N: plava, C: tamno siva, H: bijela.

rijalnom) distribucijom bromova (jodova). Energetska razlika globalnog minimuma i lokalnih minimuma struktura s različitom distribucijom halogenidnih atoma je još jedna indikacija da je pronađena specifična distribucija halogenidnih atoma presudna za stabilizaciju materijala.

### 3.4.4. Mehanizam stabilizacije kristala preferiranom distribucijom halogenidnih atoma

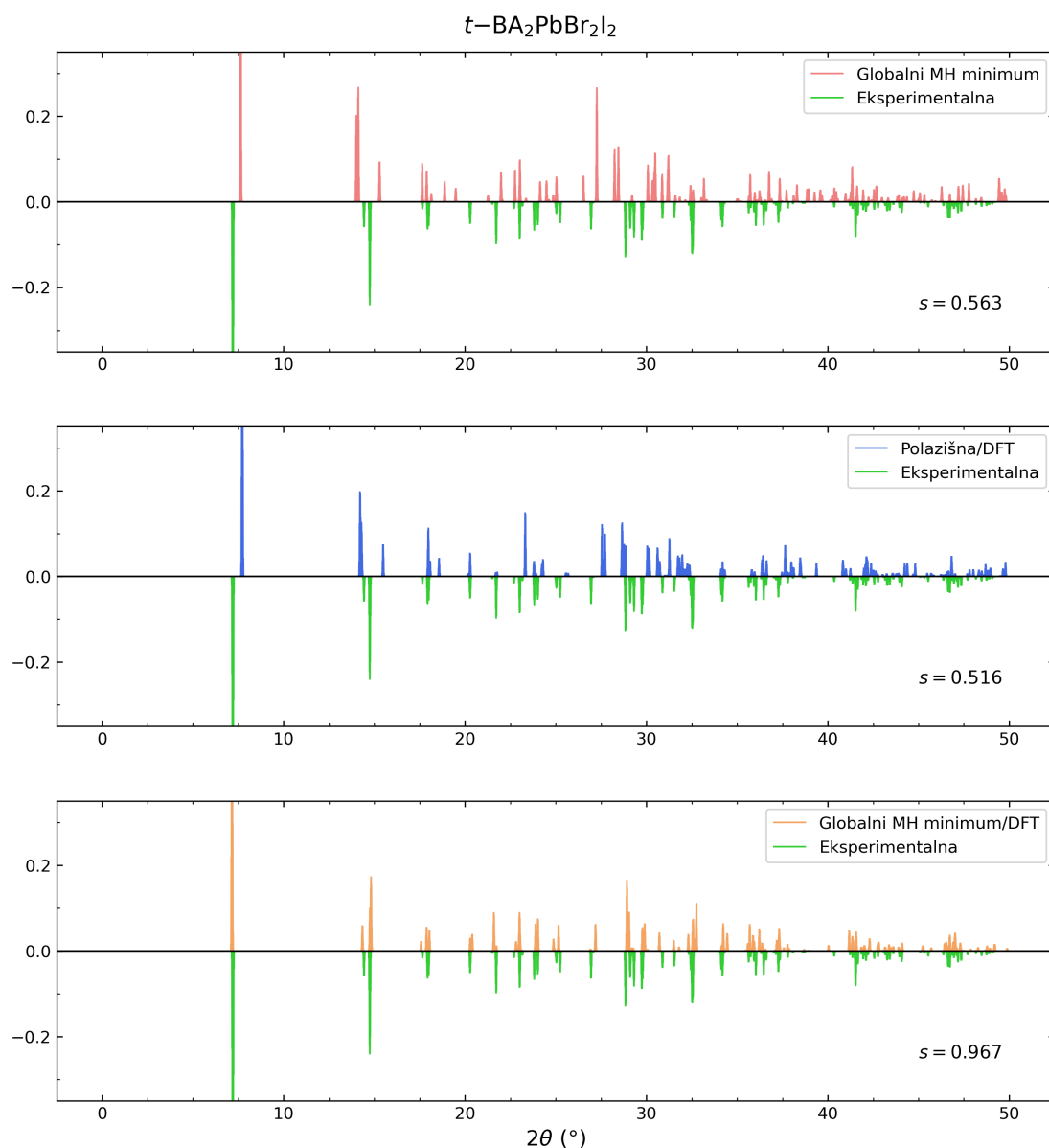
Pronalazak da se Q2DP struktura s  $t\text{-BA}$  organskom razmaknicom stabilizira samo u slučaju 50 : 50 omjera broma i joda u strukturi, i to sa specifičnom distribucijom halogenidnih atoma, prirodno vodi na pitanje fizikalnog mehanizma iza stabilizacije materijala putem aranžiranja halogenidnih atoma u visoku uređenu konfiguraciju. Fundamentalno razumijevanje takvog mehanizma bi potencijalno omogućilo sintezu Q2DP struktura s organskim razmaknicama slične prirode  $t\text{-BA}$  kationu, odnosno s onima za koje se prethodno smatralo da zbog njihove geome-



Slika 3.17: Mjere sličnosti i potencijalne energije relevantnih struktura za  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  za početne konfiguracije kao na Slici 3.14 c1-c3). Za konfiguraciju s aksijalnim jodovima pronađena su samo dva perovskitna lokalna minimuma. Objašnjenje grafa isto je kao i na Slici 3.7.

trije nije moguće stabilizirati Q2DP strukturu.

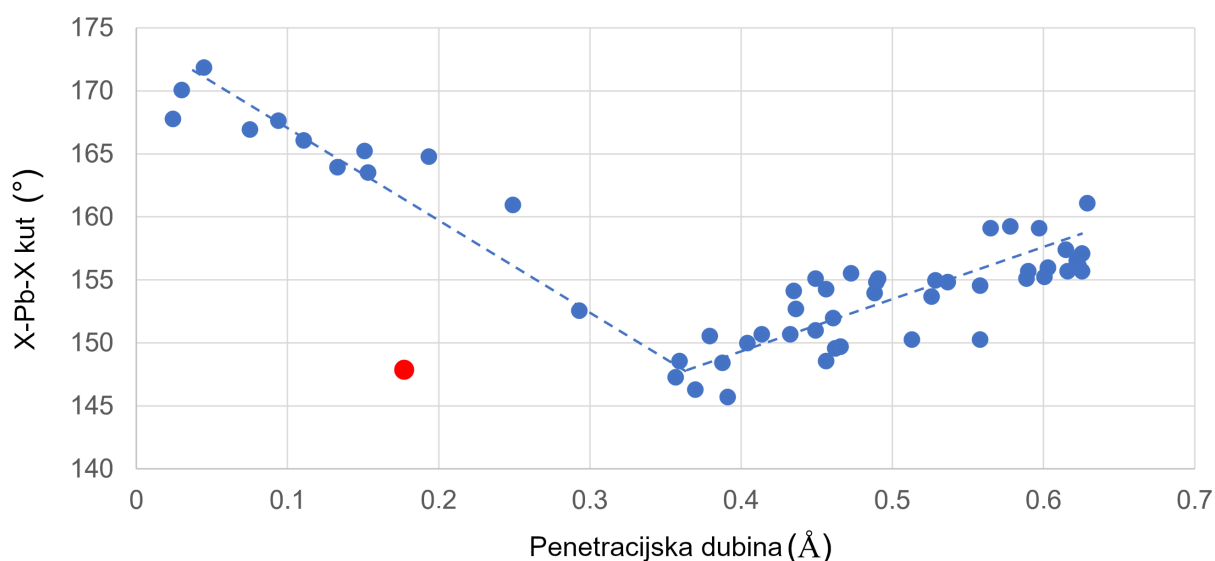
Objašnjenje mehanizma stabilizacije zasnovali smo primarno na argumentima geometrijske prirode. Da bi se stabilizirala Q2DP struktura, mora postojati dovoljno jaka privlačna interakcija između organskih razmaknica i anorganskih slojeva. Takva privlačna interakcija se najčešće uspostavlja formiranjem vodikovih veza amonijevih grupa organskih kationa s halogenidnim atomima anorganskog sloja. Stoga, amonijeva grupa mora biti smještena u anorganskom džepu definiranim aksijalnim halogenidnim atomima četiriju susjednih oktaedara tako da formira vodikove veze, a da istovremeno previše ne distorzira perovskitnu strukturu anorganskog sloja. Zbog tog, fundamentalno geometrijskog ograničenja, postoji snažna korelacija između *penetracijske dubine* (definirane kao prosječna udaljenost atoma dušika od ravnina definiranih aksijalnim halogenidnim atomima) i prosječnog Pb-X-Pb kuta (kuta kojeg čine dva atoma olova i jedan ekvatorijalni halogenidni atom). Ta korelacija je prikazana na Slici 3.19 za različite Q2DP strukture (s čistim halogenidnim sastavom) pronađene u literaturi te  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . Dva režima korelacije (za penetracijske dubine manje ili veće od  $\approx 0.37$  Å) mogu se kvalitativno shvatiti na sljedeći način: u prvom režimu, kako se povećava penetracijska dubina, Pb-X-Pb kut se distorzira kako bi ekvatorijalni X mogao formirati vodikovu vezu; u drugom režimu, za veće



Slika 3.18: Simulirane PXRD slike za  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  te odgovarajuće mjere sličnosti  $s$ .

penetracijske dubine, Pb-X-Pb kut se ispravlja kako bi se ekvatorijalni X udaljio od amonijeve grupe te formirao vodikovu vezu na ravnotežnoj udaljenosti.

Kao što je shematski prikazano na Slici 3.16, formirane su sve tri moguće vodikove veze amonijevih grupa  $t\text{-BA}$  kationa: dvije s aksijalnim bromovima te jedna s ekvatorijalnim atomom joda, ali sa Slike 3.19 vidimo da  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  izlazi iz korelacije koju definiraju Q2DP strukture čistog halogenidnog sastava. Prosječan Pb-I-Pb kut iznosi  $\approx 148^\circ$ , a penetracijska dubina  $\approx 0.177 \text{ \AA}$ . Za čisti halogenidni sastav, za penetracijsku dubinu  $\approx 0.177 \text{ \AA}$  očekivali bi kut veći od  $160^\circ$ , što bi rezultiralo znatno slabijom vodikovom vezom od opažene. S druge strane, za kut  $\approx 148^\circ$ , očekivali bi penetracijsku dubinu veću od  $0.37 \text{ \AA}$ . Ovo implicira da



Slika 3.19: Ovisnost Pb-X-Pb kuta o penetracijskoj dubini organskih razmaknica za Q2DP strukture s čistim halogenidnim sastavom pronađene u literaturi. Crvena točka predstavlja  $t$ - $BA_2PbBr_2I_2$ . Crtkane linije su dodane samo kako bi se naglasila korelacija. Strukture su pronađene u strukturalnim bazama podataka [159, 160], a čitava lista referenci s nađenim strukturama može se naći u originalnom članku [13].

opažena distribucija halogenidnih atoma značajno mijenja korelaciju uspostavljenu za čisti halogenidni sastav. Stoga, predlažemo sljedeću geometrijsku argumentaciju zašto pozicioniranje bromova na aksijalne pozicije, a jodova na ekvatorijalne omogućava stabilizaciju Q2DP perovskitne strukture s  $t$ -BA organskom razmaknicom:

- (i) okupiranje aksijalnih pozicija manjim atomima broma omogućava pozicioniranje organske razmaknice bliže ekvatorijalnoj ravnini u odnosu na konfiguraciju u kojoj su aksijalne pozicije okupirane većim atomima joda. Drugim riječima, ovo omogućava formiranje vodikovih veza na manjim penetracijskim dubinama.
- (ii) okupiranje ekvatorijalnih pozicija većim atomima joda rezultira manjom deformacijom Pb-I-Pb kuta pri formaciji vodikovih veza u usporedbi s hipotetskom situacijom gdje su ekvatorijalne pozicije okupirane manjim atomima broma.

U Tablici 3.3 prikazana je usporedba duljina vodikovih veza i penetracijskih dubina za  $t$ - $BA_2PbBr_2I_2$  te RP strukture čistog halogenidnog sastava (koje sadrže samo I ili samo Br) s  $n$ -BA i  $i$ -BA organskim razmaknicama. Vidimo da su u slučaju  $n$ -BA i  $i$ -BA penetracijske dubine (0.476 - 0.589 Å) znatno veće od  $t$ - $BA_2PbBr_2$  (0.177 Å), ali duljine vodikovih veza su

Tablica 3.3: Duljine vodikovih veza i penetracijske dubine za  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  te RP strukture čistog halogenidnog sastava s  $n\text{-BA}$  [18, 161] i  $i\text{-BA}$  [147, 148] organskim razmaknicama.

	$n\text{-BA}_2\text{PbI}_4$ [18]	$i\text{-BA}_2\text{PbI}_4$ [148]	$t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$
$d(\text{N-H}) \cdots \text{I}_{\text{eq}}$ (Å)	3.619	3.817, 3.682	3.839
Penetracijska dubina (Å)	0.589	0.545	0.177
	$n\text{-BA}_2\text{PbBr}_4$ [161]	$i\text{-BA}_2\text{PbBr}_4$ [147]	$t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$
$d(\text{N-H}) \cdots \text{Br}_{\text{aks}}$ (Å)	3.394, 3.409	3.439, 3.436	3.347
Penetracijska dubina (Å)	0.537	0.467	0.177

u svim materijalima vrlo slične. Dakle,  $t\text{-BA}$  kationu je omogućena formacija vodikovih veza na maloj penetracijskoj dubini, tako da svojom širinom ne distorzira anorganske perovskitne slojeve i destabilizira Q2DP strukturu materijala.



### 3.5. ZAKLJUČAK

U ovom poglavlju smo predstavili metodu za predviđanje kristalnih struktura Q2DP. Prikazali smo uspješnu validaciju metodologije na nekim poznatim RP i DJ strukturama. Zaključno, naša metoda predstavlja značajan napredak u odnosu na naivnu lokalnu relaksaciju neke modelirane Q2DP strukture DFT-om. Najveći prostor za napredak postoji u vidu povećanja preciznosti generiranih klasičnih potencijala [119] ili zamjenom klasičnih potencijala strojno naučenim potencijalima prilagođenima za Q2DP strukture. Također, metoda se lako može poopćiti na druge materijale, različite od Q2DP struktura, tako da na taj način predstavlja napredak u polju globalne strukturalne optimizacije. Konkretno, unaprijedili smo dosadašnje MH algoritme, gdje najoriginalniji doprinos vidimo u implementaciji detaljne pretrage lokalnih energetske slijevova osnovanoj na usporedbi Oganovljevih otisaka prstiju pronađenih minimuma.

Nakon validacije razvijenog GO-MHALP algoritma, prikazali smo njegovu praktičnu primjenu u istraživanju koje je dovelo do otkrića strukture  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . Važno je reći da do objave našeg istraživanja [13], nije bila poznata nijedna mikroskopska struktura Q2DP materijala miješanog halogenidnog sastava. Stoga, pronalazak strukture  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$  predstavlja originalno otkriće koje otvara vrata daljnjim istraživanjima miješanih Q2DP perovskita, njihovih mikroskopskih struktura i fizikalnih implikacija strukture na svojstva materijala. Primjerice, naknadno su objavljena istraživanja [162, 163] koja indiciraju da je visoko uređena distribucija halogenidnih atoma često svojstvo RP struktura miješanog halogenidnog sastava.

# 4. FOTODEGRADACIJA RP I DJ PEROVSKITA

## 4.1. UVOD

U ovom poglavlju prikazat ćemo rezultate istraživanja fotodegradacije Q2DP materijala. U potpoglavlju 4.2 ukratko ćemo izložiti dosadašnja saznanja o fundamentalnoj ulozi akumulacije šupljina u fotoinduciranoj degradaciji hibridnih halogenidnih perovskita. U odjeljku 4.2.2 prikazat ćemo usporedna mjerenja fotostabilnosti RP i DJ perovskita. S obzirom na to da je fokus ove teze na teorijskim istraživanjima, nećemo ulaziti u detalje svih izvršenih eksperimenata, već pokušati kvalitativno iznijeti glavne rezultate koji su nas motivirali u postavljanju hipoteze o mehanizmu fotodegradacije. Glavni zaključci eksperimenata su sljedeće činjenice:

- (1) DJ perovskiti su općenito značajno stabilniji od RP perovskita na izlaganje svjetlosti;
- (2) fotodegradacija RP perovskita uključuje gubitak organskih razmaknica iz materijala;
- (3) fotodegradacija RP perovskita je posljedica akumulacije šupljina u materijala.

U potpoglavlju 4.3 napisat ćemo tehničke detalje simulacija provedenih koristeći DFT. Zatim ćemo u potpoglavlju 4.4 iznijeti niz negativnih rezultata koji ukazuju da ne postoji fundamentalna razlika u dinamici DJ i RP perovskita dopiranih šupljinama koja bi razjasnila opaženu razliku u fotostabilnosti. Stoga ćemo u potpoglavlju 4.5 predložiti hipotezu motiviranu (gore navedenom) eksperimentalnom činjenicom (2): gubitak nabijenih organskih razmaknica iz materijala je energetski vrlo nepovoljan proces, zbog čega pretpostavljamo da gubitku razmaknice prethodi njena neutralizacija (deprotonacija). S obzirom na to da razmaknice DJ materijala zahtijevaju *dvostruku* deprotonaciju kako bi se neutralizirale; taj proces je značajno manje vjerojatan u usporedbi s procesom *jednostruke* deprotonacije potrebne za neutralizaciju razmaknica u RP

perovskitima. Pokazat ćemo da u prisustvu šupljina ili intersticijskih halogenidnih defekata nastaje vezano stanje s deprotoniranom organskom razmaknicom. Pretpostavljamo da gubitak razmaknica vodi do difuzije iona između različitih anorganskih slojeva koja rezultira degradacijom perovskitne strukture.

## 4.2. FOTOINDUCIRANA DEGRADACIJA Q2DP MATERIJALA

### 4.2.1. Degradacija uslijed akumulacije šupljina

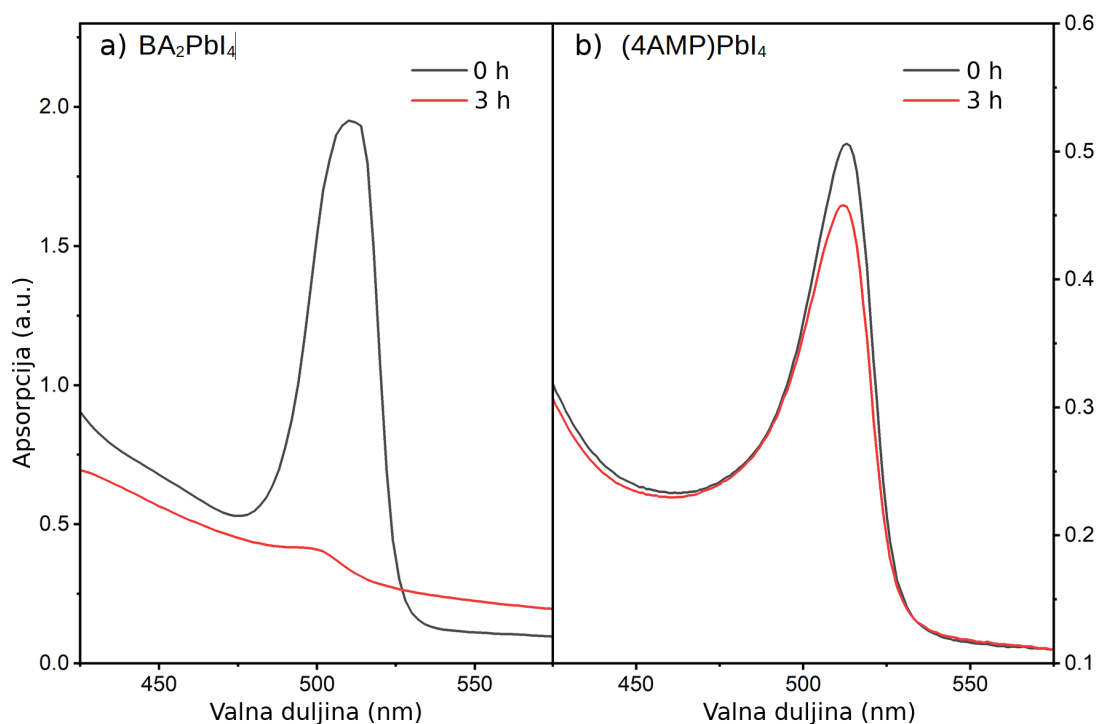
Iako uređaji (solarne ćelije, LED-ovi) bazirani na Q2DP materijalima pokazuju značajna poboljšanja u vidu stabilnosti pri izlaganju ambijentalnim uvjetima (kisiku, vlazi), toplini i osvjetljenju u odnosu na uređaje bazirane na 3D perovskitima, još uvijek nije postignuta razina stabilnosti uređaja dovoljna za svakodnevnu uporabu [27, 93]. Primjerice, Q2DP materijali su značajno stabilniji pri izlaganju vlazi zbog toga što sadržavaju hidrofobne organske katione [93], međutim, degradacija materijala pri izlaganju svjetlosti i dalje predstavlja značajnu prepreku prema praktičnoj uporabi [25, 26, 164, 165].

Fizikalno, poznato je da fotoinducirana degradacija perovskitnih materijala uključuje *akumulaciju šupljina* [33, 166–168], tako da se degradacija događa bez obzira na enkapsulaciju [169] materijala ako prikupljanje naboja (solarne ćelije) ili unošenje naboja (LED-ovi) u materijal nije uravnoteženo. Akumulacija šupljina je povezana i sa segregacijom halogenidnih atoma u perovskitima miješanog halogenidnog sastava koja se odvija bez obzira jesu li šupljine inducirane svjetlošću ili elektrokemijski [33, 166]. Kisik i vlaga *nisu nužni* da bi došlo do fotoinducirane degradacije, ali njihovo prisustvo indirektno ubrzava degradaciju zbog toga što se fotoinducirani elektroni akumuliraju na kisiku, a prisustvo vlage ubrzava fotooksidaciju [170–173]. Dakle, očekujemo da prisustvo šupljina igra ključnu ulogu u mehanizmu fotodegradacije Q2DP materijala.

### 4.2.2. Mjerenja fotostabilnosti RP i DJ perovskita

Uređaji bazirani na DJ perovskitima obično iskazuju izvrsnu stabilnost u usporedbi s RP perovskitima [27–30]. Stoga smo, eksperimentalno i teorijski, istražili fotostabilnost i mehanizam fotodegradacije navedene dvije klase materijala [174]. U nastavku ćemo sažeto prikazati najvažnija mjerenja relevantna za teorijsku komponentu istraživanja.

Na Slici 4.1 prikazani su apsorpcijski spektri tankih filmova usporedivih dimenzija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  prije i nakon 3 sata osvjetljenja u ambijentalnim uvjetima.  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ , tanki film DJ tipa iskazuje značajno veću stabilnost u usporedbi s  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ , tankim filmom RP tipa.



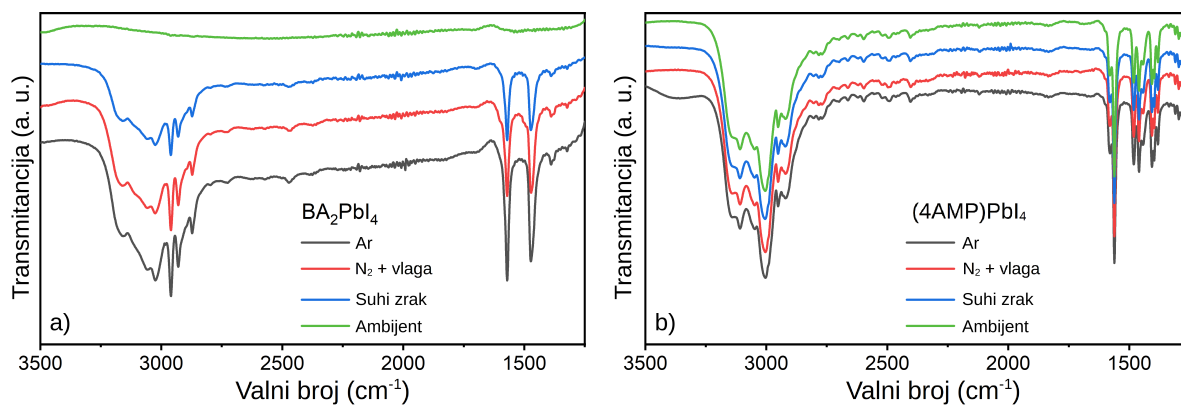
Slika 4.1: Apsorpcijski spektri tankih filmova a)  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i b)  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  prije i nakon 3 sata iluminacije solarnim simulatorom u ambijentalnim uvjetima [174].

Ispostavlja se da je ovaj trend generalan - proveli smo analogna mjerenja na  $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$  (RP) i  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$  (DJ) tankim filmovima uz isti zaključak. Sličan trend smo izmjerili i na  $n = 2, 3$  tankim filmovima s navedene četiri organske razmaknice.

Hipotezu koja razjašnjava opaženi trend fotostabilnosti DJ perovskita dat ćemo u potpoglavlju 4.5, a mjerenja FTIR spektara koja su motivirala danu hipotezu prikazana su na Slici 4.2. Ključno je primijetiti da degradacija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  uključuje gubitak organskih razmaknica iz materijala - to se vidi iz redukcije infracrvenog vibracijskog spektra u regijama  $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  (N-H rastezanje [175]),  $2800 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  vibracije [176]),  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (N-H savijanje [32]) i  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (C-H strižne vibracije [32]). Slično opažanje redukcije dijela infracrvenog spektra vezanog za N-H vibracije u  $\text{MAPbI}_3$  3D perovskitu je objašnjeno kao posljedica deprotonacije organskog kationa [32]. To će biti i naša početna pretpostavka u mehanizmu fotodegradacije predloženom u potpoglavlju 4.5 - deprotonacija organske razmaknice je nužan preduvjet za degradaciju Q2DP materijala.

Mjerenjem apsorpcijskih i fotoluminiscentnih spektara tankih filmova nanešenih na  $\text{NiO}_x$  šupljinski transportni sloj ( $\text{HTL}^1$ ), utvrdili smo da se fotodegradacija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  filma značajno

<sup>1</sup>Eng. *hole transport layer*.



Slika 4.2: FTIR spektri a) BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> i b) (4AMP)PbI<sub>4</sub> tankih filmova u različitim atmosferama [174].

usporava. Ova mjerenja nećemo eksplicitno pokazati jer je fokus ove teze na teorijskim razmatranjima - kvalitativno je važno da mjerenja ukazuju da je degradacija posljedica akumulacije šupljina u materijalu.

### 4.3. TEHNIČKI DETALJI DFT SIMULACIJA

Sve DFT proračune proveli smo koristeći CP2K programski paket [177], PBE + D3 [59, 178] funkcional izmjene i korelacije i GTH-PBE pseudopotencijale [51, 179, 180]. Za bazu smo koristili trostruke-zeta valentne gausijane s dva seta polarizacijskih funkcija [178]. U slučaju simulacija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  perovskita, iz eksperimentalno određene strukture [18] smo konstruirali  $2 \times 2 \times 1$  superćeliju, dok smo u simulacijama  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  i  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$  [20, 181] DJ perovskita koristili  $2 \times 2 \times 2$  superćeliju.

Sve lokalne optimizacije su vršene na način da su atomski položaji relaksirani dok sila na svaki atom nije bila manja od  $4.5 \cdot 10^{-4}$  hartree/bohr. MD smo simulirali u NVT ansamblu u trajanju od 4 ps [182] na temperaturi  $T = 300$  K uz vrijeme ekvibracije od najmanje 2 ps i korak dinamike od 1 fs. Fononske gustoće stanja su izračunate kao Fourierov transformat autokorelacijske funkcije atomskih brzina.

## 4.4. MD SIMULACIJE

Kako bismo istražili utjecaj dodavanja šupljina u Q2DP perovskite, proveli smo *ab initio* MD simulacije za  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  za neutralne sustave i sustave dopirane jednom šupljinom po superćeliji. Dopiranje šupljinom je urađeno tako što je broj valentnih elektrona po superćeliji umanjen za jedan. Tehnički detalji simulacija dani su u potpoglavlju 4.3. Superćelije su korištene u simulacijama kako bi se u simulacijama dopiranih sustava isključio utjecaj nefizikalne elektrostatske interakcije šupljina [21]. Ideja provođenja ovih simulacija je vidjeti postoji li neko dinamičko svojstvo, vidljivo na vremenskoj skali *ab initio* MD-a (reda pikosekundi), koje se pojavljuje kao odziv na prisustvo šupljina u materijalu i koje bi diferenciralo RP i DJ klase materijala. U ovom potpoglavlju vidjet ćemo da je rezultat negativan - nije pronađeno takvo svojstvo koje bi objasnilo trend (ne)stabilnosti materijala pri izlaganju svjetlosti (i posljedičnoj akumulaciji šupljina). Stoga ćemo hipotezu koja razjašnjava opaženi trend dati u potpoglavlju 4.5.

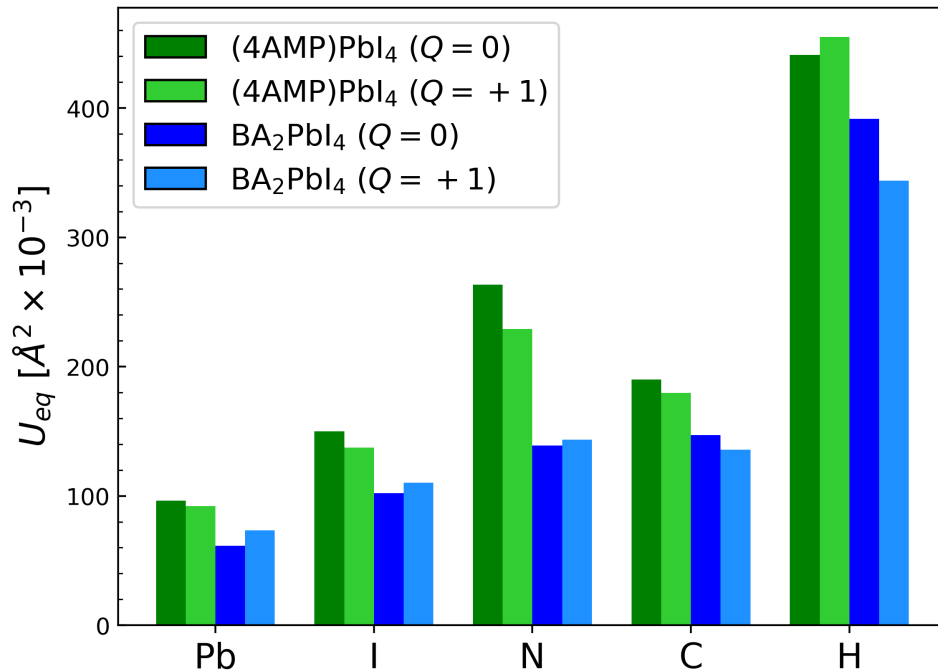
### 4.4.1. Strukturalna rigidnost i nekovalentne interakcije u RP i DJ perovskitima

Poznato je da se nosioci naboja u hibridnim halogenidnim perovskitima lokaliziraju uslijed termalno induciranih distorzija anorganske podrešetke [183, 184]. Stoga, pod pretpostavkom da je lokalizacija šupljina nužan korak u fotoinduciranoj degradaciji Q2DP materijala, prirodno je pitati se postoji li generalna razlika u dinamici anorganskih atoma u RP i DJ klasama perovskita koja vodi na različit odziv materijala na akumulaciju šupljina.

Prvo možemo promotriti postoji li vidljiva razlika u ionskoj dinamici dopiranih sustava u odnosu na neutralne sustave. Radijalne distribucijske funkcije i fononske gustoće stanja dobivene iz MD simulacija dane su u Prilogu D. Na Slikama D.5 i D.6 prikazane su fononske gustoće stanje  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  za Pb-I podsustav. Dopiranje sustava šupljinom kvalitativno ne dovodi do značajnih promjena u izračunatim spektrima. U slučaju  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ , vidljivo je neznatno mekšanje, a u slučaju  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  neznatno otvrđivanje niskofrekventnih fononskih modova, međutim, nije vidljivo značajno mekšanje modova koje bi indiciralo destabilizaciju promotrenih sustava.

Drugo, možemo razmotriti jesu li DJ perovskiti općenito strukturalno rigidniji od RP pe-





Slika 4.3: Prosječni atomski odmaci za različite atomske vrste izračunati iz MD simulacija za neutralne ( $Q = 0$ ) i dopirane ( $Q = +1$ )  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ .

rovskita, tako da u njima teže dolazi do termalno induciranih distorzija anorganske podrešetke koje lokaliziraju dodatne šupljine u sustavu. Primjerice, poznato je da su termalne fluktuacije rešetke reducirane u  $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$  [21, 103, 113] (RP tip) i  $(3\text{AMP})\text{PbI}_4$  [21] (DJ tip) perovskitima u odnosu na  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ . U oba slučaja je povećana strukturalna rigidnost *anorganskog* sloja razjašnjena kao posljedica „čvrstoće“ *organskog* podsustava. Konkretno, u  $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$  među organskim kationima, u odnosu na  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ , dodatno postoje i  $\pi - \pi$  interakcije, dok se u  $(3\text{AMP})\text{PbI}_4$ , kao i u svim DJ perovskitima, radi o monosloju organskih kationa pa organski sloj nije vezan slabim van der Waalsovima interakcijama. Posljedično, materijal se teže komprimira u smjeru alternirajućih anorgansko-organskih slojeva što ograničava dinamiku atoma anorganskog podsustava.

Kao mjeru termalnih fluktuacija, iz MD simulacija za svaku atomsku vrstu možemo izračunati *prosječni atomski odmak*:

$$U_{eq} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{R}^i(t) - \mathbf{R}_0^i|^2 \rangle, \quad (4.1)$$

gdje je  $N$  broj atoma određene vrste u jediničnoj ćeliji,  $\mathbf{R}_0^i$  je referentni položaj  $i$ -tog atoma (prosječni položaj tijekom MD simulacije), a  $\mathbf{R}^i(t)$  položaj  $i$ -tog atoma u trenutku  $t$ . Izračunati prosječni atomski odmaci za  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  prikazani su na Slici 4.3. Vidimo da u slu-

čaju (4AMP)PbI<sub>4</sub>, bez obzira radi li se o neutralnim ili dopiranim sustavima, u prosjeku dolazi do većih termalnih fluktuacija u usporedbi s BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. U slučaju (4AMP)PbI<sub>4</sub>, dopiranjem se termalno fluktuacije težih atoma malo smanje, dok se u slučaju BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> malo povećaju.

Alternativna mjera strukturalne rigidnosti je odstupanje atoma olova iz anorganskog sloja [113]; histogram komponenti položaja atoma olova okomitih na anorganske slojeve prilagodi se na Gaussovu krivulju pa dobivena standardna devijacija  $\sigma$  predstavlja mjeru strukturalne rigidnosti. Iz naših simulacija, dobivamo vrijednosti  $\sigma_{\text{BA}_2\text{PbI}_4} = 0.17 \text{ \AA}$  i  $\sigma_{(4\text{AMP})\text{PbI}_4} = 0.21 \text{ \AA}$ . Iz rezultata u oba pristupa vidimo da je (4AMP)PbI<sub>4</sub> manje strukturalno rigidan od BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. Dakle, iako su DJ perovskiti često strukturalno rigidniji od RP perovskita, to nije općenit slučaj i stoga ne može voditi na fundamentalno objašnjenje opaženog trenda fotodestabilizacije.

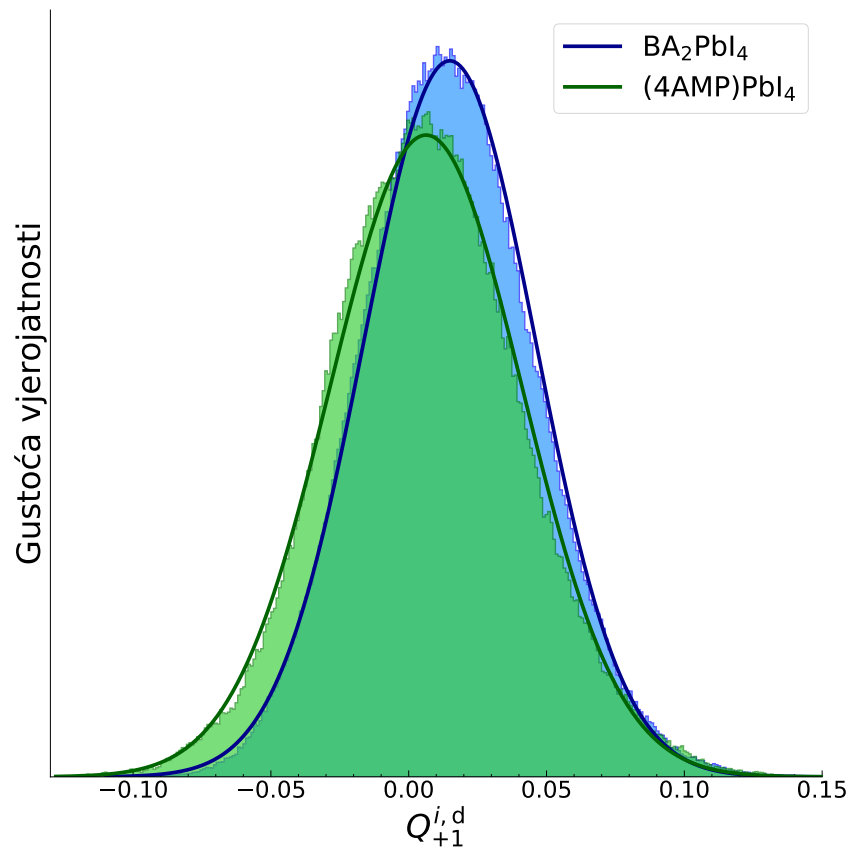
Također je poznato da nekovalentne interakcije među halogenidnim atomima doprinose delokalizaciji nosioca naboja preko različitih anorganskih slojeva [21]. Budući da DJ perovskiti imaju monosloj, a ne dvosloj organskih kationa, udaljenost među anorganskim slojevima u DJ perovskitima je obično manja od udaljenosti u RP perovskitima pa bi mogli pretpostaviti da su komparativno snažnije nekovalentne interakcije fundamentalan mehanizam delokalizacije šupljina u DJ perovskitima. Međutim, to ne može biti općenit slučaj; primjerice, (HDA)PbI<sub>4</sub> je fotostabilan DJ perovskit u kojem najbliža I⋯I međuslojna udaljenost iznosi  $\approx 6.0 \text{ \AA}$ , što je značajno više od van der Waalsovog promjera joda ( $4.4 \text{ \AA}$  [21]). Drugi protuprimjer čine PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> i (DDA)PbI<sub>4</sub> perovskiti u kojima su anorganski slojevi na sličnoj udaljenosti, a prvi je fotonestabilan, dok je drugi fotostabilan.

#### 4.4.2. Lokalizacija naboja tijekom MD simulacija

Kako bismo pratili dinamiku šupljine u dopiranim sustavima, u svakom koraku MD simulacija smo izračunali Mullikenov naboj [185] na svakom atomu. Iz MD simulacija neutralnih sustava, za svaki atom  $i$ , izračunali smo prosječan Mullikenov naboj  $\langle Q_0^i \rangle$ . Možemo definirati vremenski ovisan „dodatni” naboj  $Q_{+1}^{i,d}(t)$  tijekom dinamike dopiranog sustava na sljedeći način:

$$Q_{+1}^{i,d}(t) = Q_{+1}^i(t) - \langle Q_0^i \rangle. \quad (4.2)$$

U ovoj metodi, lokalizacija naboja šupljine na jednom atomu u trenutku  $t$  odgovara vrijednosti  $Q_{+1}^{i,d}(t) = 1$ . Općenito, maksimum valentne vrpce u hibridnim halogenidnim perovskitima većinski sačinjava  $\sigma$ -nevezujući preklop 5p-orbitala halogenidnih atoma i 6s-orbitala olova [21–23], uz dominantnu kontribuciju 5p-orbitala. Stoga je za praćenje dinamike dopirane



Slika 4.4: Histogrami dodatnih Mullikenovih naboja, definiranih u jednadžbi 4.2, na atomima joda, dobiveni iz MD simulacija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  dopiranih šupljinom.

šupljine od interesa promotriti dodatne Mullikenove naboje na atomima halogenidnog pod-sustava. Histogrami dodatnih naboja na atomima joda tijekom dopiranih dinamika  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  prikazani su na Slici 4.4. Iz histograma je vidljivo da ovom metodom nije opažen nijedan događaj potpune lokalizacije šupljine te da nema značajne razlike u ponašanju oba sustava. Ipak, u odjeljku 4.5.2 ćemo vidjeti da DFT račun elektronske gustoće u geometriji ekstremalnih dodatnih naboja  $Q_{+1}^{i,d}(t)$  ukazuje na to da je lokalizacija naboja na atomima joda moguća u oba sustava.

## 4.5. DEPROTONACIJA I FORMACIJSKE ENERGIJE VAKANCIJA ORGANSKIH RAZMAKNICA

Motivirani eksperimentalno opaženim izlaskom organskih razmaknica iz materijala prilikom fotodegradacije RP perovskita, istražili smo proces formacije vakancija organskih molekula u  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$  perovskitima. Važno je napomenuti da očekujemo da formacija takve vakancije uključuje deprotonaciju organskih kationa kako bi se molekula neutralizirala, s obzirom na to da je formiranje nabijene vakancije energetski vrlo nepovoljno. Vidjet ćemo da dopiranje materijala šupljinama igra ulogu u fotodegradaciji tako što prisustvo šupljina omogućava formiranje vezanog stanja s deprotoniranom organskom razmaknicom.

$(\text{HDA})\text{PbI}_4$  je odabran kao reprezentativan primjer DJ perovskita jer je HDA simetrična molekula s obzirom na položaje amino skupina pa na taj način izbjegavamo specifičnosti koje bi se mogle pojaviti prilikom, primjerice, istraživanja deprotonacije u  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ .

Dodatno, u analizu smo uključili i mogućnost postojanja intersticijskog halogenidnog defekta kako bismo odredili je li prisustvo defekata presudno za fotodegradaciju. Vidjet ćemo da prisustvo defekta *nije* nužno za formiranje vezanog stanja s deprotoniranom organskom razmaknicom, ali umanjuje formacijsku energiju potrebnu za deprotonaciju i formiranja vakancije organske razmaknice.

### 4.5.1. Tijek proračuna formacijskih energija

Konačni cilj računa je izračunati formacijsku energiju vakancije organske razmaknice. Ta vrijednost nam daje donju granicu na količinu energije koju je potrebno uložiti kako bi se uklonilo jednu organsku razmaknicu iz materijala. Na primjeru  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  perovskita, naivni proračun formacijske energije nabijene vakancije:

$$E_f(\text{BA}^{+1}) = E(\text{BAPbI}_4^{-1, \text{vak.}}) + E(\text{BA}^{+1}) - E(\text{BA}_2\text{PbI}_4), \quad (4.3)$$

gdje je  $E(\text{BA}_2\text{PbI}_4^{-1, \text{vak.}})$  energija relaksiranog  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  sustava kojem smo oduzeli jedan  $\text{BA}^{+1}$  kation, a  $E(\text{BA}^{+1})$  energija relaksiranog kationa u vakuumu, rezultira visokom formacijskom energijom  $E_f(\text{BA}^{+1}) \approx 10$  eV. Stoga, pretpostavili smo da formiranju vakancije prethodi deprotonacija organske razmaknice kako bi nastala vakancija bila neutralnog naboja.

Promotri smo sustave bez dodanog intersticijskog halogenidnog defekta (te sustave ćemo

nazivati čistima) i sustave s jednim dodanim intersticijskim atomom joda kojeg za kojeg smo odabrali tri moguće inicijalne pozicije:

1. između dva najbliža aksijalna atoma joda (A);
2. između dva najbliža ekvatorijalna atoma joda vezana na isti atom olova (E #1);
3. između dva najbliža ekvatorijalna atoma joda koji nisu vezani na isti atom olova (E #2).

U zagradama su dane oznake koje odgovaraju oznakama u stupcu Defekt u Tablici 4.1. Kako bismo istovremeno uzeli u obzir mogućnost dopiranja sustava šupljinom i mogućnost nabijenog intersticijskog defekta, za svaki konstruirani sustav smo fiksirali jedan od tri moguća ukupna naboja: -1, 0, +1 i dozvolili varijaciju multipliciteta, koji u slučaju istraženih sustava hipotetski može imati vrijednosti 1, 2 ili 3. Nakon fiksiranja naboja i odabira inicijalnog multipliciteta, svaki sustav smo relaksirali kako je opisano u potpoglavlju 4.3. Kako bismo deprotonirali organsku razmaknicu, u relaksiranoj geometriji smo pomaknuli jedan od atoma vodika amino skupine na jednu od sljedećih pozicija:

1. između dva aksijalna atoma joda najbliža vodiku (A);
2. između dva ekvatorijalna joda najbliža vodiku (E).

U zagradama su dane oznake koje odgovaraju oznakama u stupcu H u Tablici 4.1. U slučaju (HDA)PbI<sub>4</sub> perovskita, proveli smo račun i za sustave u kojemu smo na opisan način pomaknuli još jedan atom vodika, iz druge amino skupine HDA kationa, budući da je nominalni naboj organskih razmaknica u DJ perovskitima +2 pa je za potpunu neutralizaciju molekule potrebna dvostruka deprotonacija.

Proveli smo relaksaciju svih sustava s deprotoniranim molekulama. Nakon relaksacije, sustavima u kojima su molekule ostale deprotonirane (atomi vodika se nisu vratili na svoju amino skupinu), oduzeli smo deprotoniranu organsku razmaknicu te proveli konačnu relaksaciju sustava s vakancijom.

#### **4.5.2. Analiza i interpretacija rezultata**

U Tablici 4.1 dan je sažetak rezultata za sve promotrene sustave. Formacijska energija deprotonacije  $E_f^{\text{dep}}$  je izračunata kao razlika energije relaksiranih sustava prije i nakon deprotonacije - ta vrijednost predstavlja donju granicu energije koju je potrebno uložiti kako bi se atom vodika

Tablica 4.1: Formacijske energije vakancija organskih razmaknica  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$ . Stupci s lijeva na desno označavaju promatrani sustav, ukupni naboj, multiplicitet, položaj defekta, položaj deprotoniranog H atoma, formacijsku energiju sustava s deprotoniranom organskom razmaknicom i formacijsku energiju vakancije deprotonirane organske razmaknice. Vodoravne linije su dodane radi jasnoće: razgraničavaju čiste sustave od sustave s defektom, a u slučaju  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$  i jednostruko od dvostruko deprotoniranih sustava.

Sustav	$Q$	$M$	Defekt	H	$E_f^{\text{dep.}}$ (eV)	$E_f^{\text{vak.}}$ (eV)
$\text{BA}_2\text{PbI}_4$	0	1	-	A	-	-
	0	1	-	E	-	-
	+1	2	-	A	1.96	5.39
	+1	2	-	E	2.49	1.01
	0	2	A	A	1.82	0.31
	0	2	E #1	E	1.67	0.47
	0	2	E #2	E	1.66	0.49
	+1	1	A	A	1.59	1.38
	+1	3	A	A	1.72	0.52
	+1	1	E #1	E	1.53	0.88
	+1	3	E #1	E	1.64	0.55
	+1	1	E #2	E	1.51	1.11
	+1	3	E #2	E	1.66	0.56
	-1	1	A	A	1.71	-0.37
-1	1	E #1	E	-	-	
-1	1	E #2	E	-	-	
$(\text{HDA})\text{PbI}_4$	0	1	-	A	-	-
	0	1	-	E	-	-
	0	1	-	AA	-	-
	+1	2	-	A	1.98	9.10
	+1	2	-	E	2.35	9.13
	+1	2	-	AA	4.14	1.54
	0	2	A	A	2.03	8.25
	0	2	E #1	E	1.74	8.44
	0	2	E #2	E	1.74	8.45
	+1	1	A	A	1.91	9.54
	+1	3	A	A	1.81	8.68
	+1	1	E #1	E	1.79	9.20
	+1	3	E #1	E	1.71	8.67
	+1	1	E #2	E	2.86	8.41
	+1	3	E #2	E	1.73	8.68
	-1	1	A	A	1.75	7.67
	-1	1	E #1	E	1.93	7.59
	-1	1	E #2	E	2.03	7.48
	0	2	A	AA	-	-
	0	2	E #1	EA	-	-
	0	2	E #2	EA	4.04	0.75
	+1	1	A	AA	-	-
	+1	3	A	AA	3.66	1.23
+1	1	E #1	EA	3.88	1.73	
+1	3	E #1	EA	3.81	1.19	
+1	1	E #2	EA	5.05	1.21	
+1	3	E #2	EA	3.83	1.18	
-1	1	A	AA	-	-	
-1	1	E #2	EA	-	-	
-1	1	E #2	EA	-	-	

pomaknuo s amino skupine organske razmaknice u vezano stanje između dva atoma joda. U čistim sustavima, vidimo da je vezano stanje pronađeno u slučaju dopiranja sustava šupljinom, dok se u neutralnim sustavima atom vodika tijekom relaksacije vraća na organsku razmaknicu.

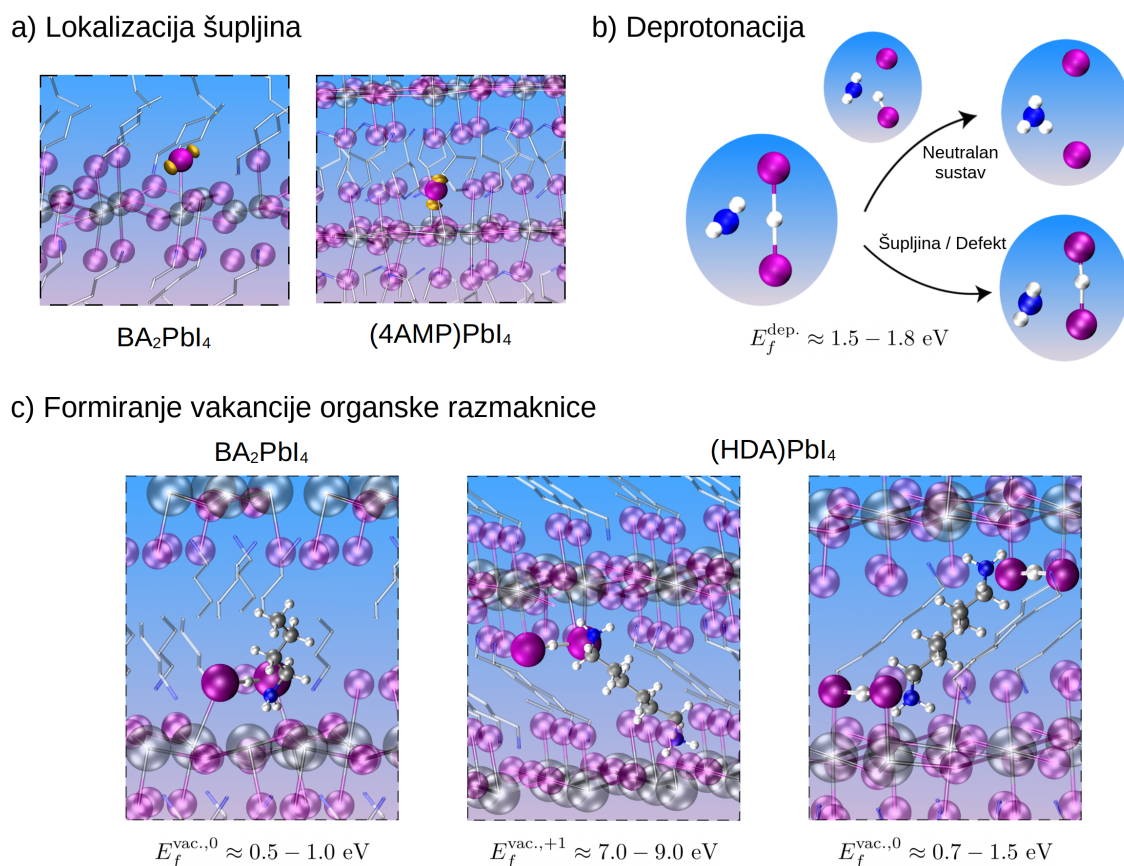
U oba sustava je deprotonacija na aksijalnu poziciju energetski povoljnija u usporedbi s deprotonacijom na ekvatorijalne pozicije; za  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  deprotonacija na aksijalnu poziciju je energetski povoljnija za 0.53 eV, dok je u slučaju  $(\text{HDA})\text{PbI}_4$  povoljnija za 0.37 eV. Formacijska energija za dvostruku deprotonacija HDA kationa je  $\approx 2.1$  puta veća od energije potrebne za jednostruku deprotonaciju, što je indicacija da je deprotonacija proces dominiran lokalnom okolinom. Uključivanje intersticijskog defekta u razmatranje u prosjeku značajno umanjuje formacijsku energiju deprotonacije bez obzira na multiplicitet sustava; izračunate energije su u intervalu  $\approx 1.5 - 1.8$  eV.

Formacijske energije organskih razmaknica  $E_f^{\text{vak.}}$  izračunali smo na sljedeći način:

$$E_f^{\text{vak.}} = E_{\text{vak.}} + E_{\text{mol.}} - E_{\text{dep.}}, \quad (4.4)$$

gdje je  $E_{\text{dep.}}$  energija sustava s deprotoniranom organskom razmaknicom,  $E_{\text{mol.}}$  energija izolirane molekule odgovarajućeg naboja u vakuumu, a  $E_{\text{vak.}}$  energija kristala u kojem smo oduzeli deprotoniranu organsku razmaknicu. Sve energije se odnose na relaksirane sustave. Iz Tablice 4.1 vidimo da je kreiranje vakancije organske razmaknice u  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  nakon deprotonacije na ekvatorijalnu poziciju energetski značajno povoljnije (za 4.38 eV) u usporedbi sa slučajem deprotonacije na aksijalnu poziciju. Razlog tome je što je u prvom slučaju prilikom relaksacije došlo do dodatne formacije HI molekule koja se odvojila od anorganske podrešetke i popunila vakanciju nastalu oduzimanjem organske razmaknice. Kao što je i očekivano, oduzimanje jednostruko deprotonirane HDA molekule rezultira visokom formacijskom energijom (9.10 za deprotonaciju na aksijalnu poziciju i 9.13 eV za deprotonaciju na ekvatorijalnu poziciju), u skladu s time što je molekula pozitivno nabijena. Ovo nas vodi na zaključak da je eksperimentalno opažena fotostabilnost DJ perovskita rezultat potrebe za dvostrukom deprotonacijom organske razmaknice, što je značajno manje vjerojatan događaj u usporedbi s jednostrukom deprotonacijom potrebnom za neutralizaciju organske razmaknice RP perovskita. U oba sustava, uvođenje intersticijskog defekta značajno umanjuje formacijsku energiju vakancije organske razmaknice, tako da prisustvo defekta ima dvostruki negativni učinak na fotostabilnost Q2DP materijala - omogućava postojanje deprotoniranog vezanog stanja i umanjuje barijeru za formiranje vakancije.

Kvalitativni sažetak rezultata i predloženi mehanizam fotodegradacije prikazani su na Slici 4.5. Iz MD simulacija sustava dopiranih šupljinom opisanih u potpoglavlju 4.4, odabrali smo geometrije ekstremalnih dodatnih Mullikenovih naboja definiranih u jednadžbi 4.2 na atomima joda i koristeći DFT izračunali razliku elektronskih gustoća u osnovnom stanju za sustav do-



Slika 4.5: Kvalitativni sažetak rezultata i predloženi mehanizam fotodegradacije. a) Razlika elektronske gustoće neutralnih sustava i sustava dopiranih šupljinom u osnovnom stanju u istoj geometriji. Žutom bojom prikazana je izopovršina vrijednosti +0.008. b) Prikaz relaksacije deprotonirane organske razmaknice za neutralne čiste sustave i sustave dopirane šupljinom ili sustave s defektom. U slučaju šupljina/defekta, nastaje vezano stanje atoma vodika između dva joda, dok u slučaju neutralnih čistih sustava se atom vodika preko međustanja u kojem je vezan za atom joda vraća na amino skupinu. c) Prikaz jednostruko i dvostruko deprotoniranih stanja za koje je izračunata formacijska energija vakancije deprotonirane organske razmaknice.

piran šupljinom i neutralan sustav. Izopovršina vrijednosti +0.008 koja prikazuje izračunatu razliku gustoća prikazana je na Slici 4.5 a). Vidimo da se i za RP i za DJ perovskit radi o lokalizaciji dopirane šupljine na atomu joda - kao što je diskutirano u odjeljku 4.4.2, to ukazuje da je lokalizacija naboja moguća u obje klase materijala, to jest ne postoji fundamentalna „otpornost” DJ perovskita na lokalizaciju šupljina.

Presudna uloga šupljina u predloženom procesu fotodegradacije prikazana je na Slici 4.5 b) - naši rezultati ukazuju da dopiranje Q2DP materijala šupljinom modificira plohu potencijalne



energije čistog materijala, tako da tijekom lokalne relaksacije geometrije atom vodika ostaje u vezanom stanju između dva atoma joda, dok takvo vezano stanje u neutralnom čistom sustavu ne postoji. Zaključno, eksperimentalno opažena fotostabilnost DJ u odnosu na RP perovskite, prema tome, potječe od činjenice da je događaj istovremene dvostruke deprotonacije značajno manje vjerojatan od jednostruke deprotonacije, prilikom koje kationi DJ perovskita ostaju nabijeni i, posljedično, vezani za anorganski sloj. Organske razmaknice u Q2DP materijalima obično služe kao prepreke za difuziju iona iz jednog anorganskog sloja u drugi [186]; stoga gubitak organskih razmaknica u RP perovskitima olakšava migraciju iona i dovodi do degradacije anorganskih perovskitnih slojeva.

## 4.6. ZAKLJUČAK

U potpoglavlju 4.2 prikazali smo neke od provedenih eksperimenata koji ukazuju da su DJ perovskiti općenito značajno fotostabilniji od RP perovskita te da je fotodegradacija fundamentalna posljedica disbalansa naboja, odnosno akumulacije šupljina u materijalu. U potpoglavlju 4.4, MD simulacija neutralnih i nabijenih sustava, opovrgnuli smo hipotezu da je lokalizacija šupljina onemogućena u DJ perovskitima. U potpoglavlju 4.5 smo pokazali da formiranju vakancije organske razmaknice nužno mora prethoditi deprotonacija organske razmaknice; prisustvo šupljina u materijalu omogućava stvaranje takvog vezanog deprotoniranog stanja. Konačno, opaženu fotostabilnost DJ perovskita onda objašnjavamo činjenicom da je organske razmaknice u njima potrebno dvostruko deprotonirati, što je značajno manje vjerojatan događaj od jednos-truke deprotonacije potrebne u RP perovskitima.

Istraživanje prikazano u ovom poglavlju ima dalekosežne posljedice na strategiju izrade uređaja osnovanih na Q2DP materijalima. Kako bismo dodatno potvrdili danu hipotezu koja razjašnjava opaženi trend fotostabilnosti, potrebno je izvršiti analogne račune na većem broju Q2DP materijala te detaljnije razjasniti fizikalni uzrok *zašto* prisustvo šupljine omogućava vezano stanje s deprotoniranom organskom razmaknicom.

# ZAKLJUČAK

U ovoj tezi, u Poglavljima 3 i 4, predstavili smo tri istraživanja, vezana za modeliranje kristalnih struktura i svojstava Q2DP materijala.

Prvo smo, u Poglavlju 3, prikazali metodologiju i validaciju algoritma za predviđanje kristalnih struktura Q2DP materijala. Algoritam je zasnovan na pronalaženju globalnog minimuma plohe potencijalne energije klasičnog potencijala konstruiranog za danu kemijsku kompoziciju Q2DP materijala varijantom MH metode. Jednom kad je globalni minimum pronađen, provodi se jedna lokalna optimizacija geometrije i ćelije pomoću računa u okviru DFT-a. Na primjerima poznatih struktura  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$  i  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  RP perovskita te  $(4\text{AMP})\text{PbBr}_4$  DJ perovskita, pokazali smo da naša metoda rezultira visoko preciznim strukturama. Smatramo da je sama MH metoda unaprijeđena uvođenjem detaljne pretrage lokalnih energetske slijevova osnovanoj na usporedbi Oganovljevih otisaka prstiju pronađenih minimuma. Na temelju dobivenih rezultata, predlažemo slijedeće potencijalne pravce budućih istraživanja:

- (1) predviđanje drugih Q2DP kristalnih struktura;
- (2) korištenje istog algoritma za predviđanje struktura drugih klasa materijala;
- (3) zamjena metode konstrukcije klasičnog potencijala konstrukcijom preciznijih potencijala i/ili neuronskih mreža;
- (4) korištenje konstruiranih klasičnih potencijala za Monte Carlo simulacije i/ili MD simulacije Q2DP materijala.

Zatim smo, u potpoglavlju 3.4, prikazali praktičnu uporabu razvijenog algoritma u kombiniranom eksperimentalnom i teorijskom istraživanju koje je dovelo do otkrića kristalne strukture  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ , prve otkrivene kristalne strukture Q2DP materijala miješanog halogenidnog sastava. Na kraju potpoglavlja 3.4, predložili smo geometrijsku interpretaciju zašto se RP struktura s  $t\text{-BA}$  organskom razmaknicom stabilizira samo za miješani halogenidni sastav: specifična raspodjela halogenidnih atoma različitih vrsta relaksira geometrijsko ograničenje na moguću širinu

---

organskih razmaknica. Kao što smo naveli u potpoglavlju 3.5, ovo istraživanje je već potaklo druga istraživanja [162, 163] koja indiciraju da je fenomen specifičnog uređenja halogenidnih atoma različitih vrsta često svojstvo RP struktura. U skladu s tim, predlažemo slijedeće pravce budućih istraživanja:

- (1) razrješenje pitanja je li fenomen specifičnog uređenja halogenidnih atoma uistinu općenit za sve Q2DP strukture miješanog halogenidnog sastava (i za RP i za DJ perovskite);
- (2) ispitivanje uloge specifične distribucije halogenidnih atoma u (de)segregaciji halogenidnih atoma u Q2DP materijalima miješanog halogenidnog sastava;
- (3) sinteza Q2DP materijala s drugim širokim organskim razmaknicama.

U Poglavlju 4 pokazali smo rezultate eksperimenata koji indiciraju da su DJ perovskiti značajno fotostabilniji u odnosu na RP perovskite. Pod pretpostavkom da se fotodegradacija odvija kao posljedica akumulacije šupljine u materijalu, razjasnili smo opaženi trend kao jednostavnu posljedicu nužnosti dvostruke deprotonacije organskih razmaknica DJ perovskita pri degradaciji materijala. Predlažemo slijedeće pravce istraživanja:

- (1) provjera vrijedi li predloženi mehanizam fotodegradacije i za druge Q2DP materijale;
- (2) detaljno razjašnjenje pitanja *zašto* prisustvo elektronskih šupljina ili intersticijskih defekata u Q2DP materijalima kreira vezano stanje s deprotoniranom organskom razmaknicom;
- (3) provjera je li isti mehanizam uzročnik fotosegregacije Q2DP materijala miješanog halogenidnog sastava.

Zaključno, originalni znanstveni doprinosi prikazanih istraživanja, prema ocjeni autora teze, mogu se sažeti na slijedeći način:

- (1) uspješno je razvijen i validiran algoritam za predviđanje kristalnih struktura Q2DP materijala za danu kemijsku kompoziciju;
- (2) algoritam je uspješno iskorišten za prvo otkriće Q2DP kristalne strukture miješanog halogenidnog sastava;
- (3) ponuđena je hipoteza koja razjašnjava trend fotostabilnosti DJ perovskita u odnosu na RP perovskite.

# BIBLIOGRAFIJA

- [1] Bayrammurad Saparov and David B Mitzi. Organic–inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chemical reviews*, 116(7):4558–4596, 2016. ↑ 1, 4, 6, 9, 10, 68.
- [2] Laurent Pedesseau, Daniel Saponi, Boubacar Traore, Roberto Robles, Hong-Hua Fang, Maria Antonietta Loi, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Amanda Neukirch, et al. Advances and promises of layered halide hybrid perovskite semiconductors. *ACS nano*, 10(11):9776–9786, 2016. ↑ 1, 4.
- [3] Yani Chen, Yong Sun, Jiajun Peng, Junhui Tang, Kaibo Zheng, and Ziqi Liang. 2d ruddlesden–popper perovskites for optoelectronics. *Advanced Materials*, 30(2):1703487, 2018. ↑ 1, 2, 4, 6.
- [4] Zhizhong Chen, Yuwei Guo, Esther Wertz, and Jian Shi. Merits and challenges of ruddlesden–popper soft halide perovskites in electro-optics and optoelectronics. *Advanced Materials*, 31(1):1803514, 2019. ↑ 1, 2, 4, 6, 9, 10, 11.
- [5] Wei Guo, Zhi Yang, Jialin Dang, and Minqiang Wang. Progress and perspective in dion-jacobson phase 2d layered perovskite optoelectronic applications. *Nano Energy*, 86:106129, 2021. ↑ 1, 2, 4, 6, 9.
- [6] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the american chemical society*, 131(17):6050–6051, 2009. ↑ 1, 7.
- [7] Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. *Chemical reviews*, 119(5):3036–3103, 2019. ↑ 1, 5, 6, 7, 11.

- [8] 2dperoexplore — jasminkapopovic5.wixsite.com. <https://jasminkapopovic5.wixsite.com/2dperoexplore>. [Pristupljeno 1.6.2023.]. ↑ 1, 2.
- [9] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964. ↑ 2, 15, 16, 17.
- [10] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36:1318–1343, 2006. ↑ 2, 19, 22, 23, 26, 27, 32, 34.
- [11] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965. ↑ 2, 15, 20.
- [12] Juraj Ovčar, Luca Grisanti, Bruno Mladineo, Aleksandra B Djurišić, Jasminka Popović, and Ivor Lončarić. Crystal structure prediction of quasi-two-dimensional lead halide perovskites. *Physical Review B*, 107(17):174109, 2023. ↑ 2, 45.
- [13] Juraj Ovčar, Tiklun Leung, Luca Grisanti, Željko Skoko, Martina Vrankić, Kam-Hung Low, Shixun Wang, Pei-Ying You, Hyeyoung Ahn, Ivor Lončarić, Aleksandra Djurišić, and Jasminka Popović. Mixed halide ordering as a tool for the stabilization of ruddlesden-popper structures. *Chemistry of Materials*, 2022. ↑ 2, 45, 68, 69, 73, 77, 79.
- [14] Jinbo Zhao, Zuhong Zhang, Guixiang Li, Mahmoud H Aldamasy, Meng Li, and Antonio Abate. Dimensional tuning in lead-free tin halide perovskite for solar cells. *Advanced Energy Materials*, 13(13):2204233, 2023. ↑ 4.
- [15] Min Lu, Yu Zhang, Shixun Wang, Jie Guo, William W Yu, and Andrey L Rogach. Metal halide perovskite light-emitting devices: promising technology for next-generation displays. *Advanced Functional Materials*, 29(30):1902008, 2019. ↑ 5, 9.
- [16] Victor Moritz Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926. ↑ 8.
- [17] Gregor Kieslich, Shijing Sun, and Anthony K Cheetham. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chemical Science*, 5(12):4712–4715, 2014. ↑ 8.
- [18] David G Billing and Andreas Lemmerer. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic–organic layered perovskite-type hybrids  $[(\text{cnh}_{2n+1}\text{nh}_3)_2\text{pb}_2\text{i}_4]$ ,  $n=$

- 4, 5 and 6. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63(5):735–747, 2007. ↑ 8, 78, 85.
- [19] Lingling Mao, Constantinos C Stoumpos, and Mercuri G Kanatzidis. Two-dimensional hybrid halide perovskites: principles and promises. *Journal of the American Chemical Society*, 141(3):1171–1190, 2018. ↑ 8, 45, 58.
- [20] Lingling Mao, Weijun Ke, Laurent Pedesseau, Yilei Wu, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R Wasielewski, Constantinos C Stoumpos, and Mercuri G Kanatzidis. Hybrid dion–jacobson 2d lead iodide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 140(10):3775–3783, 2018. ↑ 9, 63, 65, 85.
- [21] Dibyajyoti Ghosh, Debdipto Acharya, Laurent Pedesseau, Claudine Katan, Jacky Even, Sergei Tretiak, and Amanda J Neukirch. Charge carrier dynamics in two-dimensional hybrid perovskites: Dion–jacobson vs. ruddlesden–popper phases. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(42):22009–22022, 2020. ↑ 10, 86, 87, 88.
- [22] Constantinos C Stoumpos, Duyen H Cao, Daniel J Clark, Joshua Young, James M Rondinelli, Joon I Jang, Joseph T Hupp, and Mercuri G Kanatzidis. Ruddlesden–popper hybrid lead iodide perovskite 2d homologous semiconductors. *Chemistry of Materials*, 28(8):2852–2867, 2016. ↑ 10, 68, 69, 88.
- [23] Zhi Fang, Xinmei Hou, Yapeng Zheng, Zuobao Yang, Kuo-Chih Chou, Gang Shao, Minghui Shang, Weiyong Yang, and Tom Wu. First-principles optimization of out-of-plane charge transport in dion–jacobson cspbi3 perovskites with  $\pi$ -conjugated aromatic spacers. *Advanced Functional Materials*, 31(28):2102330, 2021. ↑ 10, 88.
- [24] T Umebayashi, K Asai, T Kondo, and A Nakao. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Physical Review B*, 67(15):155405, 2003. ↑ 10.
- [25] Hong-Hua Fang, Jie Yang, Shuxia Tao, Sampson Adjokatse, Machteld E Kamminga, Jianting Ye, Graeme R Blake, Jacky Even, and Maria Antonietta Loi. Unravelling light-induced degradation of layered perovskite crystals and design of efficient encapsulation for improved photostability. *Advanced Functional Materials*, 28(21):1800305, 2018. ↑ 11, 82.

- [26] Li Na Quan, Dongxin Ma, Yongbiao Zhao, Oleksandr Voznyy, Haifeng Yuan, Eva Bladt, Jun Pan, F Pelayo García de Arquer, Randy Sabatini, Zachary Piontkowski, et al. Edge stabilization in reduced-dimensional perovskites. *Nature communications*, 11(1):170, 2020. ↑ 11, 82.
- [27] Sajjad Ahmad, Ping Fu, Shuwen Yu, Qing Yang, Xuan Liu, Xuchao Wang, Xiuli Wang, Xin Guo, and Can Li. Dion-jacobson phase 2d layered perovskites for solar cells with ultrahigh stability. *Joule*, 3(3):794–806, 2019. ↑ 11, 82.
- [28] Kwan Ho Ngai, Qi Wei, Zefeng Chen, Xinlu Guo, Minchao Qin, Fangyan Xie, Christopher Chang Sing Chan, Guichuan Xing, Xinhua Lu, Jian Chen, et al. Enhanced electrochemical stability by alkyldiammonium in dion–jacobson perovskite toward ultrastable light-emitting diodes. *Advanced Optical Materials*, 9(15):2100243, 2021. ↑ 11, 82.
- [29] Chunqing Ma, Dong Shen, Tsz-Wai Ng, Ming-Fai Lo, and Chun-Sing Lee. 2d perovskites with short interlayer distance for high-performance solar cell application. *Advanced Materials*, 30(22):1800710, 2018. ↑ 11, 82.
- [30] Yuequn Shang, Yuan Liao, Qi Wei, Ziyu Wang, Bo Xiang, Youqi Ke, Weimin Liu, and Zhijun Ning. Highly stable hybrid perovskite light-emitting diodes based on dion-jacobson structure. *Science advances*, 5(8):eaaw8072, 2019. ↑ 11, 82.
- [31] Eugenia S Vasileiadou, Bin Wang, Ioannis Spanopoulos, Ido Hadar, Alexandra Navrotsky, and Mercouri G Kanatzidis. Insight on the stability of thick layers in 2d ruddlesden–popper and dion–jacobson lead iodide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 143(6):2523–2536, 2021. ↑ 11.
- [32] Ghada Abdelmageed, Leila Jewell, Kaitlin Hellier, Lydia Seymour, Binbin Luo, Frank Bridges, Jin Z Zhang, and Sue Carter. Mechanisms for light induced degradation in mapbi3 perovskite thin films and solar cells. *Applied Physics Letters*, 109(23), 2016. ↑ 11, 83.
- [33] Gergely F Samu,  Balog, Filippo De Angelis, Daniele Meggiolaro, Prashant V Kamat, and Csaba Jan. Electrochemical hole injection selectively expels iodide from mixed halide perovskite films. *Journal of the American Chemical Society*, 141(27):10812–10820, 2019. ↑ 11, 82.



- [34] Meng-Jun Hu, Xiao-Min Hu, and Yong-Sheng Zhang. Are observables necessarily hermitian? *Quantum Studies: Mathematics and Foundations*, 4:243–249, 2017. ↑ 15.
- [35] Max Born and W Heisenberg. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, pages 216–246, 1985. ↑ 16.
- [36] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020. ↑ 18, 19, 36, 40.
- [37] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979. ↑ 18.
- [38] Klaus Capelle and Giovanni Vignale. Nonuniqueness of the potentials of spin-density-functional theory. *Physical Review Letters*, 86(24):5546, 2001. ↑ 19.
- [39] K Capelle and Giovanni Vignale. Nonuniqueness and derivative discontinuities in density-functional theories for current-carrying and superconducting systems. *Physical Review B*, 65(11):113106, 2002. ↑ 19.
- [40] Thomas L Gilbert. Hohenberg-kohn theorem for nonlocal external potentials. *Physical Review B*, 12(6):2111, 1975. ↑ 19.
- [41] John E Harriman. Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density. *Physical Review A*, 24(2):680, 1981. ↑ 19.
- [42] John P Perdew, Robert G Parr, Mel Levy, and Jose L Balduz Jr. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, 49(23):1691, 1982. ↑ 22, 26.
- [43] C-O Almbladh and Ulf von Barth. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, 31(6):3231, 1985. ↑ 22.
- [44] Mel Levy, John P Perdew, and Viraht Sahni. Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system. *Physical Review A*, 30(5):2745, 1984. ↑ 22.

- [45] Tobias Schmidt and Stephan Kümmel. One-and many-electron self-interaction error in local and global hybrid functionals. *Physical Review B*, 93(16):165120, 2016. ↑ 22.
- [46] Kevin F Garrity, Joseph W Bennett, Karin M Rabe, and David Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput dft calculations. *Computational Materials Science*, 81:446–452, 2014. ↑ 22, 25, 56.
- [47] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502, 2009. ↑ 22, 56, 120.
- [48] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46):465901, 2017. ↑ 22, 56, 120.
- [49] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494, 1979. ↑ 23, 24.
- [50] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11):7892, 1990. ↑ 25.
- [51] Stefan Goedecker, Michael Teter, and Jürg Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3):1703, 1996. ↑ 25, 85.
- [52] Lu J Sham and Michael Schlüter. Density-functional theory of the energy gap. *Physical review letters*, 51(20):1888, 1983. ↑ 26.
- [53] John P Perdew and Mel Levy. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20):1884, 1983. ↑ 26.
- [54] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7):566, 1980. ↑ 27.
- [55] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12):8800, 1986. ↑ 27, 51.

- [56] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996. ↑ 27.
- [57] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988. ↑ 27, 32, 33, 34, 51.
- [58] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988. ↑ 27, 32, 33, 51.
- [59] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15):154104, 2010. ↑ 27, 28, 29, 85.
- [60] Tik Lun Leung, Ho Won Tam, Fangzhou Liu, Jingyang Lin, Alan Man Ching Ng, Wai Kin Chan, Wei Chen, Zhubing He, Ivor Lončarić, Luca Grisanti, et al. Mixed spacer cation stabilization of blue-emitting n= 2 ruddlesden–popper organic–inorganic halide perovskite films. *Advanced Optical Materials*, 8(4):1901679, 2020. ↑ 28.
- [61] Kieron Burke, John P Perdew, and Matthias Ernzerhof. Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. *The Journal of chemical physics*, 109(10):3760–3771, 1998. ↑ 28.
- [62] Mihovil Bosnar. *Elektronska svojstva Van der Waalsovih heterostruktura iz prvih principa*. PhD thesis, University of Zagreb. Faculty of Science. Department of Physics, 2021. ↑ 28.
- [63] Stefan Grimme, Andreas Hansen, Jan Gerit Brandenburg, and Christoph Bannwarth. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chemical reviews*, 116(9):5105–5154, 2016. ↑ 28, 29.
- [64] Pekka Pyykkö and Michiko Atsumi. Molecular single-bond covalent radii for elements 1–118. *Chemistry–A European Journal*, 15(1):186–197, 2009. ↑ 28.
- [65] Kristian Berland, Valentino R Cooper, Kyuho Lee, Elsebeth Schröder, T Thonhauser, Per Hyldgaard, and Bengt I Lundqvist. van der waals forces in density functional theory: a

- review of the vdw-df method. *Reports on Progress in Physics*, 78(6):066501, 2015. ↑ 29, 30, 31.
- [66] Kristian Berland and Per Hyldgaard. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der waals density functional. *Physical Review B*, 89(3):035412, 2014. ↑ 29, 31, 56.
- [67] BI Lundqvist, Y Andersson, H Shao, S Chan, and DC Langreth. Density functional theory including van der waals forces. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(4):247–255, 1995. ↑ 29.
- [68] David C Langreth and John P Perdew. The exchange-correlation energy of a metallic surface. *Solid State Communications*, 17(11):1425–1429, 1975. ↑ 29.
- [69] Olle Gunnarsson and Bengt I Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, 13(10):4274, 1976. ↑ 29.
- [70] Henrik Rydberg. *Nonlocal correlations in density functional theory*. Chalmers University of Technology, 2001. ↑ 29, 30.
- [71] BI Lundqvist. Characteristic structure in core electron spectra of metals due to the electron-plasmon coupling. *Physik der kondensierten Materie*, 9:236–248, 1969. ↑ 30.
- [72] Basil Crowley. Generalized plasmon-pole approximation for the dielectric function of a multicomponent plasma. *arXiv preprint arXiv:1508.05606*, 2015. ↑ 30.
- [73] K Rapcewicz and NW Ashcroft. Fluctuation attraction in condensed matter: A nonlocal functional approach. *Physical Review B*, 44(8):4032, 1991. ↑ 30.
- [74] Max Dion, Henrik Rydberg, Elsebeth Schröder, David C Langreth, and Bengt I Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, 92(24):246401, 2004. ↑ 31.
- [75] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980. ↑ 32, 33, 51.

- [76] Philip J Stephens, Frank J Devlin, Cary F Chabalowski, and Michael J Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994. ↑ 32, 33, 51.
- [77] Thomas Körzdörfer, Stephan Kümmel, and M Mundt. Self-interaction correction and the optimized effective potential. *The Journal of chemical physics*, 129(1):014110, 2008. ↑ 32.
- [78] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981. ↑ 32.
- [79] AV Arbuznikov. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. *Journal of Structural Chemistry*, 48:S1–S31, 2007. ↑ 33.
- [80] Axel D Becke. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2):1372–1377, 1993. ↑ 33.
- [81] John P Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12):8822, 1986. ↑ 34.
- [82] Loup Verlet. Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967. ↑ 36.
- [83] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001. ↑ 36, 37, 38, 39.
- [84] Junmei Wang, Romain M Wolf, James W Caldwell, Peter A Kollman, and David A Case. Development and testing of a general amber force field. *Journal of computational chemistry*, 25(9):1157–1174, 2004. ↑ 40, 41, 46, 49, 50.
- [85] Jay W Ponder and David A Case. Force fields for protein simulations. In *Advances in protein chemistry*, volume 66, pages 27–85. Elsevier, 2003. ↑ 40, 46, 49.
- [86] Junmei Wang, Wei Wang, Peter A Kollman, and David A Case. Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations. *Journal of molecular graphics and modelling*, 25(2):247–260, 2006. ↑ 41, 51.

- [87] Chris Pittock. *Using linear-scaling DFT for biomolecular simulations*. PhD thesis, University of Southampton, 2014. ↑ 41, 42.
- [88] Christopher I Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell, and Peter A Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the resp model. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(40):10269–10280, 1993. ↑ 42, 43.
- [89] Piotr Cieplak, Wendy D Cornell, Christopher Bayly, and Peter A Kollman. Application of the multimolecule and multiconformational resp methodology to biopolymers: Charge derivation for dna, rna, and proteins. *Journal of Computational Chemistry*, 16(11):1357–1377, 1995. ↑ 42, 43.
- [90] U Chandra Singh and Peter A Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of computational chemistry*, 5(2):129–145, 1984. ↑ 42.
- [91] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, and Kozo Shinoda. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media, 2011. ↑ 44.
- [92] Andrew OF Jones, Basab Chattopadhyay, Yves H Geerts, and Roland Resel. Substrate-induced and thin-film phases: Polymorphism of organic materials on surfaces. *Advanced functional materials*, 26(14):2233–2255, 2016. ↑ 44.
- [93] Xiaoming Zhao, Tianran Liu, and Yueh-Lin Loo. Advancing 2d perovskites for efficient and stable solar cells: challenges and opportunities. *Advanced Materials*, 34(3):2105849, 2022. ↑ 44, 82.
- [94] Qiuling Tao, Pengcheng Xu, Minjie Li, and Wencong Lu. Machine learning for perovskite materials design and discovery. *npj Computational Materials*, 7(1):1–18, 2021. ↑ 44.
- [95] Long Li, Qiuling Tao, Pengcheng Xu, Xue Yang, Wencong Lu, and MinJie Li. Studies on the regularity of perovskite formation via machine learning. *Computational Materials Science*, 199:110712, 2021. ↑ 44.

- [96] JI Gómez-Peralta and X Bokhimi. Ternary halide perovskites for possible optoelectronic applications revealed by artificial intelligence and dft calculations. *Materials Chemistry and Physics*, 267:124710, 2021. ↑ 44.
- [97] Farzaneh Jahanbakhshi, Marko Mladenović, Mathias Dankl, Ariadni Boziki, Paramvir Ahlawat, and Ursula Rothlisberger. Organic spacers in 2d perovskites: General trends and structure-property relationships from computational studies. *Helvetica Chimica Acta*, 104(4):e2000232, 2021. ↑ 44.
- [98] Ruiyang Lyu, Curtis E Moore, Tianyu Liu, Yongze Yu, and Yiyang Wu. Predictive design model for low-dimensional organic–inorganic halide perovskites assisted by machine learning. *Journal of the American Chemical Society*, 143(32):12766–12776, 2021. ↑ 44.
- [99] Christopher C Price, Jean-Christophe Blancon, Aditya D Mohite, and Vivek B Shenoy. Interfacial electromechanics predicts phase behavior of 2d hybrid halide perovskites. *ACS nano*, 14(3):3353–3364, 2020. ↑ 45.
- [100] Stefan Goedecker. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *The Journal of chemical physics*, 120(21):9911–9917, 2004. ↑ 45, 52.
- [101] Maximilian Amsler and Stefan Goedecker. Crystal structure prediction using the minima hopping method. *The Journal of chemical physics*, 133(22):224104, 2010. ↑ 45, 52, 55.
- [102] Andrew A Peterson. Global optimization of adsorbate–surface structures while preserving molecular identity. *Topics in Catalysis*, 57(1-4):40–53, 2014. ↑ 45, 52.
- [103] Xiwen Gong, Oleksandr Voznyy, Ankit Jain, Wenjia Liu, Randy Sabatini, Zachary Piontkowski, Grant Walters, Golam Bappi, Sergiy Nokhrin, Oleksandr Bushuyev, et al. Electron–phonon interaction in efficient perovskite blue emitters. *Nature materials*, 17(6):550–556, 2018. ↑ 45, 58, 68, 87.
- [104] Lina Li, Xitao Liu, Yaobin Li, Zhiyun Xu, Zhenyue Wu, Shiguo Han, Kewen Tao, Ma-ochun Hong, Junhua Luo, and Zhihua Sun. Two-dimensional hybrid perovskite-type ferroelectric for highly polarization-sensitive shortwave photodetection. *Journal of the American Chemical Society*, 141(6):2623–2629, 2019. ↑ 45, 58.

- [105] A Mattoni, Alessio Filippetti, MI Saba, and P Delugas. Methylammonium rotational dynamics in lead halide perovskite by classical molecular dynamics: the role of temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(30):17421–17428, 2015. ↑ 46, 49, 51.
- [106] Tomoyuki Hata, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita, Claudia Caddeo, and Alessandro Mattoni. Development of a classical interatomic potential for mapbbr3. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(7):3724–3733, 2017. ↑ 46, 49, 51.
- [107] Yanchao Wang, Jian Lv, Li Zhu, and Yanming Ma. Calypso: A method for crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 183(10):2063–2070, 2012. ↑ 46.
- [108] Colin W Glass, Artem R Oganov, and Nikolaus Hansen. Uspex—evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175(11-12):713–720, 2006. ↑ 46.
- [109] Xiaotong Li, Justin M Hoffman, and Mercouri G Kanatzidis. The 2d halide perovskite rulebook: How the spacer influences everything from the structure to optoelectronic device efficiency. *Chemical Reviews*, 121(4):2230–2291, 2021. ↑ 47.
- [110] GitHub - ovcarj/classical-RPP at ase2020 — github.com. <https://github.com/ovcarj/classical-RPP/tree/ase2020>. [Pristupljeno 28.4.2023.]. ↑ 48, 130.
- [111] Masanori Matsui, Masaki Akaogi, and Takeo Matsumoto. Computational model of the structural and elastic properties of the ilmenite and perovskite phases of mgsio<sub>3</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(2):101–106, 1987. ↑ 49, 51.
- [112] Maria Ilenia Saba and Alessandro Mattoni. Effect of thermodynamics and curvature on the crystallinity of p3ht thin films on zno: insights from atomistic simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(9):4687–4694, 2014. ↑ 49.
- [113] Magnus B Fridriksson, Nadia Van Der Meer, Jiska De Haas, and Ferdinand C Grozema. Tuning the structural rigidity of two-dimensional ruddlesden–popper perovskites through the organic cation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(51):28201–28209, 2020. ↑ 49, 87, 88, 122.



- [114] Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009. ↑ 49.
- [115] Richard A Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 168(933):264–283, 1938. ↑ 49.
- [116] Dieter Weber.  $\text{Ch}_3\text{nh}_3\text{pbx}_3$ , ein pb (ii)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbx}_3$ , a pb (ii)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33(12):1443–1445, 1978. ↑ 50.
- [117] Taishan Zhu and Elif Ertekin. Mixed phononic and non-phononic transport in hybrid lead halide perovskites: glass-crystal duality, dynamical disorder, and anharmonicity. *Energy & Environmental Science*, 12(1):216–229, 2019. ↑ 50.
- [118] Matthias Wuttig, Carl-Friedrich Schön, Mathias Schumacher, John Robertson, Pavlo Golub, Eric Bousquet, Carlo Gatti, and Jean-Yves Raty. Halide perovskites: Advanced photovoltaic materials empowered by a unique bonding mechanism. *Advanced Functional Materials*, 32(2):2110166, 2022. ↑ 50.
- [119] Alessandro Mattoni, Alessio Filippetti, and Claudia Caddeo. Modeling hybrid perovskites by molecular dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(4):043001, 2016. ↑ 50, 79.
- [120] Roger W Hockney and James W Eastwood. *Computer simulation using particles*. crc Press, 1988. ↑ 50.
- [121] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W.

- Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, , and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT. ↑ 51.
- [122] AD McLean and GS Chandler. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, z= 11–18. *J. Chem. Phys.*, 72(10):5639–5648, 1980. ↑ 51.
- [123] Timothy Clark, Jayaraman Chandrasekhar, Günther W. Spitznagel, and Paul Von Ragué Schleyer. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. iii. the 3-21+g basis set for first-row elements, li-f. *J. Comput. Chem.*, 4, 1983. ↑ 51.
- [124] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 72, 1980. ↑ 51.
- [125] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, 1993. ↑ 51.
- [126] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23):13244, 1992. ↑ 51.
- [127] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18):3297–3305, 2005. ↑ 51.
- [128] Florian Weigend. Accurate coulomb-fitting basis sets for h to rn. *Physical chemistry chemical physics*, 8(9):1057–1065, 2006. ↑ 51.
- [129] RE Duke, TJ Giese, H Gohlke, AW Goetz, N Homeyer, S Izadi, P Janowski, J Kaus, A Kovalenko, TS Lee, et al. Amber 2016. *University of California, San Francisco*, 1(3), 2016. ↑ 51.
- [130] Romelia Salomon-Ferrer, David A Case, and Ross C Walker. An overview of the amber biomolecular simulation package. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3(2):198–210, 2013. ↑ 51.
- [131] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19, 1995. ↑ 51.

- [132] Ask Hjorth Larsen, Jens Jørgen Mortensen, Jakob Blomqvist, Ivano E Castelli, Rune Christensen, Marcin Dułak, Jesper Friis, Michael N Groves, Bjørk Hammer, Cory Hargus, et al. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27):273002, 2017. ↑ 53.
- [133] Simone Melchionna, Giovanni Ciccotti, and Brad Lee Holian. Hoover npt dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, 78(3):533–544, 1993. ↑ 54.
- [134] Simone Melchionna. Constrained systems and statistical distribution. *Physical Review E*, 61(6):6165, 2000. ↑ 54.
- [135] Brad Lee Holian, Anthony J De Groot, William G Hoover, and Carol G Hoover. Time-reversible equilibrium and nonequilibrium isothermal-isobaric simulations with centered-difference stoermer algorithms. *Physical Review A*, 41(8):4552, 1990. ↑ 54.
- [136] Artem R Oganov and Mario Valle. How to quantify energy landscapes of solids. *The Journal of chemical physics*, 130(10):104504, 2009. ↑ 55.
- [137] Andriy O Lyakhov, Artem R Oganov, and Mario Valle. How to predict very large and complex crystal structures. *Computer Physics Communications*, 181(9):1623–1632, 2010. ↑ 55.
- [138] Kristian Berland, Calvin A. Arter, Valentino R. Cooper, Kyuho Lee, Bengt I. Lundqvist, Elsebeth Schroder, T. Thonhauser, and Per Hyldgaard. van der waals density functionals built upon the electron-gas tradition: Facing the challenge of competing interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18):18A539, 2014. ↑ 56.
- [139] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976. ↑ 56.
- [140] René de Gelder, Ron Wehrens, and Jos A Hageman. A generalized expression for the similarity of spectra: application to powder diffraction pattern classification. *Journal of Computational Chemistry*, 22(3):273–289, 2001. ↑ 56.
- [141] Stefan Habermehl, Philipp Mörschel, Pierre Eisenbrandt, Sonja M Hammer, and Martin U Schmidt. Structure determination from powder data without prior indexing, using a similarity measure based on cross-correlation functions. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70(2):347–359, 2014. ↑ 56.

- [142] Scott Fredericks, Kevin Parrish, Dean Sayre, and Qiang Zhu. Pyxtal: A python library for crystal structure generation and symmetry analysis. *Computer Physics Communications*, 261:107810, 2021. ↑ 56.
- [143] Zhibin Wang, Fuzhi Wang, Wenda Sun, Ruihao Ni, Siqian Hu, Jiyan Liu, Bing Zhang, Ahmed Alsaed, Tasawar Hayat, and Zhan'ao Tan. Manipulating the trade-off between quantum yield and electrical conductivity for high-brightness quasi-2d perovskite light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 28(47):1804187, 2018. ↑ 68.
- [144] Mengqing You, Haoran Wang, Fan Cao, Chengxi Zhang, Ting Zhang, Lingmei Kong, Lin Wang, Dewei Zhao, Jianhua Zhang, and Xuyong Yang. Improving efficiency and stability in quasi-2d perovskite light-emitting diodes by a multifunctional lif interlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(38):43018–43023, 2020. ↑ 68.
- [145] Fanyuan Meng, Xinyan Liu, Yuxuan Chen, Xinyi Cai, Mengke Li, Tingting Shi, Ziming Chen, Dongcheng Chen, Hin-Lap Yip, Charusheela Ramanan, et al. Co-interlayer engineering toward efficient green quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 30(19):1910167, 2020. ↑ 68.
- [146] Jieli Yan, Guillaume Croes, Azhar Fakharuddin, Wenya Song, Paul Heremans, Hongzheng Chen, and Weiming Qiu. Exploiting two-step processed mixed 2d/3d perovskites for bright green light emitting diodes. *Advanced Optical Materials*, 7(15):1900465, 2019. ↑ 68.
- [147] Justin M Hoffman, Christos D Malliakas, Siraj Sidhik, Ido Hadar, Rebecca McClain, Aditya D Mohite, and Mercouri G Kanatzidis. Long periodic ripple in a 2d hybrid halide perovskite structure using branched organic spacers. *Chemical Science*, 11(44):12139–12148, 2020. ↑ 68, 78.
- [148] Zhong-Xia Wang, Wei-Qiang Liao, Heng-Yun Ye, and Yi Zhang. Sequential structural transitions with distinct dielectric responses in a layered perovskite organic–inorganic hybrid material: $[c 4 h 9 n]_2 [pbbr 4]$ . *Dalton Transactions*, 44(47):20406–20412, 2015. ↑ 68, 78.
- [149] Tongle Bu, Jing Li, Wenchao Huang, Wenxin Mao, Fei Zheng, Pengqing Bi, Xiaotao Hao, Jie Zhong, Yi-Bing Cheng, and Fuzhi Huang. Surface modification via self-

- assembling large cations for improved performance and modulated hysteresis of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(12):6793–6800, 2019. ↑ 68.
- [150] Chao Liang, Dandan Zhao, Pengwei Li, Bo Wu, Hao Gu, Jiacheng Zhang, Teck Wee Goh, Shi Chen, Yonghua Chen, Zhendong Sha, et al. Simultaneously boost diffusion length and stability of perovskite for high performance solar cells. *Nano Energy*, 59:721–729, 2019. ↑ 68.
- [151] Xueping Liu, Jiang He, Pengfei Wang, Yuhao Liu, Junyan Xiao, Zhiliang Ku, Yong Peng, Fuzhi Huang, Yi-Bing Cheng, and Jie Zhong. Fabrication of efficient and stable perovskite solar cells in high-humidity environment through trace-doping of large-sized cations. *ChemSusChem*, 12(11):2385–2392, 2019. ↑ 68.
- [152] Daniel Ramirez, Kelly Schutt, Zhiping Wang, Andrew J Pearson, Edoardo Ruggeri, Henry J Snaith, Samuel D Stranks, and Franklin Jaramillo. Layered mixed tin–lead hybrid perovskite solar cells with high stability. *ACS Energy Letters*, 3(9):2246–2251, 2018. ↑ 68, 69.
- [153] Ning Zhou, Yu Zhang, Zijian Huang, Zhenyu Guo, Cheng Zhu, Jingying He, Qi Chen, Wentao Sun, and Huanping Zhou. Mobile media promotes orientation of 2d/3d hybrid lead halide perovskite for efficient solar cells. *ACS nano*, 15(5):8350–8362, 2021. ↑ 69.
- [154] Chang-Wei Lin, Fangzhou Liu, Ting-Yang Chen, Kuan-Hua Lee, Chung-Kai Chang, Yanling He, Tik Lun Leung, Alan Man Ching Ng, Chia-Hung Hsu, Jasminka Popovic, et al. Structure-dependent photoluminescence in low-dimensional ethylammonium, propylammonium, and butylammonium lead iodide perovskites. *ACS applied materials & interfaces*, 12(4):5008–5016, 2019. ↑ 69.
- [155] Daniele Cortecchia, Stefanie Neutzner, Ajay Ram Srimath Kandada, Edoardo Mosconi, Daniele Meggiolaro, Filippo De Angelis, Cesare Soci, and Annamaria Petrozza. Broadband emission in two-dimensional hybrid perovskites: the role of structural deformation. *Journal of the American Chemical Society*, 139(1):39–42, 2017. ↑ 69.
- [156] Ralph Walter Graystone Wyckoff and Ralph WG Wyckoff. *Crystal structures*, volume 1. Interscience publishers New York, 1963. ↑ 72.

- [157] G Herrschaft and H Hartl. Das isomerenpaar tert-butylammoniumiodid und tetramethylammoniumiodid. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 45(7):1021–1024, 1989. ↑ 72.
- [158] Morteza Shabazi, Shi-qi Dou, and Alarich Weiss. 79br and 127i nqr of tert-butylammonium halides and crystal structure of (ch<sub>3</sub>)<sub>3</sub>cnh<sub>3</sub> br. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 47(1-2):171–176, 1992. ↑ 72.
- [159] Colin R Groom, Ian J Bruno, Matthew P Lightfoot, and Suzanna C Ward. The cambridge structural database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72(2):171–179, 2016. ↑ 77.
- [160] Ekaterina I Marchenko, Sergey A Fateev, Andrey A Petrov, Vadim V Korolev, Artem Mitrofanov, Andrey V Petrov, Eugene A Goodilin, and Alexey B Tarasov. Database of two-dimensional hybrid perovskite materials: open-access collection of crystal structures, band gaps, and atomic partial charges predicted by machine learning. *Chemistry of Materials*, 32(17):7383–7388, 2020. ↑ 77.
- [161] Matthew D Smith, Adam Jaffe, Emma R Dohner, Aaron M Lindenberg, and Hemamala I Karunadasa. Structural origins of broadband emission from layered pb–br hybrid perovskites. *Chemical science*, 8(6):4497–4504, 2017. ↑ 78.
- [162] Stefano Toso, Irina Gushchina, Allen G Oliver, Liberato Manna, and Masaru Kuno. Are mixed-halide ruddlesden–popper perovskites really mixed? *ACS Energy Letters*, 7(12):4242–4247, 2022. ↑ 79, 98.
- [163] Kameron R Hansen, Blake Romrell, C Emma McClure, Michele Eggleston, Alex Berzansky, Jeffrey Wayjer Lin, Kelsey Garden, Luisa Whittaker-Brooks, and John S Colton. Ruddlesden–popper perovskite alloys: Continuous and discontinuous tuning of the electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023. ↑ 79, 98.
- [164] Eugenia S Vasileiadou, Ido Hadar, Mikael Kepenekian, Jacky Even, Qing Tu, Christos D Malliakas, Daniel Friedrich, Ioannis Spanopoulos, Justin M Hoffman, Vinayak P Dravid, et al. Shedding light on the stability and structure–property relationships of two-dimensional hybrid lead bromide perovskites. *Chemistry of Materials*, 33(13):5085–5107, 2021. ↑ 82.

- [165] Natalia N Udalova, Sergey A Fateev, Elizaveta M Nemygina, Andrea Zanetta, Giulia Grancini, Eugene A Goodilin, and Alexey B Tarasov. Nonmonotonic photostability of  $\text{Ba}_2\text{Mg}_{n-1}\text{Pb}_{n+1}$  homologous layered perovskites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(1):961–970, 2021. [↑ 82](#).
- [166] Jeffrey T DuBose and Prashant V Kamat. Hole trapping in halide perovskites induces phase segregation. *Accounts of Materials Research*, 3(7):761–771, 2022. [↑ 82](#).
- [167] Preethi Susan Mathew, Gábor Szabó, Masaru Kuno, and Prashant V Kamat. Phase segregation and sequential expulsion of iodide and bromide in photoirradiated ruddlesden–popper 2d perovskite films. *ACS Energy Letters*, 7(11):3982–3988, 2022. [↑ 82](#).
- [168] Ya-Ru Wang, Alessandro Senocrate, Marko Mladenović, Algirdas Dučinskas, Gee Yeong Kim, Ursula Rothlisberger, Jovana V Milić, Davide Moia, Michael Grätzel, and Joachim Maier. Photo de-mixing in dion-jacobson 2d mixed halide perovskites. *Advanced Energy Materials*, 12(26):2200768, 2022. [↑ 82](#).
- [169] Yantao Wang, Ishaq Ahmad, Tiklun Leung, Jingyang Lin, Wei Chen, Fangzhou Liu, Alan Man Ching Ng, Yi Zhang, and Aleksandra B Djurišić. Encapsulation and stability testing of perovskite solar cells for real life applications. *ACS Materials Au*, 2(3):215–236, 2022. [↑ 82](#).
- [170] Timothy D Siegler, Wiley A Dunlap-Shohl, Yuhuan Meng, Yuhang Yang, Wylie F Kau, Preetham P Sunkari, Chang En Tsai, Zachary J Armstrong, Yu-Chia Chen, David AC Beck, et al. Water-accelerated photooxidation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, 144(12):5552–5561, 2022. [↑ 82](#).
- [171] Guangcheng Wu, Xuting Dong, Jingwei Xiu, Yao Yu, Min Gu, Tong B Tang, Zewen Zuo, Yong Liu, and Guanglei Cui. Water and oxygen co-induced microstructure relaxation and evolution in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(32):17242–17247, 2021. [↑ 82](#).
- [172] Yixin Ouyang, Li Shi, Qiang Li, and Jinlan Wang. Role of water and defects in photo-oxidative degradation of methylammonium lead iodide perovskite. *Small Methods*, 3(7):1900154, 2019. [↑ 82](#).

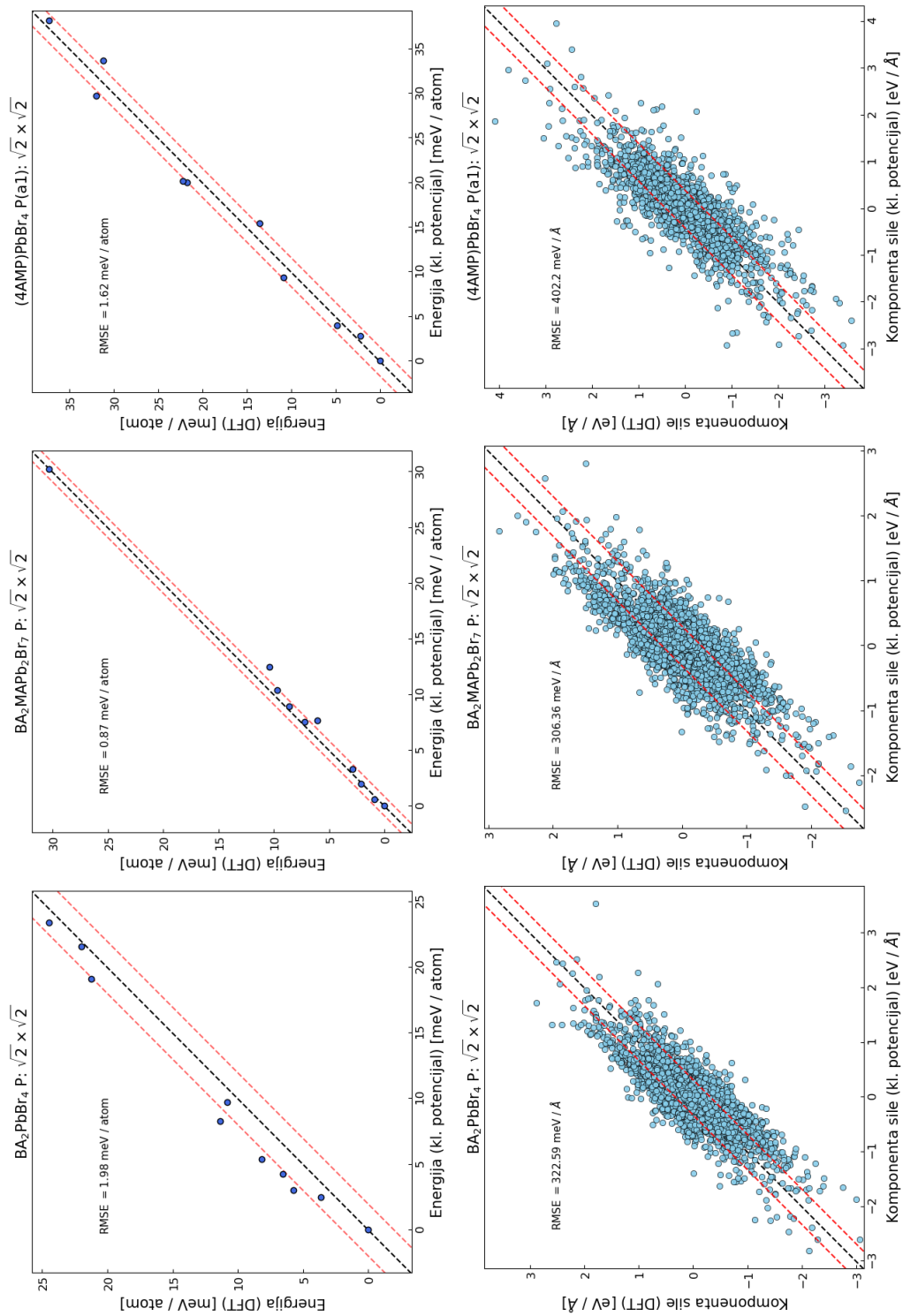
- [173] Namyoung Ahn, Kwisung Kwak, Min Seok Jang, Heetae Yoon, Byung Yang Lee, Jong-Kwon Lee, Peter V Pikhitsa, Junseop Byun, and Mansoo Choi. Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells. *Nature communications*, 7(1):13422, 2016. ↑ 82.
- [174] Zhilin Ren, Juraj Ovčar, Tik Lun Leung, Yanling He, Xinshun Qin, Yin Li, Zhengtian Yuan, Luca Grisanti, Ali Ashger Syed, Wenting Sun, Jingyang Lin, Abdul-Khaleed, Gangyue Li, Dongyang Li, Gang Li, Alan Man Ching Ng, Ivor Lončarić, Jasminka Popović, and Aleksandra B. Djurišić. Increased resistance to photooxidation in dion-jacobson lead halide perovskites – implication for perovskite device stability. U pripremi. ↑ 82, 83, 84.
- [175] Norbert H Nickel, Felix Lang, Victor V Brus, Oleksandra Shargaieva, and Jorg Rappich. Unraveling the light-induced degradation mechanisms of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite films. *Advanced Electronic Materials*, 3(12):1700158, 2017. ↑ 83.
- [176] Johannes Schlipf, Yinghong Hu, Shambhavi Pratap, Lorenz Bießmann, Nuri Hohn, Lionel Porcar, Thomas Bein, Pablo Docampo, and Peter Müller-Buschbaum. Shedding light on the moisture stability of 3d/2d hybrid perovskite heterojunction thin films. *ACS Applied Energy Materials*, 2(2):1011–1018, 2019. ↑ 83.
- [177] Thomas D Kühne, Marcella Iannuzzi, Mauro Del Ben, Vladimir V Rybkin, Patrick Sewald, Frederick Stein, Teodoro Laino, Rustam Z Khaliullin, Ole Schütt, Florian Schiffmann, et al. Cp2k: An electronic structure and molecular dynamics software package-quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(19):194103, 2020. ↑ 85.
- [178] Joost VandeVondele and Jürg Hutter. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *The Journal of chemical physics*, 127(11):114105, 2007. ↑ 85.
- [179] Christian Hartwigsen, Sephen Goedecker, and Jürg Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Physical Review B*, 58(7):3641, 1998. ↑ 85.
- [180] Matthias Krack. Pseudopotentials for h to kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 114:145–152, 2005. ↑ 85.



- [181] George A Mousdis, George C Papavassiliou, CP Raptopoulou, and A Terzis. Preparation and characterization of [h 3 n (ch 2) 6 nh 3] pbi 4 and similar compounds with a layered perovskite structure. *Journal of Materials Chemistry*, 10(2):515–518, 2000. ↑ 85.
- [182] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, 126(1):014101, 2007. ↑ 85.
- [183] Francesco Ambrosio, Julia Wiktor, Filippo De Angelis, and Alfredo Pasquarello. Origin of low electron–hole recombination rate in metal halide perovskites. *Energy & Environmental Science*, 11(1):101–105, 2018. ↑ 86.
- [184] Francesco Ambrosio, Daniele Meggiolaro, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. Charge localization, stabilization, and hopping in lead halide perovskites: competition between polaron stabilization and cation disorder. *ACS Energy Letters*, 4(8):2013–2020, 2019. ↑ 86.
- [185] Robert S Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955. ↑ 88.
- [186] Guangbao Wu, Rui Liang, Mingzheng Ge, Guoxing Sun, Yuan Zhang, and Guichuan Xing. Surface passivation using 2d perovskites toward efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 34(8):2105635, 2022. ↑ 95.
- [187] Naveen Michaud-Agrawal, Elizabeth J Denning, Thomas B Woolf, and Oliver Beckstein. Mdanalysis: a toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 32(10):2319–2327, 2011. ↑ 122.
- [188] Richard J Gowers, Max Linke, Jonathan Barnoud, Tyler JE Reddy, Manuel N Melo, Sean L Seyler, Jan Domanski, David L Dotson, Sébastien Buchoux, Ian M Kenney, et al. Mdanalysis: a python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations. In *Proceedings of the 15th python in science conference*, volume 98, page 105. SciPy Austin, TX, 2016. ↑ 122.
- [189] Ke-zhao Du, Qing Tu, Xu Zhang, Qiwei Han, Jie Liu, Stefan Zauscher, and David B Mitzi. Two-dimensional lead (ii) halide-based hybrid perovskites templated by acene alkylamines: crystal structures, optical properties, and piezoelectricity. *Inorganic chemistry*, 56(15):9291–9302, 2017. ↑ 122.

# PRILOG A

Predmet ovog Priloga je sustavna procjena preciznosti klasičnih potencijala, konstruiranih kako je opisano u odjeljku 3.2.2. Cilj nam je usporediti energije i sile pojedinih struktura izračunate klasičnim potencijalom s onima izračunatima DFT-om. Nasumično smo odabrali 10 putanja NPT dinamika, generiranih tijekom izvedbe GO-MHALP algoritma, za svaki od sljedećih perovskita:  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ ,  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  i  $(4\text{AMP})\text{PbBr}_4$ . Odabrali smo posljednju konfiguraciju iz svake putanje, na taj način dobivši ukupno 30 konfiguracija. Za svaku od tih konfiguracija, izračunali smo energiju i sile na svaki atom koristeći Quantum Espresso [47, 48] te parametre navedene u odjeljku 3.2.4. Usporedba energija i sila izračunatih koristeći DFT i klasične potencijale dana je na Slici A.1. S obzirom da smo svjesno žrtvovali preciznost generiranih potencijala u svrhu transferabilnosti, smatramo da je korijen srednje kvadratne pogreške (RMSE) izračunatih energija u intervalu 1-2 meV/atom zadovoljavajuć.



Slika A.1: Usporedba energija (gornji paneli) i komponenta sila na svakom atomu (donji paneli) izračunatih koristeći DFT i klasične potencijale za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ ,  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  i  $(4\text{AMP})\text{PbBr}_4$ .

## PRILOG B

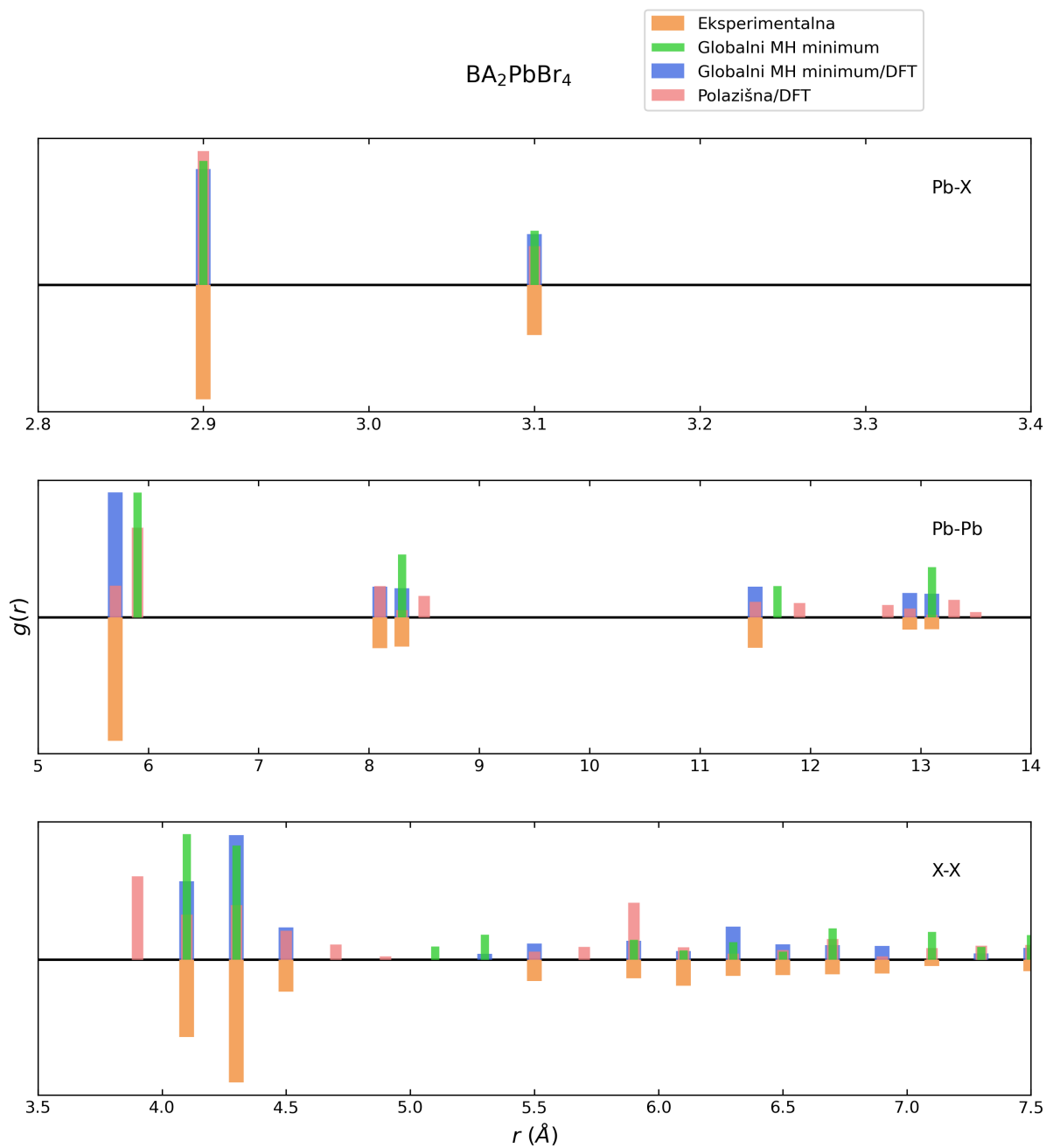
U ovom Prilogu prikazujemo usporedbu radijalnih distribucijskih funkcija (Slike B.1 - B.4) i simuliranih PXRD slika (Slike B.5 - B.7) struktura predviđenih GO-MHALP algoritmom te relevantnih referentnih struktura za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ ,  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ ,  $(4\text{AMP})\text{PbBr}_4$  te  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ . Strukture nad kojima su provedeni prikazani računi su dobivene kako je opisano u poglavlju 3. Radijalne distribucijske funkcije (RDF) izračunate su koristeći MDAnalysis programski paket [187, 188].

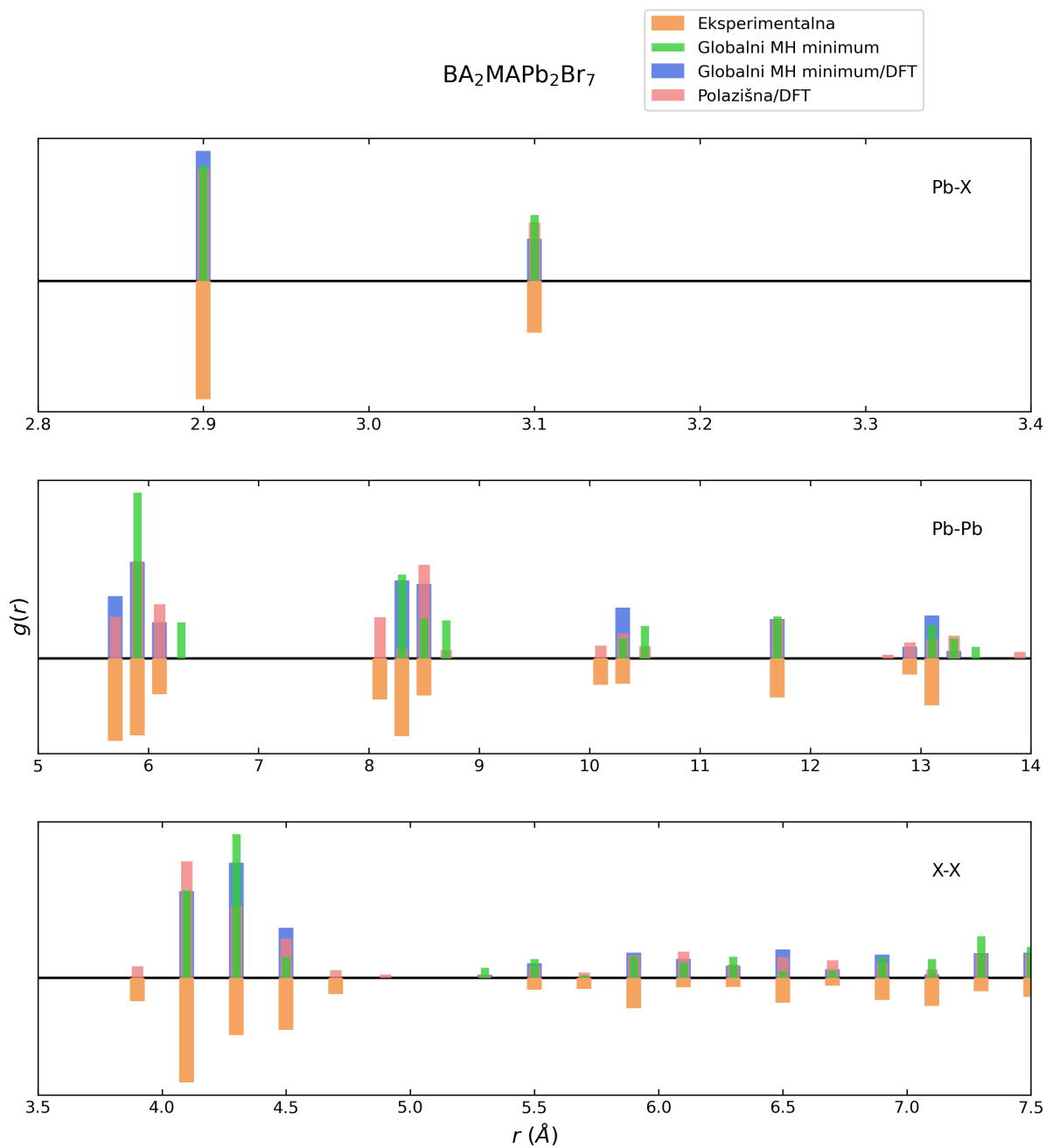
Iz RDF grafova vidimo da su Pb-X ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) udaljenosti u slaganju s eksperimentom bez obzira na korištenu metodologiju. To je i očekivano, s obzirom da su parametri klasičnog potencijala prilagođeni na 3D perovskitne strukture koje imaju vrlo slične Pb-X udaljenosti kao i Q2DP strukture.

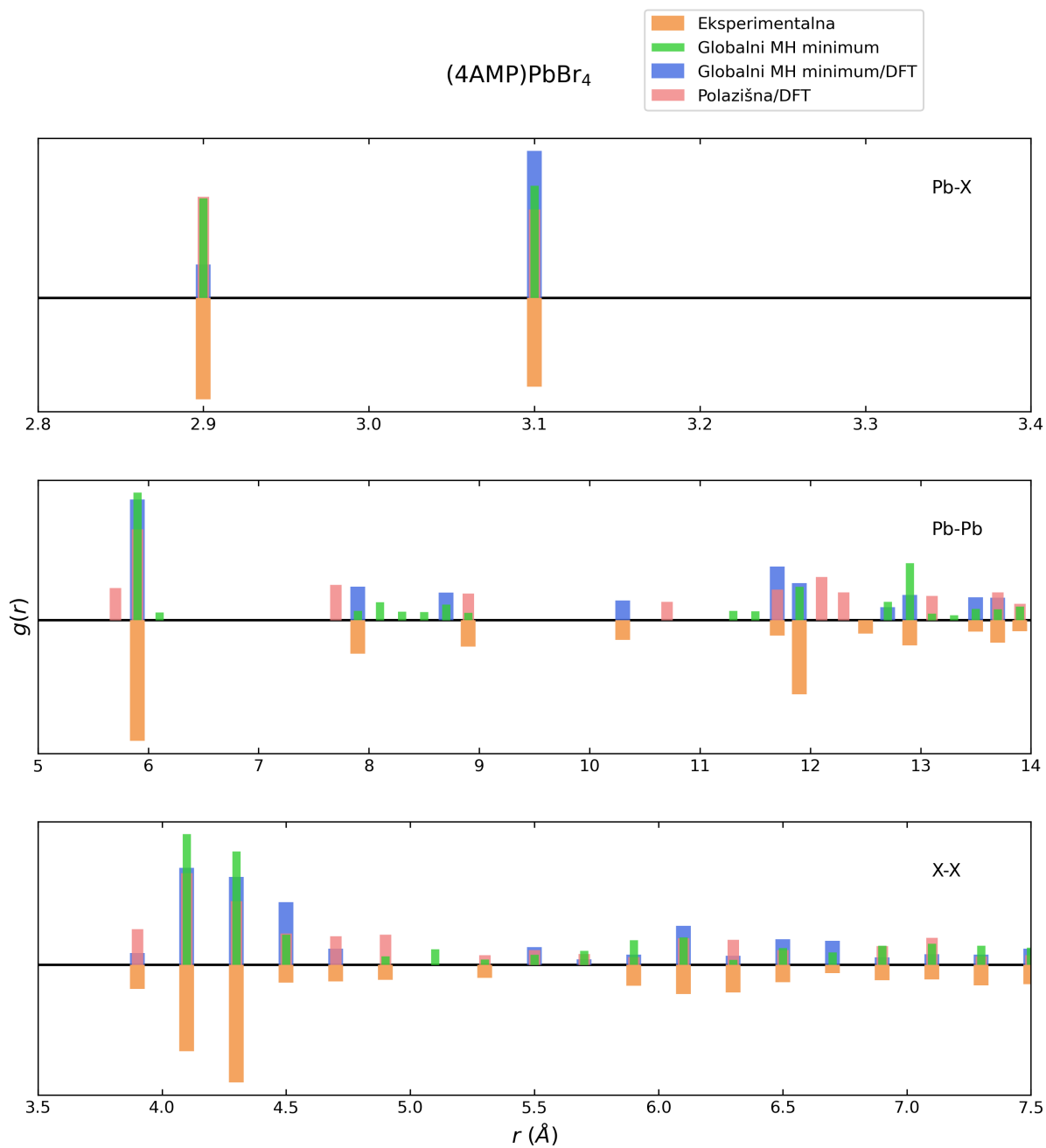
Pb-Pb RDF u intervalu 5-7 Å određena je Pb-X-Pb kutevima, čija je vrijednost u glavni određena interakcijom halogenih atoma i organskih razmaknica [189], ponajviše pozitivno nabijenim amino skupinama. Posljedično, glavni uzrok diskrepancije RDF-ova globalnog minimuma pronađenog GO-MHALP algoritmom i eksperimentalne strukture je to što se interakcije halogenih atoma i atoma organskih molekula računaju aproksimativno koristeći Lorentz-Berthelot pravila miješanja.

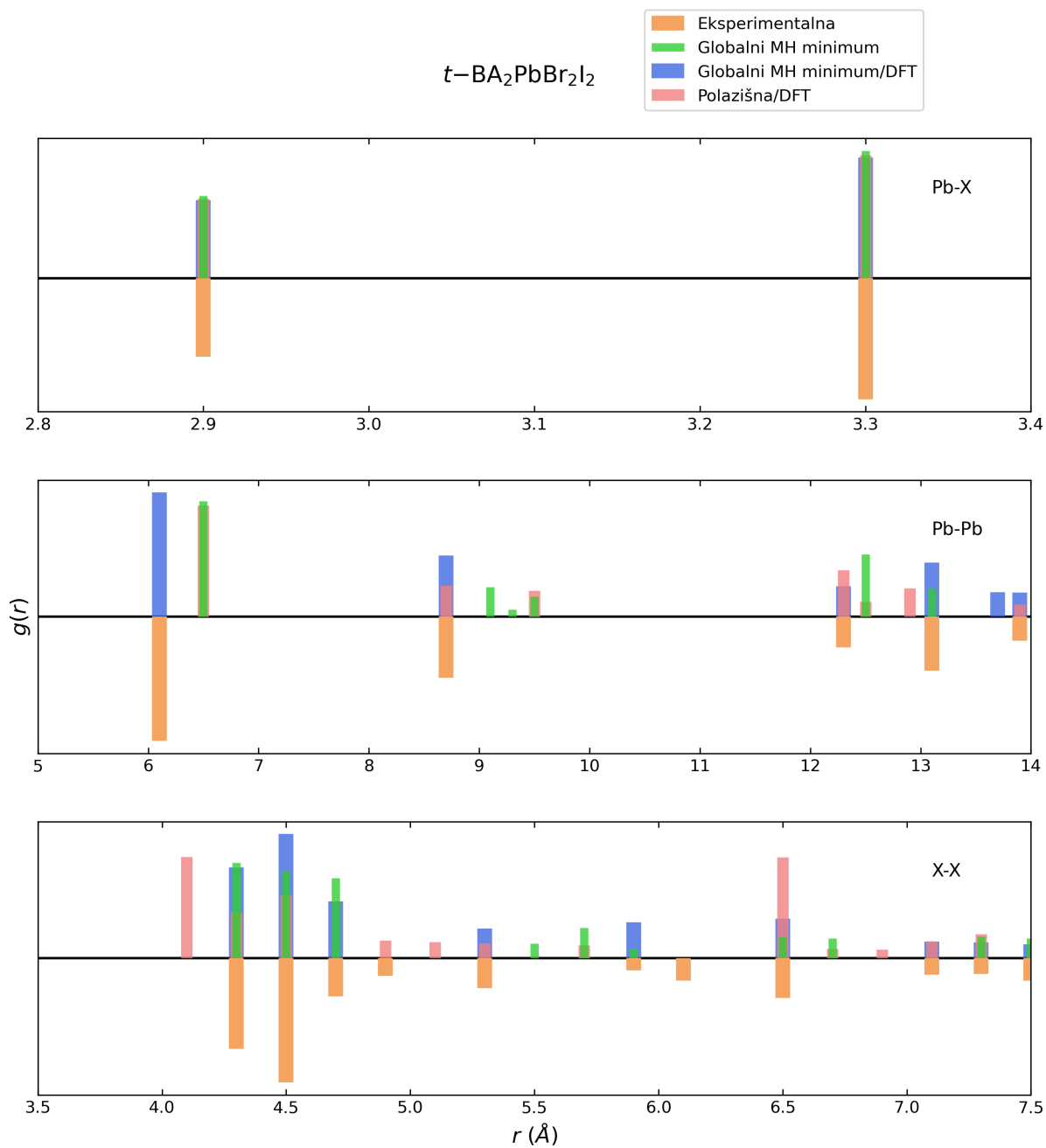
Prvi vrh difrakcijskih slika određen je dužinom najdulje osi jedinične ćelije. U Q2DP strukturama, ta dužina je u glavni određena konfiguracijom organskih razmaknica. Interakcije među atomima u različitim organskim molekulama dobivaju se GAFF parametrizacijom te rezultiraju nešto izduženim jediničnim ćelijama. Ovo izduženje već je viđeno u sličnim pristupima modeliranju Q2DP perovskita klasičnim poljem sila [113].

Zaključno, iz RDF-ova i simuliranih PXRD slika možemo zaključiti da GO-MHALP algoritam rezultira značajno boljim slaganjem s eksperimentalno realiziranom strukturom u usporedbi s direktnom relaksacijom polazišne strukture koristeći DFT, budući da takve relaksacije s visokom vjerojatnošću završavaju u lokalnom minimumu.

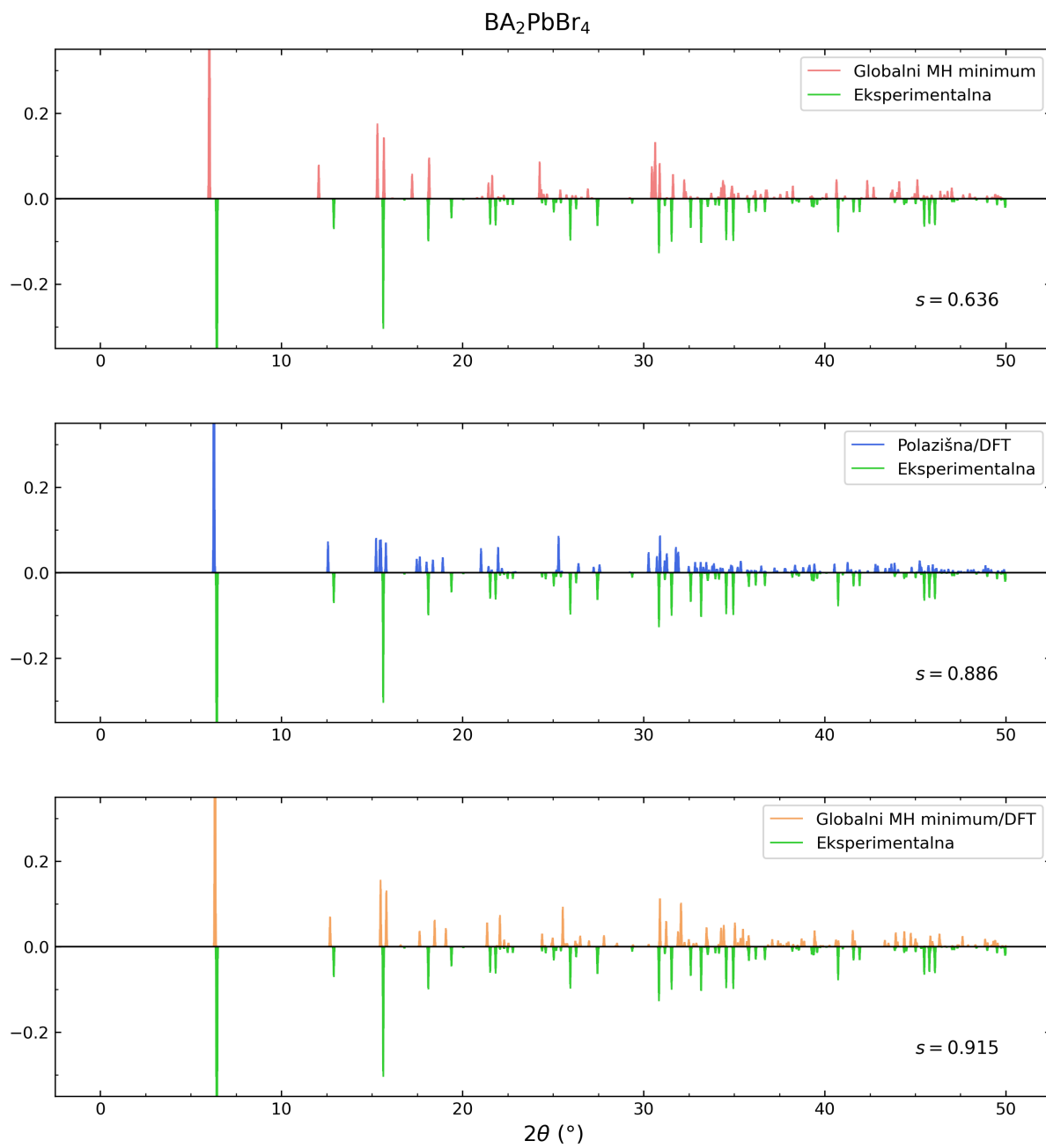
Slika B.1: RDF-ovi izračunati za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$ .

Slika B.2: RDF-ovi izračunati za  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ .

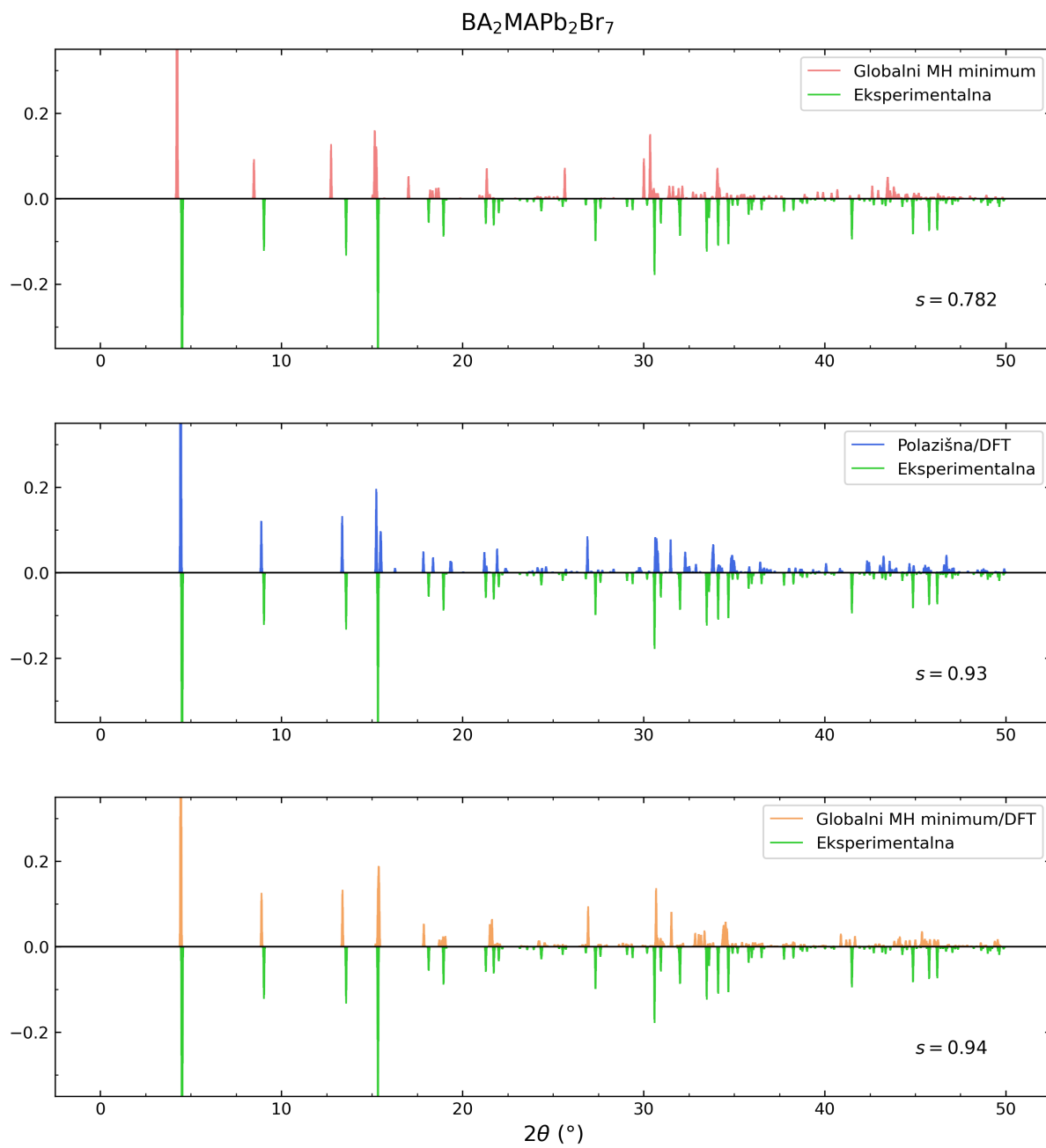
Slika B.3: RDF-ovi izračunati za (4AMP)PbBr<sub>4</sub>.

Slika B.4: RDF-ovi izračunati za  $t\text{-BA}_2\text{PbBr}_2\text{I}_2$ .

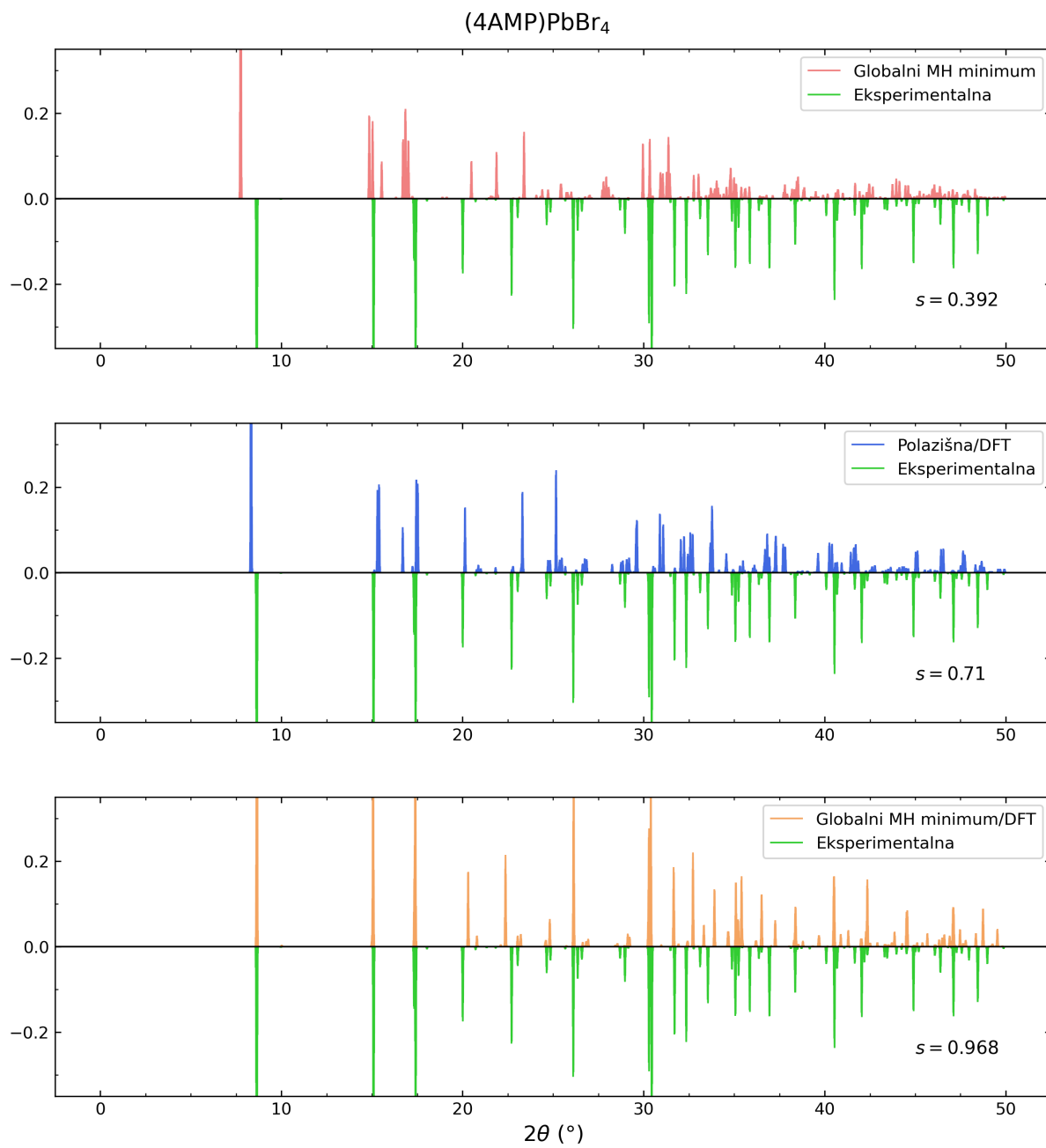




Slika B.5: Simulirane PXRD slike za  $\text{BA}_2\text{PbBr}_4$  te odgovarajuće mjere sličnosti  $s$ .



Slika B.6: Simulirane PXRD slike za  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$  te odgovarajuće mjere sličnosti  $s$ .



Slika B.7: Simulirane PXRD slike za (4AMP)PbBr<sub>4</sub> te odgovarajuće mjere sličnosti  $s$ .

## PRILOG C

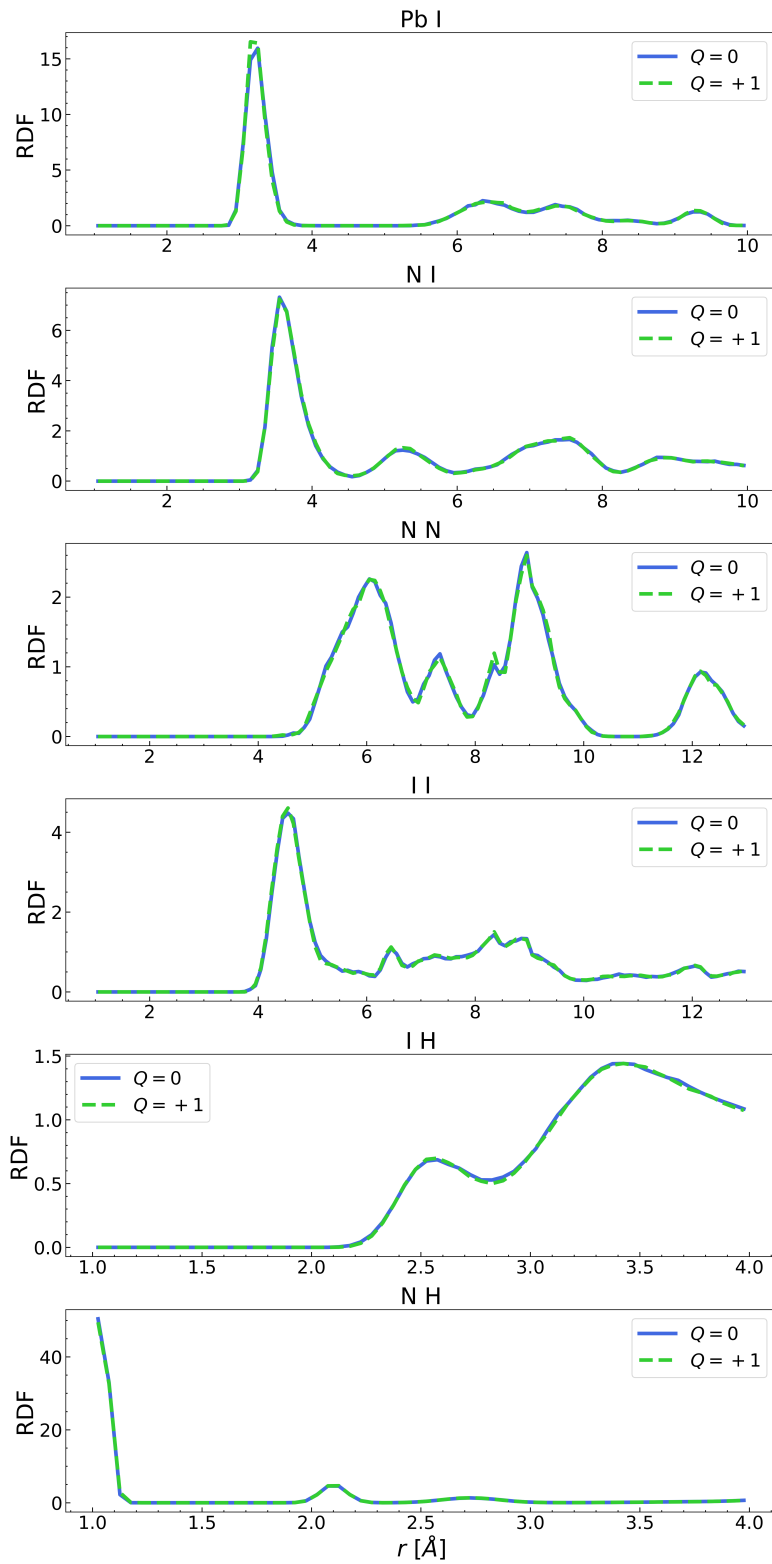
U ovom Prilogu dani su tehnički detalji automatizirane konstrukcije polazišnih struktura za GO-MHALP algoritam. Implementacija algoritma u Pythonu dostupna je na GitHubu [110].

Osnovna ideja algoritma je krenuti od jedinične ćelije koja sadržava samo idealizirane anorganske perovskitne slojeve pa potom u jediničnu ćeliju dodati organske razmaknice te na kraju "razmaknuti" atome po potrebi kako se bilo koja dva atoma ne bi našla na fizikalno premalenom razmaku. Dakle, prvo smo pripremili strukturne "predloške", odnosno za svaki tip jedinične ćelije naveden u potpoglavlju 3.2.1 smo postavili anorganske slojeve u idealizirane položaje, kako je shematski prikazano na Slici 3.2. Za  $n > 1$  slučaj, dodatno smo postavili MA molekule u središta anorganskih kaveza. Za svaki strukturni predložak, definirali smo odgovarajuć broj parova točaka koji predstavljaju očekivane položaje atoma dušika i centara masa organskih razmaknica. Odabrane organske razmaknice postavljamo tako da se atomi dušika nalaze u predodređenom položaju i zatim reorijentiramo organske razmaknice tako da se i centri masa nalaze u predodređenim položajima. Razmak između anorganskih slojeva  $d$  adaptiramo dužini organske razmaknice  $L_R$ , koja je definirana kao udaljenost od atoma dušika do najdaljeg atoma ugljika, tako da  $d = 2L_R + d_0$ , gdje je  $d_0 = 2 \text{ \AA}$ . Prema potrebi, razmak između anorganskih slojeva može se naknadno dodatno prilagoditi.

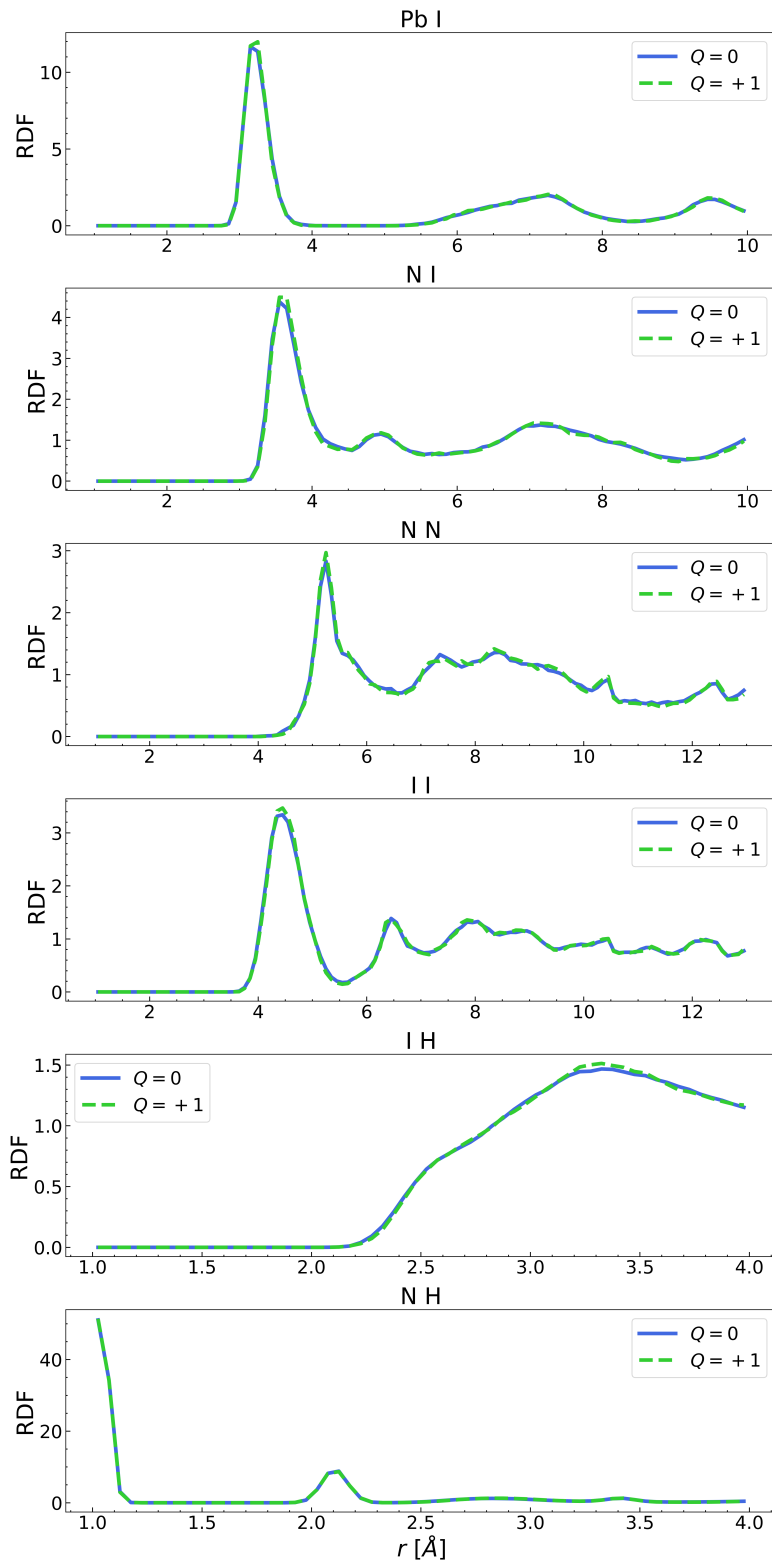
Slično, u slučaju DJ perovskita, razmak između idealnih anorganskih slojeva prvo adaptiramo duljini molekule (udaljenosti između dva atoma dušika) te postavimo organske razmaknice tako da im se atomi dušika nalaze na predefiniranim položajima. Prema potrebi, organske molekule se mogu rotirati tako da se izbjegnu nefizikalno male međuatomske udaljenosti.

## PRILOG D

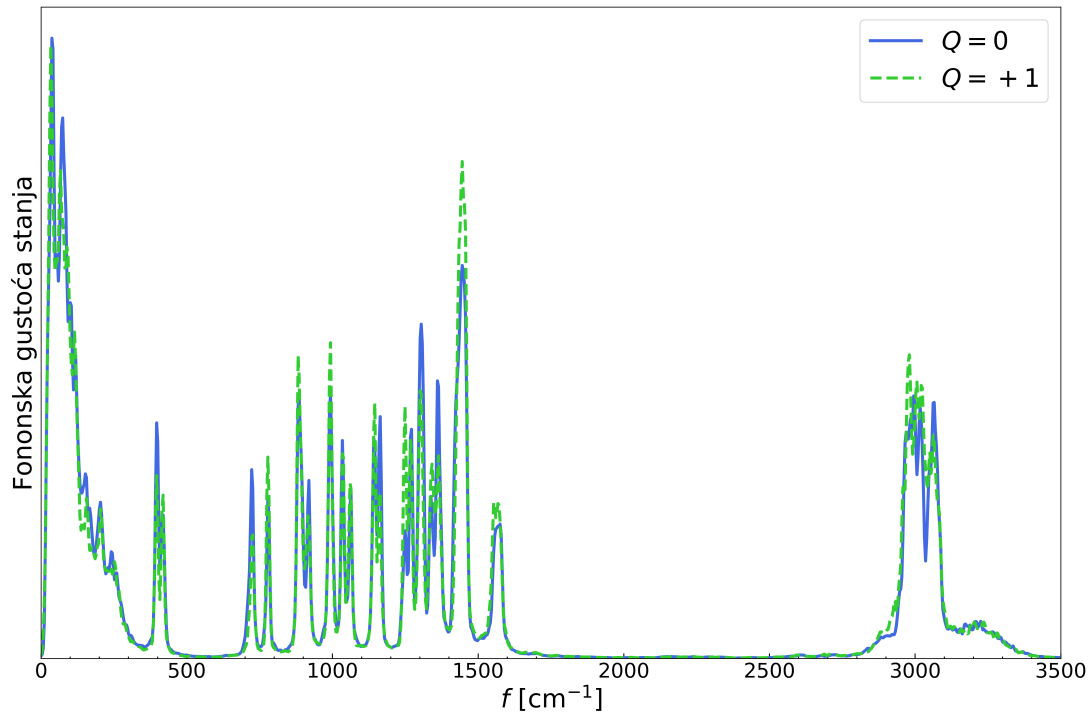
U ovom Prilogu dani su RDF-ovi (Slike D.1 i D.2), ukupne fononske gustoće stanja (Slike D.3 i D.4) te fononske gustoće stanja za Pb-I podsustav (Slike D.6 i D.5) izračunati iz MD simulacija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  i  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ , kako je opisano u potpoglavlju 4.3. Grafovi prikazuju usporedbu neutralnih sustava i sustava dopiranih jednom šupljinom. S grafova se vidi da je ponašanje neutralnih i dopiranih sustava vrlo slično.



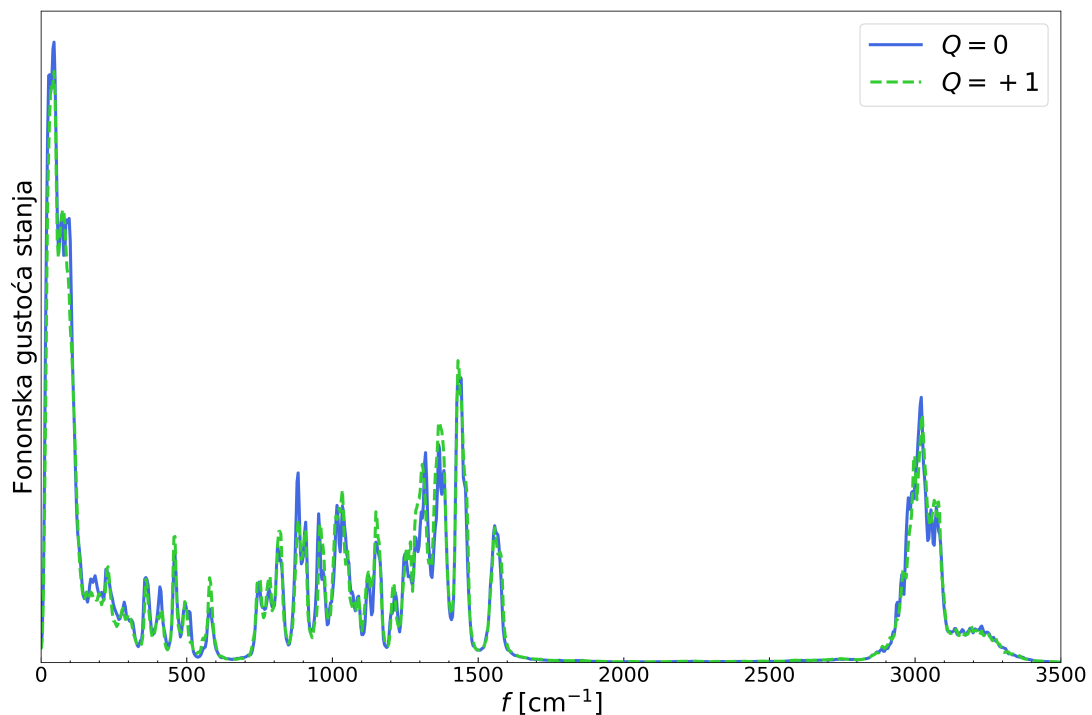
Slika D.1: RDF-ovi različitih parova atomskih vrsti izračunati iz MD simulacija za  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ . Odozgo prema dolje, grafovi prikazuju RDF-ove za Pb-I, N-I, N-N, I-I, I-H, N-H parove. PUNE linije prikazuju RDF-ove neutralnog sustava, a crtkane sustava dopiranog šupljinom.



Slika D.2: RDF-ovi različitih parova atomskih vrsti izračunati iz MD simulacija za  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ . Odozgo prema dolje, grafovi prikazuju RDF-ove za Pb-I, N-I, N-N, I-I, I-H, N-H parove. Pune linije prikazuju RDF-ove neutralnog sustava, a crtkane sustava dopiranog šupljinom.

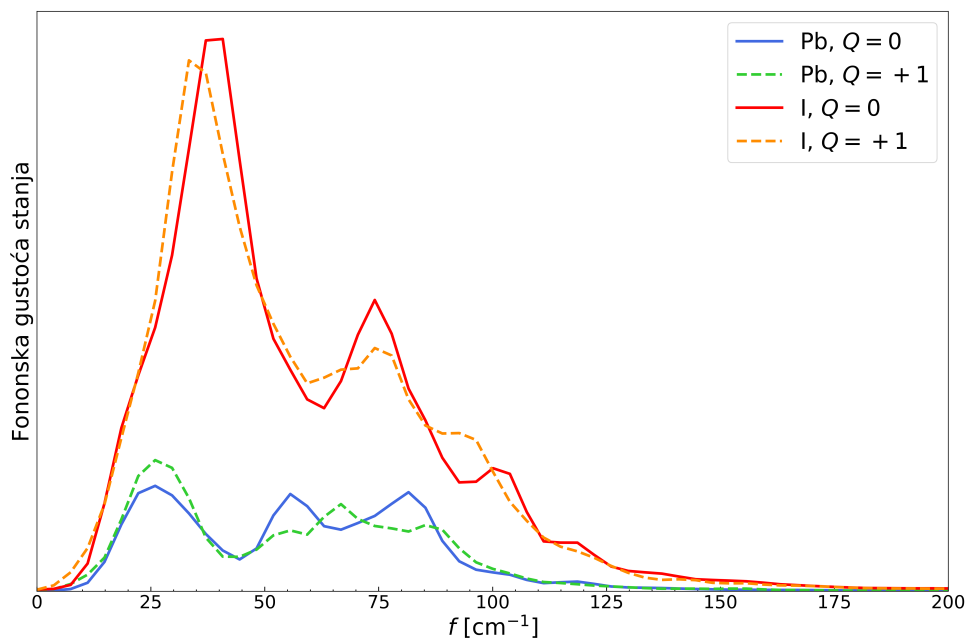


Slika D.3: Fononske gustoće stanja izračunate iz MD simulacija za  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ . Puna linija prikazuje fononsku gustoću stanja neutralnog sustava, a crtkana sustava dopiran šupljinom.

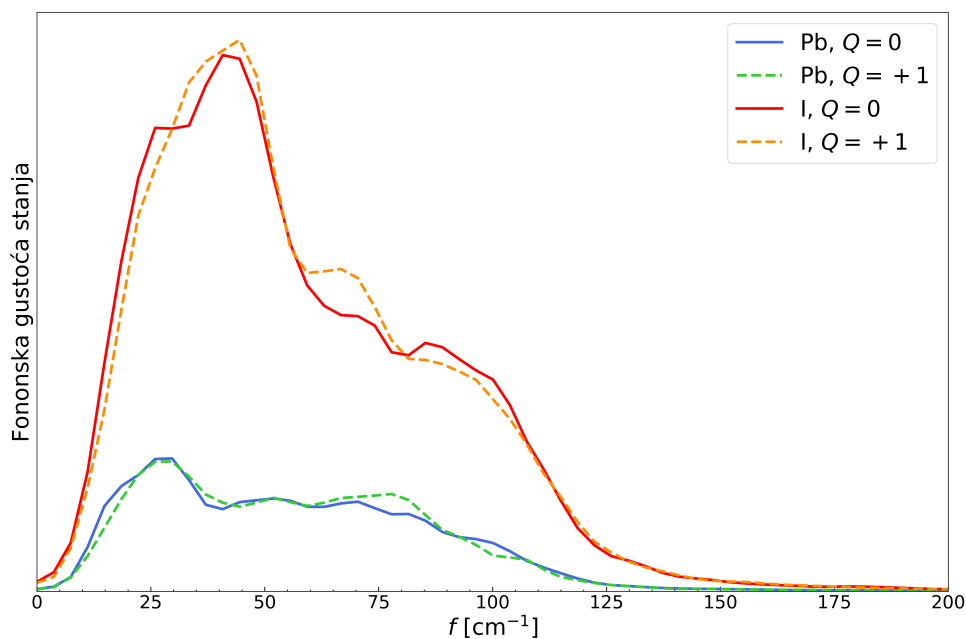


Slika D.4: Fononske gustoće stanja izračunate iz MD simulacija za  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$ . Puna linija prikazuje fononsku gustoću stanja neutralnog sustava, a crtkana sustava dopiran šupljinom.





Slika D.5: Niskofrekventni režim fononske gustoće stanja Pb-I podsustava dobiven iz MD simulacija  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  perovskita. Pune linije prikazuju fononsku gustoću stanja neutralnog sustava, a crtkane sustava dopiranog šupljinom.



Slika D.6: Niskofrekventni režim fononske gustoće stanja Pb-I podsustava dobiven iz MD simulacija  $(4\text{AMP})\text{PbI}_4$  perovskita. Pune linije prikazuju fononsku gustoću stanja neutralnog sustava, a crtkane sustava dopiranog šupljinom.

# POPIS KRATICA

Amber	Assisted Model Building with Energy Refinement
B3LYP	Becke-3 parametara-Lee-Yang-Parr
B88	Becke-1988.
BP86	Becke-Perdew-1986.
DFT	Teorija funkcionala gustoće
DJ	Dion-Jacobson
ESP	Elektrostatski potencijal
FTIR	Infracrveni spektar s Fourierovom transformacijom
GAFF	Generalized Amber Force Field
GBRV	Garrity-Bennett-Rabe-Vanderbilt
GGA	Poopćena aproksimacija gradijenta
GO-MHALP	Global Optimization via Minima Hopping Algorithm for Layered Perovskites
GTH	Goedecker-Teter-Hutter
HSC	Hamann, Schlüter i Chiang
LDA	Aproksimacija lokalne gustoće
LED	Svjetleća dioda
LYP	Lee-Yang-Parr
MD	Molekularna dinamika
MH	Skakutanje po minimumima
NPT	Izotermno-izobarni
NVE	Mikrokanonski
NVT	Kanonski
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PES	Ploha potencijalne energije

PW86R	Ponovno prilagođeni Perdew-Wang-1986.
PXRD	Rendgenska difrakcija praha
Q2DP	Kvazi-dvodimenzionalni hibridni halogenidni perovskit
RDF	Radikalna distribucijska funkcija
RESP	Ograničeni elektrostatski potencijal
RMSE	Korijen srednje kvadratne pogreške
RPA	Aproksimacija nasumične faze
RP	Ruddlesden-Popper
USP	Ultramekani pseudopotencijali
UV/Vis	Ultraljubičasti/vidljivi
vdW-DF-cx	van der Waals-funkcional gustoće-konzistentna izmjena
vdW-DF	van der Waals-funkcional gustoće
vdW	van der Waals
VWN	Vosko-Wilk-Nusair
XRD	Rendgenska difrakcija

# ŽIVOTOPIS

Juraj Ovčar rođen je 19.6.1993. Završava osnovnu školu u Popovači 2008. godine, a 2012. završava opću gimnaziju u Srednjoj školi Tina Ujevića u Kutini. 2019. godine završava studij Istraživačke fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, izradivši diplomski rad pod naslovom „Molekularna dinamika na strojno naučenoj plohi potencijalne energije” pod mentorstvom dr. sc. Ivora Lončarića. Od 22.11.2019. je zaposlen kao asistent na HRZZ-ovom projektu „2D i kvazi-2D perovskiti: od ciljanog strukturnog dizajna do poboljšane učinkovitosti i stabilnosti”, najprije na Zavodu za teorijsku fiziku, a zatim na Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković. U sklopu zaposlenja, izrađuje doktorski rad pod mentorstvom dr. sc. Ivora Lončarića. Glavni je autor dva, a koautor četiri znanstvena rada.

## **Objavljeni znanstveni radovi:**

- (1) Ovčar, Juraj; Grisanti, Luca; Mladineo, Bruno; Djurišić, Aleksandra B.; Popović, Jasminka; Lončarić, Ivor // Crystal structure prediction of quasi-two-dimensional lead halide perovskites // *Physical Review B*, 107 (2023), 17; 174109, 12  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.107.174109>
- (2) Ovčar, Juraj; Leung, Tik Lun; Grisanti, Luca; Skoko, Željko; Vrankić, Martina; Low, Kam-Hung; Wang, Shixun; You, Pei-Ying; Ahn, Hyeyoung; Lončarić, Ivor et al. // Mixed Halide Ordering as a Tool for the Stabilization of Ruddlesden–Popper Structures // *Chemistry of materials*, 34 (2022), 10; 4286-4297  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03815>
- (3) Muzas, A.S.; Serrano Jiménez, Alfredo; Ovčar, Juraj; Lončarić, Ivor; Alducin, Maite; Juaristi, J. Iñaki // Absence of isotope effects in the photo-induced desorption of CO from saturated Pd(111) at high laser fluence // *Chemical Physics*, 558 (2022), 111518, 8  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111518>

- 
- (4) Serrano Jiménez, Alfredo; Sánchez Muzas, Alberto P.; Zhang, Yaolong; Ovčar, Juraj; Jiang, Bin; Lončarić, Ivor; Juaristi, J. Iñaki; Alducin, Maite // Photoinduced Desorption Dynamics of CO from Pd(111): A Neural Network Approach // *Journal of chemical theory and computation*, 17 (2021), 8; 4648-4659  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00347>
- (5) Liu, Fangzhou; Qin, Xinchun; Han, Bing; Chan, Christopher C. S.; Ma, Chao; Leung, Tik Lun; Chen, Wei; He, Yanling; Lončarić, Ivor; Grisanti, Luca et al. // Enhanced Light Emission Performance of Mixed Cation Perovskite Films—The Effect of Solution Stoichiometry on Crystallization // *Advanced optical materials*, 9 (2021), 21; 2100393, 8  
<https://doi.org/10.1002/adom.202100393>
- (6) Tam, Ho Won; Leung, Tik Lun; Sun, Wenting; Liu, Fangzhou; Ma, Chao; Kam, Chun Sing; Lončarić, Ivor; Grisanti, Luca; Ovčar, Juraj; Skoko, Željko et al. // Phase control for quasi-2D blue emitters by spacer cation engineering // *Journal of Materials Chemistry C*, 8 (2020), 11052-11060  
<https://doi.org/10.1039/d0tc01631d>