

Struktura i svojstva dvodimenzionalnih Dion-Jacobson perovskita

Mladineo, Bruno

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:713318>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Bruno Mladineo

STRUKTURA I SVOJSTVA
DVODIMENZIONALNIH DION-JACOBSON
PEROVSKITA

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Bruno Mladineo

Diplomski rad

**Struktura i svojstva
dvodimenzionalnih Dion-Jacobson
perovskita**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Ivor Lončarić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2021.

Zahvale mentoru dr. sc. Ivoru Lončariću i asistentu Juraju Ovčaru
za pomoć i savjete prilikom izrade diplomskog rada te obitelji i
prijateljima na podršci.

Sažetak

Dion-Jacobson perovskiti se trenutno istražuju za primjenu u svjetlosnim diodama, no zbog poteškoća pri eksperimentalnom određivanju strukture tankih slojeva saznanja o vezi strukture i karakteristika materijala se teško dobivaju. Praktično rješenje tog problema je u računalnim simulacijama struktura. Teorija funkcionala gustoće (DFT), iako najraširenija metoda za računanje svojstava materijala, nije pravi alat za nalaženje globalnog minimuma strukture. DFT računi velikih sustava računalno su zahtjevni, a traženje globalnog minimuma takve strukture koristeći DFT je i nekoliko redova veličine računalno skuplje. Rješenje problema nalazimo u kombiniranju klasičnih potencijala i algoritma skakutanja minimumima. U sklopu diplomskog rada napravljen je proces nalaženja globalnog minimuma strukture nekih Dion-Jacobson perovskita. Taj proces uključuje stvaranje aproksimativnih struktura, izračun parametara klasičnih potencijala i sam algoritam skakutanja minimumima. Istražen je utjecaj parametara algoritma na pouzdanost i brzinu nalaženja globalnog minimuma strukture. Konstruirani su perovskiti s tri različite molekule: 3AMP, 4AMP i HDA, te je na njima istražen utjecaj početnih pretpostavki na pronađene globalne minimume. Pronađene strukture su naposljetku uspoređene s DFT rezultatima i dostupnim eksperimentalnim strukturama.

Ključne riječi: Dion-Jacobson perovskiti, predviđanje kristalne strukture, teorija funkcionala gustoće, algoritam skakutanja minimumima

Structure and properties of twodimensional Dion-Jaconson perovskites

Abstract

Dion-Jacobson perovskites are being actively researched for application in LEDs, but the difficulties with experimentally determining the structure of thin films are making insights gained from the relation of the structure to the characteristics of the material hard to come by. The practical solution is found by running computer simulations of material structures. Density functional theory (DFT), although the most widely used method for computation of material properties is not the right tool for finding the global minima of structures. Not only are DFT calculations of large systems computationally expensive, but finding the global minima of such systems using DFT are a couple of orders of magnitude more expensive. The solution to this problem is found in combining a classical potential and the minima hopping algorithm. For this master's thesis a process for finding global minima of some Dion-Jacobson perovskite structures was made. This process includes the creation of approximate structures, calculations of the classical potential parameters and the minima hopping algorithm itself. The effect of minima hopping parameters on the algorithms reliability and speed in finding the global minima is analysed. Perovskite structures with three different molecules were constructed: 3AMP, 4AMP and HDA, on them we analyse the effect of initial assumptions in finding the global minima. Finally, the found structures are compared to DFT results and to experimentally available structures.

Keywords: Dion-Jacobson perovskites, crystal structure prediction, density functional theory, minima hopping algorithm

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Metode	3
2.1	Struktura perovskita	3
2.2	Proces rada	4
2.3	Konstrukcija aproksimativnih početnih struktura	5
2.4	Klasična molekularna dinamika	7
2.5	Predviđanje kristalne strukture	9
2.5.1	Algoritam skakutanja minimumima	11
2.5.2	Oganovljev otisak prsta	13
2.6	Teorija funkcionala gustoće - DFT	14
2.6.1	Uvod	14
2.6.2	Hartreejeva i Hartree-Fockova aproksimacija	16
2.6.3	Hohenberg-Kohn teoremi	18
2.6.4	Kohn-Sham jednađbe	19
2.6.5	LDA i GGA	22
3	Implementacija	23
3.1	Parametri algoritma skakutanja minimumima	23
3.2	Parametri DFT izračuna	26
4	Rezultati	28
4.1	3AMP	28
4.1.1	Testiranje na strukturama različitih debljina	28
4.1.2	Uspoređivanje utjecaja izbora jedinične ćelije	31
4.1.3	Usporedba s DFT-om	35
4.2	HDA	38
4.3	4AMP	40
4.3.1	Usporedba s DFT-om	43
5	Zaključak	46

1 Uvod

Ako će čovječanstvo ikad izaći iz klimatske katastrofe koju smo pokrenuli potrebno je započeti i ubrzati zaokret prema obnovljivom i održivom društvu. Veliki fokus je na procesima i tehnologijama za proizvodnju i potrošnju električne energije, a efikasnost i ekonomičnost su ekonomski imperativ. Silicijeve fotonaponske ploče koje iz zračenja Sunca stvaraju električnu energiju su se dokazale kao dio rješenja, no proces njihove proizvodnje nije jednostavan i ispušta stakleničke plinove pa su alternative poželjne. U zadnjem desetljeću perovskiti su se pokazali kao potencijalna alternativa, otkriveni su 1978. godine, a Weber *et al.* su prvi odredili jedinstvenu strukturu i svojstva trodimenzionalnih perovskita [1] [2]. Za eksploziju financiranja istraživanja i objavljenih radova o perovskitima u zadnjem desetljeću su zaslužna tri rada objavljenih u periodu od 2009. do 2012. [3] [4] [5]. Ti radovi su pokazali potencijal organsko-metalnih (halidnih) perovskita za korištenje u solarnim ćelijama.

Prednost perovskita u odnosu na silikate je kombinacija jednostavnijih metoda proizvodnje (npr. *spin coating*), manji ekološki utjecaj i povoljna optoelektronička svojstava za uporabu ne samo u fotonaponskim ćelijama nego i u LED (svjetleća dioda) tehnologiji i fotodetektorima. Najveći problem i razlog zašto perovskiti još nisu zamijenili silikate u navedenim primjenama je nestabilnost 3D (bulk) perovskita pri kontaktu s atmosferom i vlagom [6]. Pored istraživanja koja pokušavaju poboljšati stabilnost 3D metal halidnih perovskita (MHP) optimizacijom kemijske kompozicije i strukture te metodama enkapsulacije, jedno obećavajuće područje istraživanja za povećanje stabilnosti su organsko-anorganski dvodimenzionalni (2D) i kvazi-dvodimenzionalni perovskiti [7] [8]. Za razliku od malih kationa u 3D perovskitima, veliki organski kationi u 2D perovskitima stvaraju steričnu barijeru koja štiti od apsorpcije vode [9]. Nažalost, 2D perovskiti nisu dobri za primjenu u solarnim ćelijama zbog širokog optičkog energetskeg procjepa i ograničenog transporta naboja. Zbog toga se 2D organsko-metalni perovskiti koriste u kompoziciji (matrici) s 3D perovskitom. Navedene kompozicije imaju poboljšanu stabilnost i povećanu efikasnost [10].

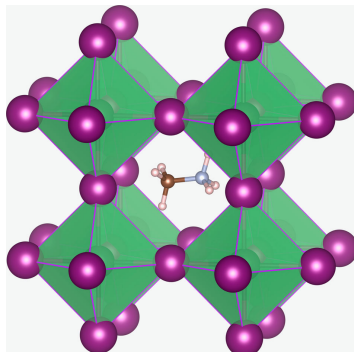
Za razliku od 3D perovskita gdje se fizička svojstva uglavnom mijenjaju promjenom kemijske kompozicije, 2D i kvazi-2D perovskiti dopuštaju puno veću mogućnost "dizajniranja" materijala sa željenim svojstvima. Ta fleksibilnost pri 'dizajniranju' 2D

perovskita dopušta ugađanje širine optičkog energetskeg procjepa po potrebi što je savršeno za stvaranje LED-ica željene valne duljine [11]. Uz fleksibilnost energetskeg procjepa 2D perovskiti su dobri kandidati za efikasne LED-ice i zbog drugih svojstava. Za optičke primjene posebno je važna visoka energija vezanja ekscitona (stotinjak meV) do koje dolazi zbog dielektričnog i kvantnog zatočenja uzrokovanih slojevitom anorgansko-organskom strukturom, što povećava učestalost radijativne (emisijske) rekombinacije. U 2D perovskitnim filmovima s različitim debljinama slojeva energija brzo i efikasno teče iz tankih slojeva prema debljima što opet povećava radijativnu rekombinaciju [12]. 2D perovskiti se dijele na Ruddlesden-Popper perovskite (RPP) o kojima ima veći broj objavljenih članaka i na Dion-Jacobson perovskite (DJP) koje je teže sintetizirati, ali su potencijalno stabilniji te ću se na njih fokusirati u ovom radu.

2D perovskiti mogu imati različite kemijske sastave i debljinu anorganskih slojeva te mogu imati cijelu listu molekula u organskom sloju što dovodi do ogromnog broja kombinacija koje se trebaju istražiti i čija svojstva se trebaju odrediti. Uzmemo li u obzir i činjenicu da kod najčešće metode sinteze, rotacijskog nanošenja (eng. *spin coating*), materijal nastaje u tankim filmovima, struktura materijala ovisi o uvjetima sinteze i monokristali se teško dobiju, lako je vidjeti da je eksperimentalno određivanje strukture materijala iznimno teško. Kako je određivanje strukture bitno za razumijevanje svojstava, shvaćamo koliko je korisno teorijsko modeliranje, odnosno računalno simuliranje strukture. Zlatni standard u fizici čvrstog stanja kad su u pitanju simuliranja svojstava materijala s kristalnom strukturom je teorija funkcionala gustoće - DFT (eng. *Density functional Theory*). DFT je *ab initio* metoda, a popularan je zbog balansa između preciznosti i potrebnog računalnog vremena. Mi želimo simulirati strukture koje imaju vrlo kompleksnu plohu potencijalne energije (PPE) pa lokalni minimum dobiven optimizacijom strukture jako ovisi o početnoj strukturi. Globalni minimum se može pronaći ako se gleda dovoljno veliki dio PPE, no zbog kompleksnosti struktura u pitanju korištenje DFT-a u takvom pristupu je neisplativo. Navedeno je u osnovi problem globalne optimizacije strukture kojim se bavi područje zvano predikcija kristalne strukture (eng. *crystal structure prediction*). U tom polju nalazimo niz metoda za naći globalni minimum strukture kao što su simulirano aneliranje i genetički algoritmi, no u ovom radu se koristimo algoritmom skakanja minimumima (eng. *minima hopping algorithm*).

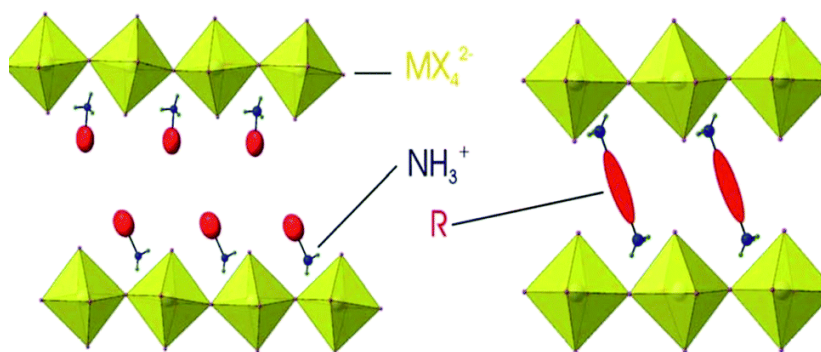
2 Metode

2.1 Struktura perovskita



Slika 2.1: 3D perovskitna struktura. PbBr_6 oktaedri s MA molekulom u prazninama između, preuzeto iz [13].

Strukturna formula za 3D perovskit je ABX_3 ; u našem slučaju (X) je monovalentni halidni anion Br^- koji zajedno s (B) divalentnim metalnim kationom Pb^{2+} stvara oktaedarsku strukturu (Slika 2.1). U prazninama između oktaedara nalazi se (A) monovalentni kation, kod nas MA^+ (metil-amonijak s kemijskom formulom CH_6N^+). Općenita formula za 2D perovskite je $\text{A}'_m\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, gdje A' može biti bivalentan ($m=1$)/monovalentan ($m=2$) kation koji stvara organski monosloj/dvosloj koji povezuje anorganske $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ 2D plohe, gdje je n parametar debljine sloja. U limesu $n \rightarrow \infty$ dobiti ćemo 3D perovskit, za $n=1$ imamo čisti 2D, a za slučaj $1 < n \leq 5$ perovskit obično nazivamo kvazi-2D.

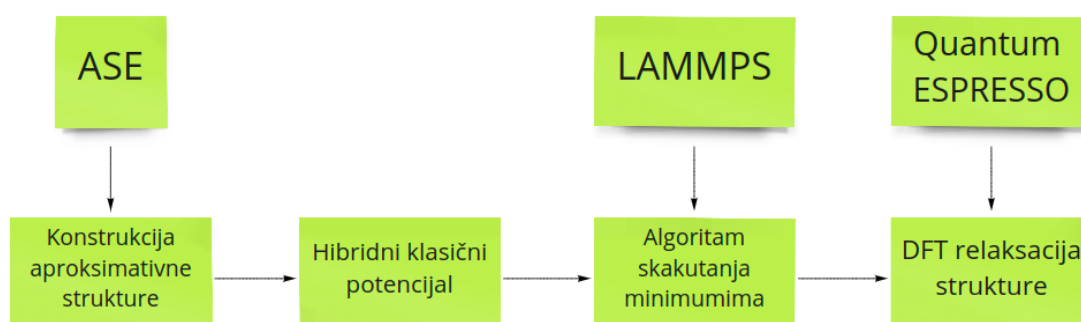


Slika 2.2: Ruddlesden-Popper (lijevo) i Dion-Jacobson (desno) 2D perovskitne strukture. Žuti dio je anorganski sloj, crveni dijelovi su organske molekule, a crni NH_3^+ su amini koji ih povezuju. Preuzeto iz [14].

Najčešće istraživani 2D perovskiti su Ruddlesden-Popper perovskiti (RPP), kod kojih su anorganski slojevi spojeni s dvoslojem monovalentnih kationa ($m = 2$ u gornjoj

formuli) koji se međusobno vežu slabim van der Waalsovima silama. U RPP fazi anorganski susjedni slojevi često imaju odmak u ravnini za pola oktaedarske jedinične duljine. S druge strane organski spojevi s dvije amonijeve grupe mogu direktno spajati anorganske slojeve što dovodi do stabilnijih Dion-Jacobson perovskita (DJP) koje u ovom radu istražujemo. Susjedne anorganske ravnine u DJP fazi nemaju odmak u ravnini i nalaze se direktno jedna iznad druge (slika 2.2). Popis dosad otkrivenih organskih kationa koji se mogu koristiti u sintezi RPP ili DJP struktura se može potražiti u [15] na stranici 8.

2.2 Proces rada

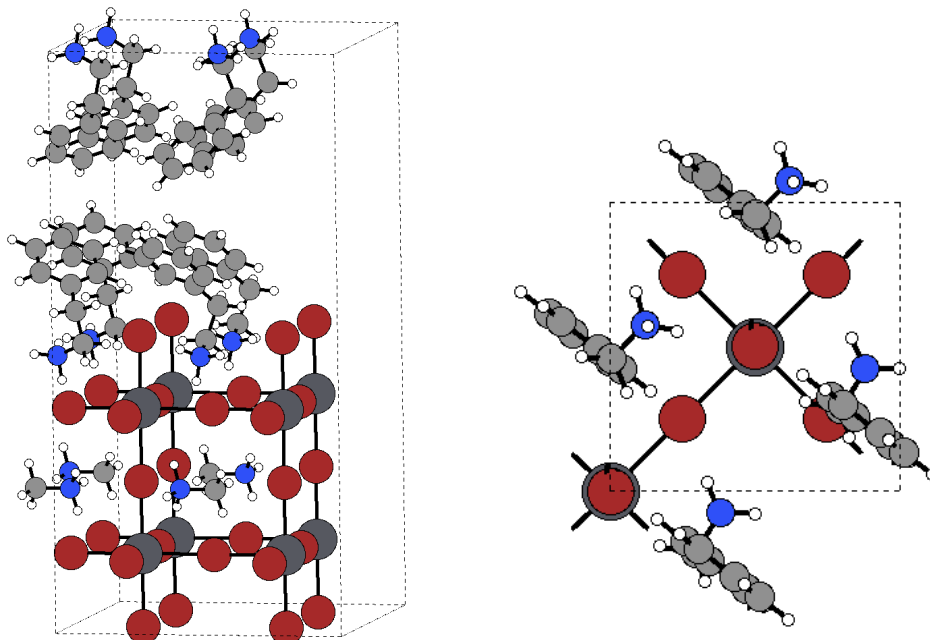


Slika 2.3: Shematski prikaz procesa iznesenog u ovom radu.

Kratki pregled kako pristupamo ovom problemu i koji će biti detaljnije opisan u ovom radu se može vidjeti na slici 2.3. Započinje se sa pisanjem programa, uz pomoć ASE [16] (eng. *Atomic Simulation Environment*) python paketa, kojim automatski i brzo stvaramo aproksimativne strukture željenih Dion-Jacobson perovskita (DJP). Za napravljene aproksimativne strukture se zatim konstruira hibridni klasični efektivni potencijal. Anorganski dio potencijala se konstruira po uzoru na literaturu za 3D perovskit. Za organski dio konstruiramo GAFF potencijal, koji treba informaciju o raspodjeli naboja organske molekule koja se računa DFT-om pomoću programa za računalnu kemiju Gaussian [17]. Aproksimativna struktura i izračunati potencijal su nam potrebni za pokretanje algoritma skakutanja minimumima kojim tražimo globalni minimum strukture. Za korake u algoritmu gdje je potrebno raditi molekularnu dinamiku koristimo program LAMMPS [18] (eng. *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Nakon što algoritam nađe set lokalnih minimuma, struktura najboljeg minimuma se sprema i koristi za pokretanje DFT relaksacije strukture

pomoću programskog paketa Quantum ESPRESSO [19].

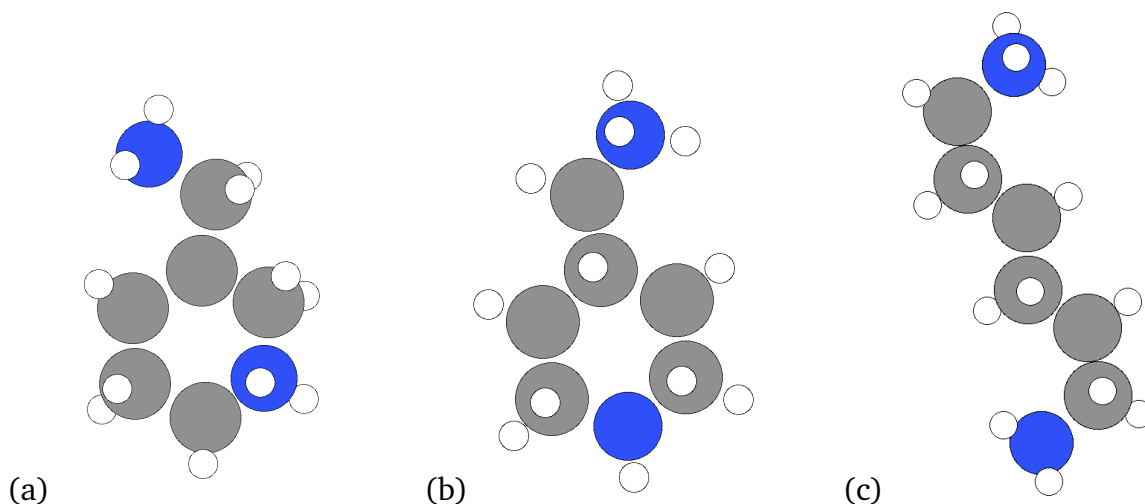
2.3 Konstrukcija aproksimativnih početnih struktura



Slika 2.4: RPP šablona s 2×2 običnom jediničnom ćelijom i parametrom debljine $n=2$.

Konstrukcija aproksimativnih struktura je napravljena pomoću programa koji sam napravio koristeći ASE (Atomic Simulation Environment) paketa za python programski jezik. ASE paket ima razne module kojima se mogu graditi, manipulirati, rotirati i vizualizirati atomske strukture te analizirati atomske simulacije. Prije nego se prva aproksimativna struktura napravi potrebno je napraviti knjižnicu struktura koje će služiti kao šablone. Sve šablonske strukture imaju anorganski sloj napravljen od $PbBr_3$ oktaedara s MA molekulom između (osim u slučaju $n=1$ strukture gdje MA izostaje). U knjižnici šablona imamo strukturu za svaku kombinaciju niza parametara: (a) debljina anorganskog sloja n ($n=1, 2, 3$); (b) jedinična ćelija ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$), (2×2) ili (1×1); (c) veličina u z smjeru (jedan ili dva sloja). Jedinična ćelija ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) ima duljinu i širinu ćelije $2 \times$ duljinu Pb-Pb veze, pa se u jediničnoj ćeliji u anorganskom jednosloju nalaze četiri organske molekule, tj. (u slučaju $n=1$) četiri $PbBr_3$ oktaedra, na slici 2.4 se vidi primjer 2×2 jedinične ćelije ($n=2$ jednosloj).

Pri pokretanju programa korisnik treba opskrbiti strukturu organske molekule u .xyz ili .traj formatu, te odrediti parametre strukture koju želi. Osim parametara



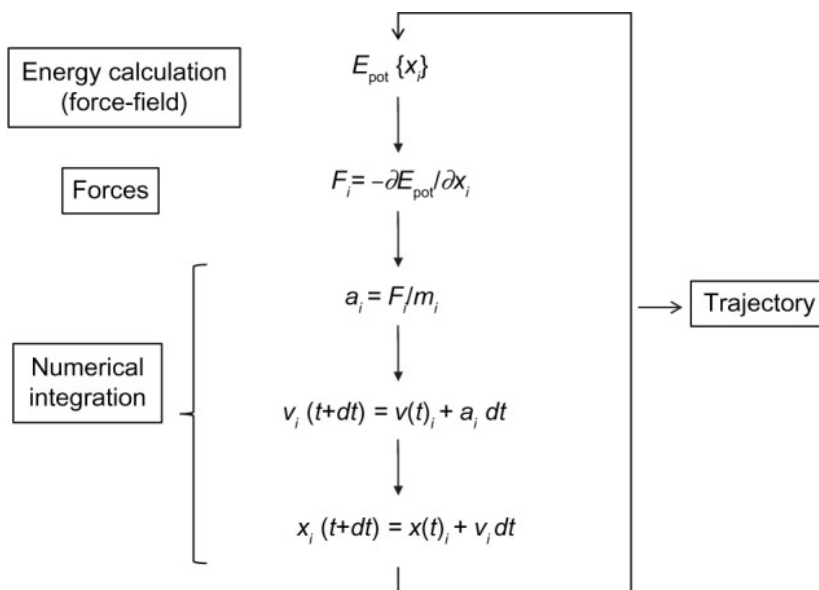
Slika 2.5: (a) $3AMP^{2+}$, (b) $4AMP^{2+}$, (c) HDA^{2+}

spomenutih kod opisa knjižnice šablona, dodatni parametri koji se mogu izabrati su: (d) vrsta pomaka anorganskih slojeva jedan naspram drugog u xy ravnini (dostupno samo ako je opcija (c) veličina u z smjeru postavljena na dvosloj) običan/pomaknut (eng. *regular/offset*), (e) alternirajuće organske molekule ili ne, tj. želimo li da je svaka druga organska molekula zrcalno preslikana naspram xy ravnine (bitna opcija za nesimetrične molekule). Na temelju željenih parametara uveze se potrebna šablonska struktura u ASE okruženje, zatim se vrši detekcija najbližih susjeda svakog atoma te se odredi koji dio strukture pripada anorganskom sloju, a koji organskom. Sprema se samo anorganski dio, a na mjesto organskog kationa ubacujemo željeni organski kation, u našem slučaju to su $3AMP^{2+}$ (3-(aminometil)piperidin, eng. *3-(aminomethyl)piperidinium*), $4AMP^{2+}$ (4-(aminometil)piperidin, eng. *4-(aminomethyl)piperidinium*) i HDA^{2+} (heksan-1,6-diamonij, eng. *hexane-1,6-diammonium*), prikazani na slici 2.5.

Strukture molekula $3AMP^{2+}$, $4AMP^{2+}$ i HDA^{2+} su pronađene u radu [12] (stranica 8 i 9), a .cif datoteke su preuzete sa stranice Crystallography Open Database [20]. Nakon što program opskrbimo s organskom molekulom i odredimo parametre program nam vrati aproksimativnu strukturu željenog Dion-Jacobson perovskita. Napravljene kod za stvaranje aproksimativnih početnih struktura je dostupan na mom github profilu (<https://github.com/bruno-mladineo/classical-DJP>).

2.4 Klasična molekularna dinamika

Molekularna dinamika (MD) je metoda analize gibanja atoma i molekula kompjuterskim simulacijama. Od svog osnutka 70-ih MD se brzo razvijala od stotinjak atoma do danas kada je moguće simulirati biološki relevantne sustave od 500 000 atoma na superračunalima [21]. Razlog ovog drastičnog povećanja mogućih simuliranih sustava je kombinacija razvoja tehnologije i jednostavnosti algoritama MD (slika 2.6).



Slika 2.6: Osnovni algoritam molekularne dinamike, preuzeto iz [21]

Nakon što se početna struktura postavi (ili metodom opisanom u prethodnom poglavlju ili na neki drugi način) računaju se sile koje djeluju na svaki atom derivacijom jednadžbi polja sila (potencijala), koje su određene strukturom sustava. Polja sila su kompleksne jednadžbe, ali se lako računaju. Upravo je ta jednostavnost klasičnog potencijala kojim modeliramo sustav ključna za brze izračune čak i velikih sustava. Odabir parametrizacije je ključan za dobar potencijal te ovisi o atomu i okruženju u kojem se nalazi. Nakon što se izračunaju sile na svaki atom može se odrediti akceleracija i brzina atoma koristeći klasične Newtonove zakone. Svaki korak simulacije molekularne dinamike se odvija u vremenskim inkrementima koji, da bi se izbjegle numeričke nestabilnosti pri promjeni položaja atoma, moraju biti manji od gibanja najbržega atoma u sustavu, što je obično između 1 i 2 fs.

Kao što je spomenuto, za brzu i fizikalno relevantnu klasičnu molekularnu dinamiku odabir dobrog klasičnog interatomskeg potencijala (polja sila) je ključan. U ovom radu proces stvaranja potencijala počinje s DFT izračunom organske molekule

u Gaussian programu za računalnu kemiju [17] koji određuje raspodjelu naboja u molekuli. Jednom kad je raspodjela naboja za organsku molekulu izračunata ona se sprema i može se koristiti ponovno bez potrebe za ponavljanjem ovog dijela stvaranja potencijala. Nakon toga, pomoću izračunate raspodjele naboja organske molekule konstruiramo GAFF potencijal organskoga dijela sustava. Potencijal za anorganski dio perovskita se preuzme iz literature za 3D perovskit. Po uzoru na objavljene radove [22] [23] hibridni klasični potencijal modeliramo kao sumu dva dijela. Prvi je nevezujući potencijal koji ovisi samo o udaljenosti između jezgara, a drugi je vezujući potencijal koji uključuje veze, dihedralne i kuteve opisane GAFF-om [24], što je generalizacija AMBER polja sila za male organske molekule. Položaj jezgri označavamo sa $\{\mathbf{R}\} := (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$, pa generalna forma ukupnog potencijala glasi

$$U(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N U_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) + U_{vezujući} \quad (2.1)$$

gdje je $R_{ij} := |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$. U ovoj aproksimaciji elektronski stupnjevi slobode su implicitni (ubačeni) u efektivne interakcije jezgri. Nevezujući potencijal U_{ij} možemo rastaviti na tri dijela, na anorgansko-anorganski, U_{ij}^{AA} , anorgansko-organski U_{ij}^{AO} i organsko-organski potencijal U_{ij}^{OO} :

$$U_{ij} = U_{ij}^{AA} + U_{ij}^{AO} + U_{ij}^{OO} \quad (2.2)$$

Anorgansko-anorganski potencijal je dan formulom:

$$U_{ij}^{AA}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (2.3)$$

Prva dva člana predstavljaju Buckinghamov potencijal; prvi član dolazi od Paulijevog odbijanja na malim udaljenostima, a drugi od van der Waals interakcije ($A_{ij}, \rho_{ij}, c_{ij}$ su parametri modela). Posljednji član je Coulombova sila. Kombinacija Buckinghamovog i Coulombovog potencijala je čest izbor za modeliranje ionskih sustava. Anorgansko-organska interakcija je modelirana s:

$$U_{ij}^{AO}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.4)$$

Pored Buckingham i Coulombovog potencijala dodan je i član koji predstavlja Lennard-Jones potencijal. Buckingham i Coulomb potencijale koristimo za (Pb, Br) - (C, N) interakcije, dok Coulombov i Lennard-Jones potencijale koristimo za (Pb, Br) - H interakcije. Nevezujući organsko-organski potencijal se opisuje samo Lennard-Jones i Coulombovim potencijalom:

$$U_{ij}^{OO}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.5)$$

Nevezujući potencijali djeluju kao što je navedeno do udaljenosti r_c , a nakon nje u obzir uzimamo samo dugodosežni Coulombov potencijal te njega računamo sa P³M algoritmom [25]. Vezujući potencijal primjenjujemo samo na organsku molekulu i ima sljedeću formu:

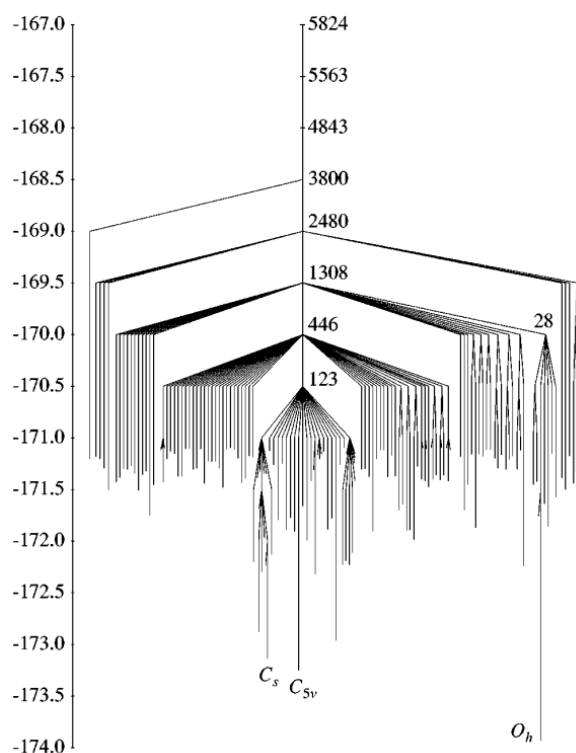
$$\begin{aligned} U_{vezujući} = & \sum_{ij}^N K_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \\ & + \sum_{ijk}^N K_{ijk}^a (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\ & + \sum_{ijkl}^N K_{ijkl}^d (1 + \cos(n_{ijkl}\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Izraz opisuje veze, kutove i dihedrale. R_{ij} su udaljenosti dvaju tijela, θ_{ijk} su kutovi između tri tijela, a ϕ_{ijkl} su dihedrale četiri tijela, a ostali faktori su GAFF parametri. Nevezujući parametri za Pb-Pb i Br-Br interakcije su preuzeti iz članka Hata *et al.* [22] u kojem je konstruiran klasični potencijal za 3D perovskit MAPbBr₃. Nevezujući parametri za interakcije među različitim vrstama atoma se dobivaju preko Lorentz-Berthelot pravila miješanja [26, 27]. Korištenjem parametara za 3D perovskit unosimo dodatnu grešku u potencijal, ali zauzvrat imamo mogućnost ekstremno brze konstrukcije potencijala u nekoliko sekundi. U konačnici dobivamo LAMMPS datoteku s podacima o strukturi i potencijalu sustava.

2.5 Predviđanje kristalne strukture

Predviđanje kristalne strukture (eng. *Crystal structure prediction* - CSP) je područje istraživanja koje se bavi određivanjem kristalne strukture krutina iz prvih principa. Još

od 1950-ih znanstvenici fizikalnih znanosti (fizike i kemije) rade na pronalasku pouzdanih metoda predviđanja kristalne strukture materijala, polazeći samo od znanja kemijskog sastava. Iako se njihov neuspjeh do prošlog desetljeća smatrao skandalom znanstvene zajednice [28], razvoj tehnologije i noviji modeli su se pokazali dovoljno uspješnima da su prešli iz prostora samo znanstvene rasprave u industriju gdje se koriste, među drugim primjenama, u dizajnu lijekova (eng. *drug design*).



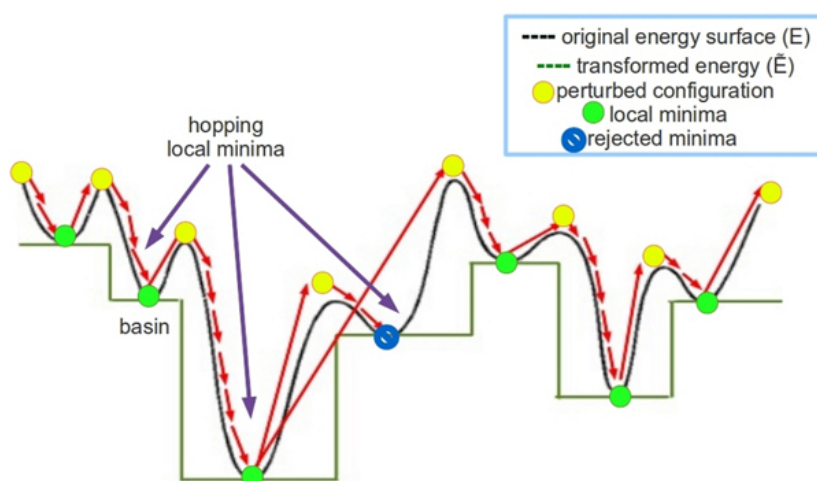
Slika 2.7: Graf povezanosti lokalnih minimuma strukture LJ-38. Samo je 150 od 6000 minimuma (i 8633 tranzicijska stanja) s najnižom energijom prikazano. Brojevi uz čvorove označavaju koliko minimuma predstavljaju, preuzeto iz [29].

Iako područje predviđanja kristalne strukture obično počinje od nasumičnih struktura, metoda izložena u ovom radu pripada podgrupi gdje se koriste neke početne pretpostavke, naime pretpostavljamo da je materijal koji tražimo 2D strukture gdje se izmjenjuju anorganski i organski slojevi. Cilj CSP metoda (od genetičkog/evolucijskog algoritma do simuliranog aneliranja) jest efikasno pretraživanje konfiguracijskog prostora da bi se pronašla područja strukture niskih energija [30]. Kao što su u svom radu Doye *et al.* [29] pokazali istražujući 38-atomni Lennard-Jones klaster, ploha potencijalne energije je kompleksna, ali ima karakteristične strukture lijevaka gdje se lokalni minimumi strukture grupiraju zajedno. Kao što se može vidjeti na slici 2.7 karakteristični lijevci na plohi potencijalne energije predstavljaju problem Markovljevim

termodinamičkim algoritmima pretraživanja plohe potencijalne energije. Problem je što detaljan pregled lako rezultira zapinjanjem u lijevku, dok algoritmi koji lako prelaze potencijalne barijere između lijevaka često imaju manu da opetovano prelaze preko istih minimuma.

2.5.1 Algoritam skakutanja minimumima

Algoritam skakutanja minimumima (eng. *minima hopping*) je efikasna i jednostavna metoda globalne optimizacije (metoda predviđanja kristalne strukture). U algoritmu skakutanja po minimumima (ASM) za danu početnu strukturu se naizmjenično radi molekularna dinamika i lokalna optimizacija strukture, nakon kojih struktura mora zadovoljiti zadani kriterij da bi bila prihvaćena kao novi lokalni minimum plohe potencijalne energije (PPE). U slučaju da sustav u prijašnjem ciklusu nije pronašao novi minimum u novom izvršavanju molekularne dinamike sustavu dodajemo kinetičku energiju u nadi da će to biti dovoljno da se prevlada potencijalna barijera i sustav dobije pristup novom dijelu kompleksne PPE. Originalnu ASM metodu je opisao Goedecker u [31], no u ovom radu se koristi modifikacija varijante ASM-a zvanom algoritam skakutanja po minimumima s ograničenjima koju je razvio Peterson [32]. Navedeni ASM implementira ograničenja bazirana na Hookeovom zakonu da se određeni dijelovi sustava ne odvoje ili raspadnu. Time se efektivno konfiguracijski prostor koji istražujemo smanjuje samo na dio koji nas zanima. Konkretno, mogu se uvesti dodatne harmoničke sile koje vežu anorganski dio sustava u perovskitnu strukturu. U ovom radu nismo koristili mogućnost takvih ograničenja.



Slika 2.8: Shema funkcioniranja algoritama skakutanja minimumima dok prelazi plohu potencijalne energije.

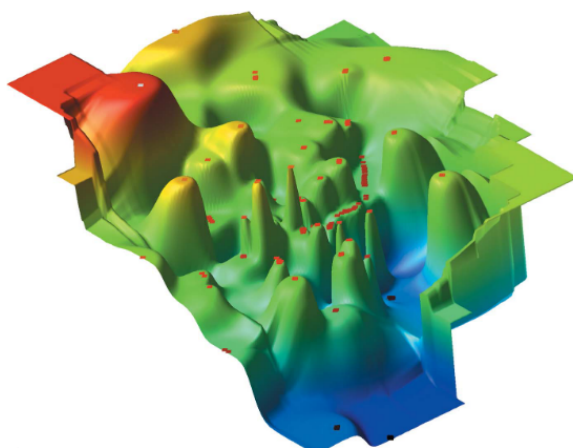
Simulacije molekularne dinamike su rađene u programu LAMMPS za izotermalno-izobarni ansambl (NPT) kako bi se varirale i ćelija i položaji atoma pa tako istražujemo širi konfiguracijski prostor (za NVE/NVT ansambl ćelija bi bila fiksna tokom MD). Tokom optimizacionog koraka optimiziramo i jediničnu ćeliju i lokalnu geometriju. Kada se proces pokrene program uzme aproksimativnu strukturu koja je stvorena te prvo na njoj čini optimizaciju strukture, ali s povećanim pragom prihvatljivosti jer uzimamo u obzir da je aproksimativna struktura vjerojatno daleko od lokalnog minimuma. Svaki proces molekularne dinamike počinje sa strukturom za koju je pronađen posljednji minimum PPE, svakom atomu se nasumično dodjeli početna brzina tako da odgovara Maxwell-Boltzmanovoj raspodjeli za temperaturu T . Temperatura za prvu MD nakon što je pronađen lokalni minimum je 50 K. Ako se s tom temperaturom ne nađe novi prihvaćeni minimum, T se povećava za faktor $\times 1.1$. Nakon MD radi se optimizacija strukture i provjerava se je li u pitanju novi minimum ili ne, shematski prikaz se može vidjeti na slici 2.8. Dva kriterija moraju biti zadovoljena da bi se nova struktura razmatrala za novi lokalni minimum. Prvo promatramo energiju kandidatne strukture nazvane $E_{kandidat}$ i uspoređujemo je s energijom $E_{posljednja}$ posljednje strukture koja je prihvaćena za lokalni minimum. Ako je $E_{kandidat} > E_{posljednja} + E_{razlika}$ onda strukturu odbacujemo zbog previsoke energije. Ako struktura zadovolji prvi kriterij onda se vrši usporedba strukture sa svim prihvaćenim minimumima. Usporedba strukture se radi pomoću metode zvane "Oganovljevi otisak prsta" (eng. *Oganov fingerprint*) [33]. Pomoću ove metode svakoj strukturi se može izračunati jedinstveni vektor u apstraktnom vektorskom prostoru kojeg zovemo "otisak prsta". Pomoću tih vektora zatim možemo uspoređivati sličnost različitih struktura gledajući njihovu kosinus udaljenost χ (dvije strukture su u potpunosti iste ako ima je $\chi = 0$). Ako je kosinus udaljenost kandidatne strukture do nekog od do sad pronađenih minimuma manja od praga, kandidat može zamijeniti (samo) posljednji pronađeni minimum. I to samo ako zadovoljava tri kriterija:

- 1) ako je kosinus udaljenost od svih do sad pronađenih minimuma minimalna za posljednji pronađeni minimum,
- 2) ako je energija niža od posljednjeg pronađenog minimuma i,
- 3) ako je kosinus udaljenost od pretposljednog minimuma veća od praga.

Na ovaj način se izbjegne uočeno ponašanje algoritma da dva minimuma približava, a zatim spoji u jedan. Proces se vrti dok se ne izvrši MH_{steps} broj ciklusa

algoritma skakutanja po minimumima ili dok se ručno ne zaustavi ako se primijeti da se struktura raspala uslijed prevelike temperature. Zbog toga što pamtimo pronađene minimume i pri svakom ciklusu novu strukturu uspoređujemo sa spremjenim (P) možemo biti sigurni da će algoritam prebrisati cijelu (ili barem veliki dio) PPE u potrazi za globalnim minimumom, to je isto razlog zašto algoritam skakutanja minimumima pripada u ne-Markovljeve termodinamičke algoritme.

2.5.2 Oganovljev otisak prsta



Slika 2.9: Primjer plohe potencijalne energije (PPE) gdje su točke dvodimenzionalne projekcije struktura u prostoru otiska prsta, preuzeto iz [33].

Cilj Oganovljevog otiska prsta (eng. *Oganov fingerprint*) je transformirati strukturu iz konfiguracije u realnom prostoru u apstraktni, visokodimenzionalni vektorski prostor zvan prostor otiska prsta. U tom prostoru svaka struktura je reprezentirana točkom čije su koordinate dobivene iz kristalne strukture. Karakteristika naše implementacije Oganovljevog otiska prsta je zanemarivanje atoma vodika jer se pokazalo da unose previše šuma u izračun, a njihovim izostavljanjem ne gubimo funkcionalnost. Udaljenost točaka u prostoru otiska prsta se može interpretirati kao sličnost struktura u realnom prostoru te se time strukture mogu grupirati po sličnosti, efektivno prekrivajući cijeli lijevak struktura na plohi potencijalne energije jednom strukturom (ako prag sličnosti stavimo dovoljno velik). Oganovljen otisak prsta je baziran na korelacijskoj funkciji dvaju tijela i konstruiran je tako da je otisak prsta dodijeljen strukturi neovisan o (1) translaciji i rotaciji strukture, (2) izboru jedinične ćelije među ekvivalentima, (3) redoslijedu zapisivanja i koordinatnih osi i atoma u ćeliji,

(4) inverziji i zrcaljenju strukture. Udaljenost u prostoru otiska prsta i time definirana sličnost struktura dana je kosinusom udaljenosti [33].

2.6 Teorija funkcionala gustoće - DFT

Teorija funkcionala gustoće (eng. *Density Functional Theory* - DFT) je metoda modeliranja kvantno-mehaničkih sustava često korištena u fizikalnim znanostima za istraživanje elektronske strukture sustava s mnogo čestica. Osnovna ideja u pozadini cijelog DFT-a je da se bilo koje svojstvo sustava mnogo interagirajućih čestica može smatrati funkcionalom gustoće osnovnog stanja $n_0(\vec{r})$, tj. jedna skalarna funkcija položaja $n_0(\vec{r})$, u osnovi, određuje sve informacije o sustavu. Hohenberg i Kohn su u svom radu [34] izveli dokaz postojanja takvih funkcionala, no nažalost nisu pokazali kako bi se ti funkcionali odredili, sve dok Kohn i Sham nisu napravili ansatz [35] kojim se mogu napraviti aproksimativni funkcionali osnovnog stanja.

2.6.1 Uvod

Razmatranja bilo kojeg materijal na atomskoj razini počinjemo s hamiltonijanom sustava (2.7) [36].

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.7)$$

U ovoj osnovnoj jednadžbi gdje zanemarujemo spinske i relativističke efekte, elektroni su indeksirani malim, a jezgre velikim slovima. Od navedenih 5 članova, prvi i četvrti su kinetičke energije elektrona i jezgara, treći i peti su pozitivni doprinosi potencijalnoj energiji zbog odbijanja čestica istog naboja te drugi član koji je negativan zbog privlačenja čestica različitog naboja.

Na hamiltonijan primjenjujemo standardnu Born-Oppenheimer aproksimaciju u kojoj se zbog razlike mase elektrona i jezgara pretpostavlja da je kinetička energija jezgri zanemariva naspram kinetičke energije elektrona. Hamiltonijan koji ostaje sastoji se od kinetičke energije elektrona i 3 potencijalna doprinosa:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}, \quad (2.8)$$

gdje indeks e označava elektrone, a n jezgre. Nerelativističke kvantne sustave opisujemo vremenski ovisnom Schrödingerovom jednažbom:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\{\vec{r}_i\}, t), \quad (2.9)$$

Rješenja su antisimetrične valne funkcije oblika:

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, t) = \psi(\{\vec{r}_i\}) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}. \quad (2.10)$$

Poznavajući oblik rješenja, možemo izračunati očekivanu vrijednost opservable \hat{O} :

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (2.11)$$

Gdje smo pretpostavili da su valne funkcije normirane. Skalarni produkt i očekivana vrijednost u bra-ket notaciji podrazumijeva integraciju valnih funkcija po svim koordinatama. Prvo definiramo operator gustoće elektrona:

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.12)$$

Ako uzmemo u obzir sve spomenuto i kao opservablu uzmemo energiju definiranu jednažbom hamiltonijana u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji (2.8), očekivanu vrijednost energije možemo zapisati kao funkcional na sljedeći način:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T}_e \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \langle \hat{V}_{nn} \rangle + \int V_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r. \quad (2.13)$$

Bitno je uočiti da se u ukupnom izrazu za energiju interakcija jezgara i elektrona V_{ne} može zapisati kao integral umnoška potencijala i gustoće čestica.

Dva poznata pristupa teoriji mnoštva čestica su Hartreejeva i Hartree-Fockova aproksimacija.

Zanimljivo je da su se funkcionali gustoće stanja istraživali i prije nego se sama teorija počela razvijati. Llewellyn Thomas i Enrico Fermi su napravili svoj semi-klasični model za istraživanje elektronske strukture sustava mnogo tijela, Paul Dirac je kasnije dodao član koji predstavlja energiju izmjene i sve to čak trideset godina prije nego su Hohenberg i Kohn objavili svoj teorem. Thomas-Fermi-Dirac aproksimacija pretpostavlja da je kinetička energija elektrona jednaka kinetičkoj energiji u homogenom

neinteragirajućem plinu i gustoća jednaka lokalnoj gustoći neinteragirajućeg plina (prvi član u jednadžbi (2.14)). Energija izmjene elektrona je zamijenjena lokalnom izmjenom (treći član), a energija korelacije elektrona je zanemarena. Konačan izraz za energiju u obliku funkcionala je oblika:

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + C_2 \int d^3r n(\vec{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.14)$$

gdje su C_1 i C_2 poznate konstante [36]. Četvrti član je Hartreejeva energija.

2.6.2 Hartreejeva i Hartree-Fockova aproksimacija

Svojstvena stanja sustava i njihove svojstvene energije su određene minimumima jednadžbe (2.13), a uz definiranu valnu funkciju mogu se računati varijacijskim principom:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0 \quad (2.15)$$

U Hartreejevoj aproksimaciji varijacijska valna funkcija je produkt jednočestičnih valnih funkcija:

$$\psi(\{\vec{r}_i\}) = \prod_i \phi_i(\vec{r}_i). \quad (2.16)$$

Koristimo Hartreejeve atomske jedinice $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$. Ubacivanjem u izraz za energiju i variranjem po ϕ_i^* dobivamo:

$$\left\{ \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i + U_i(\vec{r}_i) \right] + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|r_j - r_i|} d^3r \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i). \quad (2.17)$$

Zadnji se član s lijeve strane zove Hartreejev operator $V_H(\vec{r}_i)$ i predstavlja pozitivan doprinos energiji zbog odbijanja i-tog elektrona sa svim ostalim j-tim elektronima. U toj aproksimaciji pojedini se elektron giba u kulonskom potencijalu jezgara i ostalih elektrona. Rezultat za ukupnu energiju u Hartreejevoj aproksimaciji je suma jednočestičnih energija umanjena za energiju interakcije elektrona jer je ona dva puta

uračunata u jednočestične energije:

$$E(\{\phi_i\}) = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_i \phi_j | V_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | V_H | \phi_i \rangle. \quad (2.18)$$

Nedostatak Hartreejeve aproksimacije je to što varijacijska valna funkcija (2.16) ne zadovoljava Paulijev princip isključenja. Dodatni nedostaci su to što se njome ne mogu opisati ni zasjenjenja ni korelacije.

U Hartree-Fockovoj aproksimaciji (HFA) varijacijska valna funkcija opisana je Slaterovom determinantom:

$$\psi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.19)$$

U tom slučaju se može pokazati da izraz za interakciju elektrona ima oblik:

$$\sum_{i \neq j} \langle \psi | V_{ij} | \psi \rangle = \int \frac{d^3 r d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i \neq j} \{ |\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2 - [\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}')] [\phi_j(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}')] \}. \quad (2.20)$$

Prvi član u zagradi predstavlja Hartreejev operator, a dodatni član predstavlja energiju izmjene koja je posljedica antisimetričnosti valne funkcije dobivene Slaterovom determinantom. Izraz ne uzima u obzir spin čestica.

Koristeći matrice gustoće možemo jednostavnije zapisati Hamiltonijan interakcije, no sada matrica gustoće koja opisuje interakciju čestica različitog spina jednaka je nuli: $\rho_{s,s'}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta_{s,s'} \rho_s(\vec{r}, \vec{r}')$. Ako to uzmemo u obzir, za hamiltonijan interakcije dobiva se izraz:

$$\langle \hat{H}_{int} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int \frac{d^3 r d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\rho_{s,s'}(\vec{r}) \rho_{s,s'}(\vec{r}') - |\rho_{s,s'}(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \right]. \quad (2.21)$$

Hartree-Fockova aproksimacija zadovoljava Paulijev princip isključenja i daje bolje rezultate, no za veliki broj čestica varijacijske valne funkcije postaju prekompleksne za korisno razmatranje sustava. Nadalje, jednočestične energije u HFA imaju logaritamski singularitet, što je nefizikalni rezultat, no to se može popraviti pretpostavkom da je interakcija čestica zasjenjena.

2.6.3 Hohenberg-Kohn teoremi

Pierre Hohenberg i Walter Kohn 1964. su godine objavili dva teorema [34] koja predstavljaju temelj teorije funkcionala gustoće. Njihov cilj je bio stvaranje egzaktna teorije sustava mnogo tijela.

Teorem 1. *Za svaki sustav čestica u vanjskom potencijalu postoji do na konstantu jedinstveno definiran potencijal $V_{ext}(\vec{r})$ određen gustoćom čestica u osnovnom stanju $n_0(\vec{r})$.*

Dokaz. Pretpostavimo da postoje dva različita vanjska potencijala V_1 i V_2 definirana istom gustoćom čestica. Obzirom da su potencijali različiti, u ta dva slučaja razlikuju se i hamiltonijani sustava i valne funkcije za koje je pretpostavljeno da vode na istu gustoću čestica u osnovnom stanju $n_0(\vec{r})$. Ako označimo sa ψ_1 i ψ_2 valne funkcije osnovnog stanja za svaki potencijal, očito je da osnovno stanje jednog sustava nije istovremeno i osnovno stanje drugog. Stroga nejednakost vrijedi ako osnovna stanja nisu degenerirana:

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle. \quad (2.22)$$

Zadnji izraz može se zapisati kao:

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int d^3r [V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})] n_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Iz jednadžbe (2.22) vrijedi:

$$E_1 < E_2 + \int d^3r [V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})] n_0(\vec{r}). \quad (2.24)$$

Analogno se dobije nejednadžba za energiju E_2 :

$$E_2 < E_1 + \int d^3r [V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})] n_0(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Sumiranjem zadnja dva izraza dobiva se kontradiktorna nejednakost:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (2.26)$$

Kontradikcijom je dokazano da je vanjski potencijal V_{ext} jednoznačno definiran. Slijedi da su hamiltonijan i višestruke valne funkcije isto jednoznačno definirane i

nadalje da se sva svojstva sustava mogu jedinstveno odrediti iz $n_0(\vec{r})$. \square

Teorem 2. Funkcional energije sustava $E[n]$ koji ovisi o gustoći čestica $n(\vec{r})$ definiran je za svaki vanjski potencijal $V_{ext}(\vec{r})$. Energija osnovnog stanja sustava odgovara globalnom minimumu funkcionala koji je određen gustoćom čestica u osnovnom stanju $n_0(\vec{r})$.

Dokaz. Funkcional energije možemo zapisati kao:

$$E[n] = T[n] + E_{ee}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{nn}. \quad (2.27)$$

Prvi dio jednadžbe možemo zapisati kao zaseban Hohenberg-Kohn funkcional

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.28)$$

u kojem su uključene sve unutarnje energije (kinetička i potencijala) interagirajućeg sustava elektrona. Funkcional je po konstrukciji univerzalan jer su kinetička energija i energija interakcije funkcionali samo gustoće stanja.

Za sustav s vanjskim potencijalom V_1 , pripadnom gustoćom čestica u osnovnom stanju n_1 i valnom funkcijom ψ_1 , funkcional F_{HK} je jednak:

$$E_1 = F_{HK}[n_1] = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle. \quad (2.29)$$

Razmotrimo li sada sustav s drugom gustoćom n_2 , što povlači i drugačiju valnu funkciju ψ_2 . Odmah slijedi da je energija ovog sustava E_2 viša od E_1 :

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = E_2. \quad (2.30)$$

Čime je dokazano da je energija sustava minimalna za gustoću čestica u osnovnom stanju. Poznavanjem F_{HK} i variranjem ukupne energije (2.27) po gustoći čestica mogu se dobiti egzaktni vrijednosti gustoće i energije u osnovnom stanju. \square

2.6.4 Kohn-Sham jednadžbe

Walter Kohn i Lu Jeu Sham su 1965. predložili model u kojem se problem mnoštva čestica zamjeni sa "zamjenskim" sustavom (eng. *auxiliary system*) neinteragirajućih čestica [35]. Ako uzmemo u obzir da elektroni mogu imati dvije vrijednosti spina,

hamiltonijan novog sustava je definiran:

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Ukupan broj elektrona je $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ te u osnovnom stanju elektroni popunjavaju najniža stanja energije ϵ_i^σ .

Prvi član u hamiltonijanu odnosi se na kinetičku energiju:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3r |\nabla \psi_i^\sigma(\vec{r})|^2, \quad (2.32)$$

a ukupan funkcional energije s doprinosima zbog potencijala $V^\sigma(\vec{r})$ je oblika:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int dr V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{nn} + E_{xc}[n]. \quad (2.33)$$

Integralni doprinos s V_{ext} posljedica je interakcije elektrona s jezgrama i vanjskim potencijalom za koji se pretpostavlja da ne ovisi o spinu. Hartreejeva energija poznata je otprije i javlja se zbog međusobne interakcije elektrona:

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.34)$$

a E_{nn} predstavlja konstantni doprinos zbog interakcije jezgara. Na ovaj način sve dobro definirane vrijednosti smo zapisali kao funkcionalne gustoće stanja, a svi efekti sustava više tijela izmjene i korelacije (eng. *exchange and correlation*) su stavljeni u posljednji član E_{xc} .

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.35)$$

Iz jednadžbe eksplicitno vidimo da je E_{xc} samo razlika između kinetičke i interne interakcijske energije stvarnog interagirajućeg sustava mnogo tijela s onima pomoćnog sustava nezavisnih čestica u kojem su elektron-elektron interakcije zamijenjene s Hartreejevom energijom.

Kohn-Sham jednadžbe dobivaju se primjenom varijacijskog postupka na funkcional energije, tj. minimizacijom po gustoći čestica ili efektivnom potencijalu. Obzirom da kinetička energija T_s kao funkcional eksplicitno ovisi o valnoj funkciji, a ostali su članovi funkcionali gustoće čestica, variranjem izraza i korištenjem lančanog deri-

viranja dobiva se izraz:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0. \quad (2.36)$$

Zbog različito usmjerenih spinova i ortogonalnosti valnih funkcija vrijedi uvjet:

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.37)$$

Koristeći sljedeće izraze:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma, \quad (2.38)$$

$$\frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (2.39)$$

jednadžba (2.36) može se svesti na problem svojstvenih vrijednosti, kao kod Schrödingerove jednadžbe:

$$H_{KS}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}), \quad (2.40)$$

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0, \quad (2.41)$$

s potencijalom oblika:

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \\ &= V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}^\sigma(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Jednadžbe (2.40), (2.41) i (2.42) su Kohn-Sham jednadžbe.

Ovim pristupom lakše je definirati energiju izmjene i korelacije kao posebni član:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}([n], \vec{r}) d^3r \quad (2.43)$$

koji se aproksimira funkcionalom lokalne ili skoro-lokalne gustoće. Veličina $\epsilon_{xc}([n], \vec{r})$ ovisi o lokalnoj gustoći $n(\vec{r}, \sigma)$ oko neke točke određene vektorom \vec{r} . Kada bi smo imali točan izraz za E_{xc} teorija bi davala egzaktne rezultate, no izraz je nepoznat pa su stoga razvijene razne aproksimacije.

2.6.5 LDA i GGA

Aproksimacija lokalne gustoće (eng. *Local density approximation* - LDA) [37] promatra elektrone u krutini blizu limesa homogenog elektronskog plina uz pretpostavku da su efekti izmjene i korelacije kratkog dosega. U tom slučaju se doprinosi energiji izmjene i korelacije mogu aproksimirati integralom (2.43) po cijelom prostoru uz $\epsilon_{xc}^{hom}([n], \vec{r})$ definiran kao kod homogenog elektronskog plina odgovarajuće gustoće u svakoj točki prostora. Ako se aproksimacija proširi za spin, dobiva se LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Izraz se može zapisati kao:

$$E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}([n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]) d^3r. \quad (2.44)$$

Funkcional E_{xc} je univerzalan jer se odnosi na opći slučaj homogenog elektronskog plina. Za dobivanje rezultata potrebno je izraziti energiju izmjene i korelacije kao funkciju elektronske gustoće, što se može do velike preciznosti dobiti Monte Carlo metodama [38].

Već LSDA aproksimacija daje dobre rezultate, no moguća su daljnja poboljšanja. U GGA (eng. *Generalized-gradient approximation*) aproksimacijama [39] E_{xc} se definira kao funkcional gustoće i apsolutne vrijednosti gradijenta gustoće:

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), |\nabla n^\uparrow(\vec{r})|, |\nabla n^\downarrow(\vec{r})|, \dots) d^3r. \quad (2.45)$$

Veličina $\epsilon_x^{hom}(n)$ odnosi se na energiju izmjene nepolariziranog plina, a F_{xc} je bezdimenzionalna funkcija koja ovisi o korištenom modelu GGA.

3 Implementacija

3.1 Parametri algoritma skakutanja minimumima

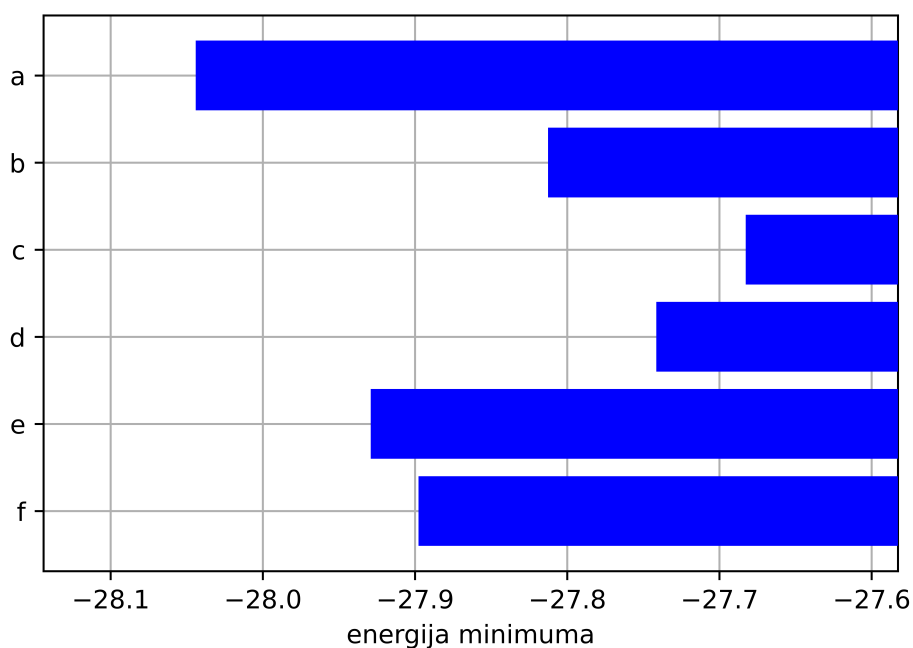
Kada razmatramo algoritam skakutanja minimumima, kao i puno drugih algoritama globalne optimizacije strukture, imamo određeni broj parametara koje zadajemo sustavu i kojim kontroliramo rezultat. Cilj nam je pronaći set parametara algoritma koji će pouzdano i brzo pronalaziti globalni minimum strukture koju mu damo. Parametre koje razmatramo dijelimo u dvije grupe, u prvu skupinu pripadaju fizikalni parametri (oni koji su implicitno određeni fizikom sustava u pitanju) parametri kao što su vremenski korak τ i temperatura T , a u drugu grupu stavljamo parametre koji će određivati način izvršavanja algoritma, a nisu fizikalni u podrijetlu, kao što je MH_{steps} broj ciklusa algoritma skakutanja minimumima ili χ_0 maksimalna kosinus udaljenost struktura koje smatramo istima. Od fizikalnih parametara u molekularnoj dinamici najvažniji je vremenski korak τ . Ako se vremenski korak postavi previsoko tada se u uzastopnim koracima akumulira numerička pogreška pa rezultati simulacije nisu vjerodostojni, no s druge strane ako se vremenski korak postavi prenisko tada će vrijeme računanja biti predugo da bi bilo isplativo. Obično se u simulacijama molekularne dinamike vremenski interval odabere tako da je kraći od karakterističnog vremena između dva sudara najbrže čestice u sustavu i iznosi oko 1 fs, u našim simulacijama neki od ciklusa se računaju na visokim temperaturama pa je vremenski interval postavljen na $\tau = 0.5$ fs. Sljedeći bitan parametar je temperatura koja je u algoritmu skakutanja minimumima dinamičan parametar koji se mijenja svaki ciklus te imamo druge parametre koji je određuju. Najniža temperatura i ona od koje sustav počinje kada nađe novi minimum je $T_0 = 50$ K, a parametar koji određuje koliko se temperatura poveća nakon ciklusa u kojem se nije našao novi minimum je $\beta = 1.1$. Ostali fizikalni parametri su standardni parametri za molekularnu dinamiku NTP sustava. Parametre koji nisu fizikalni u podrijetlu je teže odrediti jer nemamo dobre argumente zašto bi trebali biti takvi kakvi jesu, njih određujemo isprobavanjem više različitih kombinacija da vidimo koja kombinacija daje najbolji balans između brzine i točnosti. Parametri koje ćemo razmatrati su MH_{steps} broj ciklusa koje će algoritam napraviti prije nego se zaustavi, md_{min} broj minimuma, u svakom ciklusu, koje će sustav proći prije nego zaustavi molekularnu dinamiku tog ciklusa i χ_0 maksimalna kosinus udaljenost između dvije strukture, u prostoru otiska prsta, ispod koje

se smatraju istom strukturom.

MH_{steps}	md_{min}	χ_0	oznaka
100	4000	0.005	a
800	1000	0.001	b
50	8000	0.01	c
400	500	0.001	d
400	1000	0.001	e
200	2000	0.002	f

Tablica 3.1: Tablica setova različitih parametara koji su uspoređivani.

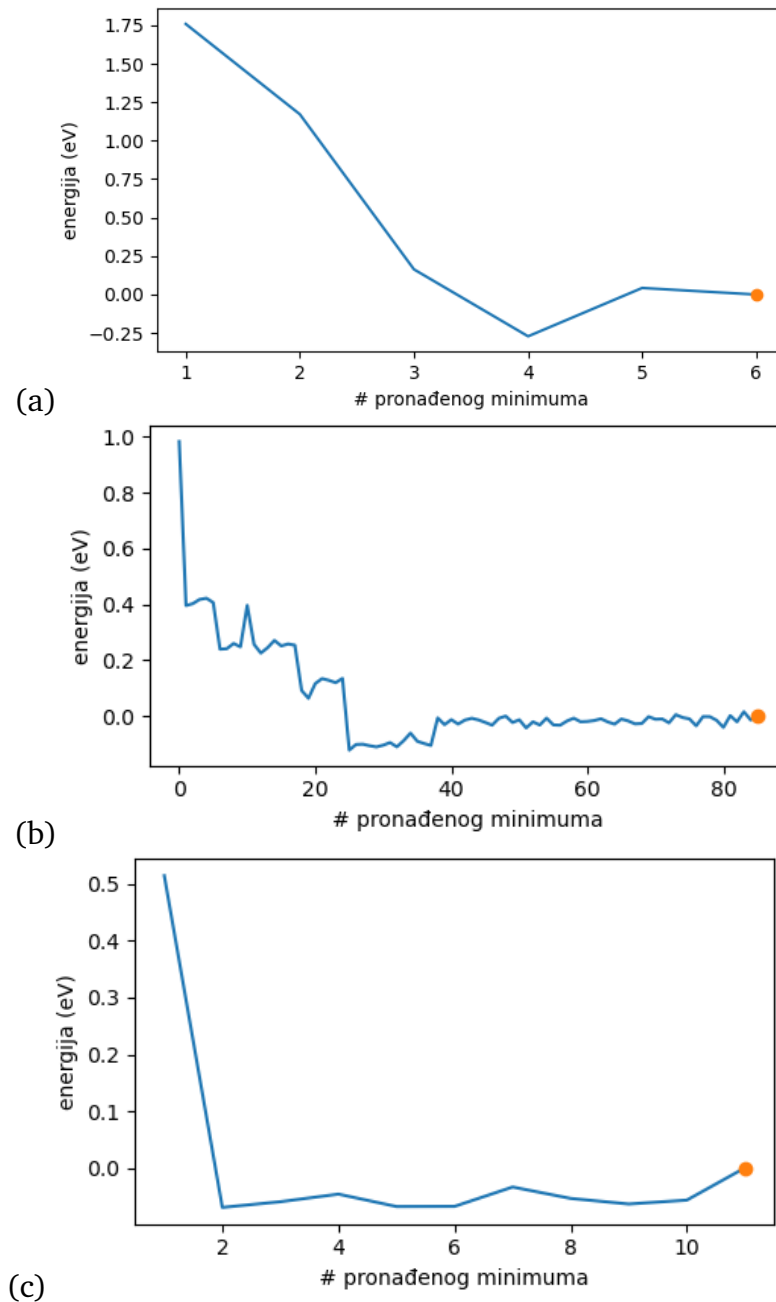
U tablici 3.1 se vidi 6 različitih kombinacija parametara s kojima je pokrenut algoritam skakutanja minimumima za strukturu DJ-perovskita (3AMP-organska molekula, $n=1$, dvoslojna 2×2 jedinična ćelija, alternirajuće organske molekule, bez pomaka u xy ravnini). Nakon što se algoritam izvrtio za svaki set parametara uspoređivane su energije pronađenih najboljih minimuma.



Slika 3.1: Graf usporedbe energija (po atomu Pb) najboljih minimuma za svaki set parametara. Oznake uz energije odgovaraju oznakama u tablici 3.1

Rezultati se mogu vidjeti na slici 3.1, najniži minimumi su pronađeni za parametre pod oznakom a, zatim e pa f. A kada uspoređujemo parametre s obzirom na vrijeme računanja gledamo na umnožak $MH_{steps} \times md_{min}$, jer je molekularna dinamika računalno najzahtjevniji dio algoritma skakutanja minimumima. Po tom pitanju tri najbolja seta parametara (a, e i f) su ekvivalentni pa je sveukupno najbolji set pa-

parametara $MH_{steps} = 100$, $md_{min} = 4000$ i $\chi_0 = 0.005$, te parametre ćemo koristiti nadalje u svim pokretanjima algoritma skakutanja minimumima.



Slika 3.2: Graf energija minimuma nađenih algoritmom skakutanja minimumima za parametre označene s a, b i c.

No i nakon što smo našli najbolji set parametara možemo dobiti vrijedne uvide daljnjim razmatranjima. Na grafovima 3.2 se mogu vidjeti svi minimumi i njihove energije pronađeni algoritmom skakutanja minimuma koristeći parametare a, b i c. Promatrajući graf za parametre c moglo bi se zaključiti da je algoritam jako brzo pronašao globalni minimum pa time i da je jako uspješan, no usporedbom energija s ostalim računima vidimo da za ovaj set parametara algoritam nije uspio pronaći

dobar globalni minimum. Promatranjem grafa za set parametara b vidimo da je algoritam pronašao jako velik broj lokalnih minimuma što je i za očekivati s obzirom da je prag sličnosti χ_0 jako nizak. To nam omogućava da pratimo kako se algoritam gibao po plohi potencijalne energije, tj. vidimo da je između minimuma 20 i 40 sustav upao u lijevak u kojem se nalazio globalni minimum. Nakon što je prebrisan cijeli lijevak, algoritam je povišio temperaturu, prešao je preko potencijalne barijere lijevka i nastavio pretraživati ostatak plohe potencijalne energije. Uspoređujući graf a i b , vidimo da je u a grafu puno manji broj pronađenih minimuma, no lako je zamisliti da zbog relativno visokog χ_0 jedan minimum zapravo prekriva cijeli lijevak koji vidimo na b grafu, što je brže, a i bez gubitka sposobnosti pronalaska globalnog minimuma.

3.2 Parametri DFT izračuna

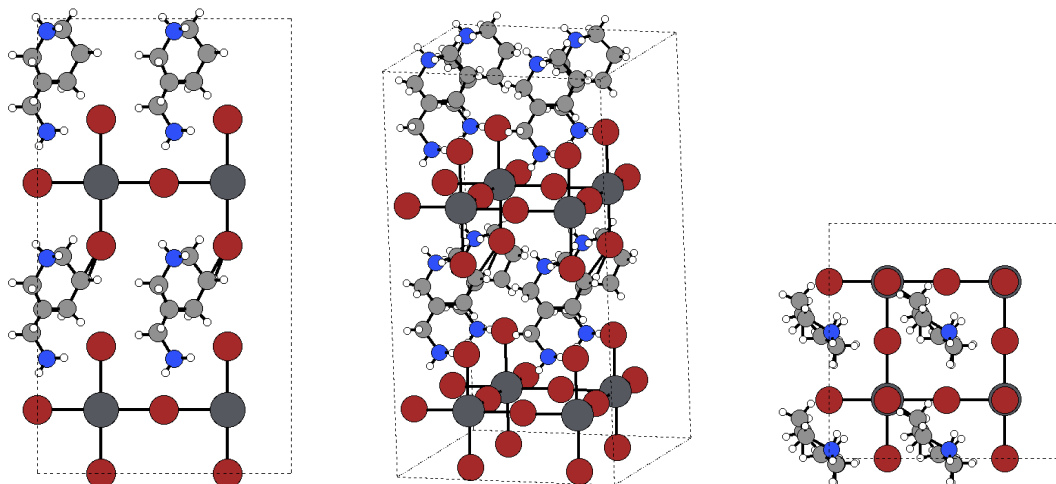
Računi na podlozi teorije funkcionala gustoće (DFT) su rađeni u računalnom paketu Quantum ESPRESSO (QE), koji kao i mnogi drugi DFT paketi za simulacije koristi pseudopotencijale. Korištenjem pseudopotencijala se pojednostavljaju računi u svrhu ograničavanja simulacije na najvažnije dijelove, a to su interatomske interakcije, a ne unutaratomske. S obzirom da su valentni elektroni atoma u materijalu oni koji prevladavajuće utječu na svojstva, elektroni u unutarnjim ljuskama atoma zajedno s jezgrom čine zaseban sustav uklopljen u efektivni potencijal koji valentni elektroni u simulaciji osjećaju. U našim računima koristit će se ultramekani GBRV pseudopotencijali [40] s PBE funkcionalom izmjene-korelacije (eng. *PBE Exchange-Correlation functional*). Program će raditi relaksaciju i strukture i jedinične ćelije (calculation = 'vc-relax'). Za aproksimaciju izmjene i korelacije koristit će se vdW-DF-cx funkcional [41] kojim će se u račun uključiti i van der Waalove sile za bolju preciznost GGA računa. QE koristi bazu ravnih valova. Što se više ravnih valova uzme u obzir točnost je bolja, no time račun postaje računalno skuplji. Stoga moramo definirati maksimalnu kinetičku energiju $ecutwfc$ koju postavljamo na 60 Ry, a maksimalna energija za reprezentaciju gustoće $ecutrho$ koja se za ultramekane pseudopotencijale obično uzima tako da je od 8 do 12 puta veća od $ecutwfc$ postavljena je na 600 Ry. Strukture se relaksiraju uz pomoć BFGS algoritma. Račun se vrtila sve dok je procijenjena energija pogreške u samo-konzistentnom računu veća od $conv_thr = 1.0d - 8$

Ry ili dok se račun ne izvrši $nstep = 300$ puta. Pozicije atoma u kristalu su dobivene iz .xyz datoteka struktura uz pomoć Material Cloud online platforme [42], specifično alata zvanog "Quantum ESPRESSO input generator and structure visualizer".

4 Rezultati

4.1 3AMP

Prva struktura koja se istraživala je DJ perovskit s olovom (Pb) i bromom (Br) u anorganskom sloju, te molekulom 3AMP u organskom sloju.



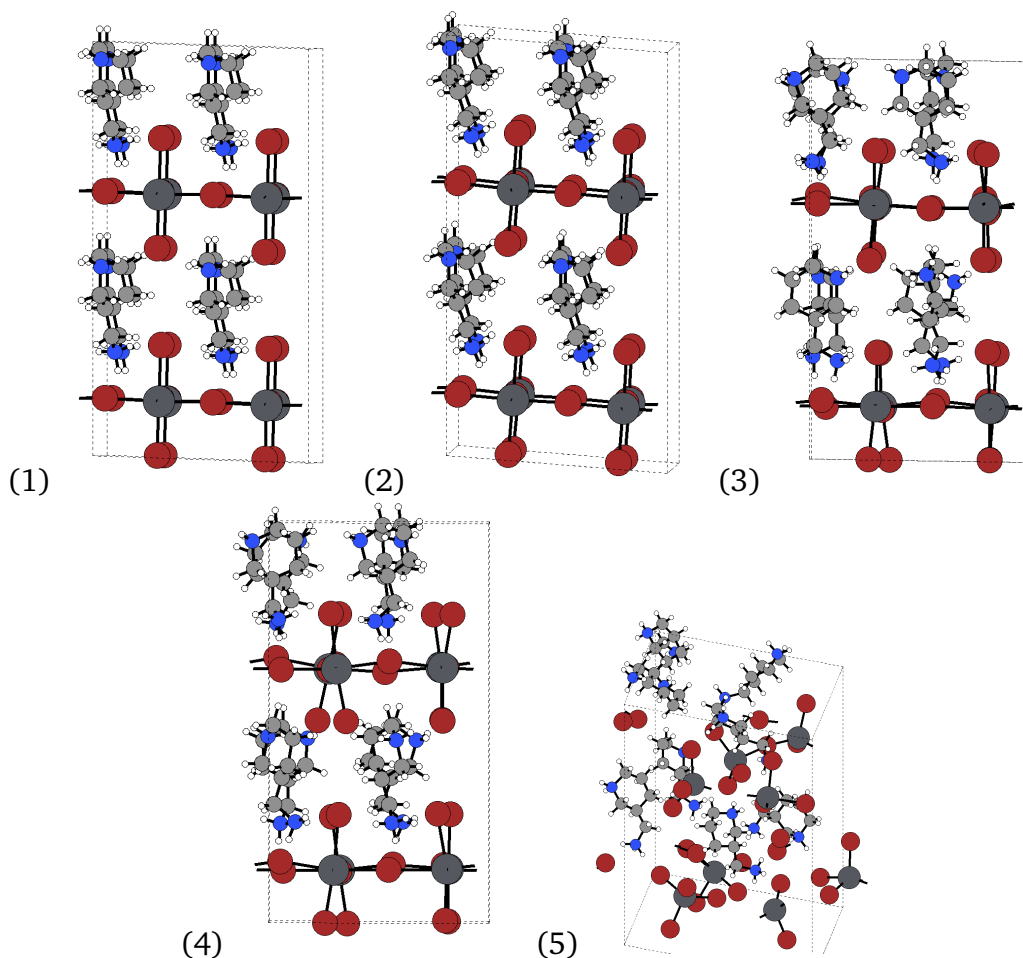
Slika 4.1: Pogled od ispred, sa strane i od iznad, konstruirane aproksimativne strukture debljine $n = 1$, s dvoslojnom 2×2 jediničnom ćelijom, bez pomaka i bez alterniranja, s 3AMP molekulom.

4.1.1 Testiranje na strukturama različitih debljina

Prvi test kojem smo podvrgnuli opisani proces (programa konstrukcije aproksimativne strukture, stvaranja klasičnog potencijala i algoritam skakanja minimumima) je bio na dvije različite strukture DJP-a s 3AMP molekulom. Obje strukture imaju dvoslojnu 2×2 jediničnu ćeliju, bez pomaka i bez alterniranja, razlika struktura je u debljini anorganskog sloja $n=1,2$. Prvo razmatramo strukturu s $n=1$, kao što možemo primijetiti na slici 4.1 aproksimativne strukture,

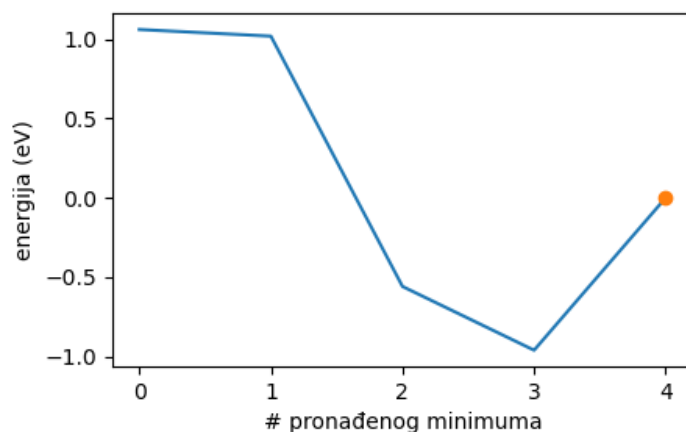
Nakon što algoritam izvrši 100 ciklusa pretrage iz pronađenih struktura (slika 4.2) i iz grafa energije (slika 4.3) možemo vidjeti evoluciju strukture i promjenu jedinične ćelije.

Usporedimo li strukturu prvog pronađenog minimuma s početnom aproksimativnom strukturom vidimo da nema velike razlike ni u strukturi ni u jediničnoj ćeliji. Kako je prvi pronađeni minimum uvijek samo lokalna optimizacija aproksimativne strukture možemo zaključiti da su pretpostavke napravljene pri izradi aproksima-

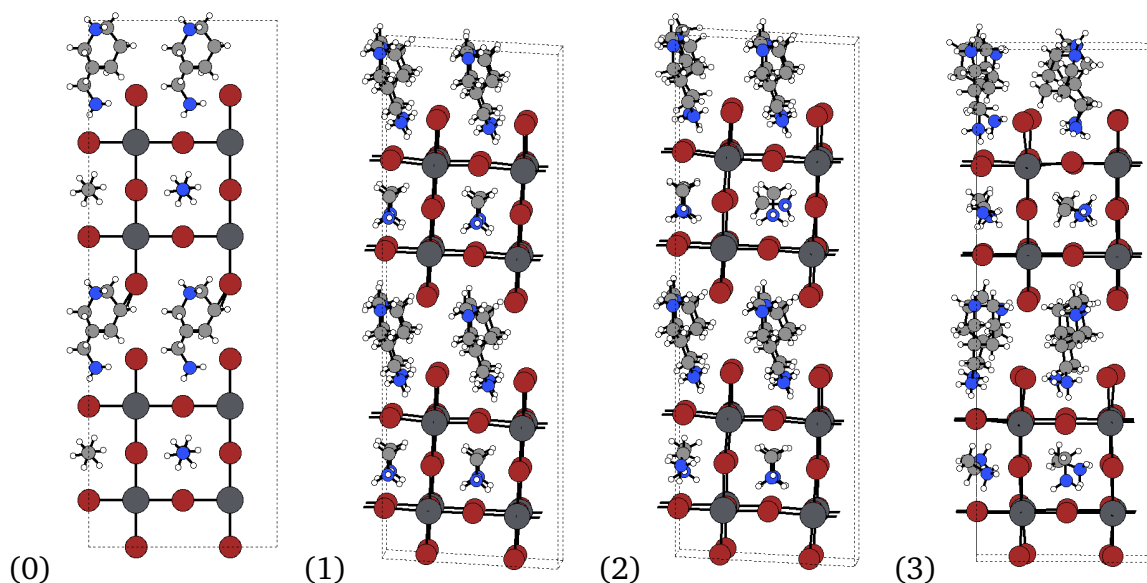


Slika 4.2: Strukture pronađenih minimuma za $n=1$ (1, 2, 3 i 4) te posljednja (5) koja nije minimum već zadnja struktura koju je algoritam pronašao i predstavlja rastaljeni sistema na temperaturi $T = 1700$ K.

tivne strukture dobre. Struktura drugog minimuma je slična prijašnjoj i u orijentaciji organskih molekula i u energiji, no s malom razlikom u jediničnoj ćeliji i u nagibu organskih molekula. Treća i četvrta struktura su minimumi koji su najvjerojatniji s obzirom da su im energije najniže i energetska razlika od prve dvije strukture je reda veličine eV, a s obzirom da se perovskiti obično sintetiziraju na relativno niskim temperaturama malo je vjerojatno da bi se sustav prirodno našao u stanju tako povišene energije kao u prva dva minimuma. Kod struktura trećeg i četvrtog minimuma primjećujemo zaokretanje organskih molekula i rotacije oktaedara u anorganskom sloju te poravnavanje atoma anorganskog sloja da se nalaze jedni iznad drugih kako smo i očekivali iz literature. Nakon pronalaska četvrtog minimuma algoritam je svakim novim ciklusom povećavao temperaturu u nadi da će sustav prijeći neku potencijalnu barijeru i pronaći novi minimum. Tog minimuma nema ili ga sustav nije uspio naći pa se temperatura povećala na 1700 K što je uzrokovalo raspad strukture.



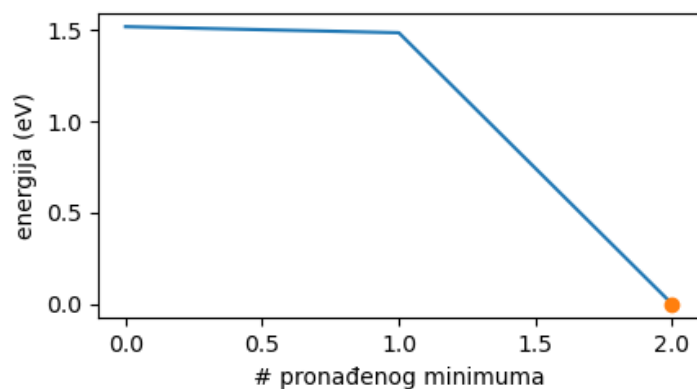
Slika 4.3: Graf energije za ($n=1$) pronađene lokalne minimume (1, 2, 3, 4) i rastavljeni sistem (5). Minimumi su numerirani isto kao i na slici 4.2. Skala energije je relativna s obzirom na zadnji pronađeni minimum u jedinicama eV.



Slika 4.4: Aproximativna struktura (0) za i strukture pronađenih minimuma za $n=2$ (1, 2 i 3).

Za razliku od strukture s debljinom anorganskog sloja $n=1$, u strukturi $n=2$ možemo primijetiti MA^+ kation koji se nalazi unutar anorganskog sloja (slika 4.4). Nakon što je pokrenut, algoritam skakutanja minimumima je izvršio 70 ciklusa prije nego smo ga ručno zaustavili jer se temperatura povećala na 4400K, a struktura raspadala. Iz pronađenih struktura (slika 4.4) i iz grafa energije (slika 4.5) možemo vidjeti da je treća struktura s najnižom energijom i prema tome najvjerojatnija.

Uspoređujući strukturu prvog pronađenog minimuma s početnom aproksimativnom strukturom možemo primijetiti da su se organske molekule malo zaokrenule i da se blago promijenio oblik jedinične ćelije. Jedno objašnjenje za to jest, kao



Slika 4.5: Graf energije za ($n=2$) pronađene lokalne minimume (1, 2, 3). Minimumi su numerirani isto kao i na slici 4.4. Skala energije je relativna s obzirom na zadnji pronađeni minimum u jedinicama eV.

što smo spomenuli za strukturu $n=1$, da iako je početna aproksimativna struktura jako bliska realnim strukturama, početna je optimizacija izmijenila jediničnu ćeliju jer smo pretpostavili preveliku/premalu udaljenost između anorganskih slojeva pa se sustav širi/sabija. Struktura drugog minimuma ima sličnu strukturu kao i prva i u orijentaciji organskih molekula i u energiji, s jedinom razlikom u zakretanju jedne od MA molekula. Treća struktura je minimum koji je najvjerojatniji s obzirom da mu je energija najniža i energetska razlika od prve dvije strukture je otprilike 1.5 eV. I opet slično kao u prijašnjem slučaju, s obzirom da se perovskiti obično sintetiziraju na relativno niskim temperaturama malo je vjerojatno da bi se sustav našao u stanju tako povišene energije.

Ono što vidimo je ohrabrujuće, naravno bez usporedbe s eksperimentalnim strukturama (eksperimentalna struktura za ove materijale još ne postoji) ne možemo tvrditi da algoritam nalazi globalne minimume ovih materijala. No ono što možemo tvrditi jest da ovaj proces (stvaranje aproksimativnih struktura, stvaranje klasičnih potencijala i algoritam skakutanja minimumima) doista stvara i termodinamički varira strukturu te neke od struktura klasificira kao minimume, ako usporedimo pronađene minimume s eksperimentalnim strukturama sličnih materijala iz rada [15] vidimo puno sličnosti koje navode da smo na dobrom tragu.

4.1.2 Uspoređivanje utjecaja izbora jedinične ćelije

Kada radimo molekularnu dinamiku ili DFT račune kristala pretpostavlja se periodičnost kristalne strukture u prostoru, tj. ako se iz bilo koje točke unutar kristalne

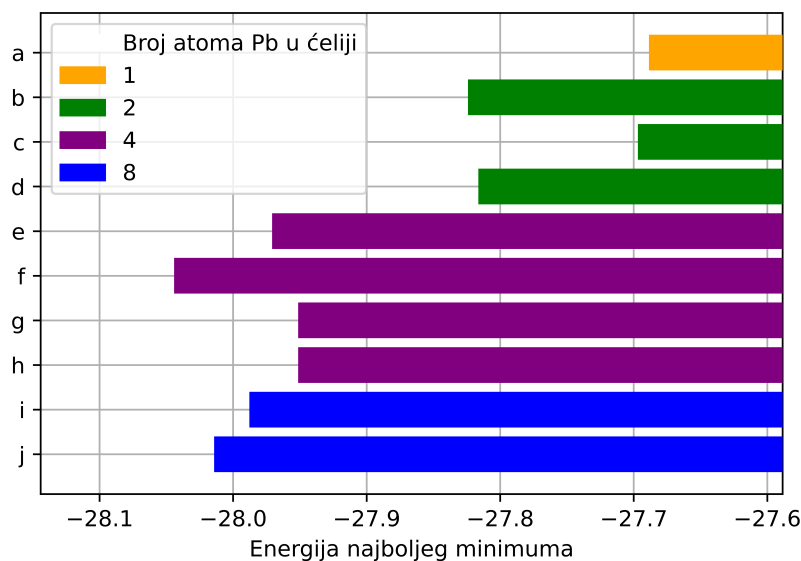
Oznaka	Tip ćelije	1/2-sloj	Alterniranje (a) ili ne (na)
a	(1×1)	1	/
b	(1×1)	2	/
c	$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$	1	na
d	$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$	1	a
e	$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$	2	na
f	$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$	2	a
g	(2×2)	1	na
h	(2×2)	1	a
i	(2×2)	2	na
j	(2×2)	2	a

Tablica 4.1: Tablica parametara 10 različitih struktura (a-j).

ćelije translaticamo za vektor jedinične ćelije naći ćemo se u identičnom okruženju. To je iznimno korisno, no pitanje je, kolika je najmanja jedinična ćelija koja je reprezentativna stvarnog materijala?

Neka svojstva materijala se relativno dobro mogu odrediti simuliranjem samo najmanje jedinične ćelije. U našim sustavima to bi bila ćelija s jednom organskom molekulom i brojem atoma olova (Pb) jednakom debljini anorganskog sloja n , to je jednoslojna (1×1) jedinična ćelija. No nažalost želimo li istražiti utjecaj kratkodoosežnih i dugodoosežnih interakcija na periodičnost strukture u stvarnom materijalu tada nam simuliranje jednoslojne (1×1) jedinične ćelije nije dovoljno. Interakcije koje utječu na periodičnost strukture mogu a i ne moraju biti ograničena samo na interakcije unutar sloja, one mogu postojati i između slojeva koji se nalaze jedan iznad drugoga. Generalno ne znamo koja će biti periodičnost ovakvih sustava pa moramo probati razumne i najčešće ćelije. No simulacije na jako velikim jediničnim ćelijama su jako računalno skupe pa želimo istražiti koliki efekt odabir jediničnih ćelija ima na strukturu pronađenih minimuma i njihovu energiju da bismo u daljnjim simulacijama mogli uzeti najmanju ćeliju bez velikog gubitka točnosti. Uspoređivati ćemo 3AMP strukture s $n=1$ i ostalim parametrima navedenima u tablici 4.1.

Kada razmatramo graf na slici 4.6 moramo uzeti u obzir određenu dozu neodređenosti u rezultatima jer ne možemo biti sigurni da je algoritam pronašao globalni minimum svake simulirane strukture. No čak i kad uzmemo to u obzir određene tendencije su očite i govore nam puno o periodičnosti materijala s nesimetričnom organskom molekulom kao što je 3AMP, dakako uočene tendencije ne moraju vrijediti ako razmatramo simetričniju organsku molekulu kao što ćemo imati s HDA molekulom. Kao

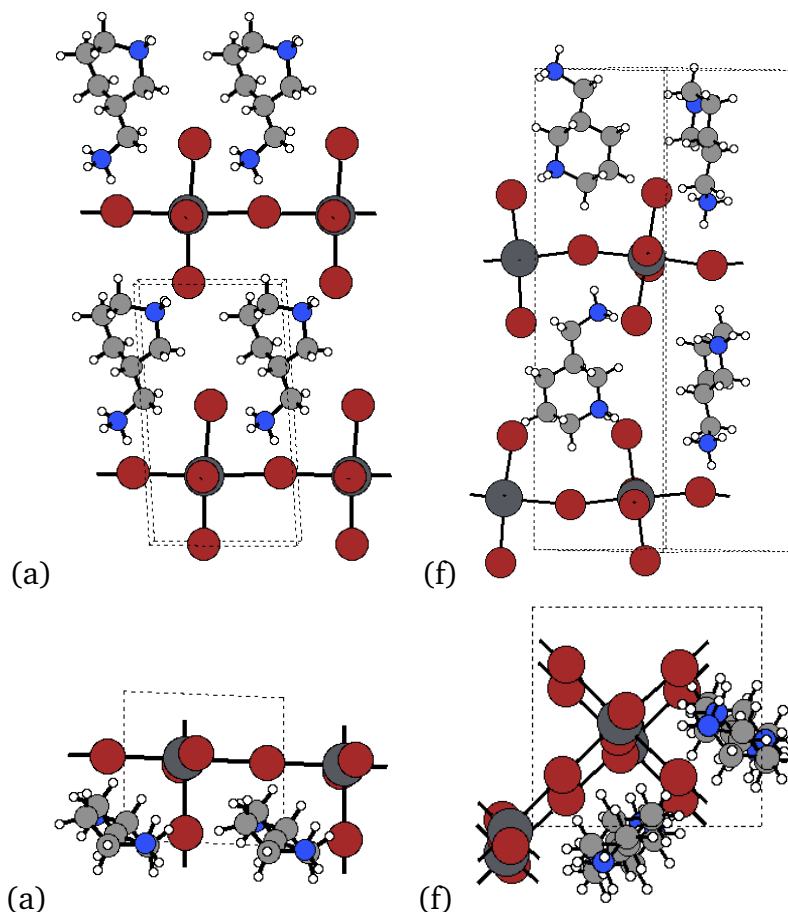


Slika 4.6: Graf energije po atomu olova (Pb) za različite jedinične ćelije. Oznake struktura odgovaraju onima u tablici parametara 4.1

što se vidi na slici 4.6 energija najboljeg pronađenog minimuma simuliranih struktura s jediničnom ćelijom (1×1) (a i b) je viša od pronađenih minimuma za strukture s većom jediničnom ćelijom u xy smjeru ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) i (2×2). Možemo pretpostaviti da periodičnost ove strukture uključuje više od jedne organske molekule po sloju. Usporedimo li energije pronađenih minimuma za c i d koje imaju jednoslojnu ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnu ćeliju s energijama struktura e i f koje imaju dvoslojnu ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnu ćeliju, niže energije su pronađene za dvoslojne strukture što sugerira da postoji i neznatna interakcija između slojeva koja utječe na periodičnost. Usporedbom energija struktura s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom (e i f) sa svim (2×2) ćelijama (g, h, i, j) ne primjećujemo veliku razliku u energijama pronađenih minimuma što nas navodi na spoznaju da periodičnost materijala nije veća od dvije organske molekule po sloju, te da u z smjeru periodičnost barem dvoslojna. Energije g i h su više od i i j što je u skladu s prijašnjim spoznajama da je periodičnost u z smjeru dvoslojna. Postavlja se pitanje zašto (2×2) ćelije (g, h, i, j) imaju malo više energije minimuma (oko 0.1 eV po atomu olova) od f ćelije? Razlog tome vjerojatno nije u lošijoj periodičnosti ((2×2) je dvostruka ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jedinična ćelija), već u sposobnosti algoritma da nađe najbolji minimum strukture što je otežano za veće simulirane sustav.

Još jedna vrijedna informacija koju možemo izvući u ovoj usporedbi jest utjecaj alterniranja susjednih organskih molekula na energiju sustava. Ako usporedimo

strukture u kojem su 3AMP molekule alternirane (d, f, h, j) sa strukturama u kojima nisu alternirane (c, e, g, i) iznimno je očito da je sustav imao primjetno niže energije minimuma za alternirajuće organske molekule.

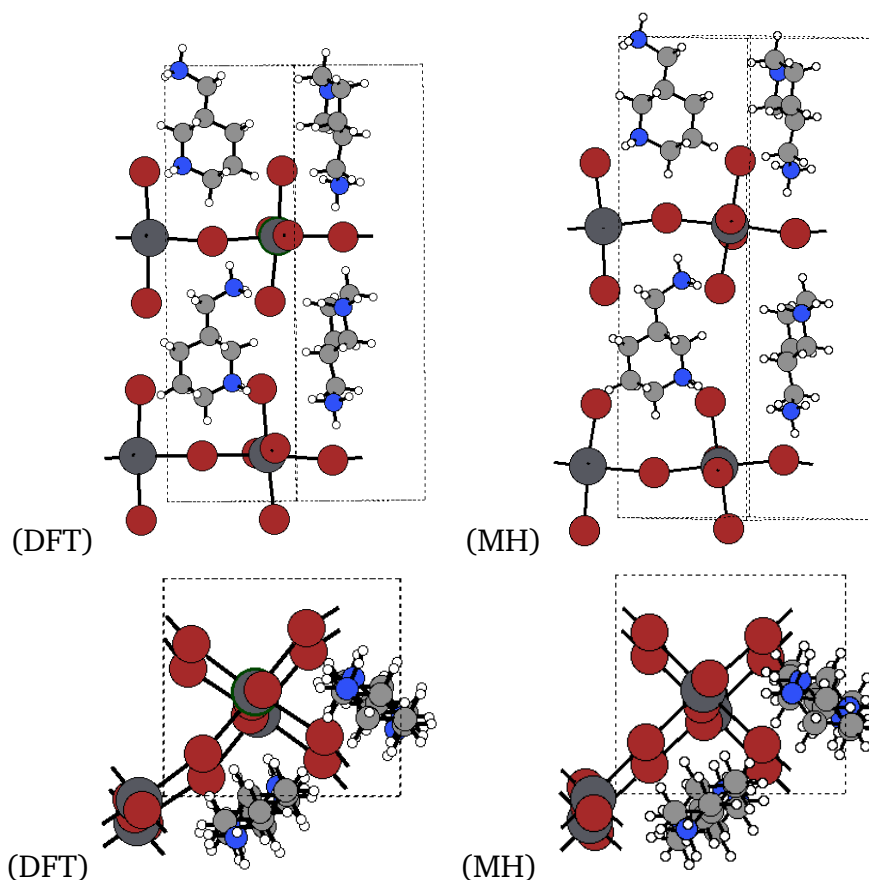


Slika 4.7: Usporedba strukture s najnižom energijom minimuma (f) dvoslojna ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) ćelija i strukture s najvišom energijom (a) jednoslojna (1×1) ćelija. Struktura (a) je uduplana u x i u z smjeru da bi ih bilo lakše usporediti.

Razmatrajući energije minimuma različitih jediničnih ćelija dobili smo saznanje o periodičnostima u ovom materijalu, no energija nam ne kaže ništa o specifičnostima te periodičnosti. Želimo li izvući vrijedna saznanja o specifičnostima te periodičnosti moramo pogledati strukturu, najlakši način je usporedba strukture koja ima najvišu energiju (a) i strukture koja ima najnižu energiju (f), upravo to možemo vidjeti na slici 4.7. Jednoslojna (1×1) jedinična ćelija je uduplana u x i u z smjeru da bismo lakše mogli uspoređivati. Ono što vidimo jest da se u dvoslojnoj ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnoj ćeliji (za koju smo odredili da je najbolje opisuje materijal u pitanju) susjedni oktaedri u anorganskom sloju blago zakreću jedan naspram drugog, također možemo primijetiti i da je zakretanje oktaedara u protufazi s zakretanjem sloja poviše. Druga velika razlika se može vidjeti u organskom sloju gdje je mogućnost alterniranja or-

ganskih molekula jedne naspram druge moguća samo ako imamo dvije organske molekule u jediničnoj ćeliji. Također osim alterniranja možemo primijetiti da se organske molekule zakreću jedna prema drugoj tako da su aromatski prsteni 3AMP molekula okomiti jedan naspram drugog. Dodatna razlika koju je teško uočiti je da metil-aminski nastavak 3AMP molekule pokazuje u suprotnom smjeru od molekule koja se nalazi u sloju iznad (i ispod).

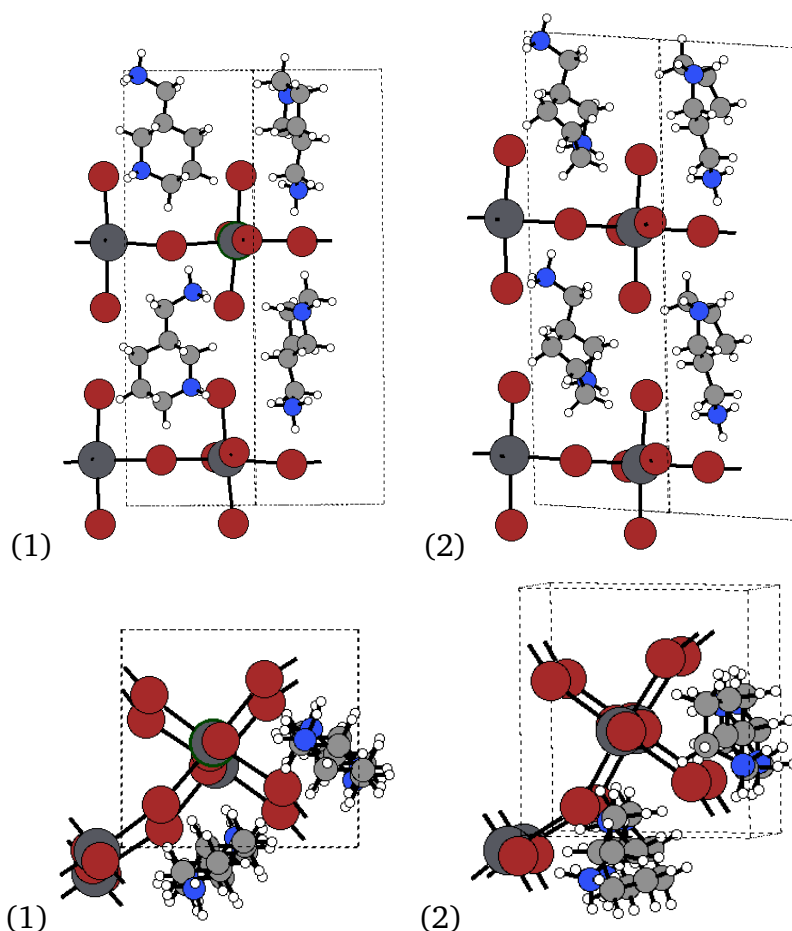
4.1.3 Usporedba s DFT-om



Slika 4.8: Usporedba strukture najboljeg minimuma (MH) pronađenog algoritmom skakanja minimumima i (DFT) strukture dobivene DFT relaksacijom te iste.

Pravi test procesa opisanog u ovom radu je, nalazi li algoritam fizikalne strukture i nalazi li globalni minimum pretpostavljene strukture. U oba slučaja možemo izvući puno saznanja uspoređujući s DFT računom. DFT je pouzdana metoda koja daje fizikalne strukture i uspoređujući strukturu nastalu DFT relaksacijom strukture pronađene algoritmom možemo uvidjeti u kojim aspektima je naš proces dobar, ali i u kojima ima mane. Struktura koja je relaksirana je ona s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom s alternirajućim organskim molekulama za koju smo u raspravi

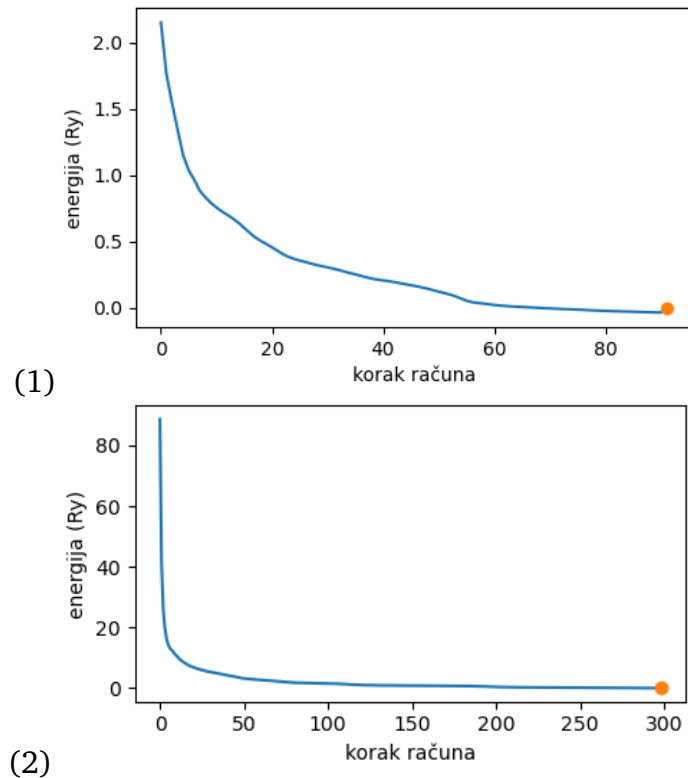
poviše odredili da ima najbolji minimum.



Slika 4.9: Obje strukture su dobivene DFT relaksacijom: (1) strukture najboljeg pronađenog minimuma algoritmom skakutanja minimumima, (2) aproksimativne početne strukture.

Kao što možemo vidjeti na slici 4.8 struktura pronađena algoritmom i one nastala njenom DFT relaksacijom su skoro pa identične, to je jako dobar znak da je algoritam zaista pronašao fizikalnu strukturu i da je ona minimum (ne znači nužno da je globalan minimum). Iako se na slikama ne vidi, usporedbom veličine jedinične ćelije otkrije se da je DFT jedinična ćelija u z smjeru (20.02 \AA) kraća od one nađene algoritmom (22.28 \AA), razlika od 2 \AA je dovoljno velika da bi nam sugerirala u kojem smjeru trebamo gledati za poboljšanje hibridnog-klasičnog potencijala.

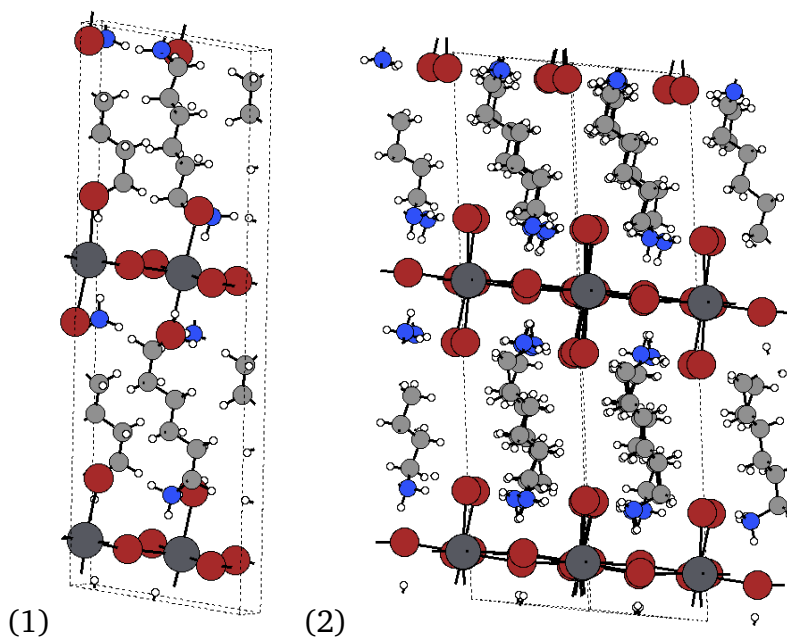
Na slici 4.9 možemo vidjeti završne strukture nastale DFT relaksacijom (1) strukture minimuma nađenog ASM-om i (2) aproksimativne početne strukture. Lako je vidjeti da u drugoj strukturi nije došlo do zakretanja organskih molekula jedne naspram druge. Usporedimo li ukupne energije, koja je kod prve strukture -1916.061 Ry , dok je kod druge strukture -1915.988 Ry , tj. energija prve strukture je za 0.073 Ry (-0.995 eV) niža od druge strukture (one koja je počela od aproksimativne). Ta raz-



Slika 4.10: Graf energije u ovisnosti o koraku DFT relaksacije za (1) strukturu nađenog minimuma i (2) aproksimativnu početnu strukturu.

lika u energijama nam kaže da je DFT relaksacijom početne aproksimativne strukture sustav zapeo u lokalnom minimumu koji je za oko 1 eV viši od minimuma nađenog našim algoritmom. Druga zanimljivost koju možemo vidjeti na slici 4.10 jest da je DFT račun pri relaksaciji strukture minimuma spustio energiju za oko 2 eV i da je struktura konvergirala za oko 90 koraka, dok je s druge strane DFT račun relaksacije na aproksimativnoj strukturi spustio energiju sustava za preko 80 eV i da mu je trebalo oko 300 koraka da dođe do finalne strukture. Ovo nam kaže da naš proces ne zapinje u lokalnim minimumima kao DFT te da je struktura pronađenog minimuma fizikalna (DFT relaksacija ju je minimalno promijenila).

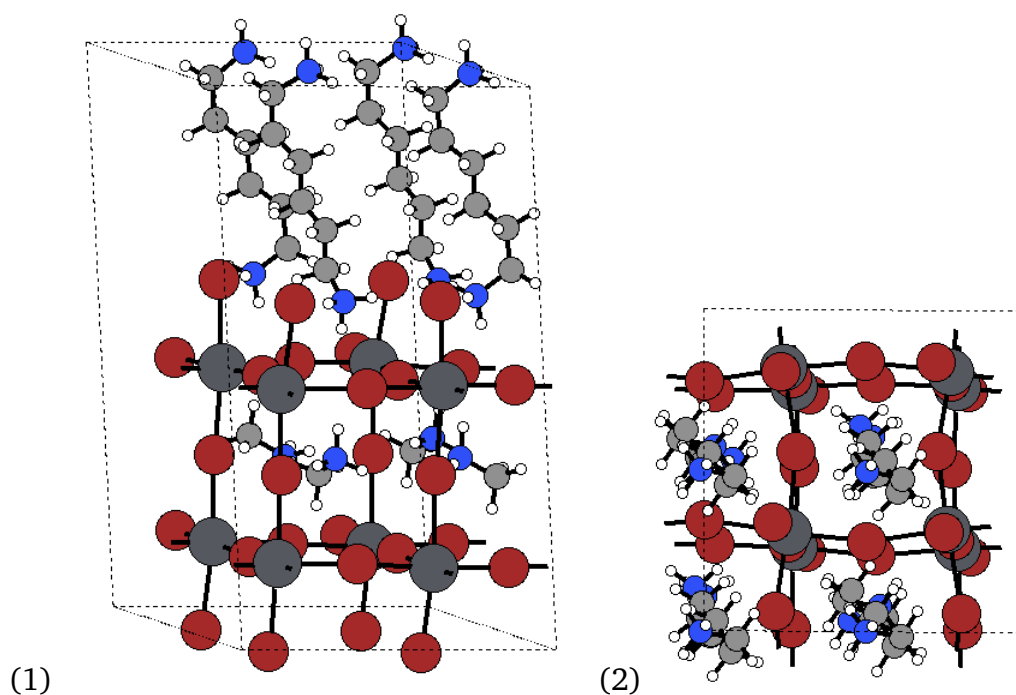
4.2 HDA



Slika 4.11: Dion-Jacobson perovskit debljine anorganskog sloja $n=1$ s HDA molekulom. (1) dvoslojna ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jedinična ćelija. Iako izgleda kao da je struktura blago raspadnuta s atomima naizgled odvojenima od ostatka strukture, u stvarnosti pošto je u pitanju periodična struktura fizička odvojenost u ovom prikazu nije reprezentativna. (2) Radi lakšeg uvida u strukturu prikazano je i par susjednih ćelija.

HDA molekula, tj. unutar strukture HDA^{2+} kation, je u usporedbi s 3AMP i 4AMP molekulama, relativno simetrična. Za razmatranje HDA molekule napravljene su 3 strukture s debljinom anorganskog sloja $n=1$ i jedna struktura s $n=2$. Sve tri $n=1$ strukture su s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom, razlika između njih je (a) ne-alternirajuća, bez odmaka, (b) alternirajuća, bez odmaka i (c) alternirajuća, s odmakom. Htjeli smo vidjeti kakav je utjecaj alterniranja molekule koja je ravna (i relativno simetrična) kao HDA te utjecaj odmaka s obzirom da je u pitanju ravna i tanka molekula. Kao što može vidjeti na slici 4.11, HDA molekula stvara stabilan Dion-Jacobson perovskit gdje se HDA molekula minimalno iskrivi u strukturi. Gledajući energiju, po broju organskih molekula, najboljeg pronađenog minimuma za sve tri strukture imamo (a) 28.85 eV, (b) 28.85 eV i (c) 28.88 eV, iako apsolutne vrijednosti ovih struktura ne smijemo smatrati fizikalno relevantnima, korisne su za uspoređivanje struktura s istim kemijskim sastavom. Očito je da za relativno simetrične molekule kao što je HDA alterniranje susjednih molekula neće puno utjecati na energiju minimuma. Također kao što je i za očekivati, sustav će naći globalni minimumom strukture bez obzira krenuo li iz aproksimativne strukture s odmakom ili

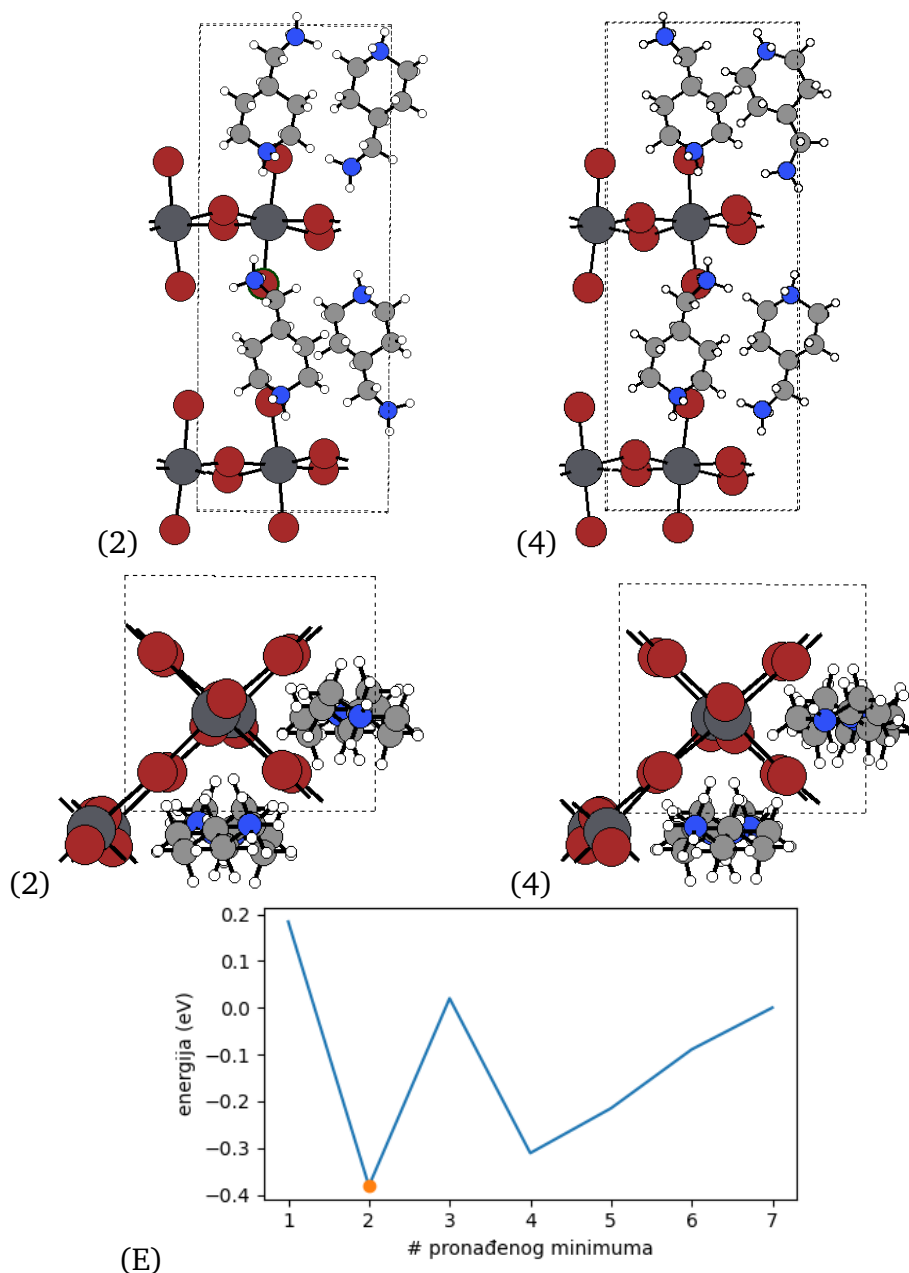
strukture bez odmaka.



Slika 4.12: Struktura najboljeg pronađenog minimuma Dion-Jacobson perovskita debljine anorganskog sloja $n=2$ s HDA molekulom.

Na slici 4.12 vidimo strukturu najboljeg pronađenog minimuma za strukturu s debljinom anorganskog sloja $n=2$. Osim dodatnog postojanja MA^+ (metil-amoniak) kationa unutar anorganskog sloja ne primjećujemo veliku razliku u strukturi naspram strukture s $n=1$.

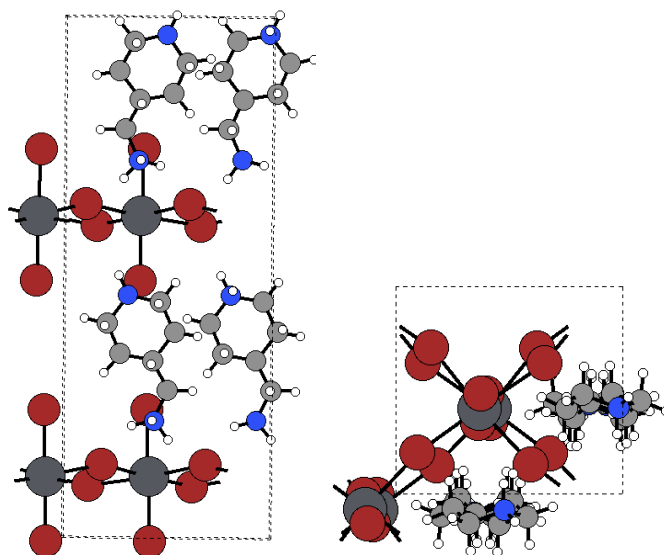
4.3 4AMP



Slika 4.13: Strukture dva najbolja pronađena minimuma strukture za 4AMP DJ perovskit, s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom i alternirajućim 4AMP molekulama. Kao što vidimo na (E) grafu energije (2) je najbolji pronađeni minimuma, a (4) drugo najbolji.

4AMP molekula, tj. unutar strukture $4AMP^{2+}$ kation je molekula jako slična 3AMP molekuli, razlika je u položaju atoma dušika (N) na prstenu, u slučaju 3AMP molekule N atom se nalazi na trećem mjestu od atoma ugljika na koji je vezan metilamin dok se u slučaju 4AMP molekule dušik nalazi na četvrtom mjestu u prstenu, tj. nalazi se točno nasuprot metil-aminskom spoju na ugljičnom prstenu. Zbog toga

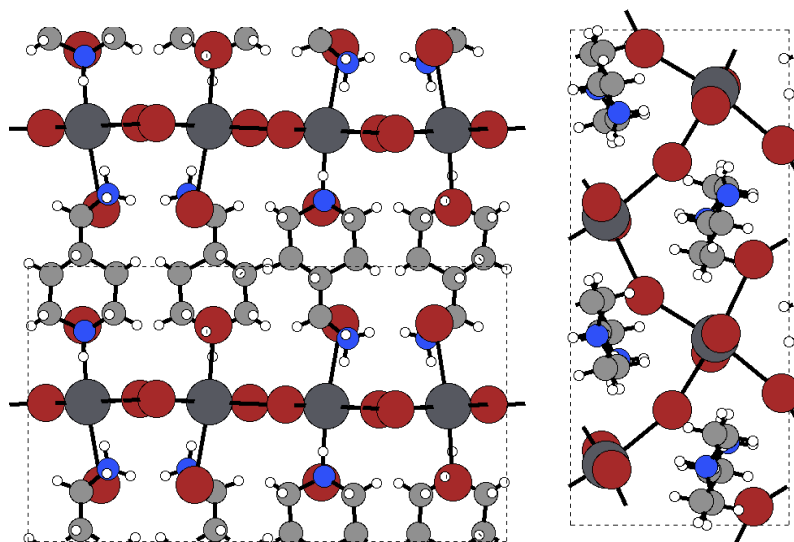
očekujemo slično ponašanje s obzirom na parametre kao i za 3AMP Dion-Jacobson perovskite. Na slici 4.13 se vide dva najniža pronađena minimuma za strukturu s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom, organskim molekulama koje alterniraju i bez odmaka anorganskih slojeva. Usporedbom dva pronađena minimuma vidimo da je algoritam skakutanja minimumima pronašao i klasificirao dvije strukture koje su jako slične, glavna razlika između struktura je u zakretanju metil-aminskih (MA) nastavaka na 4AMP molekuli. Usporedbom energija ta dva minimuma vidimo da je oko 0.1eV (ova energija nije podijeljena s brojem organskih molekula u jediničnoj ćeliji) što je iznimno malo. Oganovljev otisak prsta ove dvije strukture smatra dovoljno različitim pa ih je algoritam dva puta prebrojio, iako se ljudskom oku ne čine bitno različite ohrabrujuće je da je algoritam u osnovi dva puta našao isti globalni minimum strukture.



Slika 4.14: Struktura najboljeg pronađenog minimuma za 4AMP DJ perovskit, s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom i ne-alternirajućim 4AMP molekulama.

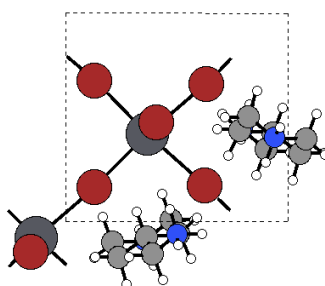
Osim alternirajuće strukture napravljena je i ne-alternirajuća verzija strukture vidljive na slici 4.14. Za očekivati je da će energija najboljeg minimuma za ne-alternirajuću strukturu biti viša od energije za alternirajuću strukturu, no uspoređujući rezultate dobivamo da je energija minimuma alternirajuće strukture -28.852 eV, a ne-alternirajuće strukture -28.849 eV. Razlika u energijama je zanemariva i dovodi u pitanje koja je stvarna struktura materijala, alternirajuća ili ne-alternirajuća.

Za $n=1$ 4AMP DJ perovskit imamo eksperimentalnu strukturu i možemo je vidjeti na slici 4.15. Vidimo da je jedinična ćelija eksperimentalne strukture jednosloj



Slika 4.15: Eksperimentalna struktura za $n=1$ 4AMP DJ perovskit.

(4×1), tj. period ćelije je četiri organske molekule. Ono što možemo vidjeti je da svaka organska molekula ima jednu susjednu molekulu koja je alternirana i jednu koja nije, tj. struktura je između alternirajuće i ne-alternirajuće. Iako nismo simulirali ovakvu strukturu, jednakost energija minimuma alternirajuće i ne-alternirajuće strukture nam je mogla sugerirati ovakvu 50/50 hibridnu strukturu.

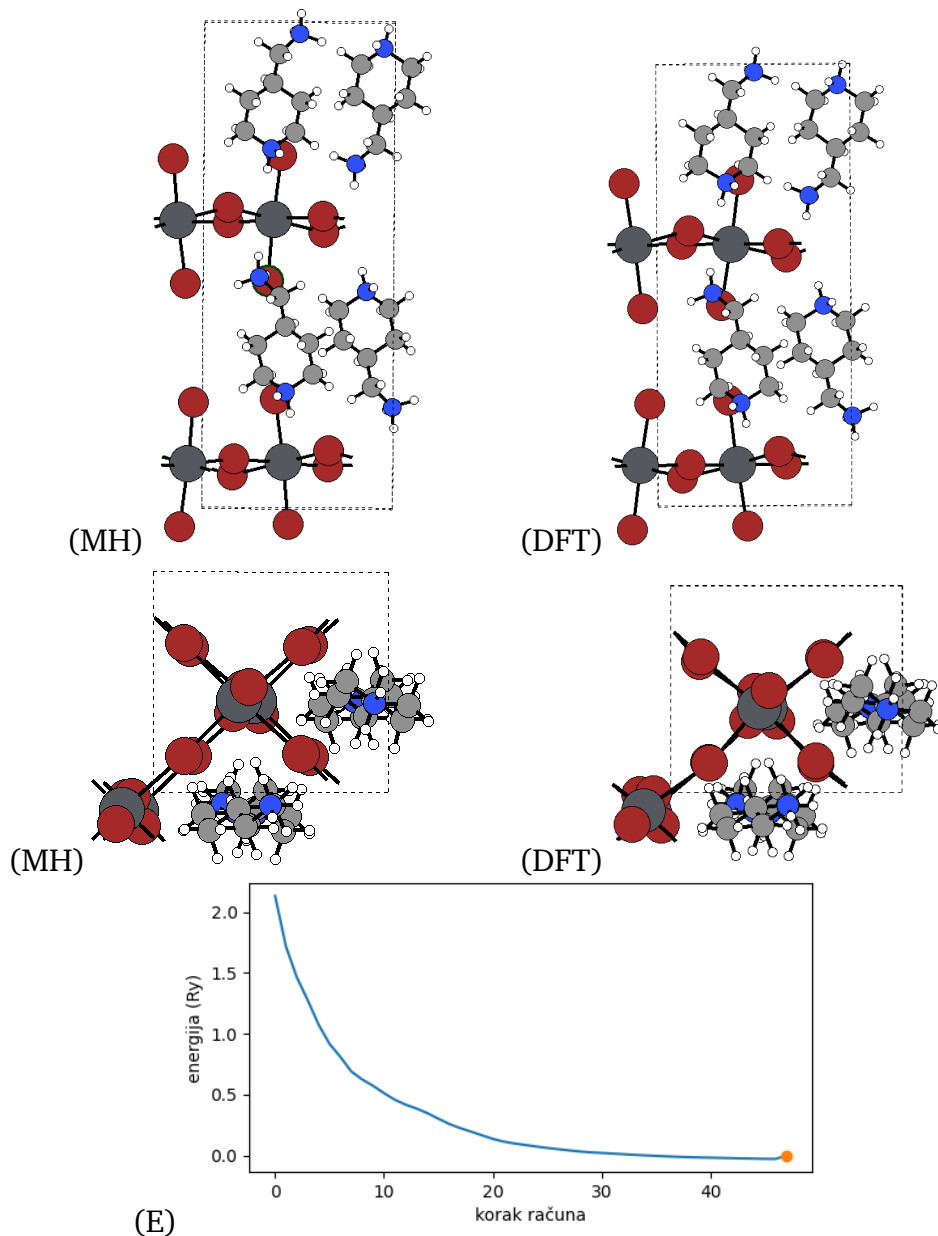


Slika 4.16: Pogled od iznad na samo jedan sloj strukture (2) prikazane na slici 4.13

Iako se iz pogleda na strukturu od iznad na slikama 4.13 4.14 zbog dvosloja teško vidi kako se 4AMP molekule orijentiraju jedna naspram druge, ako pogledamo samo jedan sloj kao na slici 4.16 vidimo da je orijentacija organskih molekula jedne naspram druge slična u eksperimentalnoj strukturi i u strukturama koje je algoritam odredio kao minimume. Možemo zaključiti da proces opisan u ovom radu nalazi strukture koje su slične eksperimentalnim. Čak i kad krivo pretpostavimo parametre strukture kao što su alternirajuće/ne-alternirajuće detaljnom analizom podataka nastalih simulacijama možemo dobiti vrijedne informacije koje nas upućuju u smjeru prave strukture.

4.3.1 Usporedba s DFT-om

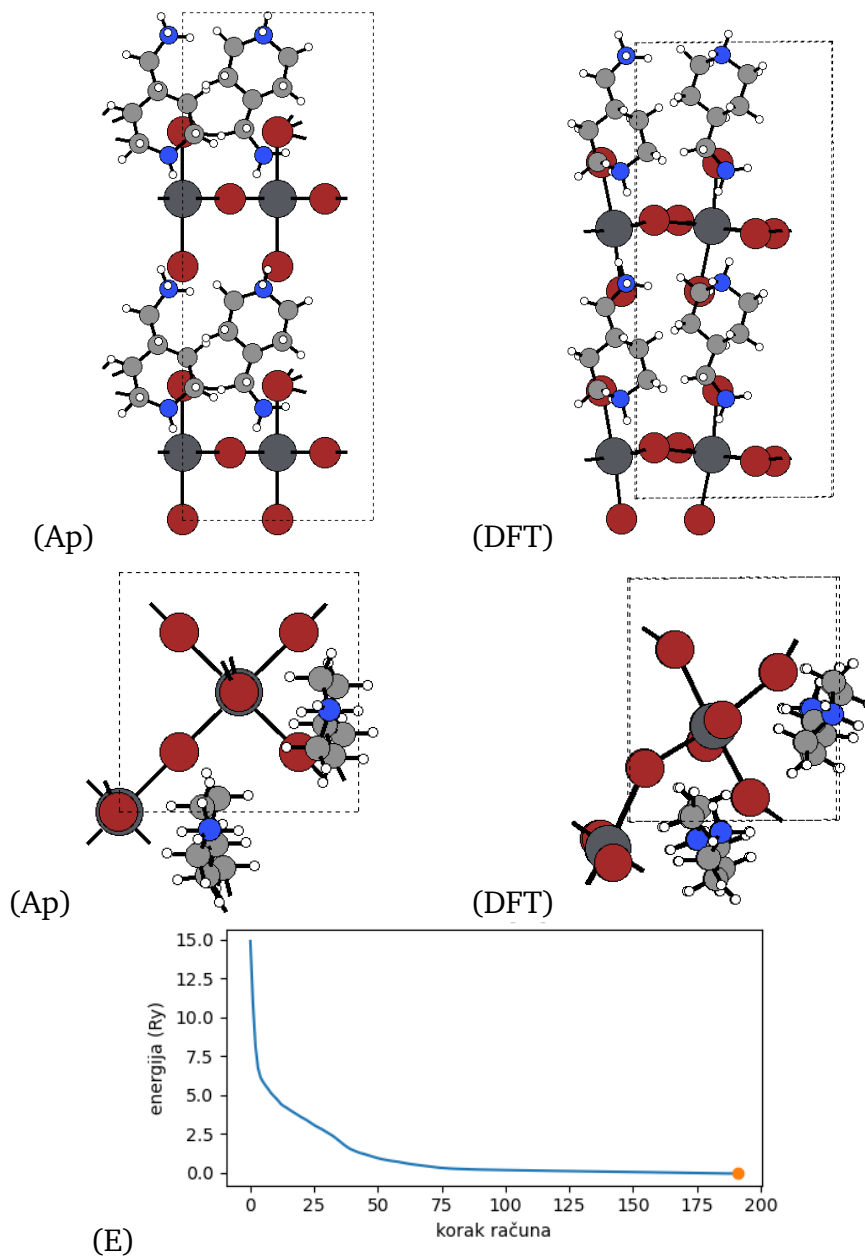
Za najbolji pronađeni minimum $n=1$, alternirajuću strukturu s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom napravljena je DFT relaksacija strukture.



Slika 4.17: Strukture najboljeg pronađenog minimuma (MH) $n=1$ alternirajuće strukture, s dvoslojnom ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnom ćelijom. (DFT) Ta ista struktura DFT relaksirana. (E) Graf energije strukture u svakom koraku relaksacije, normirano na energiju strukture u zadnjem koraku.

Kao što možemo vidjeti na slici 4.17 strukture su identične, tj. teško da bismo okom mogli uočiti razliku, no usporedbom duljina vektora jedinične ćelije uočavamo razliku. Iako su x i y vektori skoro jednaki u obje strukture, duljina z vektora za strukturu pronađenu algoritmom skakutanja minimumima je 22.423 Å, dok je za

DFT relaksiranu strukturu tog minimuma 20.369 Å, to znači da je DFT relaksacija smanjila jediničnu ćeliju strukture za 2.054 Å dok u isto vrijeme nije promijenila oblik strukture. Slično smo primijetili i kod DFT relaksacije 3AMP strukture.



Slika 4.18: (Ap) Struktura aproksimativne početne $n=1$ alternirajuće strukture, s dvoslojnom $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ jediničnom ćelijom. I (DFT) ta ista strukture DFT relaksirana. (E) graf energije strukture u svakom koraku relaksacije, normirano na energiju strukture u zadnjem koraku

DFT relaksacija je također napravljena i za aproksimativnu početnu strukturu, rezultat možemo vidjeti na slici 4.18. Uspoređujući početnu aproksimativnu strukturu s relaksiranom verzijom vidimo velike razlike, od zakretanja oktaedara u anorganskom sloju do zakretanja organskih molekula jedne naspram druge. Ako usporedimo

vektore jedinične ćelije vidimo smanjenje duljine z vektora za oko 2 Å i smanjenje duljine x vektora za oko 0.8 Å, dok se y vektor produljio za 0.4 Å. No velika stvar koja nas zanima je usporedba DFT relaksirane strukture najboljeg pronađenog minimuma naspram DFT relaksirane strukture aproksimativne strukture. Usporedbom energija struktura vidimo da se razlikuju za svega 0.158 eV (energija cijele strukture, a ne podijeljena brojem organskih molekula u jediničnoj ćeliji). Ova jako mala razlika u energijama nam govori da DFT relaksacija aproksimativne strukture nije zapela u lokalnom minimumu kao što je bio slučaj s 3AMP strukturom. No ako usporedimo grafove energija o koraku DFT izračuna (slika 4.17 i 4.18) možemo vidjeti da je broj koraka DFT izračuna skoro red veličine manji kad se krene od strukture najboljeg minimuma pronađenog algoritmom skakutanja minimumima. Možemo zaključiti da čak i u slučajevima kad bi DFT relaksacija počevši od aproksimativne strukture našla globalni minimum strukture, isplati se koristiti algoritam skakutanja minimumima jer rezultira uštedom računalnih resursi, to naravno ne uzima u obzir da mi nemamo načina unaprijed znati hoće li DFT relaksacija zapeti u lokalnom minimumu ili ne.

5 Zaključak

Uz pomoć ASE Python paketa napravljen je program za stvaranje aproksimativnih struktura Dion-Jacobson perovskita kemijskog sastava $A(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$, gdje je A dvovalentna organska molekula po izboru, a n debljina anorganskog sloja. Za napravljene strukture se napravi hibridni-klasični potencijal, organski dio potencijala je GAFF, a anorganski dio se preuzeo iz literature. Potencijal se zatim koristi u algoritmu skakutanja minimumima koji u ciklusima molekularne dinamike, optimizacije strukture i klasifikacije, pretražuje plohu potencijalne energije i nalazi globalni minimum strukture. Klasifikacija se bazira na metodi Oganovljevog otiska prsta kojim preslikavamo strukturu iz realnog prostora u apstraktni vektorski gdje možemo pouzdano uspoređivati sličnost struktura. Za različite parametre algoritma skakutanja minimumima, pokrenuta je pretraga plohe potencijalne energije s istom početnom aproksimativnom strukturom. Najbolji parametri su odabrani usporedbom energija najboljih pronađenih minimuma i usporedbom brzine izvođenja tako da pretraga za globalnim minimumom strukture bude pouzdana i brza.

Za 3AMP molekulu su napravljene dvije aproksimativne strukture, za HDA su napravljene četiri, a za 4AMP su napravljene dvije. Navedene strukture su napravljene s različitim parametrima, te je za svaku pokrenut algoritam skakutanja minimumima, da bi se istražio utjecaj svakog parametra te da bismo stekli uvid u generalne karakteristike algoritma. Parametri u pitanju su debljina anorganskog sloja ($n=1,2$), jednoslojne/dvoslojne $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})/(2 \times 2)$ jedinične ćelije, alterniranje/ne-alterniranje susjednih organskih molekula i posljednje, odmak/ne-odmak između anorganskih slojeva u dvosloju. Naknadno su strukture za 4AMP uspoređene s dostupnom eksperimentalnom strukturom gdje je uočena sličnost struktura, ali i u slučaju pogrešno pretpostavljenih početnih parametara prediktivna moć algoritma.

Istraživan je utjecaj periodičnosti strukture materijala usporedbom globalnih minimuma struktura, istog materijala, pronađenih algoritmom, za deset različitih jediničnih ćelija. Razmatrane jedinične ćelije imaju kombinaciju sljedećih parametara, jednosloj/dvosloj, $(1 \times 1)/(\sqrt{2} \times \sqrt{2})/(2 \times 2)$ i alterniranje/ne-alterniranje organske molekule. Usporedbom rezultata određeno je da izbor jedinične ćelije ima veliki utjecaj na pronađeni globalni minimum strukture, te da je za 3AMP molekulu najbolja dvoslojna $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ jedinična ćelija s alterniranjem organske molekule.

DFT relaksacije strukture su napravljene za početne aproksimativne strukture i za najbolje pronađene minimume 3AMP i 4AMP struktura s alternirajućim, dvoslojnim ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) jediničnim ćelijama. DFT relaksacija najboljih pronađenih minimuma je brzo konvergirala te je rezultirala minimalnim promjenama strukture, osim u smanjenju duljine jediničnog vektora okomitog na ravninu 2D materijal. DFT relaksacija 3AMP aproksimativne strukture je sporo konvergirala i zaustavila se u strukturi koja je lokalni minimum s energijom višom od relaksirane strukture najboljeg minimuma. S druge strane DFT relaksacija aproksimativne 4AMP strukture je sporo konvergirala, ali je završila u strukturi usporedive energije s relaksiranim algoritmom pronađenim najboljim minimumom.

Iz svega navedenoga zaključuje se da je opisana implementacija algoritma skakanja minimumima brza i pouzdana metoda pronalaska globalnog minimuma struktura Dion-Jacobson perovskita, no daljnje testiranje je potrebno i usporedba s drugim eksperimentalno dobivenim strukturama je u planu.

Literatura

- [1] 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.
- [2] Dieter Weber. Das perowskitesystem $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{pb}, \text{sn}^{1-\text{nx}3}](\text{x} = \text{cl}, \text{br}, \text{i})$ /the perovskite system $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{pbnsn}^{1-\text{nx}3}](\text{x} = \text{cl}, \text{br}, \text{i})$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 34(7):939–941, 1979.
- [3] 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.
- [4] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E Moser, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state sub-micron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2(1):1–7, 2012.
- [5] Michael M Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N Murakami, and Henry J Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107):643–647, 2012.
- [6] Daniel B Straus, Shu Guo, Milinda Abeykoon, and Robert J Cava. Understanding the instability of the halide perovskite CsPbI_3 through temperature-dependent structural analysis. *arXiv preprint arXiv:2002.10912*, 2020.
- [7] Fei Zhang, Dong Hoe Kim, and Kai Zhu. 3d/2d multidimensional perovskites: Balance of high performance and stability for perovskite solar cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11:105–113, 2018.
- [8] Deepak Thrithamarassery Gangadharan and Dongling Ma. Searching for stability at lower dimensions: current trends and future prospects of layered perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 12(10):2860–2889, 2019.

- [9] Shuang Yang, Yun Wang, Porun Liu, Yi-Bing Cheng, Hui Jun Zhao, and Hua Gui Yang. Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules. *Nature Energy*, 1(2):1–7, 2016.
- [10] Giulia Grancini, C Roldán-Carmona, Iwan Zimmermann, E Mosconi, X Lee, D Martineau, S Narbey, Frédéric Oswald, F De Angelis, Michael Graetzel, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering. *Nature communications*, 8(1):1–8, 2017.
- [11] 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.
- [12] Lingling Mao, Weijun Ke, Laurent Pedesseau, Yilei Wu, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R Wasielewski, Constantinos C Stoumpos, and Mercouri G Kanatzidis. Hybrid dion–jacobson 2d lead iodide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 140(10):3775–3783, 2018.
- [13] Christopher Eames, Jarvist M Frost, Piers RF Barnes, Brian C O’regan, Aron Walsh, and M Saiful Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature communications*, 6(1):1–8, 2015.
- [14] Son-Tung Ha, Rui Su, Jun Xing, Qing Zhang, and Qihua Xiong. Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chemical science*, 8(4):2522–2536, 2017.
- [15] Fei Zhang, Haipeng Lu, Jinhui Tong, Joseph J Berry, Matthew C Beard, and Kai Zhu. Advances in two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskites. *Energy & Environmental Science*, 13(4):1154–1186, 2020.
- [16] Ask Hjorth Larsen, Jens Jørgen Mortensen, Jakob Blomqvist, Ivano E Castelli, Rune Christensen, Marcin Dułak, Jesper Friis, Michael N Groves, Bjørk Hammer, Cory Hargus, Eric D Hermes, Paul C Jennings, Peter Bjerre Jensen, James Kermode, John R Kitchin, Esben Leonhard Kolsbjerg, Joseph Kubal, Kristen Kasbjerg, Steen Lysgaard, Jón Bergmann Maronsson, Tristan Maxson, Thomas Olsen, Lars Pastewka, Andrew Peterson, Carsten Rostgaard, Jakob Schiøtz, Ole

Schütt, Mikkel Strange, Kristian S Thygesen, Tejs Vegge, Lasse Vilhelmsen, Michael Walter, Zhenhua Zeng, and Karsten W Jacobsen. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27):273002, 2017.

- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [18] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [19] 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.
- [20] Saulius Gražulis, Adriana Daškevič, Andrius Merkys, Daniel Chateigner, Luca Lutterotti, Miguel Quiros, Nadezhda R Serebryanaya, Peter Moeck, Robert T Downs, and Armel Le Bail. Crystallography open database (cod): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic acids research*, 40(D1):D420–D427, 2012.

- [21] Adam Hospital, Josep Ramon Goñi, Modesto Orozco, and Josep L Gelpí. Molecular dynamics simulations: advances and applications. *Advances and applications in bioinformatics and chemistry: AABC*, 8:37, 2015.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] RW Hockney and JW Eastwood. The particle-mesh force calculation. *Computer Simulation Using Particles*, Adam Hilger, Bristol and New York, NY, USA, pages 120–165, 1989.
- [26] HA Lorentz. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. *Annalen der physik*, 248(1):127–136, 1881.
- [27] Daniel Berthelot. Sur le mélange des gaz. *Compt. Rendus*, 126:1703–1706, 1898.
- [28] John Maddox. Crystals from first principles. *Nature*, 335(6187):201–201, 1988.
- [29] Jonathan PK Doye, Mark A Miller, and David J Wales. The double-funnel energy landscape of the 38-atom lennard-jones cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 110(14):6896–6906, 1999.
- [30] Scott M Woodley and Richard Catlow. Crystal structure prediction from first principles. *Nature materials*, 7(12):937–946, 2008.
- [31] 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.

- [32] Andrew A Peterson. Global optimization of adsorbate–surface structures while preserving molecular identity. *Topics in Catalysis*, 57(1-4):40–53, 2014.
- [33] Mario Valle and Artem R Oganov. Crystal fingerprint space—a novel paradigm for studying crystal-structure sets. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 66(5):507–517, 2010.
- [34] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [35] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [36] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [37] Ivan Yakovkin and Peter Dowben. The problem of the band gap in lda calculations. *Surface Review and Letters (SRL)*, 14:481–487, 06 2007.
- [38] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [39] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Peder-son, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, Sep 1992.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] Leopold Talirz, Snehal Kumbhar, Elsa Passaro, Aliaksandr V Yakutovich, Valeria Granata, Fernando Gargiulo, Marco Borelli, Martin Uhrin, Sebastiaan P Huber, Spyros Zoupanos, et al. Materials cloud, a platform for open computational science. *Scientific data*, 7(1):1–12, 2020.