

Mastergradsoppgave i kjemi

Kjersti Beate Larsen

**DFT-modellering av
elektroniske og
optiske egenskaper i
CPO-27-Zn**

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

19. august 2011



Forord

Denne oppgaven representerer mastergraden i kjemi utført ved gruppene for Nanomaterialer og Funksjonelle Uorganiske Materialer (NAFUMA) og Senteret for Teoretisk og Beregningsbasert Kjemi (CTCC) ved Universitetet i Oslo i perioden høsten 2009–våren 2011.

Jeg ønsker først å takke mine veiledere Helmer Fjellvåg, Vebjørn Bakken, Ravindran Ponniah og Trygve Helgaker for uvurdelig hjelp og støtte gjennom hele perioden.

Tusen takk også til Pascal Dietzel som velvillig lot meg få låne prøver og Per-Anders Hansen som hjalp meg med reflektansmålingene. Takk også til Erik Østreng for tips om UV-spektrofotometri og for god kaffe :) Takk til Ponniah Vajeeston for hjelp med bulkmodulus og til Matthias Mäerz for lån av reflektansdata av CPO-27-Fe.

Jeg vil også få takke Heidi Ottesen og Thomas Levy for to veldig fine år på kontoret. Dere har gjort studiehverdagen mye hyggeligere :) Takk også til alle i Studentorchesteret Biørneblæs og til min venninne Ann-Marie Enhuus for etterlengtede avbrekk fra en travel skriveperiode.

Sist, men ikke minst, vil jeg få takke familien min, mamma, pappa og min søster Cecilie for at dere har hjulpet meg på så mange ulike måter gjennom alle disse årene.

Anerkjennelser

Jeg vil få takke NOTUR for beregningstid på TITAN og Kjemisk Institutt for kontorplass. Prosjektkode på TITAN: nn4654k

Kjersti Beate Larsen

19. august 2011

Sammendrag

Målet med prosjektet var å få mer kunnskap og forståelse om de fysikalske og kjemiske egenskapene til én-dimensjonale kjeder av sinkoksid som en tilnærming til sinkoksidnanotråder. Hovedfokuset har vært å forstå de elektroniske og optiske egenskapene og dette har blitt studert både ved teoretiske og eksperimentelle metoder.

Forbindelsen som ble benyttet som utgangsstruktur for å studere disse egenskapene har kjemisk formel $[\text{Zn}_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ og betegnes i oppgaven som Coordination Polymer of Oslo number 27 type Zn (CPO-27-Zn). Sinkatomet er oktaedrisk koordinert ved romtemperatur og det dannes ZnO_6 -enheter der fem av oksygenatomene stammer fra de organiske ligandene og det gjenværende sjette oksygenatomet er en del av et vannmolekyl. Ved dehydratisering gjennomgår forbindelsen en endring av strukturen som medfører at koordinasjonstallet til sinkatomet reduseres fra seks til fem.

Det ble konstruert klyngemodeller med bakgrunn i den eksperimentelle strukturen av CPO-27-Zn, men det viste seg å være vanskelig å lage modeller som var representative for koordinasjonspolymeren, og det var store avvik i resultatene fra de ulike metodene.

Det har blitt utført både ikke-periodiske og periodiske beregninger i forbindelse med det teoretiske arbeidet med henholdsvis programvarepakkene Gaussian09 og VASP. Resultatene fra de ikke-periodiske beregningene indikerer at HOMO-LUMO-gapet er større i de dehydrerte modellene av CPO-27-Zn sammenlignet med de hydrerte modellene, mens de estimerte båndgapene fra de periodiske beregningene indikerer det motsatte. Derfor ble det i tillegg utført målinger med ultrafiolett synlig diffusreflektansspektroskopi av CPO-27-M (M=Zn, Co, Ni, Mg, Mn) for å få mer kunnskap om hvordan båndgapet påvirkes i dette materialet. Konklusjonen fra det eksperimentelle arbeidet er at det er en liten endring i båndgapet fra CPO-27-Zn til CPO-27-Mg, mens det er en større endring i CPO-27-Mn. Imidlertid er båndgapsendringen ved dehydrering av CPO-27-Zn som også medfører endring i koordinasjonstallet til sinkatomet, svært li-

ten. Dette er i tråd med tidligere studier, men er ikke i overensstemmelse med noen av konklusjonene fra beregningene. Modellene som ble konstruert er derfor ikke fullt ut representative for forbindelsen CPO-27-Zn.

Innhold

1	Introduksjon	3
1.1	Tidligere arbeid	7
1.2	Målet med oppgaven	9
1.3	Egenskaper til sinkoksid	10
1.4	Koordinasjonspolymerer	10
1.4.1	Koordinasjonspolymeren CPO-27-Zn	13
2	Teori	17
2.1	Tetthetsfunksjonalteori	17
2.1.1	Den lokale tetthetsapproksimasjonen	22
2.1.2	Den generaliserte gradientsapproksimasjonen	23
2.1.3	Hybridfunksjonaler	24
2.2	Modellering av faste stoffer	24
2.2.1	Båndteori	25
2.2.2	Tilstandstettheten	28
2.2.3	Basissett av planbølger	28
2.2.4	Pseudopotensialapproksimasjonen	29
2.2.5	Den projektor-augmenterte bølgemetoden	31
2.3	Reflektansspektroskopi	32
2.3.1	Refleksjon og reflektans	32
2.3.2	Diffus reflektansspektroskopi	33
2.3.3	Kubelka-Munk teori	36
2.3.4	Taucplott	38
3	Beregningsmetoder	41
3.1	Ikke-periodiske beregninger	41
3.2	Periodiske beregninger	43
3.2.1	Optimering av geometri, volum og form på enhetscellen	43
3.2.2	Komprimering og ekspansjon av enhetscellen	45
3.2.3	Beregninger av tilstandstettheten	46

4 Eksperimentelt arbeid	47
4.1 Prøver og utstyr	47
4.1.1 Prøvepreparering av prøver i kvartsampuller	47
4.1.2 Prøvepreparering av prøver i kvartskapillærrør	48
4.2 Generell instrumentering og informasjon om spektrofotometeret	49
4.2.1 Lyskilden	50
4.2.2 Monokromatorer og detektorer	50
4.3 Reflektansmålingene	51
5 Resultater og diskusjon	53
5.1 Ikke-periodiske beregninger	53
5.1.1 Ligandenes betydning for HOMO-LUMO-gapet	53
5.1.2 Klyngemodeller av CPO-27-Zn med lik startgeometri på hydrogenatomene	59
5.1.3 Effekten av full koordinasjon med et ekstra vannmolekyl	64
5.1.4 Kationsubstitusjon	66
5.1.5 Oppsummering av resultatene fra de ikke-periodiske beregningene	67
5.2 Periodiske beregninger	74
5.2.1 Resultater fra optimering av geometri, volum og form på enhetscellen	74
5.2.2 Komprimering og ekspansjon av enhetscellen	76
5.2.3 Beregninger av tilstandstettheten	77
5.3 UV-synlig diffus reflektansspektroskopi	82
5.3.1 Reflektansmålinger med kvartsampuller	82
5.3.2 Reflektansmålinger med kapillærrør av kvarts	91
5.4 Oppsummering av resultatene	95
6 Konklusjon	97
7 Videre arbeid	99
Bibliografi	101
A Elektromagnetiske bølger	113
B Beskrivelse av filer i Vienna <i>Ab-initio</i> Simulation Package	115
B.1 Input-filer	115
B.2 Resultatfiler	117

INNHOLD

C Instrumentparametere for spektrofotometeret benyttet i oppgaven	119
D Reflektansdata av CPO-27-Fe	121

Kapittel 1

Introduksjon

Sinkoksid er et velkjent halvledermateriale. Allerede i 1935 ble materialet karakterisert av Bunn [1] og optiske studier ble utført av Mollwo i 1954 [2]. Fra den optiske karakteriseringen ble det vist at sinkoksid har et bredt båndgap og forbindelsen har fått mye oppmerksomhet grunnet mange potensielle applikasjoner innenfor produksjon av elektriske og optoelektroniske apparater [3, 4]

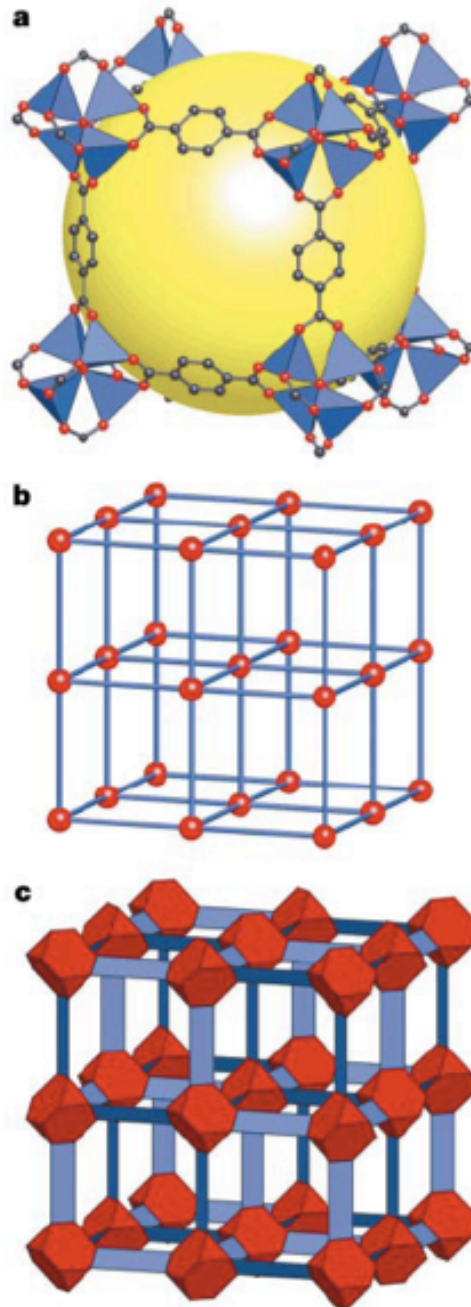
Nylig har det blitt utviklet mange syntesemetoder av nano- og mikrokrystaller for ulike former og morfologier av nanostrukturer av sinkoksid [5] som omfatter blant annet nanotråder [6, 7], nanorør [8], kvanteprikker [9] og nanostenger [10]. Det er av stor interesse å finne ut hvordan de fysikalske og kjemiske egenskapene i slike materialer avhenger av størrelse og morfologi både med tanke på grunnforskning og potensielle applikasjoner.

En tilnærming til sinkoksidnanotråder vil være én-dimensjonale (1D) kjeder som inneholder sinkoksidklynger. Et eksempel på en slik klynge er Zn_4O_{13} som forekommer i det metall-organiske rammeverket¹ (metal-organic framework, MOF) nummer fem (MOF-5, [11]). En skjematisk fremstilling av oppbygningen i en MOF er vist i figur 1.1.

Antallet koordinasjonspolymerer i litteraturen er overveldende. I løpet av de siste ti til femten årene har feltet innefor syntese av nye koordinasjonspolymerer vokst enormt og det er en hyppig frekvens av publikasjoner som inneholder nøkkelordet MOF eller koordinasjonspolymerer [12].

Det finnes blant annet 1D koordinasjonspolymere bestående av kjeder i én retning og todimensjonale (2D) som består av kjeder i to retninger og kan danne sjiktstrukturer. Imidlertid er de mest interessante forbindelsese-

¹Et metall-organisk rammeverk er en porøs tre-dimensjonal nettverksforbindelse som er intakt etter at løsemiddelmolekylene er fjernet fra porene.



Figur 1.1: Oppbygningen av det metall-organiske rammeverket MOF-5: a) Strukturen til MOF-5 vist med ZnO_4 -tetraedere (blå polyedere) bundet sammen av benzendikarboksylatligander (O, rød og C, svart) som gir et 3D rammeverk. Den gule kule i midten indikerer porestørrelsen på 12 Å. b) Topologien til strukturen vist som en kule-pinnemodell. Klyngene er rød kuler og ligandene blå streker. c) Tilsvarende som i b), men med mer fokus på $(\text{OZn}_4)\text{O}_{12}$ -klyngene. Figuren er hentet fra ref. [13].

ne de tredimensjonale (3D) koordinasjonspolymerene som danner kjeder i tre retninger. Slike koordinasjonspolymerer kan være mikroporøse² og permanente porøse koordinasjonspolymerer har potensielle bruksområder innen gasslagring og gasseparasjon [14].

I 1999 publiserte Li *et al.* det første eksempelet på en slik metall-organisk rammeverksforbindelse som var porøs selv etter fjerning av løsemiddel-molekylene fra porene, forbindelsen kalt MOF-5 [11]. Et annet eksempel på en permanent porøs koordinasjonspolymer kalles Coordination Polymer of Oslo number 27 type Zn, heretter kalt CPO-27-Zn [15]. I denne forbindelsen er de organiske ligandene bundet sammen med metallatomet på en slik måte at det dannes heksagonale bikubemønstre, (se figur 1.2). Hjørnene i den heksagonale ringen består av én-dimensjonale kjeder av sinkoksid med oktaedere med formel ZnO_6 og sidene i seksringen dannes av de organiske ligandene. Fem av de seks okygenene som koordinerer til sink kommer fra de organiske ligandene. Det sjette oksygenet er en del av et vannmolekyl.

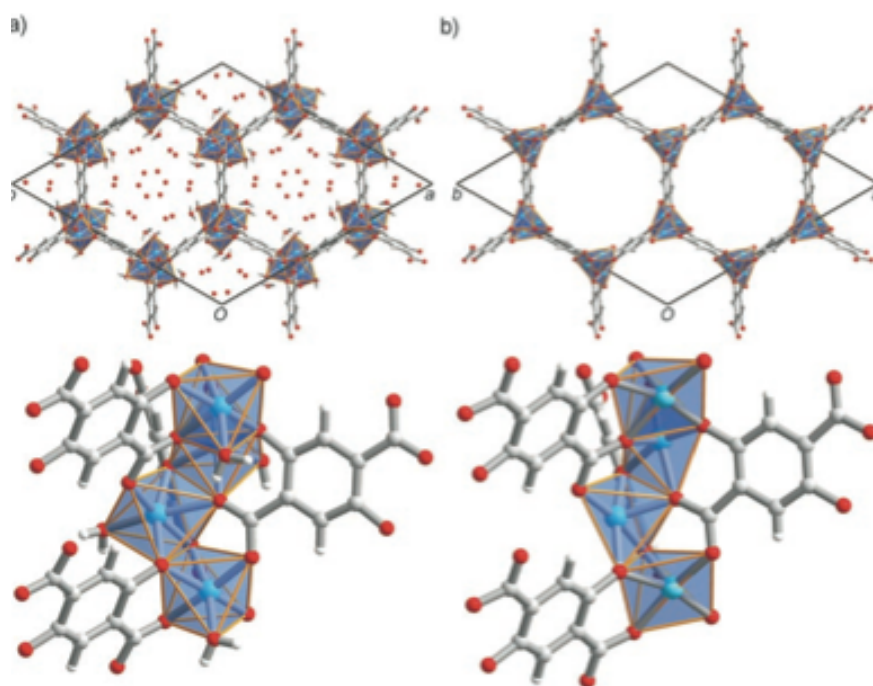
I motsetning til forbindelsen MOF-5 gjennomgår CPO-27-Zn en strukturendring ved fjerning av løsemiddel-molekylene³ i porene. Koordinasjonstallet til metallatomet reduseres fra seks til fem og kjedene består nå av kvadratiske pyramider med formel ZnO_5 . Denne strukturendringen er årsaken til at nettopp denne koordinasjonspolymeren ble valgt som forbindelse for å studere de fysikalske og kjemiske egenskapene i nanotråder av sinkoksid.

Det er også ønskelig å utvikle tre-dimensjonale (3D) porøse materialer som kombinerer porøsitet med nyttige elektroniske egenskaper [16, 17]. Disse egenskapene er sjeldne i porøse koordinasjonspolymerer og MOF-er på grunn av den lave elektronaktiviteten til de organiske broenhetene og deres svake elektroniske kobling med metallsenterne. Konduktivitet i koordinasjonspolymerer forekommer i materialer med korte uorganiske broer [18, 19].

For å få bedre kunnskap om de optiske og elektroniske egenskapene til én-dimensjonale kjeder av sinkoksid vil det være nyttig å finne ut mer om opphavet til båndgapet og hvilke faktorer som påvirker det. Dette er et høyaktuelt tema i og med at sinkoksid er et svært lovende gjennom-siktig ledende oksid (transparent conducting oxide, TCO) i fotodetektorer på

²Porøsitet er definert ut ifra porestørrelse og deles inn i fire grupper (porestørrelse (Å) i parentes): Ultramikroporøs (< 5), mikroporøs (5–20), mesoporøs (20-500) og makroporøs (> 500) [12].

³Løsemidlene brukt i syntesen av CPO-27-Zn er vann og tetrahydrofuran (THF) og det har blitt vist ved én-krystallrøntgendiffraksjon at det er bare vann i porene og ikke THF.



Figur 1.2: Krystallstrukturer av CPO-27-Zn. a) Hydrert: Enhetscellen av krystallstrukturen til hydrert CPO-27-Zn langs [0 0 1] (øverst). Den trefoldige heliske kjeden av fire *cis*-kantbundede metall-oksygen oktaedere som danner kjedene og klyngene i CPO-27-Zn (nederst). b) Dehydrert: Enhetscellen av krystallstrukturen til dehydrert CPO-27-Zn langs [0 0 1] (øverst). Den trefoldige heliske kjeden der klyngen nå er en kvadratisk metall-oksygen pyramide (nederst). Figuren er hentet fra ref. [15].

grunn av gode elektriske og optiske egenskaper [20]. I tillegg er sinkoksid ikke toksisk, det har lav kostnad og lav deponeringstemperatur. Koordinasjonspolymerer som inneholder slike enheter kan derfor ha mange mulige bruksområder.

1.1 Tidligere arbeid

Det har blitt utført en rekke teoretiske og eksperimentelle studier av porøse koordinasjonspolymerer, spesielt på det metall-organiske rammeverket (MOF) med navn MOF-5 [11]. Eksempler på teoretisk arbeid er studier av de elektroniske og optiske egenskapene i MOF-5 [21, 22, 23, 24, 25], der den mest gjennomgående konklusjonen er at MOF-5 er en halvleder med et båndgap på 3.5 eV. Tafipolsky *et al.* parametriserte et nytt empirisk kraftfelt ved å utføre ikke-periodiske beregninger på modellsystemer med formål å kunne behandle den fullstendige periodiske strukturen av MOF-5 med et fleksibelt gitter [26]. På MOF-5 har det også blitt utført teoretiske beregninger for å undersøke hvilken effekt kationsubstitusjon har å si for båndgapet [23], og det ble konkludert at båndgapet ikke endret seg signifikant ved å substituere Zn med Cd, Be, Mg og Ca i MOF-5. Metallatomet bidrar derfor ikke i noen vesentlig grad til båndgapet i denne forbindelsen.

På forbindelsene isoretikulær⁴ MOF nummer 1 (IRMOF-1)⁵, IRMOF-10 [27], og MOF-74 [28]⁶, har det blitt utført teoretiske studier av stabiliteten til rammeverkene ved å gjøre molekylodynamikksimuleringer (MD) av volumendringen som funksjon av vanninnhold [29]. Braga *et al.* har utført ikke-periodiske beregninger av modellsystemer av forbindelsene IRMOF-1,-2 og -3 [30]. Det viste seg at modellene gav en god beskrivelse av de molekylære strukturene av IRMOF-ene, spesielt med tetthetsfunksjonalteori (density functional theory, DFT) og hybridfunksjonalen B3LYP [31, 32, 33].

På forbindelsen MOF-74 og MOF-74 dopet med Co er det nylig utført et eksperimentelt studie med ultrafiolett synlig (visual, VIS) diffusreflektansspektroskopi (UV-VIS-DRS) [34]. Botas *et al.* [34] fant at båndgapet i

⁴Retikulær betyr at forbindelsen har en periodisk nettverksstruktur. Isoretikulære strukturer betyr at strukturen har samme topologi [13].

⁵MOF-5 er den første i klassen av isoretikulære MOF-er [27] og kalles også for IRMOF-1. Alle IRMOF-ene har samme metall i strukturen; det som endres er den organiske ligan- den.

⁶Forbindelsen MOF-74 [28] har lik krystallstruktur som CPO-27-Zn, men har DMF og H₂O som gjestemolekyler i porene. Koordinasjonspolymeren CPO-27-Zn har bare H₂O i porene.

MOF-74 er 2.83 eV og sank til 2.00 eV i MOF-74 med 100% Co. Det kan derfor antas at metallatomet i slike systemer er med å bestemme båndgapet i motsetning til hva som var tilfelle i MOF-5.

Bonino *et al.* [35] har utført spektroskopiske studier på CPO-27-Ni [36], som er isostrukturell med CPO-27-Zn [15]. De benyttet (blant annet) UV-VIS-DRS for å få mer innsikt i hvilken effekt dehydratisering og vekselvirkning med NO har å si for de elektroniske og optiske egenskapene i dette materialet. Fra deres resultater kan det konkluderes at dehydrering av CPO-27-Ni har liten effekt i det optiske båndgapsområdet, men resten av spekteret er blåforskyvet. Fjerning av vann har dermed stor betydning på den elektroniske strukturen til materialet. I tillegg har Vitillo *et al.* [14] utført periodiske beregninger på CPO-27-Ni [36] for å undersøke hvilken rolle de ledige koordinasjonssetene spiller med tanke på hydrogenlagring. Det ble konkludert at oksygenatomet som bare koordinerer ett nikkelatom og er en del av en karboksylsyregruppe (COOH) i de organiske ligandene, er det mest elektronegative. Dette resultatet kan være svært viktig når det gjelder konstruksjon av gode klyngemodeller.

Med bakgrunn i disse arbeidene kan det konkluderes at det ikke har blitt utført grundige studier av effekten av varierende kjedelengde i koordinasjonspolymerer, som er ett av formålene med oppgaven. Imidlertid er blitt utført både teoretiske beregninger og eksperimentelt arbeid på hvilken effekt endring av kjedelengde har på de optiske egenskapene i en kvasi-1D elektronisk konjugert polymer [37]. Hsu *et al.* [37] konkluderte at energigapet mellom høyeste okkuperte molekylorbital (HOMO) og den laveste uokkuperte molekylorbitalen (LUMO) synker med økende kjedelengde. Den samme trenden var gjeldende fra de eksperimentelle resultatene. Denne konklusjonen kan derimot sannsynligvis ikke overføres direkte til koordinasjonspolymerer da slike forbindelser har en annen elektronisk struktur enn konjugerte polymerer.

Forbindelsen MOF-5 har blitt meget grundig studert både eksperimentelt og teoretisk, selv om det er noe sprikende resultater for verdien av båndgapet (5.0 eV til 3.5 eV [21, 23]). I følge Farrusseng *et al.* [38] er MOF-er generelt halvledere eller isolatorer med båndgap som varierer fra 1.0 til 5.0 eV som kan endres ved å endre graden av konjugering i liganden. Når det gjelder den bestemte klassen materialer som kalles for IRMOF-er, kan båndgapet tilpasses ved å endre funksjonaliteten til linkerene. Imidlertid har lengden på linkerene ingen signifikant effekt.

1.2 Målet med oppgaven

Formålet med oppgaven var å studere hvilke faktorer som påvirker båndgapet i forbindelser som inneholder én-dimensjonale nanokjeder av sinkoksid. I tillegg var målet å få en mer grunnleggende forståelse av de fysiske og kjemiske egenskapene i slike strukturer. Forbindelsen som ble benyttet for å studere dette fenomenet nærmere var koordinasjonspolymeren CPO-27-Zn [15], og det har blitt benyttet både teoretiske og eksperimentelle metoder. Årsaken til at nettopp denne forbindelsen ble valgt er at koordinasjonstallet til sink endres fra seks til fem ved fjerning av vannmolekylene, også vannmolekylet som koordinerer til sink. Det var ønskelig å undersøke hvilke optiske og elektroniske effekter som ble endret ut ifra dette.

Et annet aspekt ved oppgaven var å undersøke om det var mulig å beskrive den komplette krystallstrukturen til CPO-27-Zn ved å bryte opp de én-dimensjonale kjedene i mindre enheter. Beregningene av disse modellsystemene ble utført med ikke-periodiske metoder og programmet benyttet har vært Gaussian09 [39].

Sinkoksidenehetene i én-dimensjonale heliske kjedene ble sett på som klyngemodeller, og i tillegg til å undersøke om disse klyngemodellene var representative for den komplette strukturen har følgende fire påvirkninger blitt studert:

- i) Endring av sinkoksidkjedelengden,
- ii) Dehydreringsprosessen som medfører endring av koordinasjonstallet til sink fra seks til fem,
- iii) Substitusjon av andre (II)-kationer (for eksempel Mg) for sink i kjeden,
- iv) Endring av antall og størrelse på ligandene. Formålet var å undersøke hvilke elektroniske og optiske egenskaper som endres av dette.

For å ha resultater av den komplette strukturen i tillegg til resultatene fra de ikke-periodiske klyngeberegningene har det også blitt utført periodiske beregninger av CPO-27-Zn ved ulike temperaturer med programvaren Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [40]. Da det var ønskelig å ha eksperimentelle data i tillegg til de teoretiske beregningene, ble det utført spektroskopiske studier med UV-VIS-DRS av alle forbindelsene publisert (til nå) på serien av CPO-27-M, der M er Zn, Ni, Mg, Co og Mn [15, 36, 41, 42, 43], samt av to dehydrerte prøver av CPO-27-Zn.

1.3 Egenskaper til sinkoksid

Halvledere med partikkelstørrelse i nanometerområdet viser tegn til å ha kvanteeffekter avhengig av størrelse (quantum size effects), og elektriske og optiske egenskaper som er forskjellig fra bulkmaterialer [44].

Sinkoksid har et bredt, direkte båndgap på 3.37 eV [44, 45] og høy eksitonbindingsenergi på 60 meV [44, 46] som gjør at forbindelsen er én av de viktigste elektroniske og fotoniske materialene, og den har unike katalytiske, elektroniske og optoelektroniske egenskaper [47]. I tillegg har sinkoksid også piezo- og pyroelektriske egenskaper [48]. Denne unike kombinasjonen av materialegenskaper er årsaken til at sinkoksid har fått enorm oppmerksomhet de siste årene. Et eksempel på en lovende anvendelse er innenfor lysemittende diodeteknologi (LED). Klynger og nanostrukturer av halvledermaterialer har også fått mye oppmerksomhet da disse antas å bli viktige innenfor framtidig nanoteknologi og for å få grunnleggende kunnskaper om materialer. Sammenlignet med bulk og film så har klynger spesielle fysiske og kjemiske egenskaper på grunn av store overflate-volum forhold.

Disse egenskapene til sinkoksid gjør at slike klyngematerialer er meget interessante å studere nærmere. Koordinasjonspolymerer som inneholder nanoklynger av sinkoksid er dermed lovende som optiske materialer. Det neste avsnittet definerer koordinasjonspolymerer og omhandler potensielle bruksområder for slike materialer.

1.4 Koordinasjonspolymerer

Koordinasjonsforbindelsene startet med Alfred Werner, som regnes som koordinasjonskjemien far og grunnlegger. Han introduserte synet på stereokjemi i organiske systemer og ble dermed den første som kunne gi et korrekt bilde av koordinasjonsforbindelser. For dette arbeidet fikk han nobelprisen i kjemi i 1913.

Koordinasjonsforbindelser ble konstruert med bakgrunn i bygging av jettfly der det ble vist at det var et behov for nye gummityper, oljer og plastikk som var termisk stabile; materialene burde ikke dekomponere over 400°C [49]. Allerede i 1956 presenterte Marvel *et al.* resultater som viste at Zn(II)-komplekser var termisk stabile [50]. Årsaken til denne termiske stabiliteten kommer av at sink bare har én vanlig oksidasjonstilstand, Zn^{2+} . Andre innskuddsmetaller med flere mulige oksidasjonstrinn kan oksideres til høyere oksidasjonstilstander, noe som kan medføre at dekomponere

1.4. KOORDINASJONSPOLYMERER

ringen av strukturen på grunn av økt temperatur⁷ går raskere.

En koordinasjonspolymer er definert som en koordinasjonsforbindelse med uendelig struktur der hovedkjeden i polymeren består av bindeledd (connectors) bundet sammen av organiske ligander med varierende størrelse og funksjonelle grupper [12, 51, 52] slik at et nettverk dannes. Block *et al.* definerte en koordinasjonspolymer som en polymer med en koordinerende kovalent binding i den repeterende enheten [53].

De organiske ligandene kalles ofte for *linkere* og fungerer som broer mellom bindeleddene i strukturen, (se figur 1.1). Bindeleddene er vanligvis innskuddsmetaller med varierende koordinasjon og geometri, men også klynger kan fungere som bindeledd i nettverket [52]. Linkerne er organiske eller uorganiske bi- eller multidentate⁸ ligander med varierende størrelse og funksjonelle grupper.

Eksempler på populære ligander for å konstruere koordinasjonspolymerer er ligander som inneholder nitrogen eller oksygen som pyrazin, oksalater og benzen-1,4-dikarboksyliater (tereftalater). Den generelle egenskapen liganden må ha er at den må være tilstrekkelig stiv ettersom en altfor fleksibel ligand med mange mulige konformasjoner vil gjøre det vanskeligere å danne et stabilt nettverk. Siden det er enorme valgmuligheter når det gjelder innskuddsmetaller og ligander, finnes det nesten ingen begrensninger for å designe nye strukturer. Porene i strukturen inneholder *gjestemolekyler* avhengig av hva slags løsningsmiddel som er benyttet i syntesen. Disse gjestemolekylene er som oftest ikke direkte bundet til strukturen.

En koordinasjonspolymer som er permanent porøs kalles gjerne for en metall-organisk nettverkstruktur (metal-organic framework, MOF) og MOF-er har i senere tid blitt en stor gruppe materialer med lovende bruks-egenskaper. Slike materialer har noen av de største porevolumene som er funnet for krystallinske forbindelser. Porøse koordinasjonsforbindelser kan deles opp i tre kategorier [52]:

i) Rammeverkene er bare stabile så lenge porene er fylt med gjestemolekyler. Ved fjerning av gjestemolekyler kollapser rammeverket irreversibelt. Denne typen kalles for førstegenerasjons porøse forbindelser.

ii) Rammeverkene er stabile og permanent porøse uten gjestemolekyler. Slike kalles for andregenerasjonsforbindelser og eksempel på en slik forbindelse er MOF-5 [11], den mest velkjente MOF-en.

⁷En økning i temperaturen vil fremskynde oksidasjonsprosessen.

⁸En *bidentat* ligand er et molekyl eller et ion som inneholder to Lewisbasesentre som kan koordinere til ett metallsenter [52]. Bidentate ligander kan koordinere til bare ett metall eller fungere som en bro for å binde sammen to metaller. En multidentat ligand inneholder flere koordinasjonssentre.

iii) Rammeverkene er fleksible og dynamiske, og påvirkes av ytre stimuli og endrer kanalene eller porene reversibelt. Disse rammeverkforbindelsene kalles for tredjegerasjonsforbindelser.

Porøse koordinasjonspolymerer av typen andre og tredje generasjon er lovende materialer for fremtiden da disse kan anvendes innen områder som gasslagring, [11, 15, 26, 29, 30, 41, 54, 55, 56, 57], gasseparasjon [11, 15, 26, 29, 54, 55, 56] og gassadsorpsjon [30]. På grunn av at porøse koordinasjonspolymerer også har høyt overflateareal og porevolum [15, 35, 58], er disse materialene også viktige innenfor katalyse [11, 26, 29, 30, 38, 54, 55, 56]. Farrusseng *et al.* har klassifisert MOF-er på grunnlag av dimensjonaliteten til rammeverket [38]. Denne klassifiseringen deler materialene opp i hvilke som egner seg for to ulike typer katalyse:

i) Organiske-uorganiske hybridmaterialer der de uorganiske delene av strukturen kan organiseres i enten én-dimensjonale kjeder eller to-dimensjonale sjikt som er separert av organiske søyler.

ii) Koordinasjonspolymerer med åpne rammeverk som er dannet fra 3D mikroklynger eller isolerte metallioner bundet sammen av organiske ligander.

Koordinasjonspolymerer dannet fra 3D mikroklynger egner seg best til bruksområder innen fotokatalyse og Lewis-type katalyse, mens de én-dimensjonale MOF-ene egner seg for Brønsted syre-basekatalyse.

Sammenlignet med andre porøse materialer som zeolitter, har metallorganiske rammeverk fordelene at porene og kanalene kan justeres ved å endre linkerne. For serien av isoretikulære metallorganiske rammeverk (IRMOF, [27]) som er basert på MOF-5 [11] kan porestørrelsen varieres fra 3.8 Å til 28.8 Å ved velge linkere med ulik størrelse [38]. Et annet eksempel på en slik serie er materialene kalt UiO-66/67/68 [59] der porestørrelsen er 6 Å, 8 Å og 10 Å for henholdsvis UiO-66, UiO-67 og UiO-68.

De organiske linkerne kan også ha kjemiske funksjonaliteter som kan integreres inn i strukturen, og sist men ikke minst, MOF-materialene har liten masse ettersom veggene består av organiske komponenter [52]. Nettopp dette med liten masse er viktig med tanke på gasslagringsegenskapene av lette gasser, som for eksempel hydrogen, i materialet [41]. Et vesentlig poeng er derfor å benytte metallatomer med liten masse.

I denne oppgaven brukes koordinasjonspolymeren CPO-27-Zn for å studere hvordan båndgapet påvirkes i forbindelser som inneholder nanokjeder av sinkoksidklynger. Det neste avsnittet gir en beskrivelse av denne koordinasjonspolymeren og nevner potensielle bruksområder for forbindelsen.

1.4.1 Koordinasjonspolymeren CPO-27-Zn

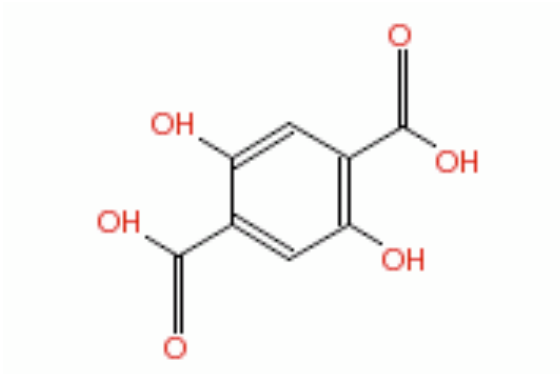
Den mikroporøse forbindelsen CPO-27-Zn [15] kan skrives med kjemisk formel $[\text{Zn}_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ der den organiske liganden *dhtp* er 2,5-dihydroksytereftalsyre (se figur 1.3). De organiske ligandene sinkatomene sammen på en slik måte at krystallstrukturen danner et bikubemønster, (se figur 1.2).

Liganden *dhtp* er en bifunksjonell tetratopisk ligand som inneholder to protiske funksjonelle grupper: én hydroksylgruppe (OH) og én karboksylsyregruppe (COOH) [41]. Både OH-gruppene og COOH-gruppene er deprotonerte og det er oksygenatomene fra disse sammen med vannmolekylene som koordinerer metallatomet i den hydrerte strukturen. Karboksylatoksygenene koordinerer to metallatom, men i tillegg er ett av oksygene også bundet til ett ekstra sink som koordinerer til den deprotonerte hydroksylgruppa fra samme ligand, se figur 1.4. Den deprotonerte hydroksylgruppa er i posisjonen α til karboksylsyregruppa. Oksido-oksygenet koordinerer også til sink og gjør at det totale antallet metallatomer som koordineres av disse funksjonelle gruppene blir fire.

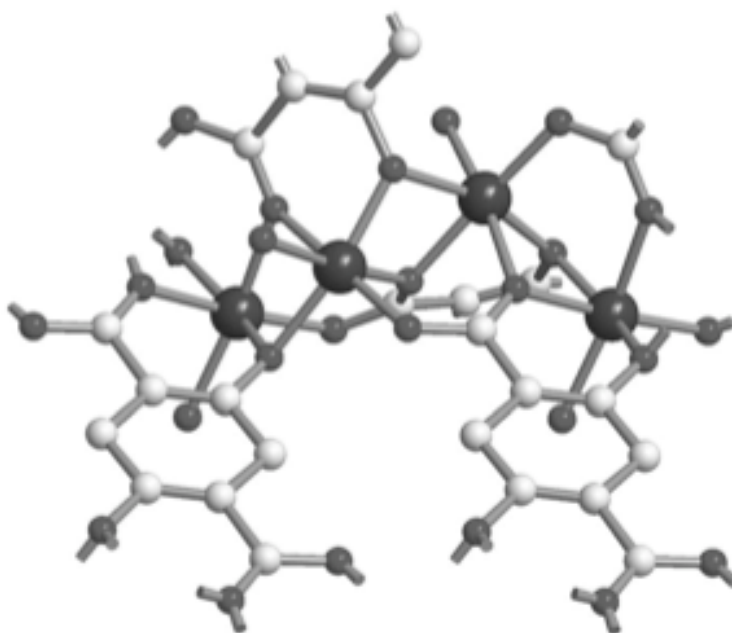
Hvert sinkatom er bundet til seks oksygen som resulterer i oktaedre som kan skrives med formelen ZnO_6 . Fem av disse oksygenene stammer fra de organiske ligandene. Det gjenværende sjettede er en del av et vannmolekyl. Koordinasjonspolyederne er trukket sammen på grunn av at de organiske ligandene bidrar til en tett pakking av metallatomene og det dannes én-dimensjonale, trefoldige heliske kjeder av sink-oksygen *cis*-kantdelende oktaedre. Klyngene er bundet sammen av ligandene der sink og oksygenkjeder danner hjørnene i den heksagonale ringen, (se figur 1.2). De én-dimensjonale porene er fylt med vannmolekyler som er bundet til sink og peker mot hulrommet. Den organiske liganden inneholder også et inversjonssenter som medfører at metall-oksygenkjedene som er i naboposisjon til hverandre også står motsatt av hverandre.

I dehydrert CPO-27-Zn ved 373 K er vannmolekylene fjernet, noe som medfører at koordinasjonstallet til sink endres fra seks til fem [15]. Tilsvarende endres koordinasjonspolyederet fra å være ett oktaeder til å bli en kvadratisk pyramide.

Koordinasjonspolymeren CPO-27-Zn er én av en serie isostrukturelle forbindelser, CPO-27-M, der $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$ og Mn [15, 36, 41, 42, 43]. Disse strukturene har den høyeste konsentrasjonen av metallseter (metal sites) som er funnet i en MOF-forbindelse [60], og det har blitt rapportert at CPO-27-M ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) kan adsorbere og lagre store mengder av NO uten at så mye NO går tapt [57]. Forbindelsene CPO-27-Ni og CPO-27-Mg har også blitt testet for separasjon av metan og karbondioksid med



Figur 1.3: Lewisformelen til 2,5-dihydroksytereftalsyre (dhtp). Figuren er hentet fra: <http://www.emolecules.com/cgi-bin/more?vid=503206>.



Figur 1.4: Kule-pinnemodell av den heliske trefoldige kjeden av *cis*-kantedelende oktaedere bestående av sink og oksygen i CPO-27-Zn. Hydrogenatomene er ikke tatt med. C=hvit, O=grå, Zn=svart. Figuren er hentet fra ref. [41].

1.4. KOORDINASJONSPOLYMERER

suksess [58].

Disse egenskapene og mulige bruksområdene til koordinasjonspolymeren CPO-27-M gjør at dette er en forbindelse som det er ønskelig å studere nærmere. I oppgaven er det de optiske og elektroniske egenskapene til de én-dimensjonale kjedene som er hovedfokuset.

Kapittel 2

Teori

Dette kapitlet omfatter relevant teori for oppgaven. Kapitlet begynner med å gi en kort innføring i tetthetsfunksjonalteori for ikke-periodiske systemer for så å gå videre til periodiske systemer, og forklare tanken bak å benytte plane bølger til å beregne energier til krystallstrukturer. Helt til slutt forklares teorien som har blitt benyttet i den eksperimentelle delen av oppgaven.

2.1 Tetthetsfunksjonalteori

Den grunnleggende idéen i tetthetsfunksjonalteori (DFT), er at i stedet for å bruke bølgefunksjonen Ψ for å få informasjon om et kjemisk system, benyttes elektrontettheten ρ [61] som kan relateres til bølgefunksjonen Ψ gjennom likningen [62]:

$$\rho(\mathbf{r}) = n_{el} \cdot \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2, \cdots, \mathbf{r}_{n_{el}}, \omega_{n_{el}}) \Psi(\mathbf{r}, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2, \cdots, \mathbf{r}_{n_{el}}, \omega_{n_{el}}) d\omega_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_2 \cdots d\mathbf{r}_{n_{el}} d\omega_{n_{el}}, \quad (2.1)$$

der n_{el} er det totale antallet elektroner i systemet, Ψ^* er den komplekskonjugerte bølgefunksjonen, \mathbf{r} er de tre romlige koordinatene x , y , z , og ω er spinnkoordinatene til elektronene. Ved å benytte at Hamiltonoperatoren \hat{H} bare avhenger av posisjonene og atomnummerne til kjernene i tillegg til totalt antall elektroner, kan det sees at elektrontettheten er en fornuftig størrelse å gå ut ifra siden det totale antallet elektroner fås ved å integrere elektrontettheten over hele rommet [63]:

$$n_{el} = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.2)$$

Videre kan kjernene ses på som tilnærmede punktladninger og deres posisjoner korresponderer til lokale maksima i elektrontettheten.

Motivasjonen for å benytte en annen størrelse enn bølgefunksjonen er at det er langt fra trivielt å løse den tilsynelatende enkle Schrödingerlikningen¹

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.3)$$

der \hat{H} er Hamiltonoperatoren og E er energien. Dette skyldes at bølgefunksjonen Ψ avhenger av en spinnkoordinat ω og tre romlige koordinater $(x, y, z = \mathbf{r})$ for hvert elektron, gitt at atomkjernenes posisjoner er faste. Det er også ønskelig å knytte energien opp mot en fysisk observabel siden bølgefunksjonen i seg selv er komplisert og lite intuitiv å forestille seg.

Atomnummeret til en kjerne A som befinner seg ved et elektrontetthetsmaksimum \mathbf{r}_A kan relateres til tettheten gjennom formelen

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(\mathbf{r}_A), \quad (2.4)$$

der Z er atomnummeret til A , r_A er den radielle avstanden fra A , og $\bar{\rho}$ er en sfærisk midlet tetthet. Likningene ovenfor tillater at Hamiltonoperatoren kan konstrueres og Schrödingerlikningen kan løses, og dermed kan man også finne bølgefunksjonene og de tilhørende energiene gjennom en kjent elektrontetthet ρ . For et system med n elektroner betegnes den totale elektrontettheten ved et punkt \mathbf{r} i rommet som $\rho(\mathbf{r})$ [64]. Grunntilstandsenergien E er en *funksjonal*² av elektrontettheten og betegnes derfor som $E(\rho)$ i den betydning at for en gitt tetthet $\rho(\mathbf{r})$ så finnes det én tilhørende energi. Energien kan deles opp i en kinetisk og potensiell del, og den potensielle delen kan videre deles opp i to energikomponenter for tiltrekning (V_{ne}) og frastøtning (V_{ee}) ved å anta et klassisk system, og skrives som en funksjonal av tettheten. Leddet V_{ne} er tiltrekningen mellom elektrontettheten og kjernene og er gitt ved [63]:

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = - \int j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.5)$$

der j_0 er $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ ³, N er antall kjerner med indeks I og atomnummer Z_I . Frastøtningen V_{ee} til en klassisk ladningsfordeling er

¹Den tidsuavhengige Schrödingerlikningen.

²En funksjonal er en funksjon som har en funksjon som sitt argument, altså en funksjon av en funksjon.

³I dette uttrykket er e elementærladningen og ϵ_0 er permittiviten i vakuum.

2.1. TETTHETSFUNKSJONALTEORI

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.6)$$

der \mathbf{r}_1 og \mathbf{r}_2 er vilkårlige integrasjonsvariable som går over hele rommet.

De første DFT-teoriene utviklet av Thomas, Fermi og Dirac [65, 66, 67] hadde ikke noe teoretisk, kvantekjemisk fundament siden det ikke var bevist at energien kunne uttrykkes som en funksjonal av tettheten. Først i 1964 kom Hohenberg og Kohn med to teoremer som endret på dette [68]. Det første teoremet kalles *Hohenberg og Kohns eksistensteorem*, som viser at grunntilstandsenergien er entydig bestemt av grunntilstandstettheten. Det andre teoremet kalles *Hohenberg og Kohns variasjonsteorem*, og viser at tettheten følger variasjonsprinsippet, med andre ord at den eksakte tettheten ved grunntilstanden korresponderer til den eksakte grunntilstandsenergien. Enhver annen approksimativ tetthet vil gi høyere energi enn denne. Hohenberg og Kohns to teoremer danner det teoretiske grunnlaget for DFT, men de sier ikke noe om på hvilken måte energien avhenger av tettheten.

Neste store framskritt for DFT kom i 1965 da Kohn og Sham innså at om systemet bare inkluderte *ikke-vekselvirkende* elektroner ville Hamiltonoperatoren kunne uttrykkes som en sum av én-elektronoperatorer, ha egenfunksjoner som er Slaterdeterminanter av de individuelle én-elektronegenfunksjonene og ha egenverdier som en sum av én-elektronegenverdier [63, 69]. De tok utgangspunkt i et fiktivt system med ikke-vekselvirkende elektroner med samme grunntilstandstetthet som i et reelt system der elektroner vekselvirker med hverandre. Denne grunntilstandstettheten er den samme for begge systemene ettersom tettheten angir både posisjonen og atomnummerne til kjernene. Siden Hohenberg og Kohns eksistensteorem viser at tettheten ved grunntilstanden unikt bestemmer det eksterne potensialet og dermed også Hamiltonoperatoren og bølgefunksjonen, kan alle energikomponentene ved grunntilstanden også skrives som en funksjonal av tettheten slik at [61, 63]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.7)$$

der T_{ni} er den kinetiske energien til de ikke-vekselvirkende elektronene, V_{ne} er kjerne-elektronvekselvirkningen, V_{ee} er den klassiske elektron-elektronfrastøtningen, ΔT er en korreksjon til den kinetiske energien til de ikke-vekselvirkende elektronene⁴ og ΔV_{ee} inneholder alle ikke-klassiske

⁴Elektroner vekselvirker med hverandre i et reelt system.

korreksjoner til elektron-elektronfrastøtningsenergien. De to siste leddene slås ofte sammen til ett ledd E_{XC} slik at

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.8)$$

Leddene E_{XC} kalles *exchange-korrelasjonsenergien* og inneholder kvantemekaniske exchange- og korrelasjonskorreksjoner for to-elektronvekselvirkninger, kinetisk energi og selv-vekselvirkning. Ettersom E_{XC} er det eneste leddet som ikke er kjent kan likning (2.7) skrives som:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n_{\text{okk}}} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_{T_{ni}} - \underbrace{\int j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_{V_{ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{V_{ee}} + E_{XC}[\rho]. \quad (2.9)$$

Her er det benyttet at elektrontettheten ved grunntilstanden er eksakt for et ikke-vekselvirkende system og er gitt ved

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\text{okk}}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.10)$$

der de romlige én-elektronorbitalene ψ_i med $i = 1, 2, \dots, n$ er *Kohn-Sham-orbitaler* og summen går over alle de okkuperte Kohn-Sham-orbitalene.

Det første leddet på høyre side i likning (2.9) er den kinetiske energien T_{ni} til de ikke-vekselvirkende elektronene, det andre leddet er elektron-kjernevekselvirkningen (tiltrekning) V_{ne} der summen går over alle kjerne N med indeks I og atomnummer Z_I . Det tredje leddet er den klassiske Coulombfrastøtningen mellom den totale ladningsfordelingen summert over alle Kohn-Sham-orbitalene ved \mathbf{r}_1 og \mathbf{r}_2 , og det siste leddet er exchange-korrelasjonsenergien til systemet på samme måte som i likning (2.8).

Hohenberg og Kohns teoremer gir DFT det teoretiske fundamentet som tilsier at metoden bør fungere, men det er fortsatt uvisst hvordan en tetthetsfunksjonal som på korrekt sett reproducerer grunntilstandsenergien skal konstrueres. Kohn og Sham [69] brukte orbitalteori fra Hartree-Fock-formalismen, en modifisert Slaterdeterminant og anvendte variasjonsprinsippet på elektronenergien $E[\rho(\mathbf{r})]$ til å definere et likningssett med en én-elektronoperator \hat{f} :

2.1. TETTHETSFUNKSJONALTEORI

$$\hat{f}\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (2.11)$$

der \hat{f} er definert som:

$$\hat{f} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1). \quad (2.12)$$

Kohn-Sham-likningene for én-elektron-orbitalene $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ har formen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.13)$$

der ϵ_i er Kohn-Sham-orbitalenergiene, og potentialet V_{XC} beskriver exchange-korrelasjonsenergieffekten og er definert som den deriverte av funksjonale av exchange-korrelasjonsenergien, $E_{XC}[\rho]$:

$$V_{XC}[\rho] \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.14)$$

Løsningene av Kohn-Sham-likningene (likning (2.13)) gir Kohn-Sham-orbitalene. Likning (2.14) tilsier at om E_{XC} er kjent så kan V_{XC} finnes som videre betyr at om begge disse størrelsene er eksakt kjente, kan den eksakte grunntilstandsenergien bestemmes. Imidlertid er dette ikke tilfelle, da V_{XC} er definert som den deriverte av E_{XC} ; er E_{XC} ukjent er også V_{XC} det. På grunn av dette må approksimasjoner av E_{XC} innføres, og det er her hovedkilden til feilene i DFT ligger. De neste avsnittene omhandler de tre hovedgruppene av approksimasjoner av E_{XC} : den lokale tetthetsapproksimasjonen (LDA), deretter den generaliserte gradientapproksimasjonen (GGA) og tilslutt hybridfunksjonale, som blander inn utvekslingsenergi fra Hartree-Fock-teori (HF).

Ut ifra Kohn-Sham-orbitalene kan tettheten ρ beregnes fra likning (2.13). I utgangspunktet er DFT en *eksakt* teori, men likningene løses approksimativt, mens HF til sammenligning er en approksimativ teori som løses eksakt.

Tilsvarende som i Hartree-Fock løses Kohn-Shamlikningene selvkonsistent og DFT skalerer som N^3 for LDA og GGA, der N er antall basisfunksjoner. DFT-beregningene med slike funksjonale er derfor mindre kostbare sett i forhold til Hartree-Fock, som skalerer som N^4 . Derimot er beregningene like tidkrevende for hybrid-DFT og HF, da det er exchangeleddet som gjør beregningene kostbare i HF.

2.1.1 Den lokale tetthetsapproksimasjonen

Ofte separerer man E_{XC} i to funksjonaler: Én exchange-funksjonal som betegner exchange-energien og én korrelasjonsfunksjonal som betegner den dynamiske korrelasjonsenergien. I den lokale tetthetsapproksimasjonen (local density approximation, LDA) blir det antatt at egenskapene i et punkt antas å være de samme for en uniform elektrongass med samme tetthet, og at exchange-korrelasjonsenergitettheten per elektron ε_{XC} ved et punkt i rommet \mathbf{r} bare avhenger av tettheten ved $\rho(\mathbf{r})$. Exchange-korrelasjons-funksjonalen, E_{XC}^{LDA} er definert som [61, 63]:

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

der ε_{XC} er en sum av en exchange-del og en korrelasjonsdel og kan derfor skrives

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.16)$$

I en hypotetisk homogen elektrongass vil et uendelig antall elektroner vandre igjennom et område med uendelig volum der det er en uniform og kontinuerlig fordeling av positiv ladning for å opprettholde lading-nøytralitet. Likning (2.15) er åpenbart en approksimasjon; hverken positiv eller negativ ladning er uniformt fordelt i virkelige molekyler.

LDA kan utvides til også å inkludere spinn ved å bruke individuelle funksjonaler på α - og β -tetthetene, der den totale spinntettheten er differansen mellom α -spinntettheten og β -spinntettheten. I den lokale spinntetthetsapproksimasjonen (local spin density approximation, LSDA) avhenger exchange-korrelasjonsenergien E_{XC} også av spinntettheten i tillegg til den totale elektrontettheten og kan skrives som [61]:

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_X^{\text{LSDA}}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})]d(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

I LDA antas det at egenskapene i et punkt er de samme som for en uniform elektrongass med samme elektrontetthet. I virkelige systemer er ikke elektrontettheten konstant, men metoden har vist seg å gi bemerkelsesverdig gode resultater, spesielt for beregninger på faste stoffer i tilfeller der bare valenselektronene er beskrevet. Korrektheten i LDA-beregninger synker med økende varierende elektrontetthet i systemet og gir dårlige verdier for små molekyler. De beregnede verdiene for bindingsenergien i molekyler er vesentlig høyere sammenlignet med eksperiment [64] og grunntilstandsenergien og atomiseringsenergien blir underestimert, mens

2.1. TETTHETSFUNKSJONALTEORI

bindingsenergi overestimeres [70]. Årsaken til at LDA fungerer bra i visse tilfeller er på grunn av en systematisk kansellering av feil: metoden overestimerer E_C og underestimerer E_X , noe som medfører at verdien for E_{XC} blir overraskende god.

For å ta hensyn til den inhomogene elektrontettheten, kan det legges til en ekstra ikke-lokal korreksjon som inkluderer gradienten av ρ . I det neste avsnittet gis en kort beskrivelse av denne metoden.

2.1.2 Den generaliserte gradientsapproksimasjonen

Ved å inkludere funksjonaler som både avhenger av tettheten og gradienten til tettheten kalles funksjonalen gradientkorrigeret og approksimasjonen kalles for den generaliserte gradientapproksimasjonen (GGA) [63]. De fleste gradientkorrigerede funksjonaler er konstruert ved å legge til et ekstra korrigerende ledd på LDA-funksjonalen, med andre ord

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{X/C}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] d(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

der $\varepsilon_{X/C}^{GGA}$ er gitt ved

$$\varepsilon_{X/C}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{X/C}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\varepsilon_{X/C} \left[\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right]. \quad (2.19)$$

Den første populære og mye brukte GGA-exchange-funksjonalen ble utviklet av Becke i 1988 [32] og forkortes gjerne til *B*. Denne funksjonalen viser korrekt asymptotisk oppførsel for energitettheten ved lange avstander og har én empirisk parameter som har blitt optimert ved å bruke de eksakte exchange-energiene for seks edelgasser, He til Rn. Andre GGA-funksjonaler har ingen empiriske parametere og er i stedet blitt utviklet ved å utvide funksjonen til den reduserte gradienten. Et eksempel på en slik GGA-funksjonal er etter Perdew, Burke og Enzerhof [71] (PBE) fra 1996.

Funksjonaler av typen GGA gir bindingsavstander ved grunntilstanden med nøyaktighet til 1.5 pm eller $0.03 a_0^5$ og bindingsenergi til ≈ 20 kJ/mol [64].

Exchange-delen av exchange-korrelasjonsenergien E_{XC} har til nå vært til dels grove approksimasjoner. En mulig forbedring vil være å beregne denne delen fra Hartree-Fock-teori (HF) ettersom Slaterdeterminanten

⁵Bohrradius: $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/e^2m_e$, der ϵ_0 er permittiviteten i vakuum, e er elementærladningen og m_e er massen til elektronet.

for Kohn-Sham-orbitalene gir den *eksakte* bølgefunksjonen for den ikke-vekselvirkende Hamiltonoperatoren. Funksjonaler som inkluderer exchange-energi fra HF kalles *hybridfunksjonaler*, og er temaet for det neste og siste avsnittet i dette kapittelet.

2.1.3 Hybridfunksjonaler

I en hybridfunksjonal blandes HF-exchange-energien E_X^{HF} , exchange- og korrelasjonsenergien fra både LDA/LSDA og GGA inn i Kohn-Sham-uttrykket for E_{XC}^{KS} , (derav navnet hybrid), og E_{XC} kan derfor skrives som:

$$E_{XC} = (1 - a)E_X^{\text{KS}} + aE_X^{\text{HF}}, \quad (2.20)$$

der a er en empirisk konstant. Én av de aller mest populære funksjonalene er B3LYP [31, 32, 33], og er definert som [63]:

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + b \Delta E_X^B + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + cE_c^{\text{LYP}}, \quad (2.21)$$

der $a = 0.20$, $b = 0.72$ og $c = 0.81$. Navnet B3LYP kommer av at funksjonalen inneholder tre parametere a , b , og c , og at den kombinerer Beckes GGA-utvekslingsfunksjonal B fra 1988 [32] som inneholder én empirisk parameter og viser korrekt asymptotisk oppførsel, samt Lee, Yang og Parrs GGA-korrelasjonsfunksjonal LYP [33]. Denne funksjonalen gir gode resultater til en rimelig beregningstid, men et vesentlig moment å være klar over er at ulike programvarer bruker ulike parametere for B3LYP. Dette har en effekt på den totale energien til systemet.

Hybridfunksjonalen B3LYP har vist seg å gi meget gode verdier, spesielt for molekyler. Imidlertid har den problemer med periodiske systemer. Paier *et al.* fant at B3LYP overestimerer gitterkonstantene med 1% sammenlignet med eksperiment [72].

2.2 Modellering av faste stoffer

Dannelsen av kontinuerlige energibånd i stedet for diskrete nivåer samt translasjonsymmetri i krystaller er noen av egenskapene som skiller faste stoffer fra molekyler [64]. I dette delkapitlet blir det gitt en kortfattet beskrivelse av det teoretiske grunnlaget for å beregne egenskaper i faste stoffer.

2.2.1 Båndteori

Den aller første modellen innenfor båndteori var Drudes klassiske frie elektrongass [73, 74], basert på kinetisk gassteori [75]. Det ble antatt at metaller inneholdt en 'gass' av frie ikke-vekselvirkende elektroner, og modellen kunne blant annet forutse at metaller burde følge Ohms lov, men derimot kunne den ikke forklare egenskaper som at metaller har en spesifikk varme sammenlignet med isolatorer. Neste steg var i mer kvantemekanisk retning, med den kvanteteoretiske frie elektrongassen Kvanteteori antyder at elektroner i et metall bør kunne beskrives med bølger i henhold til bølge-partikkeldualismen og dermed også at Schrödingerlikningen kunne gi energien til elektronene. Ved å spesifisere dimensjonene på metallet og den potensielle energien til elektronene kunne energien bestemmes. For å løse dette problemet ble det antatt at den potensielle energien gjennom metallet var konstant i en én-dimensjonal boks med lengde a . Den potensielle energien til elektronet er null inne i boksen og uendelig utenfor slik at elektronet er 'fanget' i boksen. Løsningen på Schrödingerlikningen i dette tilfellet viser at de tillatte bølgelengdene λ er gitt ved:

$$\lambda = \frac{2a}{n}, \quad (2.22)$$

der $n = 1, 2, 3, \dots, N$ er hovedkvantetallet. Bølgelikningen som beskriver dette er

$$\psi = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = A \sin kx, \quad (2.23)$$

der A er $\sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)}$ og k er et bølgetall⁶ med kvantiserte verdier gitt ved

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{a}. \quad (2.24)$$

Den frie elektrongassmodellen (klassisk såvel som kvantemekanisk) er åpenbart en grov approksimasjon ettersom elektroner vekselvirker med hverandre. Senere teorier baserte seg i stedet på modeller der det ble antatt at elektronene beveget seg i et potensial som var representativt for hele krystallstrukturen. Et slikt potensial kalles et *periodisk potensial* og er utformet slik at sannsynligheten for å støte på ett valenselektron er liten ved atomkjernene og stor mellom atomene.

I 1928 fant Bloch koblingen mellom disse to modellene ved å se at løsningen på Schrödingerlikningen består av frie elektronbølgefunksjoner

⁶I tre dimensjoner blir k en vektorstørrelse og kalles for bølgevektoren \mathbf{k} .

multiplisert med en funksjon med samme periodisitet som krystallstrukturen [75, 76]. Ved visse tilfeller er den frie elektronbølgefunksjonen en god approksimasjon for den faktiske bølgefunksjonen: dersom det periodiske potensialet er svakt, eller for lave verdier av bølgevektoren \mathbf{k} . En lav verdi av \mathbf{k} tilsvarer lang bølgelengde og lav energi, og energinivåene ligger tett og varierer parabolisk med \mathbf{k} . Ved høye verdier av \mathbf{k} blir energi-bølgevektor-kurven diskontinuerlig ved helt spesifikke verdier for \mathbf{k} , se figur 2.1.

I disse diskontinuitetsområdene finnes det ingen løsning på bølgelikningen, dog er dette et godt forstått fenomen. Når en bølge treffer et objekt som er mye mindre enn bølgelengden så endrer den nesten ikke retning. Derimot så vekselvirker bølgen med objektet om det har samme størrelse som bølgen; den blir diffraktet. I faste stoffer vil de fleste bølgene passere rett igjennom, men for bølger med en avstand omtrent lik avstanden mellom atomene i gitteret vil den diffrakteres. Diffraksjon av lys beskrives gjennom Braggs lov:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.25)$$

der $n = 1, 2, 3, \dots, N$ er et heltall, λ er bølgelengden, d er avstanden mellom atomplanene i krystallen og θ er diffraksjonsvinkelen. Likning (2.25) kan uttrykkes ved bølgevektoren \mathbf{k} slik at

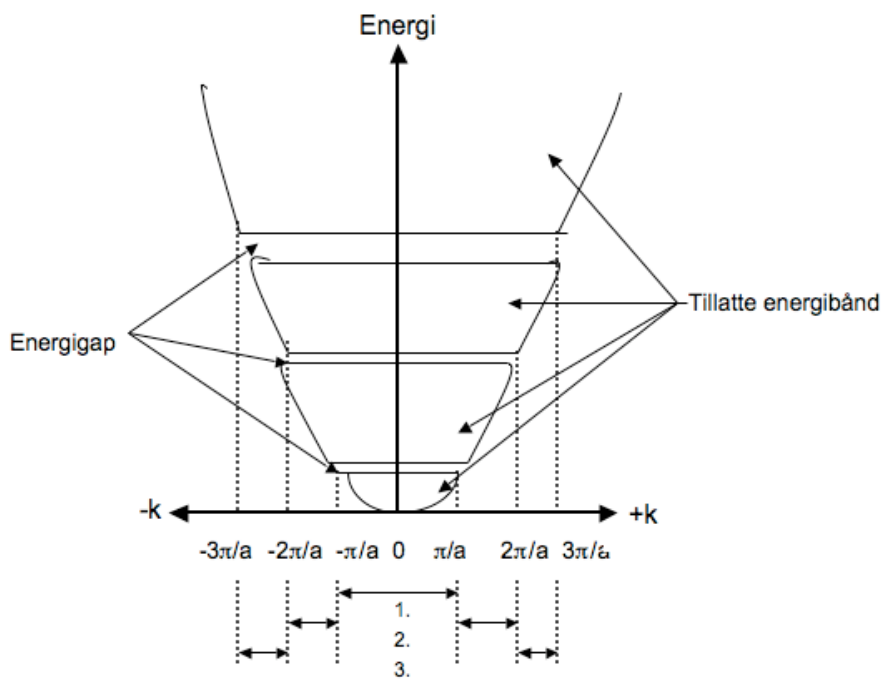
$$\frac{\pi n}{\mathbf{k}} = d \sin \theta. \quad (2.26)$$

Fra likning (2.25) kan det sees at bølgen blir diffraktet ved følgende verdier for \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} = \pm \frac{n\pi}{a}. \quad (2.27)$$

Bølger med disse bølgevektorene vil ikke passere gjennom krystallen og intervallet fra $\mathbf{k} = -\pi/a$ til π/a kalles for den første *Brillouinsonen* (figur 2.1). Området for tillatte verdier av bølgevektoren \mathbf{k} kalles for *k-rommet* og i én-dimensjon blir dette en rett linje [76]. For en to-dimensjonal krystall blir *k-rommet* et plan og i en tre-dimensjonal krystall blir det et kontinuerlig område i tre dimensjoner. For alle tilfellene er *k-rommet* det resiproke rommet av det én-,to- eller tredimensjonale reelle rommet som krystallgitteret befinner seg i. Enhver bølgevektor \mathbf{k} som ligger utenfor Brillouinsonen kan flyttes inn ved å legge til en resiprok gittervektor \mathbf{G} .

2.2. MODELLERING AV FASTE STOFFER



Figur 2.1: Energibånd for elektroner i en én-dimensjonal krystall med atomavstand a . Energigapene oppstår ved at elektronbølgen blir diffraktert og kan dermed ikke passere gjennom krystallen. De første tre Brillouin-sonene er markert på figuren.

2.2.2 Tilstandstettheten

Tettheten av tilstander (density of states, DOS), angir hvor mange tilstander som finnes innenfor et lite område dE med energier fra E til $E + \delta E$ og kan uttrykkes gjennom tilstandstettheten $D(E)$ [76]:

$$D(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k), \quad (2.28)$$

der δ er en deltafunksjon som er null overalt bortsett fra når $E = E_k$. Her er funksjonen lik 1, og integralet over ethvert energiområde, (også der $E = E_k$) er 1. Energien E_k er energien ved egentilstanden Ψ_k til bølgefunksjonen. For flere detaljer om utledningen av tilstandstettheten i to og tre dimensjoner henvises leseren til ref. [76].

For en partikkel i en tre-dimensjonal boks med volum V er tilstandstettheten gitt ved [75]:

$$D(E) = 2\pi V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (2.29)$$

der m er massen og h er Plancks konstant. Antallet energinivåer i et lite energiområde øker raskt med økende energi. De okkuperte tilstandene finnes i det lavenergetiske området av den totale tilstandstettheten, og energinivået til den okkuperte tilstanden med høyest energi ved 0 K kalles for *Fermienergien*, E_F . Tilstander med høyere energi enn Fermienergien er uokkuperte ved 0 K. Energooverflaten i \mathbf{k} -rommet som tilsvarende Fermienergien kalles for *Fermioverflaten* og et metall defineres som et materiale med en Fermioverflate med tilstandstetthet forskjellig fra 0 ved Fermienergien. Fermienergien kan relateres til tilstandstettheten ved å integrere likning (2.29) mellom grensene $E = 0$ og $E = E_F$ og verdien av E_F er da gitt som:

$$E_F = \left(\frac{h^2}{8m} \right) \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}, \quad (2.30)$$

der m er massen, h er Plancks konstant og N er antallet frie elektroner i et volum V i metallet.

2.2.3 Basissett av planbølger

Blochs teorem sier at elektronbølgefunksjonen ved et hvert \mathbf{k} -punkt kan utvides ved å bruke et diskret planbølgebasissett [77]. Blochfunksjonen $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ er en planbølge $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ multiplisert med en funksjon f_i som har samme periodisitet som krystallgitteret [76]. Blochfunksjonen har derfor formen:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Den periodiske delen f_i av bølgefunksjonen kan utvides ved Fourier-transformasjon ved å bruke et basissett med plane bølger der bølgevektorene \mathbf{k} er resiproke gittervektorer i krystallen slik at

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.32)$$

der de resiproke gittervektorene \mathbf{G} er definert ved $\mathbf{G}\cdot\mathbf{l} = 2\pi m$ for alle \mathbf{l} der \mathbf{l} er en gittervektor i krystallen og m er et heltall. Dette medfører at hver elektronbølgefunksjon kan skrives som en sum av plane bølger:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.33)$$

I utgangspunktet er det nødvendig å bruke et uendelig basissett av planbølger for å utvide elektronbølgefunksjonene. Imidlertid er koeffisientene fra Fouriertransformasjonen $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ for planbølger med liten kinetisk energi viktigere enn de med stor kinetisk energi. Dette medfører at det uendelige basissettet kan reduseres til bare å inneholde kinetiske energier som er mindre enn en gitt avgrensingsenergi, men basissettet er da ikke lenger uendelig og dette vil introdusere en feil i den beregnede totale energien. Allikevel er det mulig å redusere denne feilen ved å øke avgrensingsenergien. Ett av problemene med å bruke planbølgebasissett er at antallet basissett endres diskontinuerlig med avgrensingsenergien, og disse diskontinuitetene vil oppstå ved ulike avgrensingsenergier for ulike \mathbf{k} -punkter i \mathbf{k} -punktsettet. Dette problemet kan reduseres ved å øke tettheten på \mathbf{k} -punktsettet. Et annet og muligens mer alvorlig problem som oppstår ved å benytte planbølgebasissett, er at størrelsen på Hamiltonoperatoren avhenger av avgrensingsenergien og blir u håndterbar for systemer med både valenselektroner og kjerneelektroner. To mulige løsninger på dette er å enten bruke en pseudopotensialapproksimasjon eller en metode kalt den projektoraugmenterte bølgemetoden [78]. Begge disse metodene blir kort forklart i de to neste avsnittene.

2.2.4 Pseudopotensialapproksimasjonen

Et pseudopotensial er det effektive potensialet valenselektronene merker fra en positiv kjerne og det er mye svakere enn det ioniske potensialet på grunn av skjerming fra kjerneelektronene. Pseudopotensialet ble introdusert for å forklare hvorfor det effektive potensialet til et elektron som

beveger seg igjennom materialet er svakere sammenliknet med Coulomb-potensialet til kjernene [76]. Dette fenomenet kan ses på både klassisk og kvantemekanisk. Den klassiske beskrivelsen tar for seg et elektron som akselerer mot den positivt ladde kjernen. Akselerasjonen gjør at den kinetiske energien til elektronet øker, men samtidig synker den potensielle energien slik at den *totale* energien er konstant i løpet av hele prosessen. Økningen i kinetisk energi kan transformeres til et effektivt frastøtende potensial som kansellerer det reelle elektrostatiske potensialet.

Imidlertid er situasjonen annerledes i det kvantemekaniske bildet. Modellen er i stedet en planbølgetilstand for et fritt elektron. Paulis eksklusjonsprinsipp krever at tilstanden til det frie elektronet er ortogonal til tilstandene til atomkjernene. På grunn av dette oppstår det et effektivt, frastøtende potensial som addert til det reelle tiltrekkende potensialet gir et svakt potensial. I den kvantemekaniske beskrivelsen vil de to potensialene *ikke* kansellere hverandre og det resulterende svake potensialet kalles et pseudopotensial.

I pseudopotensialapproksimasjonen erstattes det sterke ioniske potensialet med et svakere pseudopotensial som virker på pseudobølgefunksjoner i stedet for de sanne valensbølgefunksjonene [77]. Pseudopotensialet er konstruert slik at spredningsegenskapene eller faseskiftene for pseudobølgefunksjonen er identisk med spredningsegenskapene til ionet og kjerneelektronene for valensbølgefunksjonene, men slik at pseudobølgefunksjonene ikke har noen radiale noder i kjerneregionen. Utenfor kjernen konvergerer pseudobølgefunksjonen og den sanne bølgefunksjonen mot samme verdi og det er ikke mulig å skille mellom spredningen fra det ioniske potensialet og pseudopotensialet [76]. En av fordelene med å bruke et pseudopotensial framfor et ionisk potensial er at pseudobølgefunksjonen er mye glattere enn den sanne bølgefunksjonen. Dette kommer av at den sanne bølgefunksjonen oscillerer i atomkjernen på grunn av at det attraktive Coulomb-kjernepotensialet øker den kinetiske elektronenergien. For å få forstå egenskaper som dannelse av bindinger er det helt nødvendig å ha en korrekt beskrivelse av bølgefunksjonen utenfor atomkjernen, men siden pseudobølgefunksjonene og de sanne bølgefunksjonene konvergerer mot samme verdi gjør det at pseudopotensialet kan benyttes i stedet for det (sanne) ioniske potensialet. I tillegg gjør et glatt pseudopotensial at antall utvidelseskoeffisienter blir redusert og gjøre det mulig å utvide bølgefunksjonene ved å bruke tilstrekkelig antall planbølgebasissett [77].

2.2.5 Den projektor-augmenterte bølgemetoden

Ved beregninger utført med programvaren VASP [40] kan det benyttes to typer undermetoder for å beregne elektronstrukturen: Den projektor-augmenterte bølgemetoden (PAW) [78] eller Vanderbilts ultramyke pseudopotensialer [79, 80]. I denne oppgaven har det blitt valgt å bruke PAW og hovedtrekkene ved denne metoden vil nå bli kort forklart.

Metoden PAW er en utvidelse av de augmenterte bølgemetodene [81, 82] og pseudopotensialtilnærmelsen og kombinerer trekk fra begge disse metodene. Ettersom PAW er en alle-elektronermetode (AE)⁷ gir den de fulle bølgefunksjonene som ikke er direkte tilgjengelige med pseudopotensialapproximasjonen. Potensialet er bestemt ut ifra den komplette ladningstettheten. Metoden benytter molekylodynamikk utviklet av Car og Parrinello [83] og var den første typen av energibevarende beregninger basert på den komplette bølgefunksjonen.

I de augmenterte bølgemetodene er idéen først å dele opp bølgefunksjonen i to deler [84]. Den ene delen består av en partiellbølgeeksponasjon fra den atomsentrerte regionen og basisfunksjonene konstrueres fra partielle bølger i denne regionen. Den andre delen består av et sett av funksjoner (envelope functions) som er laget for å beskrive bindingsregionen mellom atomene og kan utvides med planbølger. Rommet er delt inn i atomsentrerte kuler som definerer atomregionen og en interstitiell region for bindingene. Løsningene av bølgefunksjonen for de ulike regionene møtes ved skjæringen mellom de interstitielle og de atomære regionene.

Det neste steget i PAW er å transformere AE-bølgefunksjonene som også er de sanne bølgefunksjonene, over på de beregningsmessige mer passende pseudobølgefunksjonene. Ved å gjøre denne transformasjonen kan pseudobølgefunksjonene utvides med et passende basissett, som for eksempel planbølger. Den totale energifunksjonale beregnes ut i fra den sanne bølgefunksjonen og fysiske størrelser kan finnes ut ifra denne. For å gjøre denne transformasjonen benyttes en transformatoroperator. Denne operatoren må modifisere den glatte pseudobølgefunksjonen i hver eneste atomregion slik at bølgefunksjonen, som er et resultat av transformasjonen, har korrekt nodal struktur.

I prinsippet er PAW-metoden en eksakt implementering av DFT innenfor den fryste kjerneapproximasjonen, men den krever at planbølgeeksponasjonen av pseudobølgefunksjonene må være komplett og at antallet AE-partielle bølger, pseudopartielle bølger og projektoroperatører er uendelige. I praksis er følgende approximasjoner innført:

⁷En alle-elektroner bølgefunksjon er en full én-elektron Kohn-Sham-bølgefunksjon. Den er *ikke* en mange-elektron bølgefunksjon.

i) Planbølgeekspansjonen av pseudobølgefunksjonene trunkeres til å bare inneholde planbølger opp til en viss avgrensingsenergi E_{PW} .

ii) Antallet AE-partielle bølger, pseudopartielle bølger og projektoroperatorer er endelig. Trunkeringen foregår på samme måte som for planbølgeekspansjonen. For hver AE-partielle bølge så finnes det en korresponderende pseudopartuell bølge og en projektoroperator.

Begge disse approksimasjonene kan kontrolleres ved å øke avgrensingsenergien og/eller antallet partielle bølger. God og rask konvergens oppnås med avgrensingsenergi på 30 Ry^8 og én eller to partielle bølger per posisjon og angulært moment. Et vesentlig poeng er at ekspansjonen ikke følger variasjonsprinsippet av den grunn at det ikke bare er den totale energifunksjonen som endres, men også basissettet.

En av fordelene med PAW ovenfor de ultramyke pseudopotensialene [79] er at alle feilene kan kontrolleres systematisk. I tillegg vil et pseudopotensial konstruert fra et isolert atom ikke nødvendigvis gi korrekt beskrivelse av et molekyl. Resultatene fra PAW er uavhengig av referansesystemet fordi metoden benytter dem komplett tettheten og potensialet.

Den viktigste fordelen med PAW framfor å bruke ultramyke pseudopotensialer er at metoden kombinerer korrektheten til metodene som beregner alle elektronene i systemet (kjerneelektroner og valenselektroner) og effektiviteten til pseudopotensialene.

2.3 Reflektansspektroskopi

Dette kapittelet begynner med å beskrive refleksjon av lys og definere hva som menes med reflektans, for så å forklare én spesifikk spektroskopiteknikk, diffus reflektansspektroskopi. Grunnleggende teori om elektromagnetiske bølger er gitt i tillegg A.

2.3.1 Refleksjon og reflektans

I år 300 f.Kr. oppdaget Euklid at refleksjonsvinkelen ϕ_r er den samme som innfallsvinkelen ϕ_i , med andre ord

$$\phi_i = \phi_r. \quad (2.34)$$

For å beskrive refleksjon av lys er det nødvendig å definere et referanseplan for å skille de ulike retningene av lyset [85]. Den innkommende

⁸Rydbergenheden for energi (Ry) er definert ved grunntilstandsenergien til et elektron i Bohrmodellen av et hydrogenatomen. $1 \text{ Ry} \approx 13.6 \text{ eV}$.

2.3. REFLEKTANSSPEKTROSKOPI

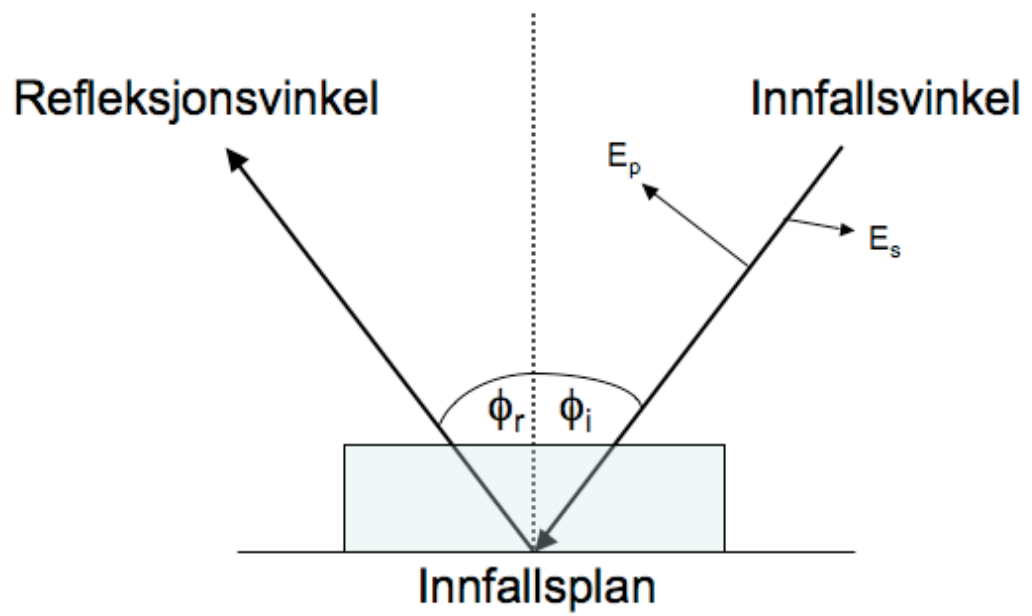
strålen og normalen til overflaten definerer referanseplanet som ofte kalles et innfallsplan, se figur 2.2. Innfallsplanet står normalt på overflaten. Innfallsvinkelen er vinkelen mellom den innkommende lysstrålen og normalen til overflaten. Effekten av refleksjonen avhenger av polariseringen av det innkommende lyset og innfallsvinkelen. Amplituden til elektronbølgen i innfallsplanet betegnes som E_p og amplituden til bølgen normalt på planet betegnes E_s (figur 2.2). Bokstavene s og p kommer av de tyske ordene *senkrecht* (vinkelrett) og *parallel*. Ved målinger som er utført med innfallsvinkel på 90° eller nær normalen vil det ikke være mulig å skille på disse bølgeretningene.

Det grunnleggende konseptet bak et reflektansekspesiment er at intensiteten til lyset måles før og etter det har blitt reflektert av prøven som skal studeres. Forholdet mellom intensiteten til den reflekterte strålen og den innkommende strålen kalles den absolutte reflektansen til prøven. Denne størrelsen er vanskelig å måle direkte siden det er komplisert å måle intensiteten til lyset før det treffer prøven. I stedet måles den *relative reflektansen* som er gitt ved forholdet mellom reflektansen til en standard og prøven. Instrumentet gjør dette ved å dele den reflekterte lysintensiteten fra prøven på intensiteten fra standarden.

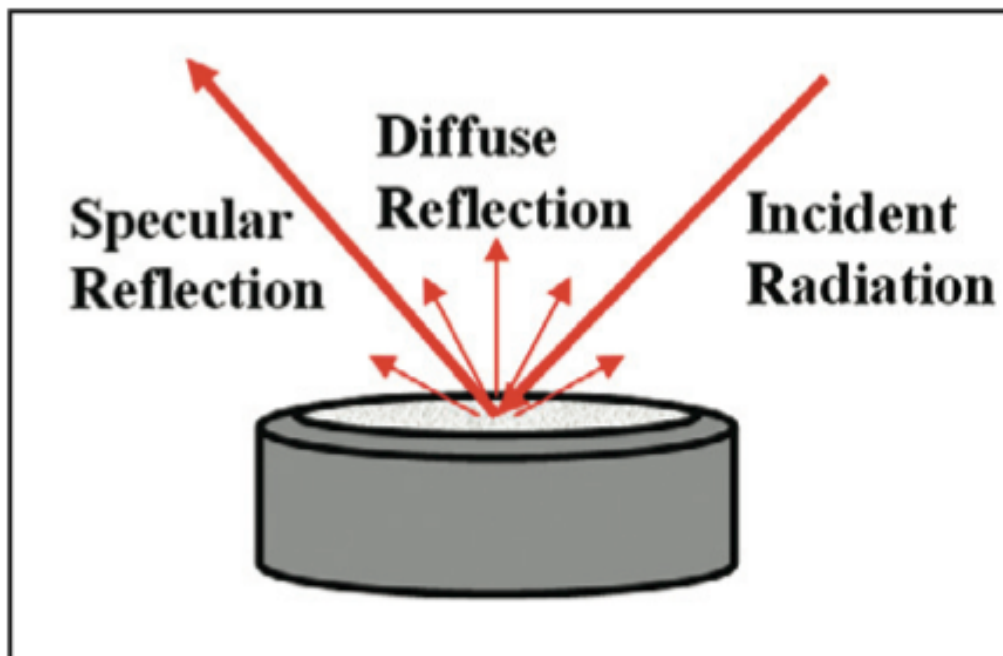
2.3.2 Diffus reflektansspektroskopi

Lys kan reflekteres på flere måter, blant annet spekulært og diffust, (se figur 2.3). Ved spekulær refleksjon reflekteres lyset i én bestemt retning, mens det i diffus refleksjon reflekteres i mange ulike retninger. Spekulær refleksjon skjer i prøver som har en glatt, speil-liknende overflate, og diffus refleksjon i matte prøver med en tilfeldig orientering av krystallene. I diffusreflektansspektroskopi er det ønskelig at så mye som mulig av lyset reflekteres diffust og dette oppnås ved gjøre overflaten på prøven ruglete og at partikkelstørrelsen er liten. Den reflekterende størrelsen som måles ved spekulær refleksjon og diffus refleksjon kalles henholdsvis reflektivitet og reflektans. Det er også ønskelig å ha isotropisk fordeling av lysrefleksjonen fra pulverprøven.

UV-synlig diffusreflektansspektroskopi er i dag en mye brukt metode til optisk karakterisering og har noen fordeler i forhold til absorpsjonsspektroskopi. Én av fordelene er at pulverprøver sprer lys i mye større grad enn for eksempel tynne filmer og absorpsjonsteknikken skiller som oftest ikke på absorbert lys og spredt lys [86]. I absorpsjonsspektroskopi må prøven i tillegg løses opp i et løsemiddel slik som vann eller etanol før det er mulig å utføre målinger. Dersom størrelsen på partiklene er for store



Figur 2.2: Skjematisk fremstilling av refleksjon av lys.



Figur 2.3: Skjematisk fremstilling av spekulær og diffus refleksjon. Figuren er hentet fra ref. [87].

felles de ut og absorpsjonsspekteret blir vanskelig å tolke. Diffuse reflektansspektre kan transformeres til tilnærmede absorpsjonsspektre ved å bruke Kubelka-Munk-funksjonen [88]. Det neste avsnittet omhandler den teoretiske bakgrunnen for denne transformasjonen.

2.3.3 Kubelka-Munk teori

I 1931 utarbeidet Kubelka og Munk en teori [88] som gjorde det mulig å konvertere spektre fra diffus reflektansspektroskopi (DRS) til approksimative absorpsjonsspektre. Idag benyttes denne metoden for å til optisk karakterisering av pulvermaterialer [86, 89, 90].

Den grunnleggende antagelsen i Kubelka-Munk-teori er at materialet antas å forme et plant sjikt med uendelig tykkelse og utstrekning, og det må være tilstrekkelig bredt og langt slik at effektene av kantene kan neglisjeres [91]. Videre antas det at materialet er homogent, noe som medfører at de optiske urenheterne er mye mindre enn tykkelsen til materialet samt at de er uniformt fordelt. Endringen i bølgelengde ved en spesifikk absorpsjon eller dispersjon tas ikke med i betraktning. Kubelka-Munk-modellen baserer seg på et medium som sprer lys, der det går to lysflukser gjennom et sjikt med tykkelse U som kan deles opp i mindre lag med tykkelse du (se figur 2.4) der $du \ll U$, men mye større enn diameteren på partiklene som sjiktene består av [92]. Partikkelstørrelsen må også være mindre eller lik bølgelengden til det innkommende lyset.

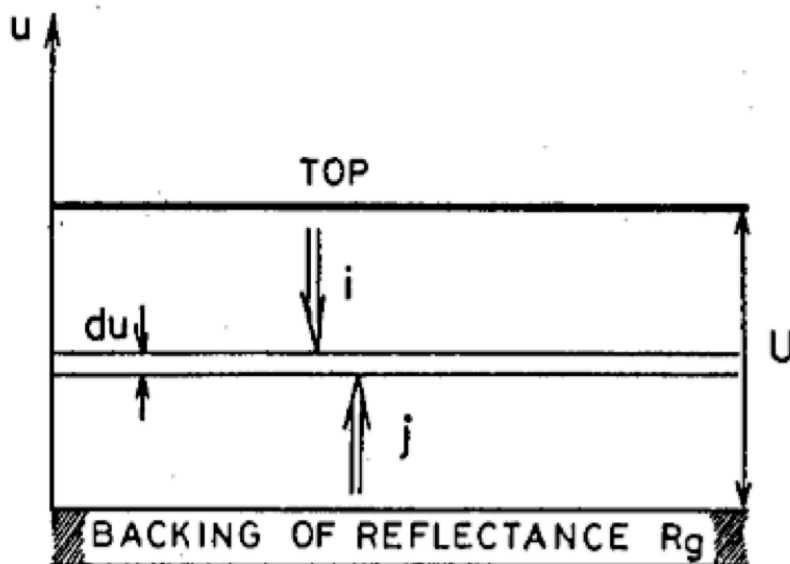
Den ene fluksen, i , går fra oversiden av prøven og ned gjennom det øverste laget som er belyst. Den andre, j , går fra undersiden av prøven og oppover. Fluksen i fra oversiden og gjennom du reduseres av absorpsjonen med størrelse $Ki du$ og spredningen med $Si du$. Spredningen reverserer noen av lysstrålene og disse hører da til j . Det er naturligvis flere retninger enn bare opp og ned, men gitt at det innkommende lyset er diffust (se figur 2.3), vil de andre fluksretningene ikke bidra i noen stor grad [88]. Endringen i fluksen kan skrives som følgende to differensiallikninger:

$$-di = -(S + K)idu + Sjdu, \quad (2.35)$$

$$dj = -(S + K)jdu + Sidu, \quad (2.36)$$

der K og S er henholdsvis Kubelka-Munk-absorpsjonskoeffisienten og spredningskoeffisienten for sjiktet, men ingen av disse størrelsene har noen direkte fysisk mening [86]. Fra ref. [88] finnes følgende sammenheng mellom K og S , og den relative reflektansen R_∞ :

2.3. REFLEKTANSSPEKTROSKOPI



Figur 2.4: Skjematisk oppsett av et tverrsnitt gjennom et pigmentsjikt for å vise retningene på fluksene. Figuren er hentet fra ref. [92].

$$\frac{S + K}{S} = 1 + \frac{K}{S} = a, \quad (2.37)$$

der a er en hjelpeparameter og kan skrives

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right). \quad (2.38)$$

Den relative reflektansen R_∞ er gitt ved

$$R_\infty = \frac{R_{sample}}{R_{standard}}, \quad (2.39)$$

der R_{sample} er reflektansen til prøven og $R_{standard}$ er reflektansen til standarden. Ved å sette inn uttrykket for a i likning (2.38) og sette alt på felles brøk fås

$$\begin{aligned} \frac{K}{S} &= \frac{1}{2R_\infty} + \frac{R_\infty}{2} - 1, \\ \left(\frac{K}{S}\right) 2R_\infty &= \frac{1}{2R_\infty} + \frac{R_\infty^2}{2R_\infty} - \frac{2R_\infty}{2R_\infty}, \\ \left(\frac{K}{S}\right) 2R_\infty &= R_\infty^2 - 2R_\infty + 1. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Ved å bruke andre kvadratsetning kan likning (2.40) derfor skrives som:

$$\frac{K}{S} = \frac{1 - R_{\infty}^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}). \quad (2.41)$$

Denne formelen kalles gjerne Kubelka-Munk-funksjonen (se ref. [86, 90]). Kubelka-Munk-funksjonen er gyldig (og eksakt) så lenge belysningen av materialet er perfekt diffus, det vil si at det ikke er mulig å skille mellom brutt, reflektert eller diffraktert lys. I tillegg må intensiteten av lyset være lik i alle retninger [91], og materialet må være perfekt matt og svakt absorberende.

Approksimasjonen som Kubelka-Munk-teori baserer seg på er ikke en god approksimasjon ved korte bølgelengder. Karvaly *et al.* gjorde i 1970 et grundig studie av ulike approksimasjonsteknikker og kom fram til at absorpsjonsspektere beregnet med Kubelka-Munk-teori gir for høye verdier av den relative absorpsjonen (prøve/standard) der verdien av denne er lav (mindre enn 0.1) [93]. Dette kan komme av at usikkerhetene i målingene er større og at gjentatte interne refleksjoner inne i partiklene spiller en større rolle, noe som også er sannsynlig ved svak absorpsjon.

Kubelka-Munk-transformasjon av diffuse reflektansspektere er i dag en mye benyttet metode for å konvertere reflektansspektere til approksimerte absorpsjonsspektere [86, 89, 90, 92]. I denne oppgaven er det først og fremst båndgapet som er av interesse, og i dette området av det tilnærmede absorpsjonsspekteret holder Kubelka-Munk-teorien. Dermed er det også mulig å estimere båndgapet til pulvermaterialer ved å bruke Taucplott [94]. Det neste avsnittet omhandler denne teorien.

2.3.4 Taucplott

Båndgapet E_g og absorpsjonskoeffisienten α til en halvleder er relatert gjennom Tauc-likningen [95],

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^n, \quad (2.42)$$

der α er den lineære absorpsjonskoeffisienten til materialet, hv er fotonenergien og C_1 er en proporsjonalitetskonstant. I tilfellene der materialet sprer lys perfekt diffust eller det blir belyst med en innfallsvinkel på 60° , blir Kubelka-Munk-absorpsjonskoeffisienten K lik 2α [86]. Om det i tillegg antas at Kubelka-Munk-spredningskoeffisienten S er konstant med hensyn på bølgelengden blir Kubelka-Munk-funksjonen $F(R_{\infty}) = 2\alpha$ og følgende relasjon fås ved å kombinere likning (2.40) og (2.42):

2.3. REFLEKTANSSPEKTROSKOPI

$$F(R)hv = C_2(hv - E_g)^n, \quad (2.43)$$

der C_2 er $2 \cdot C_1$. og n er et tall som avhenger av elektronovergangen: $n = \frac{1}{2}, 2, \frac{3}{2}$ eller 3 for henholdsvis tillatt direkte, tillatt indirekte, forbudt direkte eller forbudt indirekte [89, 95]. Direkte overganger krever bare at elektroner blir eksitert fra fotoner, mens indirekte overganger i tillegg krever vibrasjoner i form av fononer. Tauc *et al.* [94] var blant de første som foreslo at nær absorpsjonskanten i spekteret kan formen på absorpsjonskurven beskrives som:

$$\omega^2 \epsilon_2 \approx (\hbar\omega - E_g)^2, \quad (2.44)$$

der ω er frekvensen, og ϵ_2 er den imaginære delen av dielektrisitetskonstanten gitt ved $2nk$. Ved å plote $\hbar\omega \sqrt{\epsilon_2}$ mot fotonenergien $\hbar\omega$ fås et lineært område nær absorpsjonskanten og ekstrapolering av en linje gjennom dette området gir et estimat av det optiske båndgapet E_g . I diffus reflektansspektroskopi kan ikke UV-synlig-dataene brukes direkte til å finne absorpsjonskoeffesienten α på grunn av spredningsbidrag til reflektansspekterne. Imidlertid avhenger spredningskoeffesienten svakt av energien og Kubelka-Munk-funksjonen $F(R_\infty)$ kan antas å være proporsjonal med absorpsjonskoeffesienten i området nær absorpsjonskanten. Denne antagelsen gjør at det er mulig å bestemme båndgapet til materialet målt med UV-synlig diffus reflektansspektroskopi ved å plote størrelsen $[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/n}$ mot hv .

Morales *et al.* har sammenlignet verdiene for båndgapet i nanostrukturer av sinkoksid (ZnO) og ZnO dopet med indium bestemt ved Tauc-plott med verdiene estimert fra absorpsjonspektroskopi [86], og fant at avviket mellom de to metodene har maksavvik på 0.06 eV. Sammenlignet med bulk ZnO underestimeres båndgapet med ca. 0.1 eV.

Kapittel 3

Beregningsmetoder

Dette kapitlet gir en beskrivelse av de teoretiske metodene som har blitt benyttet i oppgaven. Det første avsnittet omhandler de ikke-periodiske beregningene utført med programmet Gaussian09 [39]. Det andre (og siste) tar for seg de periodiske beregningene utført med programvaren Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [40]. Alle beregningene (både ikke-periodiske og periodiske) presentert i oppgaven er utført gjennom tungregnemaskinen *TITAN* ved Universitetet i Oslo.

3.1 Ikke-periodiske beregninger

De ikke-periodiske beregningene (klyngeberegningene) ble utført med programmene Gaussian09 [39]. De aller fleste beregningene har blitt utført med hybridfunksjonale B3LYP [31, 32, 33] og basissettet 6-31G(d) [96]. Beregninger som ikke har benyttet B3LYP har blitt kjørt med GGA-funksjonale PBE [71], PW91 [97] og BLYP [32, 33]. Sistnevnte består av Beckes utvekslingsfunksjonal *B* [32] og Lee, Yang og Parrs korrelasjonsfunksjonal *LYP* [33].

Modellene har blitt konstruert ved å benytte strukturfilene som finnes for CPO-27-Zn [15] i Cambridge Structural Database (CSD) [98]. I databasen finnes det syv ulike krystallografiske informasjonsfiler (crystallographic information files, CIF-filer) av CPO-27-Zn og strukturene fra én-krystallrøntgendiffraksjon av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K ble brukt i oppgaven som startstrukturer. Forbindelsen CPO-27-Zn ved 295 K inneholder vann og betegnes i oppgaven som den hydrerte strukturen, tilsvarende er CPO-27-Zn ved 373 K den dehydrerte. I tillegg til endring i kjedelengden var også formålet med oppgaven å forstå hvordan de elektroniske og optiske egenskapene endres ved dehydreringsprosessen da koordina-

sjonstallet til sink reduseres fra seks til fem. Av den grunn ble nettopp disse strukturene benyttet.

Strukturfilene ble åpnet i visualiseringsprogrammet GaussView 5, [99], og enhetscella ble utvidet slik at den største modellen hadde ti sinkatomer i kjeden og komplette ligander. Ettersom det var egenskapene til de én-dimensjonale kjedene som var hovedfokuset, ble alt annet bortsett fra én enkeltkjede fjernet manuelt i GaussView, se figur 1.2 for enhetscellene av hydrert og dehydrert CPO-27-Zn.

Nøyaktig samme prosedyre ble fulgt for å konstruere modellene fra strukturene av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K. For å minimere ladningen i systemet ble så alle de terminale oksygenatomene terminert med hydrogen slik at oksygenene som ikke koordinerte til sink var en del av enten en hydrokso-gruppe (OH-gruppe) eller en karboksylsyregruppe (COOH-gruppe). Årsaken til denne termineringen ligger i Lewisformelen til ligan- den 2,5-dihydroksytereftalsyre (dhtp, figur 1.3), som er den organiske ligan- den i CPO-27-Zn. Geometrien til de påsatte H-atomene var usikker; der- for ble det kjørt noen testberegninger på de minste modellene med ulike dihedralvinkler og bindingslengder mellom det påsatte hydrogenatomet og oksygenene. Av tidsmessige hensyn ble modellene ikke fullstendig op- timert; atomene med eksperimentelle bestemte koordinater ble fryst. Der- med er det bare de påsatte hydrogenene som ble geometrioptimert.¹ Denne metoden ble valgt på grunn av at de optimerte koordinatene ikke burde være så ulike de eksperimentelle.

Modellene har blitt vesentlig endret fra den eksperimentelle krystall- strukturen i og med at den heksagonale ringen er brutt opp og strukturen nå bare består av én enkeltkjede. Dette medfører at man naturligvis er nødt til å være forsiktig med å trekke for raske konklusjoner fra disse be- regningene med tanke på egenskapene til strukturen CPO-27-Zn. Dog var ett av formålene med oppgaven å undersøke om det var mulig å konstru- ere klyngemodeller som var representative for den virkelige forbindelsen. For å ha to ulike innfallsvinkler (som kan gi supplerende informasjon) til denne problemstillingen ble det også utført periodiske beregninger med modeller som inkluderer alle atomene i enhetscellen. Disse resultatene ble benyttet som sammenligningsgrunnlag for forbindelsen. De periodis- ke beregningene er tema for det neste avsnittet.

¹Systemet geometrioptimeres ved at posisjonene til atomene endres for å minimere den totale energien. Siden det var bare de påsatte hydrogenatomene som skulle optime- res var det kun disse atomes posisjon som ble endret. Alt annet ble holdt fast.

3.2 Periodiske beregninger

I dette delkapitlet forklares fremgangsmåten i de periodiske beregningene. De detaljerte beskrivelsene av de ulike filene benyttet i VASP-programmet er gitt i tillegg B.

3.2.1 Optimering av geometri, volum og form på enhetscellen

De periodiske beregningene har blitt utført med programvarepakken Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [40]. Programvaren VASP trenger fire ulike filer som inneholder nødvendig informasjon for å starte beregningen. Disse filene har følgende navn [100]: 1) POSCAR, 2) POTCAR, 3) INCAR og 4) KPOINTS. Hva disse filene inneholder og hva parameterne betyr er beskrevet i detalj i Appendixs. Til alle beregningene har metoden benyttet vært Blöchl's projektor augmenterte bølgemetode (PAW) [78] og funksjonale PBE [71].

På samme måte som for de ikke-periodiske beregningene, var de krystallografiske informasjonsfilene (CIF-filene) fra Cambridge Structural Database (CSD) [98] utgangspunktet for beregningene utført med VASP [40]. CIF-filene ble åpnet i programmet KDIST² og siden dette programmet utnytter den trigonale symmetrien til strukturene ble antallet atomer redusert til en tredjedel av atomantallet for den heksagonale enhetscellen, se tabell 3.1 og 3.2. Denne reduksjonen i antall atomer i enhetscellen reduserer naturligvis også beregningstiden. I motsetning til beregningene utført med Gaussian09 [39] har alle strukturene blitt fullstendig optimert da disse beregningene skulle fungere som sammenligningsgrunnlag for de ikke-periodiske modellene.

Forbindelsen CPO-27-Zn foreligger som nevnt tidligere som syv ulike strukturer i CSD [98] og alle disse har blitt brukt i oppgaven til VASP-beregningene. Tre av CIF-filene inneholder krystallografiske data fra strukturbestemmelsen ved én-krystallrøntgendiffraksjon av CPO-27-Zn ved henholdsvis 295 K, 373 K og 423 K. De resterende fire strukturene inneholder krystallografiske data fra Rietveldforfiningene utført med programvaren SHELXTL97 [101] av CPO-27-Zn ved 297 K, 373 K, 381 K og 468 K. Dataene fra strukturbestemmelsen med én-krystallrøntgendiffraksjon og fra Rietveldforfiningene er vist i henholdsvis tabell 3.1 og 3.2. Alle strukturene ble først optimert uten å endre volum eller form på enhetscellen med

²Programmet kan lastes ned fra: <http://www.fzu.cz/knizek/kalvados/index.html>

Tabell 3.1: Krystallografiske data fra en løsning av én-krystaller av CPO-27-Zn ved 295 K (romtemperatur), 373 K og 423 K. Informasjonen om enhetscellen er hentet fra ref. [15].

Temperatur (K)	295	373	423
Struktur	4	1	5
Atomer per enhetscelle			
Heksagonal celle	324	162	162
Trigonal celle	108	54	54
Formel	C ₄ H ₁₁ O ₈ Zn	C ₄ HO ₃ Zn	C ₄ HO ₃ Zn
Romgruppe	R-3	R-3	R-3
Krystallsystem	Trigonal	Trigonal	Trigonal
a (Å)	26.259(3)	25.87(4)	25.851(8)
b (Å)	26.259(3)	25.87(4)	25.851(8)
c (Å)	6.6693(15)	6.628(19)	6.706(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	120	120	120
Volum (Å ³)	3982.6(11)	3841(13)	3881(3)

Tabell 3.2: Krystallografiske data fra Rietveldforfiningene av CPO-27-Zn ved 297 K, 373 K, 381 K og 468 K. Romgruppe, lengden på gittervektorene og volum er hentet fra ref. [15].

Temperatur (K)	297	373	381	468
Struktur	7	3	2	6
Atomer per enhetscelle				
Heksagonal celle	252	198	180	162
Trigonal celle	84	66	60	54
Romgruppe	R-3	R-3	R-3	R-3
a (Å)	26.20697(85)	26.22054(187)	25.91905(148)	25.94301(132)
b (Å)	26.20697(85)	26.22054(187)	25.91905(148)	25.94301(132)
c (Å)	6.64670(23)	6.32019(48)	6.86416(77)	6.81968(56)
Volum (Å ³)	3953.4(2)	3763.1(5)	3993.5(6)	3975.0(4)

k-punktgitter $3 \times 3 \times 3$, og grenseterskler 10^{-6} eV og 0.01 eV for henholdsvis energi og krefter.

Ettersom det finnes to strukturer av CPO-27-Zn ved samme temperatur med forskjellig atomantall, kalles strukturene heretter (i tilfellene der det er nødvendig å skille mellom strukturene) for struktur 1 – 7 (se tabell 3.1 og 3.2). Da det bare er CPO-27-Zn ved 373 K, 423 K og 468 K (struktur 1, 5

og 6) som har samme antall atomer i enhetscella er det kun totalenergiene til disse strukturene som kan sammenlignes direkte. Alle de syv strukturene ble optimert først for å få en god startgeometri til volumoptimeringene.

Når alle syv strukturene hadde konvergert, var neste steg å optimere volumet. For struktur 1, 2, 5 og 6 ble det valgt å benytte den konjugerte gradientalgoritmen [102], mens det for struktur 3, 4 og 7 ble benyttet en algoritme som kalles for Residual Minimization Method - Direct Inversion of the Iterative Subspace, RMM-DIIS-algoritmen [103]. Struktur 3, 4, og 7 konvergente raskere med denne algoritmen. Tidssteget i molekylodynamikksimuleringen ble redusert til 0.05 fs.

Det ble også utført beregninger der formen på enhetscella ble optimert i tillegg til geometrien, men med konstant eksperimentelt enhetscellevolum som angitt i CIF-filen. Utgangspunktet for disse beregningene var de optimerte geometriene uten volumoptimering, og det ble valgt å benytte RMM-DIIS-algoritmen da denne gav raskere konvergens for geometrier i nærheten av lokale minima [100].

3.2.2 Komprimering og ekspansjon av enhetscellen

Etter at alle geometriene og formen på enhetscellene til alle syv strukturene var optimert, ble det utført beregninger der enhetscellevolumet ble komprimert og ekspandert slik at forholdet mellom det beregnede volumet V og det eksperimentelle volumet V_0 varierte fra 0.75 – 1.15 med intervaller på 0.05. Med andre ord at

$$\frac{V}{V_0} = 0.75, 0.80, 0.85, \dots, 1.15. \quad (3.1)$$

De ulike gitterkonstantene og gittervektorene ble regnet ut og satt inn i POSCAR-filene. Tidssteget i MD-simuleringen ble variert noe fra struktur til struktur da RMM-DIIS-algoritmen er svært følsom for denne parameteren [100], men i de fleste beregningene var verdien 0.05 fs. Grenseterskelen for energidifferansen ble satt til 10^{-6} eV, men for strukturene som var vanskelige å få til å konvergere ($V/V_0 = 0.75$ og 0.80), ble den økt til 10^{-4} eV. Grenseterskelen for kreftene ble satt til 0.01 eV/atom.

Disse beregningene med komprimering og ekspansjon av enhetscella ble utført for å kunne estimere *bulkmodulen* til CPO-27-Zn ved ulike temperaturer. Bulkmodulen er et mål på hvor hardt et materiale er og er definert ved konstant temperatur T som [76, 104]

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (3.2)$$

der B er bulkmodulus, V er volumet og P er trykket. Trykket er gitt ved

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad (3.3)$$

som medfører at fra et plott av energien som funksjon av volum så kan bulkmodulus bestemmes ved å derivere og deretter tilpasse kurven.

3.2.3 Beregninger av tilstandstettheten

Beregninger av tilstandstettheten (density of states, DOS) ble utført for å kunne estimere båndgapet til CPO-27-Zn ved ulike temperaturer samt for å se hvor bidragene til orbitalene kom fra gjennom de partielle tilstandstetthetene. I tillegg var det ønskelig å ha beregninger for den komplette strukturen for å ha noe å sammenligne HOMO-LUMO-gapene fra klyngeberegningene utført med Gaussian09 [39] med. Parameterne både i INCAR- og KPOINTS-filene for alle beregningene ble satt til nøyaktig de samme verdiene. Det ble benyttet et k-punktgitter med størrelse $4 \times 4 \times 4$, en avgrensingsenergi for planbølgene på 500 eV, konvergenskriterie på 10^{-6} eV, og 264 bånd. Dette burde gi god konvergens og tilstrekkelig god nøyaktig til en rimelig beregningstid.

Kapittel 4

Eksperimentelt arbeid

Dette kapittelet omhandler det eksperimentelle arbeidet utført i oppgaven. Den eksperimentelle metoden som har blitt benyttet er diffus reflektansspektroskopi da dette er en metode som passer godt til pulverprøver.

Det ble målt reflektans av forbindelsene CPO-27-M ($M = \text{Zn, Ni, Mg, Co og Mn}$) [15, 36, 41, 42, 43] ved bølgelengder i det ultrafiolette (UV), synlige (Vis), og nær-infrarøde (NIR) området for å ha en eksperimentell referanseverdi til de ikke-periodiske klyngeberegningene utført med Gaussian09 [39] samt tilstandstetthetsberegningene utført med VASP [40].

4.1 Prøver og utstyr

Det ble utført målinger der prøvene var i kvartampuller og kapillærrør av kvarts¹. Da prøveprepareringen til disse er svært forskjellig er beskrivelsene gitt i hvert sitt avsnitt.

4.1.1 Prøvepreparering av prøver i kvartampuller

Prøvene av hydret CPO-27-M ($M = \text{Zn, Ni, Mg, Co og Mn}$) var i separate prøvebeholdere og ble preparert av SINTEF i Oslo. Informasjon om prøvene er gitt i tabell 4.1. De ble overført i separate kvartampuller med en mikrospatel. Kvartampullene ble vasket før bruk med ionebyttet vann, deretter acetone og mikrospatelen ble vasket før bruk med etanol. Kvartampullen hadde følgende dimensjoner: Lengden² var 5.7 cm, indre diameter var 4 mm og total diameter var 6 mm. Kvartampullen måtte føres

¹Det ble brukt ampuller og kapillærrør av kvarts på grunn av målinger i UV-området.

²For å passe i instrumentet måtte lengden ikke overstige 6 cm.

inn i en prøveholder og festes med tape. Prøveholderen hadde bredde 2.4 cm, lengde 5 cm og total dybde 2.5 cm, der de ytterste 1.5 cm var et feste for å skru fast prøveholderen i instrumentet. I en avstand 1.5 cm fra ytterkanten var det en plate som kvartsampullen kunne støttes mot, og den andre platen hadde en åpning slik at strålen kunne treffe kvartsampullen og dermed også prøven.

Tabell 4.1: Informasjon om prøvene av hydrert CPO-27-M (M=Zn, Co, Ni, Mn og Mg).

CPO-27-M	Zn	Co	Mg	Mn	Ni
Farge	Lys gul	Oransje	Lys gul	Brun	Gul
Prøvenummer	655	662	665	684	719

4.1.2 Prøvepreparering av prøver i kvartskapillærrør

Selve målingene utført med kapillærrør av kvarts og festingen av kapillærrørene til prøveholderen for reflektansmålinger ble utført som beskrevet i forrige avsnitt, men da prøvene som ble benyttet må holdes inert³ er prøveprepareringen vesentlig forskjellig fra målingene med hydrert CPO-27. Kvartskapillærene hadde dimensjoner 1 mm i diameter og lengde 80 mm. To typer prøver av CPO-27-Zn ble benyttet til disse målingene og informasjon om prøvene er gitt i tabell 4.2. Forskjellen mellom disse er at de ble syntetisert med ulike syntesemetoder.

Tabell 4.2: Informasjon om prøvene av dehydrert CPO-27-Zn.

CPO-27-Zn		
Farge	Lys gul	Lys brun
Prøvenummer	689	725

Prøveglassene med prøvene, kvartskapillærrørene og en plastikkpipette ble ført inn i hanskeboksen for å ha prøvene inert. Utstyret ble værende i hanskeboksen i én time for å være sikker på at det var godt nok vakuum før fyllingen av kapillærene ble utført. Prøvene ble overført til kvartskapillærrørene ved å putte kapillærene i en plastikkpipette for så å dyppe

³Dehydrert CPO-27-Zn er ekstremt sensitiv for vann og prøvene måtte holdes under inerte betingelser.

4.2. GENERELL INSTRUMENTERING OG INFORMASJON OM SPEKTROFOTOMETERET

pipetten i prøveglasset. For å få pulveret helt ned i kapillærrøret, ble plastikkpipetten dunket forsiktig mot underlaget i hanskeboksen. Den øvers-te, åpne delen av kapillærrøret ble knekt av og toppen ble forseglet med et salvelignende middel for å holde betingelsene inerte selv om kapillærrøret var ute av hanskeboksen. Nøyaktig samme prosedyre ble fulgt for begge prøvene. Før utstyret ble tatt ut av hanskeboksen ble prøveglassene forseglet på nytt.

Kvartskapillærrørene ble lukket på følgende måte: Den samme 'kremen' som ble benyttet til den midlertidige forseglingen av kapillærene ble smørt utover et substratglass og smeltet ved hjelp av en lighter med høyt flammepunkt, ca 700-800°C. Kapillærrørene ble så dyppet med roterende bevegelser oppi den smeltede massen⁴.

De forseglede kapillærene ble puttet inn i noen større plastrør med kork for enklere transport da kapillærene er svært skjøre og derfor meget lette å knuse.

4.2 Generell instrumentering og informasjon om spektrofotometeret

Målingene ble utført med et UV-synlig spektrofotometer av typen Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrofotometer. Instrumentspesifikasjoner er gitt i tabell C.1 i tillegg C. Kvartsampullene med prøvene ble satt inn i porten for diffus refleksjon i spektrofotometeret slik at lyset som ble reflektert fra prøven var hovedsaklig diffust. Den hvite standarden som ble benyttet var BaSO₄ fra leverandøren *WAKO Pure Chemical Industries LTD*.

Et standard UV-synlig spektrofotometer består av en lyskilde, en reflektor og en detektor [85], og alle disse komponentene blir forklart i detalj i de neste avsnittene. Lyskilden kan være av typen enkel-stråle eller dobbel-stråle. I et spektrofotometer med en enkel stråle brukes reflektansen til standarden for å bestemme intensiteten til den innkommende strålen, mens lysstrålen i et instrument med dobbel stråle splittes i to stråler, der én av disse benyttes for å finne intensiteten til det innkommende lyset. Et reelt dobbel-stråleinstrument vil kreve at reflektansen eller transmittansen til hver eneste komponent på lysveien er kjent. Da dette er meget vanskelig i praksis, er én mulig løsning å ha en detektor bak strålesplitteren slik

⁴Det ble først forsøkt å smelte kvartskapillærene direkte med flammen fra lighteren, men det viste seg å ikke være høyt nok flammepunkt, selv om kapillærene var såpass tynne. Derfor ble kapillærene lukket ved å tette igjen åpningen med en smelte av forseglingskrem.

at den andelen av lysstrålen som transmitteres gjennom strålesplitteren treffer detektoren. Dette signalet er proporsjonalt med den totale intensiteten til den utgående lyskilden og kan brukes til å korrigere den målte reflektansen for fluktuasjoner (uregelmessigheter) i intensiteten til lyskilden. Ved å gjøre dette kompenseres variasjonene i lysintensiteten.

4.2.1 Lyskilden

Mange ulike lyskilder kan benyttes i reflektansmålinger så lenge kravet om stabilitet i den utgående lysstrålen er oppfylt. Buelamper, halogenlamper og deuteriumlamper er noen av de mest vanlige. Spektrofotometeret benyttet i oppgaven har to typer lyskilder for henholdsvis UV-området og synlig-NIR [105] 1) UV: Deuteriumlampe fra 185 nm til 310 nm (310 nm er standard). 2) synlig-NIR: Halogenlampe (WI) som går fra 3300 nm til UV-området.

4.2.2 Monokromatorer og detektorer

For å separere hvitt lys i individuelle bølgelengder kan det benyttes et prisme. I det lyset kommer fra luft inn i glass endres retningen på grunn av at lyset brytes⁵. Denne endringen avhenger av brytningsindeksen som igjen avhenger av bølgelengden til lyset.

En annen måte å separere hvitt lys på er å bruke en diffraksjonsrist med parallelle spalter separert i regelmessige intervaller i en avstand d som er omtrent lik bølgelengden λ til lyset. Det vil bli konstruktiv interferens ved en bestemt bølgelengde ved forskjellige *diffraksjonsvinkler* θ gitt ved formelen [85]

$$\sin \theta = m \left(\frac{\lambda}{d} \right), \quad (4.1)$$

der m er et heltall som tar verdier $0, 1, 2, 3, \dots, N$. Diffraksjonsvinkelen nærmest innfallsvinkelen kalles for første ordens diffraksjon, den neste kalles andre ordens og så videre. Denne typen diffraksjonsrist kalles for en *transmisjonsrist*. En annen type er en *refleksjonsrist* som fungerer stort sett på samme måte som transmisjonsristen, men lyset blir i stedet reflektert av parallelle speil separert i regelmessige avstander fra hverandre. Monokromatoren i spektrofotometeret er en dobbel refleksjonsrist.

Spektrofotometeret som ble benyttet har tre detektorer som opererer ved ulike bølgelengder og da målingene ble utført var detektorene satt

⁵Innfallsvinkelen Φ_i er ulik brytningsvinkelen Φ_r , altså $\Phi_i \neq \Phi_r$.

slik: blyulfiddetektoren (PbS) som går fra infrarødt (IR) til 1700 nm, indiumgalliumarsenid (InGaAs) fra 1700 nm til 900 nm og en fotomultiplikator (photomultiplier tube, PMT) fra ca. 900 nm og videre inn i UV-området.

4.3 Reflektansmålingene

Programvaren UV-Probe [105] ble benyttet til å behandle reflektansdataene fra UV-synlig spektrofotometeret. Først ble det utført en prøvekjøring av CPO-27-Zn med prøvenummer 655, i området med bølgelengde 200-1700 nm. Deretter ble den hvite standarden BaSO₄ kjørt som den relative reflektansen skal regnes ut ifra. Bølgelengdeområdet var nå 200-900 nm. Verdien på parameterne som ble benyttet er gitt i tabell 4.3.

Programvaren gav ikke ut usikkerheter i målingene. Derfor ble det utført en ny serie av målinger for alle prøvene med tre replikater per serie for å kunne estimere usikkerhetene ved å benytte standardavvik. Målingene ble utført i bølgelengdeområdet 200-900 nm da det var dette området som inneholdt båndgapet og det ble benyttet de samme parameterne som angitt i tabell 4.3. Dataene ble konvert til tekstfiler i UV-Probe for videre tolking og manipulering.

Tabell 4.3: Parametere benyttet til reflektansmålinger ved $\lambda = 200\text{-}900$ nm for CPO-27-M (M=Zn, Co, Ni, Mn og Mg).

Parameter	
Bølgelengde (nm)	200–900
Scanhastighet	Middels
Intervall (nm)	0.5
Scantype	Enkel
Spaltebredde (nm)	3.0
Tidskonstant (s)	0.1

Kapittel 5

Resultater og diskusjon

I dette kapitlet blir resultater fra klyngeberegningene (ikke-periodiske beregninger), de periodiske beregningene og fra det eksperimentelle arbeidet presentert og diskutert. Det viste seg å være vanskeligere å finne gode, representative klyngemodeller som var stabile enn først antatt. Derfor er det bare et utvalg av resultatene for de ikke-periodiske beregningene som er presentert i håp om å gjøre veien fram til de gode modellene så klar og oversiktlig som mulig.

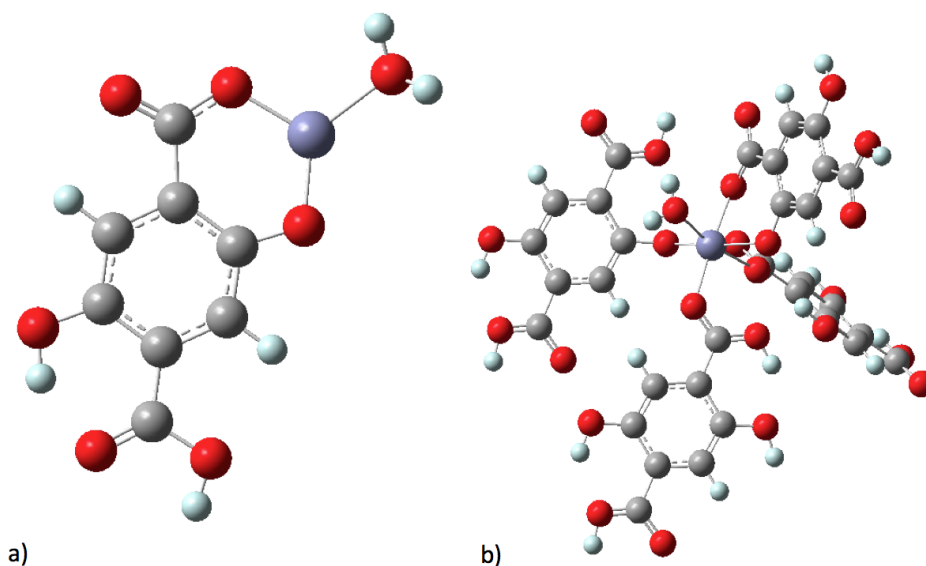
5.1 Ikke-periodiske beregninger

Dette delkapitlet omhandler et utvalg av klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 295 K (romtemperatur) og 373 K som har blitt laget og benyttet i oppgaven og tar for seg de aller første og minste modellene til de større modellene med opp til ti sinkatomer i den én-dimensjonale kjeden. Modellene ble konstruert i henhold til fremgangsmåten beskrevet i kapittel 3.1. Ettersom det ble utført mange beregninger av ulike modeller er de viktigste resultatene oppsummert i et eget delkapittel.

5.1.1 Ligandenes betydning for HOMO-LUMO-gapet

For å få kunnskap om ladningsfordelingen i systemet og hva slags terminering av liganden som var mest fornuftig, ble det først kjørt noen testberegninger på en liten klyngemodell bestående av ett sinkatom og én ligand og en modell med ett sinkatom og fire ligander (se figur 5.1).

Disse beregningene ble utført med programmet Gaussian09 (G09) [39] og resultatene er vist i tabell 5.1. Det er indikert i tabellen om det er en enkel energiberegning (SP) eller en geometrioptimering av de påsatte hydro-



Figur 5.1: Kule-pinnemodeller av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K, der O=rød, C=svart, H=hvit og Zn=lilla: a) Ett sinkatom og én ligand, b) ett sinkatom og fire ligander.

genatomene (OPT). Beregningene ble utført med hybridfunksjonale B3LYP [31, 32, 33] og basissettet 6-31G(d) [96]. Den høyeste okkuperte molekylorbitalen (HOMO) representerer evnen til å donere et elektron og den laveste uokkuperte molekylorbitalen (LUMO) representerer evnen til å ta til seg et elektron [106].

Fra beregningene utført med G09 av modellen med ett sinkatom og én ligand var det tydelig at startgeometrien på de påsatte hydrogenatomene var langt unna den optimerte (tabell 5.1). For denne modellen var det en betydelig endring i HOMO-LUMO-gapet, fra ca. 1.08 eV for energiberegningen til ca. 2.98 eV for strukturen med optimerte hydrogenatomer. Dette energigapet er nærmere den forventede verdien da båndgapet i sinkoksid (ZnO) er 3.37 eV. Disse resultatene viser at geometrien til de påsatte hydrogenatomene er av stor betydning for den totale strukturen.

For modellen med ett sinkatom og fire ligander var ikke utslaget av optimering like stort, men HOMO-LUMO-gapet er betydelig lavere enn i modellen med bare én ligand, med HOMO-LUMO-gap på ca. 0.67 eV og 0.51 eV for henholdsvis energiberegningen og geometrioptimeringen fra den nøytrale modellen. Det ble også laget en modell med en annen terminering av ligandene som resulterte i modellen med ladning -1 . I denne modellen sank HOMO-LUMO-gapet ytterligere til ca. 0.47 eV. Konklusjo-

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER

Tabell 5.1: HOMO-LUMO-gap (energigap, eV) fra energiberegninger direkte fra startgeometrien (SP) og geometrioptimeringer (OPT) av de påsatte hydrogenatomene for klyngemodeller med ett og tre sink i kjeden. Teorinivå: B3LYP/6-31G(d).

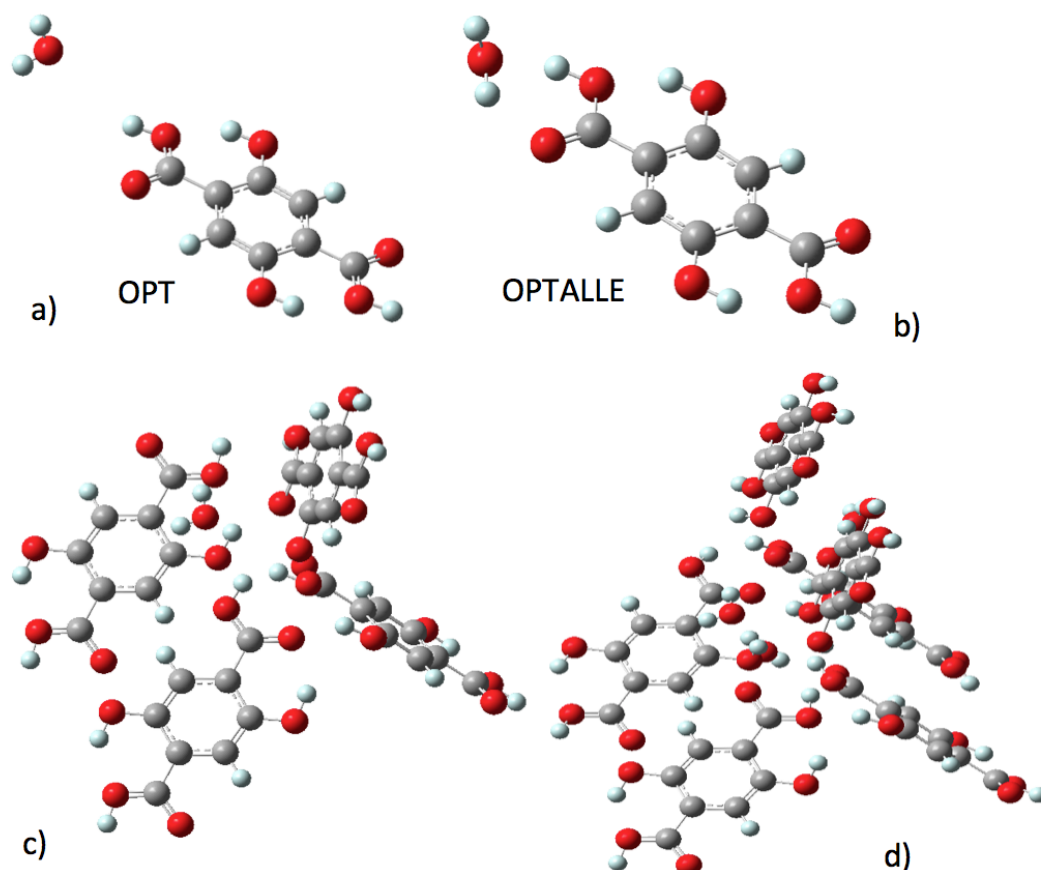
Metode	Zn	Lig.	Ladn.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
SP	1	1	0	-5.294	-4.214	1.079
OPT	1	1	0	-5.120	-2.142	2.979
SP	1	4	0	-5.589	-4.916	0.673
OPT	1	4	0	-5.576	-5.070	0.506
OPT	1	4	-1	-3.065	-2.595	0.470

nen fra disse beregningene er at HOMO-LUMO-gapet synker med økende antall ligander.

For å studere effekten av ligandene nærmere ble det utført beregninger av nøytrale modeller uten sink som inneholdt én, fire og seks ligander (se figur 5.2) og resultatene er vist i tabell 5.2.

For modellen med én ligand ble det i tillegg til optimeringen av de påsatte hydrogenatomene (OPT) også utført en fullstendig optimering av alle atomene (OPTALLE) for å undersøke om verdien på LUMO kunne endre fortegn, (se tabell 5.2), men resultatet ble en enda mer negativ energi for LUMO. På samme måte som for modellene med sink (tabell 5.1), synker HOMO-LUMO-gapet når antallet ligander økes. For modellen med én ligand og optimering av de påsatte hydrogenatomene var energigapet (HOMO-LUMO-gapet) ca. 3.90 eV, og i den fullstendige optimeringen ble det redusert til ca 3.69 eV. Videre sank HOMO-LUMO-gapet til ca. 3.02 eV med fire ligander. Modellen med seks ligander konvergente ikke og det kan konkluderes at en slik modell ikke er stabil og sannsynligvis ikke ville ha eksistert i virkeligheten. Hovedtrekkene er de samme for disse beregningene som for modellene med sink i kjeden, nemlig at HOMO-LUMO-gapet synker med økende antall ligander. Imidlertid er HOMO-LUMO-gapet betydelig høyere i modellene uten sink enn i modellene med sink, som kan sees ved å sammenligne tabell 5.1 og 5.2.

Det ble gjort mange ulike beregninger på forskjellige klyngemodeller med varierende suksess, men til slutt kom det et gjennombrudd for hvordan stabile modeller kunne konstrueres. Den første av disse bedre klyngemodellene var av CPO-27-Zn ved 373 K og hadde fire sinkatomer og seks ligander. Den ble laget fra den komplette modellen med formel $(\text{Zn})_4(\text{dhtp})_7$ (se figur 5.3), og det ble valgt en terminering av ligandene som gav ladning -2 . Det viste seg å være to ulike ligander *A* og *B* (se figur 5.3 og 5.6) som kunne fjernes for å oppnå at færrest mulig av sinkato-

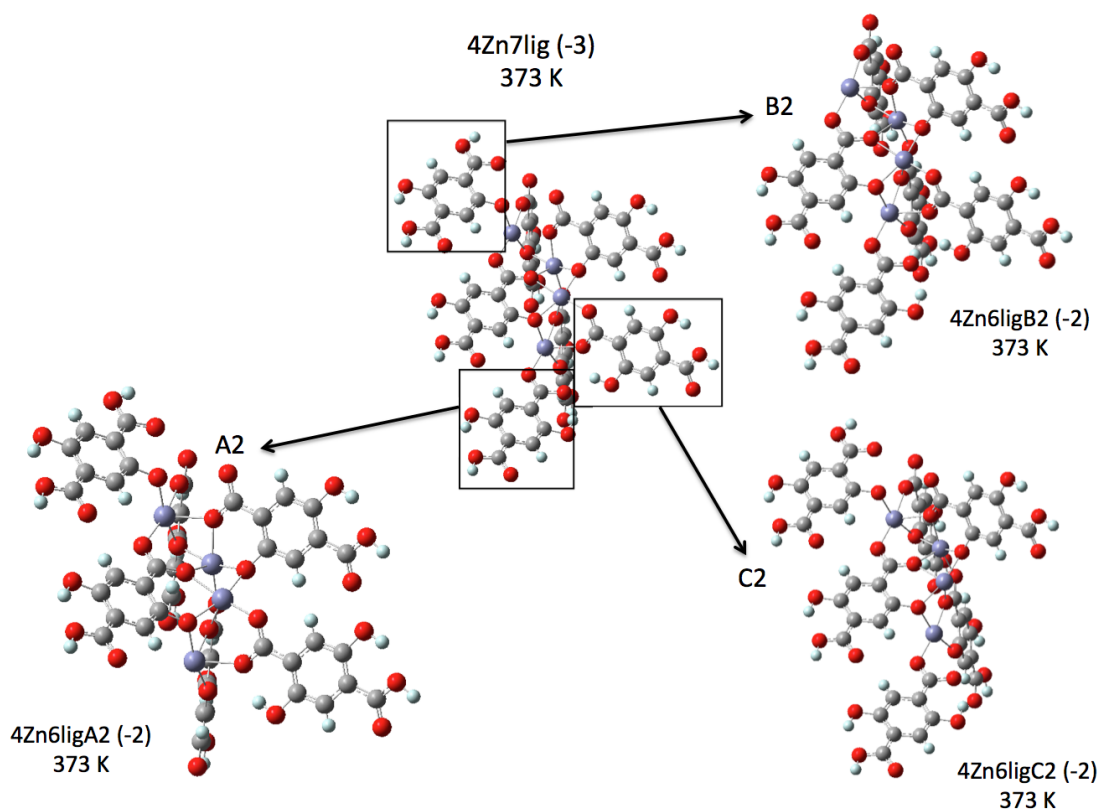


Figur 5.2: Kule-pinnemodeller av klyngemodeller med ligander og vann der O=rød, C=svart og H=hvit: a) én ligand og ett vannmolekyl. Optimering av kun de påsatte hydrogenatomene (OPT), b) Samme modell som a), men optimering av alle atomene (OPTALLE), c) Fire ligander og ett vannmolekyl, og d) Seks ligander og tre vannmolekyler.

Tabell 5.2: HOMO-LUMO-gap (eV) fra beregninger av modeller uten sink med en, fire og seks ligander med nøytral ladning. Teorinivå: B3LYP/6-31G(d).

Metode	Lig.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
OPT	1	-5.853	-1.951	3.903
OPTALLE	1	-5.840	-2.148	3.692
OPT	4	-5.476	-2.457	3.019
OPT	6			Ikke konv.

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER



Figur 5.3: Kule-pinnemodeller der O=rød, C=svart, H=hvit og Zn=lilla av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 373 K med fire sink. De ulike modellene kalt $A2$, $B2$ og $C2$ er laget ved å fjerne ligandene som markert på figuren.

mene i kjeden fikk endret koordinasjonstallet. Dette resulterte i to ulike modeller: i) I ligand A er oksygenet som er bundet til sinkatomet i kjeden en del av en karboksylgruppe (COOH). I modell $A2$ er denne liganden fjernet. ii) I ligand B er oksygenet som er bundet til sinkatomet i kjeden en del av en hydroksygruppe (OH). I modell $B2$ er denne liganden fjernet.

For å være helt sikker på at nettopp koordinasjonen der bare ett av sinkatomene fikk redusert koordinasjonstallet fra seks til fem ville resultere i stabile modeller, ble det laget én ekstra modell der en annen ligand ble fjernet. I denne modellen kalt $C2$ har sinkatomet i midten av kjeden også fått redusert koordinasjonstallet på grunn av fjerning av en ligand som koordinerer lenger opp i kjeden. Resultatene fra modellene med formel $(Zn)_4(dhtp)_6$ varierte mye, som vist i tabell 5.3. Modell $A2$ resulterte i to

Tabell 5.3: HOMO-LUMO-gap (eV) fra beregningene av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 373 K. Teorinivå B3LYP/6-31G(d).

Modell	Zn	Lig.	Ladn.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
373 K						
A	3	3	-2	2.268	2.936	0.668
B	3	3	-1	-0.778	-0.030	0.748
	3	4	-1	-2.868	-0.186	2.681
A2	4	6	-2	0.571	1.168	0.597
A2 + H ₂ O	4	6	-2	0.635	1.296	0.661
B2	4	6	-2	-0.710	1.421	2.131
B2 + H ₂ O	4	6	-2	-0.621	1.547	2.168

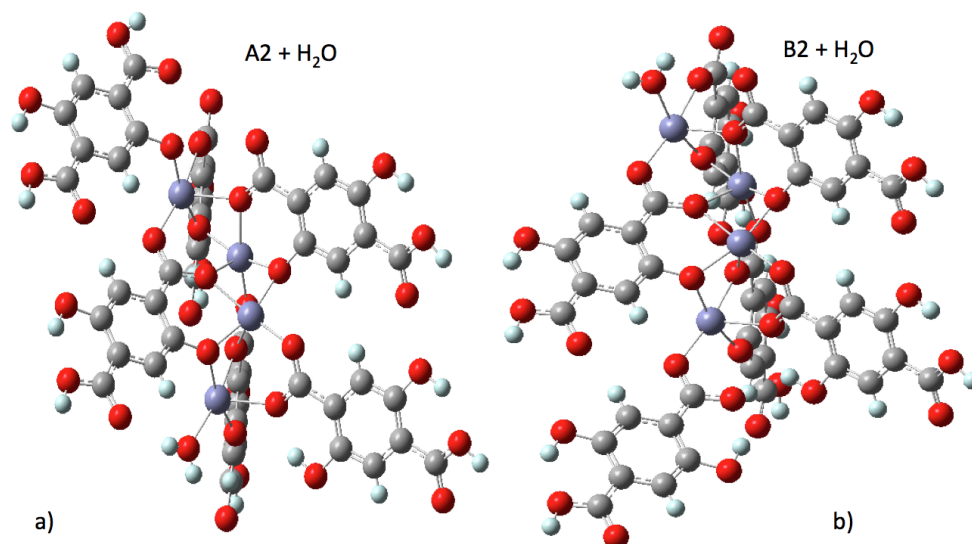
positive okkuperte orbitaler¹ og et HOMO-LUMO-gap på ca. 0.60 eV. Modellen kalt *B2* hadde et HOMO-LUMO-gap på ca. 2.13 eV, men denne hadde ingen positive okkuperte, mens modell *C2* hadde én positiv okkupert og HOMO-LUMO-gap tilsvarende som i modell *A2*. Positive okkuperte orbitaler er en indikasjon på at modellen ikke er elektronisk stabil [107].

For å undersøke om komplett koordinering av sink ville kunne ha en stabiliserende effekt på modellene ble det også laget modeller med et ekstra vannmolekyl for modell *A2* og *B2* (se figur 5.4), fra modellen med syv ligander ved å fjerne alle atomene i liganden bortsett fra oksygenatomet som koordinerer til sink. Begge modellene ble terminert tilsvarende som for modell *A2* og *B2*, altså ladning -2 . Effekten av full koordinasjon med vann resulterte i en økning i HOMO-LUMO-gapet for alle modellene. I modell *A2* økte energigapet fra ca. 0.60 eV til ca. 0.66 eV med vann, og i modell *B2* fra ca. 2.13 eV til 2.17 eV. Imidlertid resulterte dette ikke i den ønskede stabiliseringen av modell *A2* ettersom modellen med et ekstra vannmolekyl fortsatt har to positive okkuperte orbitaler.

Resultatene av klyngemodellene av dehydrert CPO-27-Zn (se tabell 5.3) indikerte at modeller med formel $[(Zn)_n(dhtp)_{n+2}]^{2-}$ burde være stabile i tilfellene der liganden *B* ble fjernet. For å være sikker på at dette faktisk gjaldt generelt, ble det utført beregninger med tilsvarende modeller *A2-C2* av hydrert CPO-27-Zn (se figur 5.5), som kan skrives med formel $[(Zn)_n(dhtp)_{n+2} \cdot (H_2O)_n]^{2-}$. Resultatene fra disse beregningene er gitt i tabell 5.4 og viser at i motsetning til modellene ved 373 K så gir alle modelle-

¹Positive okkuperte orbitaler indikerer tilstander som ikke er bundet [108] og elektronene på disse orbitalene er destabiliserende [109]. I tillegg er okkuperte orbitaler med positiv energi en indikasjon på at elektronet har lavere energi som fritt elektron enn som bundet; det vil 'selvionisere' og ha en positiv ioniseringsenergi i henhold til Koopmans teorem [110].

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER



Figur 5.4: Kule-pinnemodeller der O=rød, C=svart, H=hvit og Zn=lilla av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 373 K med fire sink med et ekstra vannmolekyl: a) Modell A2 med vann, b) modell B2 med ekstra vann.

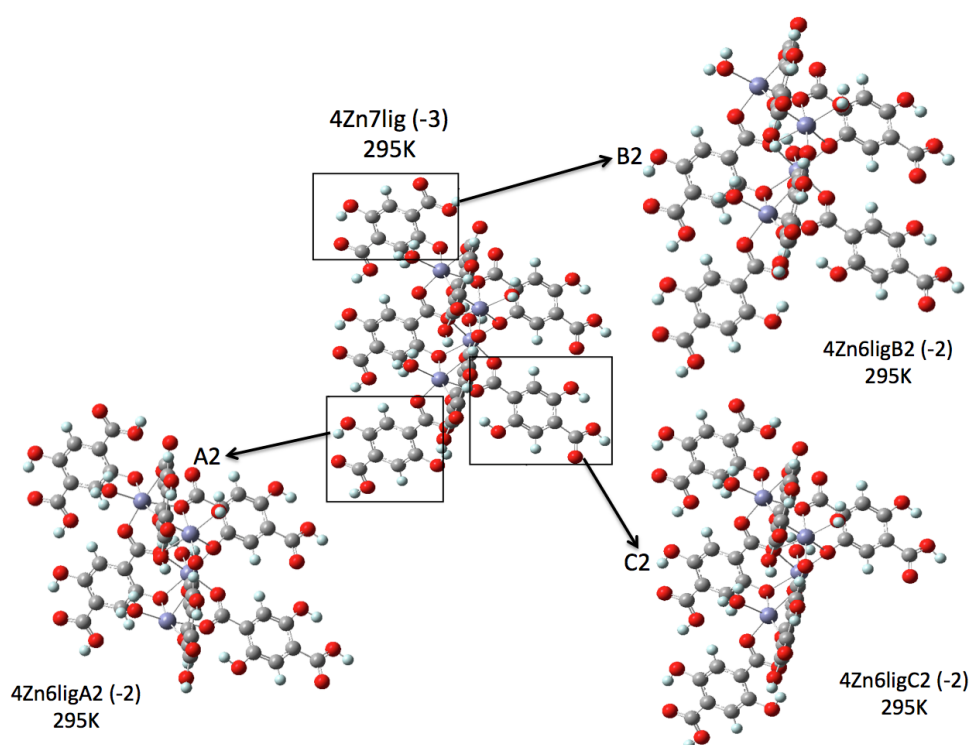
Tabell 5.4: HOMO-LUMO-gap (eV) fra beregninger av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K med fire sinkatomer i kjeden. Teorinivå B3LYP/6-31G(d).

Zn	Lig.	Ladn.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
4	6 A2	-2	-0.066	1.267	1.332
4	6 B2	-2	-0.350	1.841	2.191
4	6 C2	-2	-0.199	1.262	1.461

ne ved 295 K gode resultater i form av ingen positive okkuperte orbitaler. Høyest HOMO-LUMO-gap har modellen B2 med energigap på ca. 2.19 eV og her er også energien til LUMO høyere enn for modellene A2 og C2.

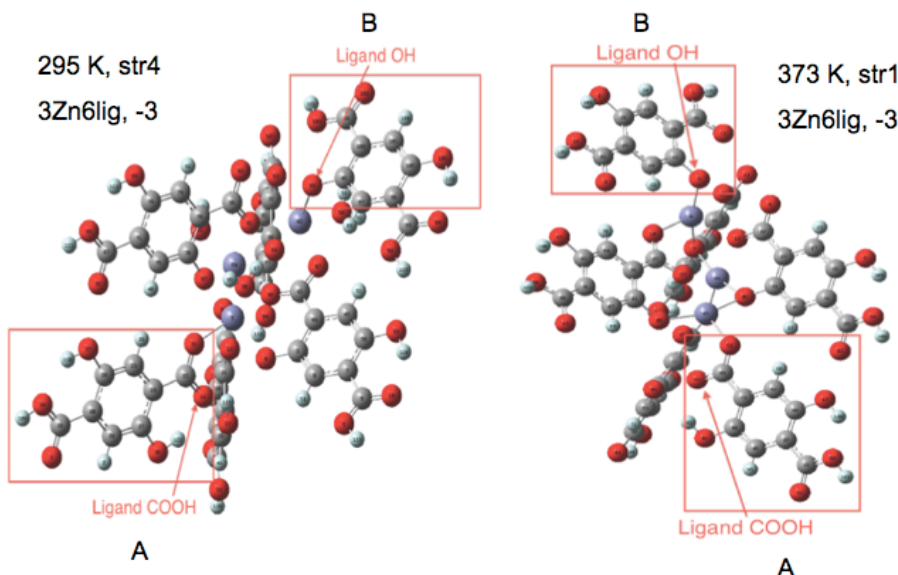
5.1.2 Klyngemodeller av CPO-27-Zn med lik startgeometri på hydrogenatomene

Fra resultatene fra beregningene av klyngemodellene med formel $[(\text{Zn})_4(\text{dhtp})_6]^{2-}$ av CPO-27-Zn ved både 295 K og 373 K var det mulig å trekke den foreløpige konklusjonen at disse modellene ville være stabile dersom ligand B (se figur 5.6) ble fjernet fra modellen med komplett koordinasjon ($[(\text{Zn})_n(\text{dhtp})_{n+3}]^{3-}$



Figur 5.5: Kule-pinnemodeller der O=rød, C=svart, H=hvit og Zn=lilla av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K med fire sinkatomer. De ulike modellene kalt A2, B2 og C2 er laget ved å fjerne ligandene som markert på figuren.

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER



Figur 5.6: En kule-pinnemodell der O=rød, C=svart, H=hvit og Zn=lilla av klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K (venstre) og 373 K (høyre) med tre sinkatomer og seks ligander. De ulike ligandene A og B er markert på figuren.

Nå gjaldt det å generalisere dette for lengre kjeder.

En stor ulempe med klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K nevnt i forrige avsnitt er at disse ikke hadde den samme startgeometrien for de påsatte hydrogenatomene H_{term} . De andre atomene hadde eksperimentelle koordinater som var fryst igjennom hele beregningen og var naturligvis like for alle modellene. For å ha et enda bedre sammenlikningsgrunnlag ble det derfor konstruert modeller der bindingslengden $O - H_{term}$ og dihedralvinklene for både OH-gruppa og COOH-gruppa var like. Startverdien på dihedralvinkelen til OH-gruppa ble etter mye prøving og feiling satt til -4.25° , og 4.25° for COOH-gruppa. Bindingslengden $O - H_{term}$ var 0.96 \AA . Antall atomer i modellene er gitt i tabell 5.5. Modellene med formel $[(Zn)_n(dhtp)_{n+2}]^{2-}$ ble laget fra modellene med komplett koordinasjon som kan skrives $[(Zn)_n(dhtp)_{n+3}]^{2-}$, der $n = 3 - 10$. I modellene kalt A konvergente ikke beregningene for $n = 8 - 10$, mens B-modellene konvergente for alle n . Resultatene er vist i tabell 5.6 og 5.7 for henholdsvis klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K.

For A-modellene er det en tydelig trend at HOMO-LUMO-gapet synker med økende kjedelengde, fra ca. 1.36 eV i modellen der $n = 3$ til ca. 0.22 eV i modellen med $n = 7$. Tabellen viser også positive verdier for HOMO i alle modellene bortsett fra der $n = 7$. For B-modellene synker

KAPITTEL 5. RESULTATER OG DISKUSJON

Tabell 5.5: Antall atomer for klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K.

Zn	Lig.	Atomer (295 K)	Atomer (373 K)
3	5	104	95
4	6	126	114
5	7	148	133
6	8	170	152
7	9	192	171
8	10	214	190
9	11	236	209
10	12	258	228

Tabell 5.6: HOMO-LUMO-gap (eV) i klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K. Teorinivå: B3LYP/6-31G(d).

Zn	Lig.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
295 K				
3	5 A	0.317	1.674	1.356
4	6 A	0.114	1.270	1.156
5	7 A	0.066	0.831	0.764
6	8 A	0.030	0.472	0.442
7	9 A	-0.072	0.142	0.215
3	5 B	-0.276	1.993	2.268
4	6 B	-0.457	1.701	2.158
5	7 B	-0.643	1.490	2.133
6	8 B	-0.910	1.253	2.163
7	9 B	-1.016	0.918	1.934
8	10 B	-1.120	0.737	1.857
9	11 B	-1.236	0.588	1.824
10	12 B	-1.299	0.435	1.734

HOMO-LUMO-gapet fra ca. 2.27 eV for $n = 3$ til ca. 2.13 for $n = 6$, men så stiger det noe opp til ca. 2.16 eV for $n = 6$. For $n = 7 - 10$ synker HOMO-LUMO gapet igjen og er ca. 1.73 eV for $n = 10$.

En tilsvarende trend er gjeldende i klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 373 K, se tabell 5.7. HOMO-LUMO-gapet synker fra ca. 0.46 eV for $n = 3$ til eV 0.24 for $n = 5$. For $n = 6 - 10$ så konvergente ikke modellen. Det er tydelig at modellene kalt *A* er mindre stabile enn modellene kalt *B* som også var tilfelle for modellene ved 295 K. Imidlertid sluttet modellene å konvergere for mindre n ved 373 K enn 295 K, og alle modellene kalt *A*

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER

Tabell 5.7: HOMO-LUMO-gap (eV) i klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 373 K. Teorinivå B3LYP/6-31G(d).

Zn	Lig.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
373 K				
3	5 A	0.614	1.070	0.456
4	6 A	0.358	0.623	0.266
5	7 A	0.063	0.300	0.237
6	8 A			Ikke konv.
7	9 A			Ikke konv.
3	5 B	-0.962	1.642	2.604
4	6 B	-1.217	1.306	2.524
5	7 B	-1.492	1.022	2.515
6	8 B	-1.736	0.857	2.593
7	9 B	-1.862	0.588	2.450
8	10 B	-1.975	0.338	2.313
9	11 B	-2.063	0.179	2.242
10	12 B	-2.133	-0.062	2.071

ved 373 K som konvergente hadde positive okkuperte orbitaler. Dette kan ha sammenheng med stabiliteten til dehydrert CPO-27-Zn da forbindelsen må holdes under inerte betingelser ettersom den er meget vannsensitiv. For *B*-modellene synker HOMO-LUMO-gapet fra ca. 2.60 eV for $n = 3$ til 2.52 eV for $n = 5$. For $n = 6$ stiger det til 2.59 eV, men så er det en jevn nedgang for $n = 7$ med 2.45 eV til $n = 10$ med ca. 2.07 eV. Konklusjonen fra disse beregningene er at modellene kalt *A* er enda mindre stabile i klyngemodeller av CPO-27-Zn enn ved 295 K. Trenden med synkende HOMO-LUMO-gap er gjeldende for *B*-modellene for $n = 3 - 5$ og $n = 7 - 10$ for hydrert og dehydrerte modeller av CPO-27-Zn.

Oppgaven bestod i tillegg til de ikke-periodiske klyngeberegningene av periodiske beregninger der funksjonalen PBE [71] ble benyttet. Av den grunn var det ønskelig å få resultater også med denne funksjonalen i tillegg til B3LYP [31, 32, 33] som gjennomgående har blitt brukt til de ikke-periodiske beregningene. Dette viste seg å være svært vanskelig, se tabell 5.8. Ingen annen funksjonal enn B3LYP gav gode verdier på orbitalene, og dermed også HOMO-LUMO gapet. PBE gav fire positive okkuperte, PW91 [97] gav tre positive okkuperte, mens BLYP [32, 33] gav seks positive okkuperte orbitaler. Verdien på HOMO-LUMO gapet var nokså lik, fra 0.91 eV med BLYP til 0.92 eV med PBE. Konklusjonen fra disse resultatene var at det eneste alternativet for klyngeberegningene var å benytte en hybridfunksjonal, som for eksempel B3LYP.

Tabell 5.8: HOMO-LUMO-gap (eV) i *B*-klyngemodellen med tre sink og fem ligan-
der av CPO-27-Zn ved 295 K beregnet med ulike funksjonaler.

Zn	Metode	Energigap (eV)
295 K		
3	B3LYP/6-31G(d)	2.268
3	PBE/6-31G(d)	0.921
3	PW91/6-31G(d)	0.919
3	BLYP/6-31G(d)	0.914

5.1.3 Effekten av full koordinasjon med et ekstra vannmolekyl

Modellene beskrevet i forrige avsnitt har ikke fullstendig koordinasjon av sinkatomene; full koordinasjon av sinkatomene tilsvarer koordinasjonstall seks og fem for henholdsvis hydrert og dehydrert CPO-27-Zn. For å undersøke om fullstendig koordinasjon ville gi noen effekt på HOMO-LUMO-gapet og stabilisere *A*-modellene, ble det konstruert modeller med formlene $[(Zn)_n(dhtp)_{n+2} \cdot (H_2O)_{n+1}]^{2-}$ og $[(Zn)_n(dhtp)_{n+2} \cdot (H_2O)_n]^{2-}$ for henholdsvis CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K med et ekstra vannmolekyl. Geometrien til det ekstra vannmolekylet var identisk med geometrien til de eksperimentelle vannmolekylene i hydrert CPO-27-Zn, med vinkel 104.183° og bindingslengder 0.80332 \AA og 0.82505 \AA . Dette ble utført med modellene *B* ved både 295 K og 373 K og *A* ved 295 K. Resultatene fra beregningene med *B*-modeller av CPO-27-Zn ved 295 K er vist i tabell 5.9, CPO-27-Zn ved 373 i tabell 5.10 og *A*-modellene ved 295 K i tabell 5.11. For *A*-modellene konvergente ikke geometrien for $n = 8 - 10$.

Resultatene fra *B*-klyngemodellene med ekstra vann av CPO-27-Zn ved 295 K viser at HOMO-LUMO-gapet varierer mye for de minste modellene. For $n = 3$ er energigapet ca. 2.20 eV, for $n = 4$ synker det til ca. 2.13 eV. Deretter så stiger det til ca. 2.27, for $n = 5$ og videre til 2.31 eV for $n = 6$, som er det høyeste gapet av alle disse modellene. Fra $n = 7 - 10$ er det en jevn nedgang og modellen med $n = 10$ har et HOMO-LUMO-gap på ca. 1.81 eV. Tilsvarende som for klyngemodellene med ekstra vann av hydrert CPO-27-Zn er HOMO-LUMO-gapet varierende for de minste klyngene. For $n = 3$ er HOMO-LUMO-gapet ca. 2.44 eV, deretter stiger det for $n = 4$ til ca. 2.53 eV og videre til 2.61 eV for $n = 5$. For klyngene med $n = 6 - 10$ synker energigapet jevnt fra 2.58 eV for $n = 6$ til 2.02 eV for $n = 10$. Sammenlignet med modellene ved 295 K (tabell 5.9) viser modellene ved 373 K en trend med jevn nedgang i energigapet allerede ved

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER

Tabell 5.9: HOMO-LUMO-gap (eV) for *B*-klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K med et ekstra vannmolekyl. Teorinivå B3LYP/6-31G(d).

Zn 295 K	Lig.	Vann	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
3 B	5	4	-0.248	1.956	2.204
4 B	6	5	-0.430	1.704	2.134
5 B	7	6	-0.645	1.620	2.265
6 B	8	7	-0.869	1.445	2.314
7 B	9	8	-0.996	1.106	2.103
8 B	10	9	-1.111	0.920	2.032
9 B	11	10	-1.219	0.725	1.944
10 B	12	11	-1.288	0.520	1.808

Tabell 5.10: HOMO-LUMO-gap (eV) for *B*-klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 373 K. Teorinivå: B3LYP/6-31G(d).

Zn 373 K	Lig.	Vann	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
3 B	5	3	-0.792	1.645	2.438
4 B	6	4	-1.175	1.357	2.532
5 B	7	5	-1.475	1.135	2.610
6 B	8	6	-1.643	0.935	2.578
7 B	9	7	-1.766	0.647	2.413
8 B	10	8	-1.876	0.386	2.262
9 B	11	9	-1.964	0.216	2.180
10 B	12	10	-2.033	-0.017	2.016

$n = 5$; for modellene med 295 K begynte denne nedgangen ved $n = 6$. Verdiene for HOMO og LUMO i tabell 5.9 og 5.10 viser at både HOMO og LUMO synker med økende kjedelengde.

Resultatene fra tabell 5.11 viser at HOMO-LUMO-gapet synker med økende kjedelengde som har vært den generelle trenden for alle *A*-modellene. I modellen der $n = 3$ er energigapet ca. 1.41 eV og i modellen med $n = 6$ er det ca. 0.41 eV, som medfører en nedgang på ca 1 eV. Det laveste HOMO-LUMO-gapet forekommer i modellen der $n = 7$ der det er ca. 0.14 eV. Tilsvarende som i *B*-modellene synker verdiene for både HOMO og LUMO med økende kjedelengde. En vesentlig bemerkning ved disse modellene er at alle bortsett fra $n = 7$ hadde positive okkuperte orbitaler, som også var tilfelle for *A*-modellene ved 295 K gitt i tabell 5.6 full koordinasjon bidro dermed ikke til ønsket stabilisering.

Tabell 5.11: HOMO-LUMO-gap (eV) for A-klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K med et ekstra vannmolekyl. Teorinivå: B3LYP/6-31G(d). Mangler data på $n = 7$!

Zn 295 K	Lig.	Vann	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
3 A	5	4	0.394	1.800	1.406
4 A	6	5	0.170	1.260	1.090
5 A	7	6	0.111	0.831	0.720
6 A	8	7	0.067	0.474	0.407
7 A	9	8	-0.039	0.101	0.139

5.1.4 Kationsubstitusjon

Oppgaven bestod også i å substituere sinkatomene med andre kationer som blant annet Mg^{2+} for å ha en eksperimentell analogi² og forbindelsen CPO-27 foreligger med flere ulike M(II)-kationer med lik struktur som CPO-27-Zn. Modellene med magnesium ble konstruert ved å bruke nøyaktig samme startstruktur som for de tidligere B-klyngemodellene av CPO-27-Zn og kan skrives med formel $[(\text{Mg})_n(\text{dhtp})_{n+2}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$ der $n = 3 - 10$. En annen måte å konstruere disse modellene på ville være å benytte de krystallografiske informasjonsfilene som foreligger av CPO-27-Mg, men av tidsmessige hensyn ble ikke dette gjort. Resultatene fra disse beregningene er vist i tabell 5.12. For $n = 3 - 5$ synker HOMO-LUMO-gapet fra ca. 2.25 eV for $n = 3$ til ca. 2.06 eV for $n = 5$. Deretter er det en liten stigning fra $n = 5$ til $n = 6$ hvor HOMO-LUMO-gapet er på ca. 2.10 eV. Fra $n = 6 - 10$ er det en jevn nedgang, og det laveste energigapet på ca. 1.65 eV er i den største modellen, der $n = 10$.

Sammenlignet med HOMO-LUMO-gapene i klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 295 K gitt i tabell 5.6 er verdiene med magnesium generelt noe lavere. I klyngemodellen av magnesium med $n=10$ er energigapet ca. 1.65 eV; i den tilsvarende klyngemodellen med sink er det ca. 1.81 eV. Konklusjonen fra disse beregningene er at substitusjon av magnesium har en liten effekt resulterer i et noe lavere HOMO-LUMO-gap sammenlignet med tilsvarende modeller med sink.

²Dette ble også gjort for å kunne sammenligne med de eksperimentelle verdiene for CPO-27-Mg fra reflektansmålingene.

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER

Tabell 5.12: HOMO-LUMO-gap (eV) for *B*-klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K med magnesium i stedet for sink. Teorinivå: B3LYP/6-31G(d).

Mg 295 K	Lig.	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energigap (eV)
3 B	5	-0.246	2.005	2.251
4 B	6	-0.407	1.708	2.115
5 B	7	-0.595	1.461	2.056
6 B	8	-0.868	1.229	2.097
7 B	9	-0.967	0.884	1.851
8 B	10	-1.070	0.705	1.776
9 B	11	-1.187	0.557	1.745
10 B	12	-1.248	0.401	1.649

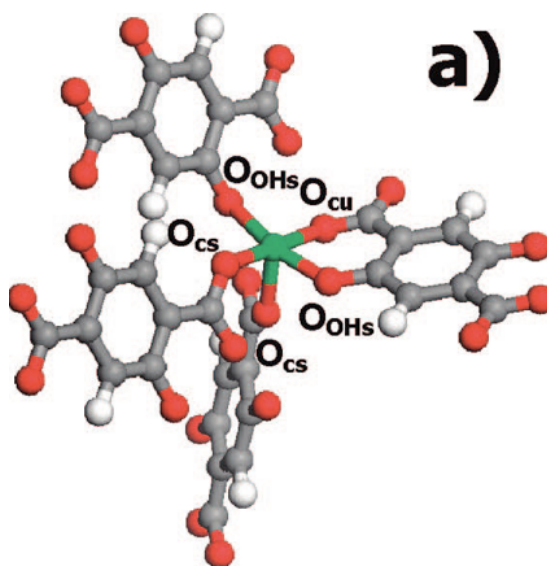
5.1.5 Oppsummering av resultatene fra de ikke-periodiske beregningene

Effekten av ligandene er at HOMO-LUMO-gapet synker med økende antall ligander, se tabell 5.1.

Modellene kalt *A* og *B* gav veldig forskjellige resultater både for klynge-modellene av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K. Disse resultatene er oppsummert i tabell 5.13. Modellene *A* gir positive okkuperte orbitaler for alle modellene av dehydrert CPO-27-Zn som har konvergert og for alle unntatt modellen med $n = 7$ for hydrert CPO-27-Zn. Dette er en klar indikasjon på at modellene kalt *A* er mye mindre stabile enn modellene kalt *B*, men det store spørsmålet er hvorfor det er slik. Innledningsvis ble det nevnt at Vitillo *et al.* [14] har gjort periodiske *ab-initio* beregninger på den dehydrerte strukturen av CPO-27-Ni. Fra deres resultater ble det konkludert at det mest elektronegative oksygenet (oksygen O_{cu}) er karboksyloksygenet fra liganden som også inneholder et koordinerende oksygen til metallatomet, (se figur 5.7).

Med bakgrunn i disse resultatene kan det være mulig å forklare hvorfor modell *A* er mindre stabil enn modell *B*. For å undersøke denne muligheten ble det laget plott av de elektrostatiske potensialene (ESP) i GaussView for modellene *A* og *B* med tre sink i kjeden og fem ligander og dette er vist i figur 5.8.

Fra denne figuren er det tydelig at det elektrostatiske potensialet er ganske forskjellig i disse to modellene. I *A*-modellen ser det ut til at ladningen er nokså likt fordelt i molekylet, mens det i modell *B* er en opphopning av negativ ladning ved det sinkatomet lengst til venstre på figuren. I ligand *A* er oksygenatomet som koordinerer sink en del av en COOH-

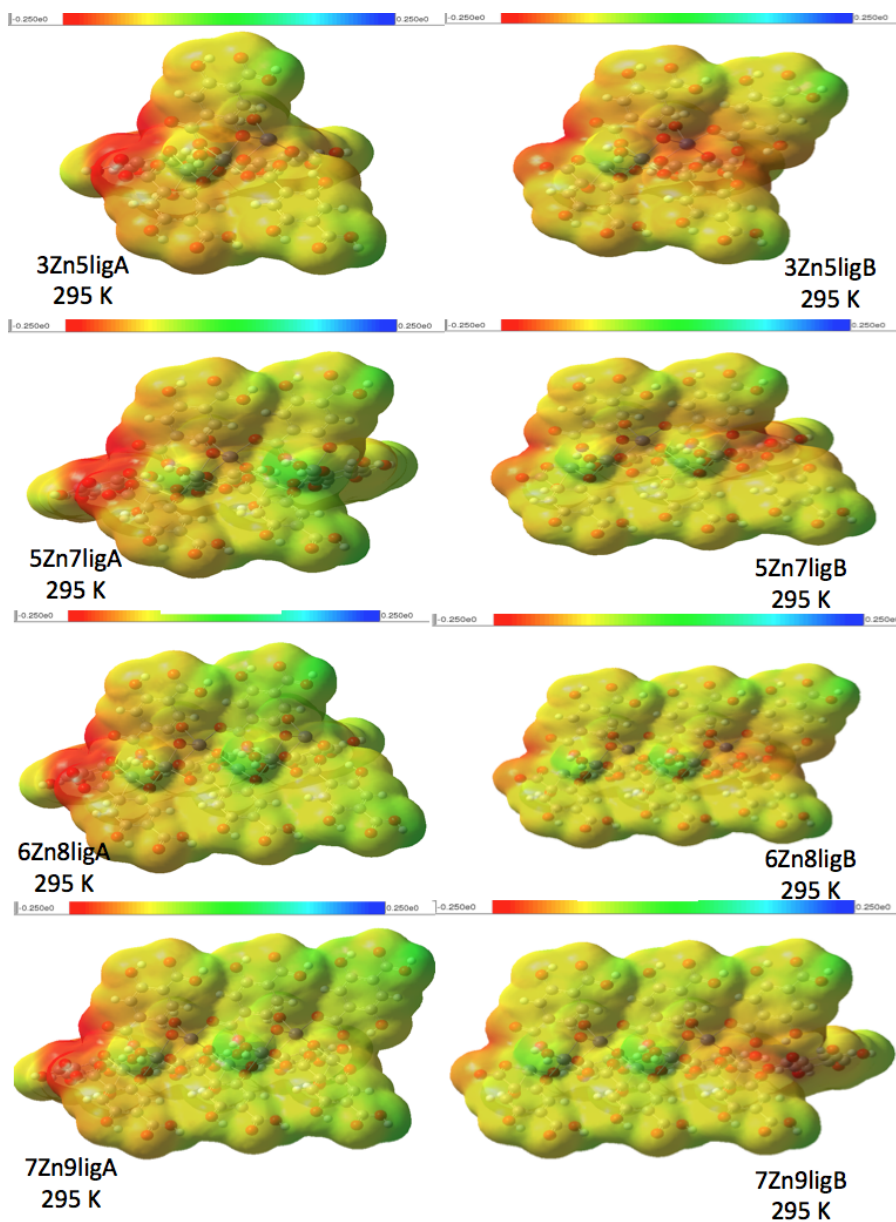


Figur 5.7: Kule-pinnemodell av en klynge av dehydrert CPO-27-Ni der de ulike oksygenatomene er markert. Ni=grønn, O=rød, C=svart og H=hvitt. Figuren er hentet fra ref. [35].

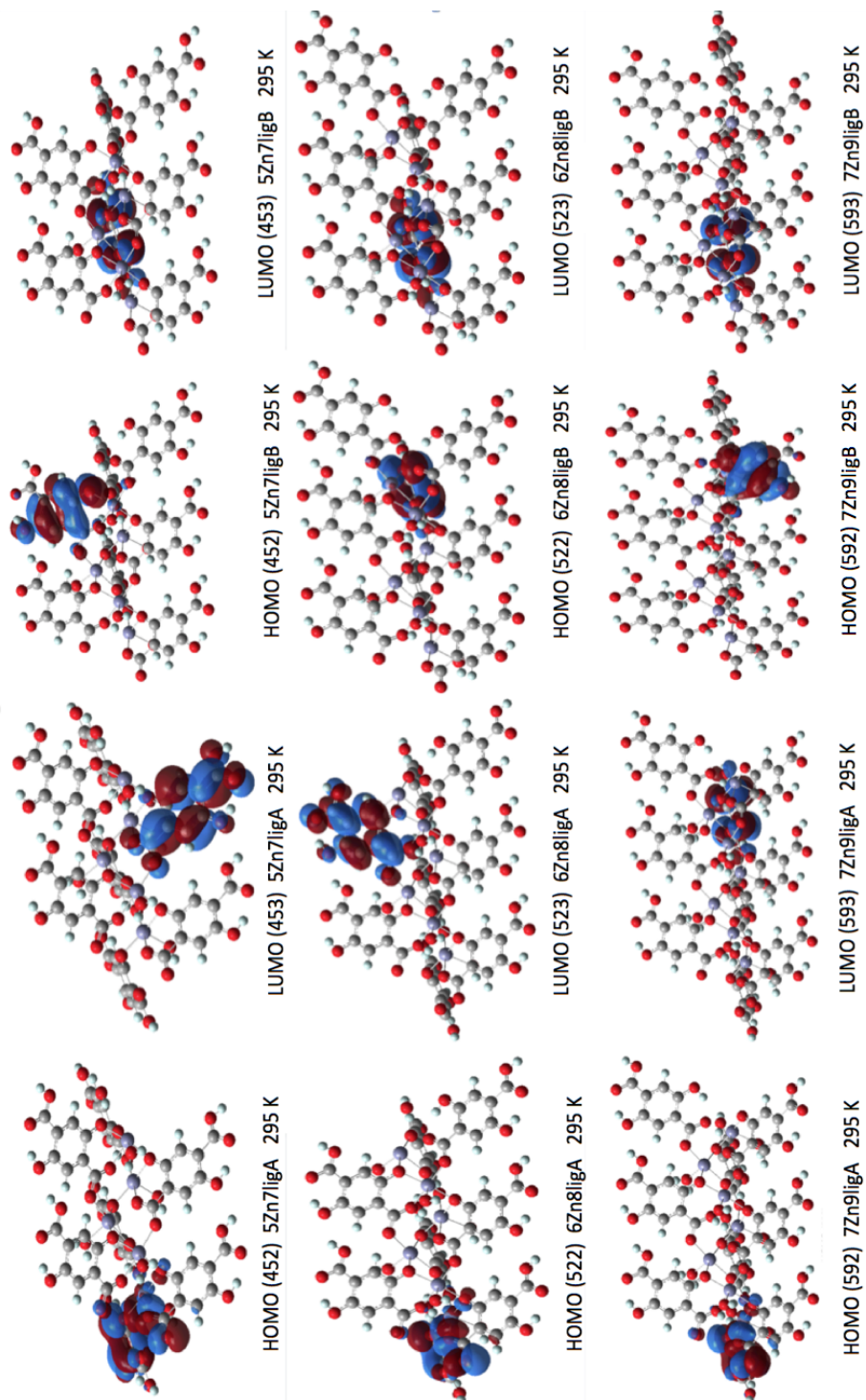
gruppe, men dette oksygenatomet er *ikke* det mest elektronegative i molekylet. Oksygenatomet som er en del av en OH-gruppe (O_{OH} på figur 5.7) er mer elektronegativt. Dette betyr at dersom ligand *A* fjernes så tas det vekk en mindre elektronegativ enhet enn dersom ligand *B* fjernes. Både modell *A* og *B* har samme ladning i beregningene, men på grunnlag av dette er det mulig at dette ikke gir en korrekt beskrivelse av systemene. Fra figur 5.8 kan det også sees at delokaliseringen av elektroner er høyere i modellene kalt *B* enn modellene kalt *A*. Dette kan være en faktor som påvirker stabiliteten til molekylene.

Plott av HOMO og LUMO for modell *A* og *B* med fem, seks og syv sinkatomer ved 295 K er gitt i figur 5.9, og det kan sees at HOMO befinner seg nøyaktig på samme ligand i alle modellene kalt *A*, mens orbitalen befinner seg på tre ulike ligander i modell *B*. Videre er LUMO på nøyaktig samme ligand i *B*-modellene, mens denne orbitalene er på tre ulike ligander i modell *A*. Etersom modell *B* som ikke har noen positive okkuperte orbitaler kan det ut ifra figuren se ut som om det er mest gunstig for modellene at LUMO har form som i modell *B*. Dette kan underbygges ved at det er bare *A*-modellen med syv sink og ni ligander som ikke har noen positive okkuperte orbitaler, og for denne modellen er LUMO lik som i *B*-modellene.

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER



Figur 5.8: Plott av ESP i klyngemodellene A og B av CPO-27-Zn ved 295 K.



Figur 5.9: Plott av HOMO og LUMO i modell A og B der $n = 5 - 7$ ved 295 K.

5.1. IKKE-PERIODISKE BEREGNINGER

Tabell 5.13: HOMO-LUMO gap (eV) i klyngemodeller av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K og differanser $\Delta E = E_{373K} - E_{295K}$ (HOMO-LUMO-gap (E) for 373 K og 295 K). I modellene der resultatet var positive okkuperte orbitaler er dette markert med en asterisk. Der det ikke er oppgitt noen verdi for HOMO-LUMO gapet tilsier dette at modellen ikke har konvergert.

Zn	Lig	295 K	373 K	ΔE (eV)
3 A	5	1.356*	0.456*	-0.900
4 A	6	1.156*	0.266*	-0.890
5 A	7	0.764*	0.237*	-0.527
6 A	8	0.442*		
7 A	9	0.215		
8 A	10			
9 A	11			
10 A	12			
3 B	5	2.268	2.604	0.336
4 B	6	2.158	2.524	0.336
5 B	7	2.133	2.515	0.382
6 B	8	2.163	2.593	0.430
7 B	9	1.934	2.450	0.516
8 B	10	1.857	2.313	0.456
9 B	11	1.824	2.242	0.418
10 B	12	1.734	2.071	0.337

Det er også en generell trend for klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K samt for modellene med magnesium i stedet for sink at sett over ett så synker HOMO-LUMO-gapet med økende antall sink eller magnesium i kjeden. Årsaken til at det var vanskeligere å finne gode modeller av den dehydrerte strukturen kan ha sammenheng med at denne strukturen er mindre stabil enn den hydrerte formen av CPO-27-Zn da CPO-27-Zn ved 373 K må behandles inert for ikke at porene i strukturen skal fylles med vann; strukturen er svært følsom for vann. Tabell 5.13 viser at HOMO-LUMO-gapet også er generelt høyere for *B*-modellene i de dehydrerte modellene av CPO-27-Zn enn i de hydrerte, mens det er stikk motsatt for *A*-modellene. For *A*-modellene er synker differansen mellom 295 K og 373 K jevnt for $n = 3 - 5$ fra -0.90 eV for $n = 3$ til -0.53 eV for $n = 5$. Imidlertid er det ikke en like klar trend i differansen mellom 295 K og 373 K for *B*-modellene. Differansen er lik for $n = 3$ og $n = 4$ med 0.34 eV, deretter stiger den fra $n = 5 - 7$ der differansen er på 0.38 eV for $n = 5$, til 0.52 eV for $n = 7$. Årsaken til denne stigningen er uklar. Fra $n = 7 - 10$ synker differansen jevnt og er 0.34 eV for $n = 10$.

Tabell 5.14: HOMO-LUMO gap (eV) i *B*-klyngemodeller ved 295 K, 373 K, Mg 295 K, og *B*-klyngemodeller med et ekstra vannmolekyl ved 295 K og 373 K. En asterisk markerer at LUMO hadde negativ energi.

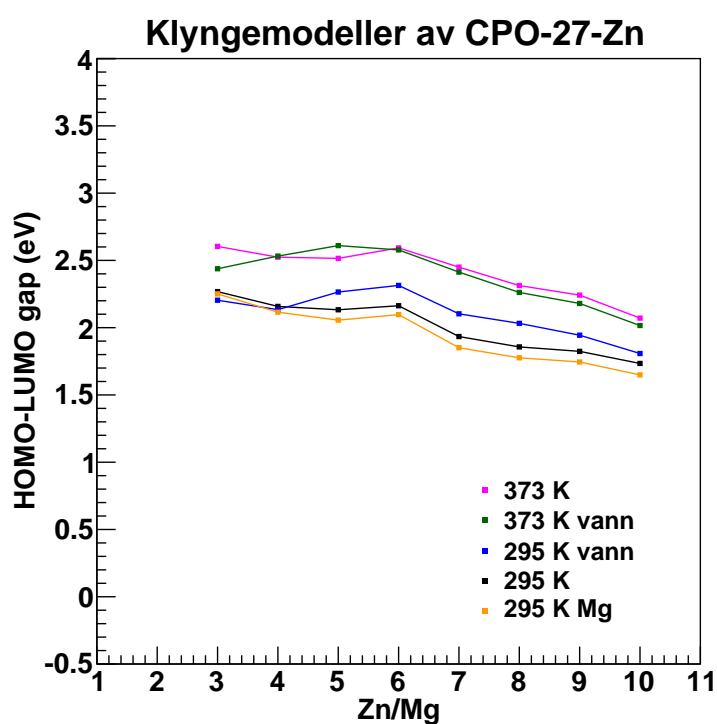
Zn/Mg	Lig.	295 K	295 Vann	373 K	373 K Vann	Mg 295 K
3	5	2.268	2.204	2.604	2.438	2.251
4	6	2.158	2.134	2.524	2.532	2.115
5	7	2.133	2.265	2.515	2.610	2.056
6	8	2.163	2.314	2.593	2.578	2.097
7	9	1.934	2.103	2.450	2.413	1.851
8	10	1.857	2.032	2.313	2.262	1.776
9	11	1.824	1.944	2.242	2.180	1.745
10	12	1.734	1.808	2.071*	2.016*	1.649

Et annet aspekt var å undersøke effekten av full koordinasjon med et ekstra vannmolekyl for å se om det hadde noen innvirkning på HOMO-LUMO gapet, og om det kunne stabilisere modellene. Det ble derfor laget *B*-modeller med ekstra vann for både 295 K og 373 K og tilsvarende *A*-modeller for 295 K. En sammenlikning av resultatene fra disse beregningene og resultatene fra *B*-klyngemodellene er vist i tabell 5.14 og grafisk fremstilt i fig. 5.10.

Modeller ved 295 K og med et ekstra vannmolekyl: Effekten av full koordinasjon av sink er varierende for modellene ved 295 K. For $n = 3$ synker HOMO-LUMO-gapet noe i modellen med et ekstra vannmolekyl fra ca. 2.27 eV til 2.20 eV. Det samme skjer i modellen med $n = 4$, med energigap ca. 2.16 eV til 2.13 for modellen med et ekstra vannmolekyl. Derimot øker energigapet for $n = 5$ fra 2.13 eV til 2.27 eV og videre fra 2.16 eV til 2.31 eV for $n = 6$. Fra $n = 6 - 10$ har modellene med et ekstra vannmolekyl høyere HOMO-LUMO-gap enn modellene uten det ekstra vannmolekylet.

Modeller ved 373 K og med et ekstra vannmolekyl: I likhet med modellene ved 295 K er det ingen klar trend i HOMO-LUMO-gapene i modellene ved 373 K. For $n = 3$ så synker HOMO-LUMO-gapet fra ca 2.60 eV til 2.44 eV, mens det er omtrent likt for $n = 4$, henholdsvis ca. 2.52 eV og 2.53 eV. For $n = 5$ er det en stigning fra ca. 2.52 til 2.61 eV. Deretter er effekten av full koordinasjon med vann et synkende energigap fra $n = 6 - 10$.

Modeller ved 295 K og Mg 295 K: Det er en klar trend at modellene med magnesium i stedet for sink har lavere HOMO-LUMO-gap.



Figur 5.10: Beregnede HOMO-LUMO gap i eV for klyngemodeller av hydrert CPO-27-Zn, hydrert magnesiumsubstituert CPO-27-Zn, hydrert CPO-27-Zn med et ekstra vannmolekyl og dehydrert CPO-27-Zn med et ekstra vannmolekyl.

5.2 Periodiske beregninger

I dette avsnittet blir resultater fra de periodiske beregningene utført med programvarepakken Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [40] presentert og diskutert. Metoden benyttet til alle de periodiske beregningene er Blöchl's projektoraugmenterte bølgemetode [78] og funksjonale GGA-PBE [71] som har vist seg å gi meget gode resultater på liknende systemer som blant annet MOF-5 [24]. For alle beregningene var konvergenskriteriet for kreftene³ 0.01 eV, konvergenskriteriene for energiene (hovediterasjonene) var 10^{-6} eV for optimering av geometri, volum og form på enhetscellen, men ble nedjustert til 10^{-5} eV og 10^{-4} eV for de mest ekstreme volumkompresjonene av enhetscellene.

5.2.1 Resultater fra optimering av geometri, volum og form på enhetscellen

Alle de periodiske beregningene ble utført med programvaren VASP som forklart i kapittel 3.2.1. Metoden som ble benyttet var den projektoraugmenterte bølgemetoden [78] og den konjugerte gradientalgoritmen [102] for alle strukturene der kun geometrien ble optimert. For volumberegningene ble denne algoritmen benyttet for strukturene 1, 2, 5 og 6, mens algoritmen kalt RMM-DIIS [103] ble benyttet for strukturen 3, 4 og 7 da denne metoden gav raskere konvergens for de sistnevnte strukturene. Avgrensingsenergien for planbølgebasissettet var satt til 500 eV, k-punktene i Brillouinsonen ble generert ved å bruke Monkhorst-Pack-metoden [111] der størrelsen på K-punktgitteret var $3 \times 3 \times 3$ for alle strukturene.

Resultatene fra geometrioptimeringen av struktur 1, 5 og 6 er vist i tabell 5.15 og ettersom struktur 1, 5 og 6 var de eneste som hadde likt antall atomer i enhetscellen var det bare disse energiene som kunne sammenlignes direkte. Strukturen av CPO-27-Zn ved 468 K (195°C) har den laveste energien med ca. -373.53 eV, mens den høyeste energien forekommer i strukturen av CPO-27-Zn ved 373 K (100°C) med ca. -373.41 eV. I struktur 5, som er CPO-27-Zn ved 423 K (150°C) er energien til den geometrioptimerede strukturen ca. -373.46 eV. Disse resultatene indikerer en trend der energien synker med stigende temperatur.

De optimerte geometriene ble benyttet som startstrukturer for volumberegningene. Resultatene fra disse beregningene for strukturene 1, 4 og 5 og 2, 3 og 6 er vist i henholdsvis tabell 5.16 og 5.17. For struktur 7 ble

³Beregningene av energiene er hovediterasjonene, kreftene beregnes fra energien. Iterasjonene for beregningene av kreftene er underiterasjoner av hovediterasjonene.

5.2. PERIODISKE BEREGNINGER

det ikke oppnådd konvergens. I beregningene av struktur 1, 2, 5 og 6 ble den konjugerte gradientalgoritmen benyttet [103], for struktur 3 og 4 ble RMM-DIIS-algoritmen benyttet [102], da denne gav raskere konvergens i disse strukturene. Avviket V_{avvik} mellom det eksperimentelle volumet V_0 og det beregnede volumet V er gitt i prosent i tabell 5.16 og 5.17, og er regnet ut på følgende måte:

$$\left(\frac{V - V_0}{V_0}\right) 100 = V_{avvik}. \quad (5.1)$$

Fra tabell 5.16 kan det sees at det største avviket fra det eksperimentelle volumet forekommer i struktur 1, CPO-27-Zn ved 373 K, der avviket er på 6.1 %. I struktur 5, som har identisk antall atomer som struktur 1, er avviket noe lavere, på 4.9 %. Det beregnede volumet som er nærmest det eksperimentelle er i struktur 4, der avviket er på 2.0 %.

For strukturene 2, 3 og 6 er beregningene sett over ett mer i overensstemmelse med de eksperimentelle volumene enn hva som var tilfelle for beregningene av struktur 1, 4 og 5 (se tabell 5.16). Fra tabell 5.17 kan det sees at alle de beregnede volumene er innenfor en feilmargin på ca 2.6 %. Struktur 2 har et avvik på 2.6 %, struktur 3 har avvik på 2.4 % og struktur 6 har avvik på 2.2 %. Det er en klar trend at de beregnede volumene blir

Tabell 5.15: Energier (eV) i optimerte strukturer av CPO-27-Zn ved 373 K, 423 K og 468 (struktur 1, 5 og 6).

Temperatur (K)	373	423	468
Struktur	1	5	6
Energi (eV)	-373.407(4)	-373.455(4)	-373.534(4)
Atomer per enhetscelle (trigonal)	54	54	54

Tabell 5.16: Beregnede enhetscellevolum (\AA^3) i strukturer av CPO-27-Zn ved 295 K, 373 K, 423 K (struktur 4, 1 og 5). Krystallstrukturene til disse forbindelsene er bestemt ved én-krystallrøntgendiffraksjon. De eksperimentelle volumene V_0 er hentet fra ref. [15].

Temperatur (K)	295	373	423
Struktur	4	1	5
V_0 (\AA^3) (volum fra ref. [15])	3982.6(11)	3841(13)	3881(3)
V (\AA^3)	4062.33	4075.26	4069.53
V_{avvik} (%)	2.00	6.08	4.86

Tabell 5.17: Beregnede enhetscellevolum (\AA^3) i strukturer av CPO-27-Zn ved 373 K, 381 K og 468 K (struktur 3, 2 og 6). Krystallstrukturene til disse forbindelsene ble bestemt ved Rietveldforfininger fra pulverrøntgendiffraksjon. De eksperimentelle volumene V_0 er hentet fra ref. [15].

Temperatur (K)	373	381	468
Struktur	3	2	6
V_0 (\AA^3) (Volum fra ref. [15])	3763.1(5)	3993.5(6)	3975.0(4)
V (\AA^3)	3853.05	4098.09	4062.39
V_{avvik} (%)	2.39	2.62	2.20

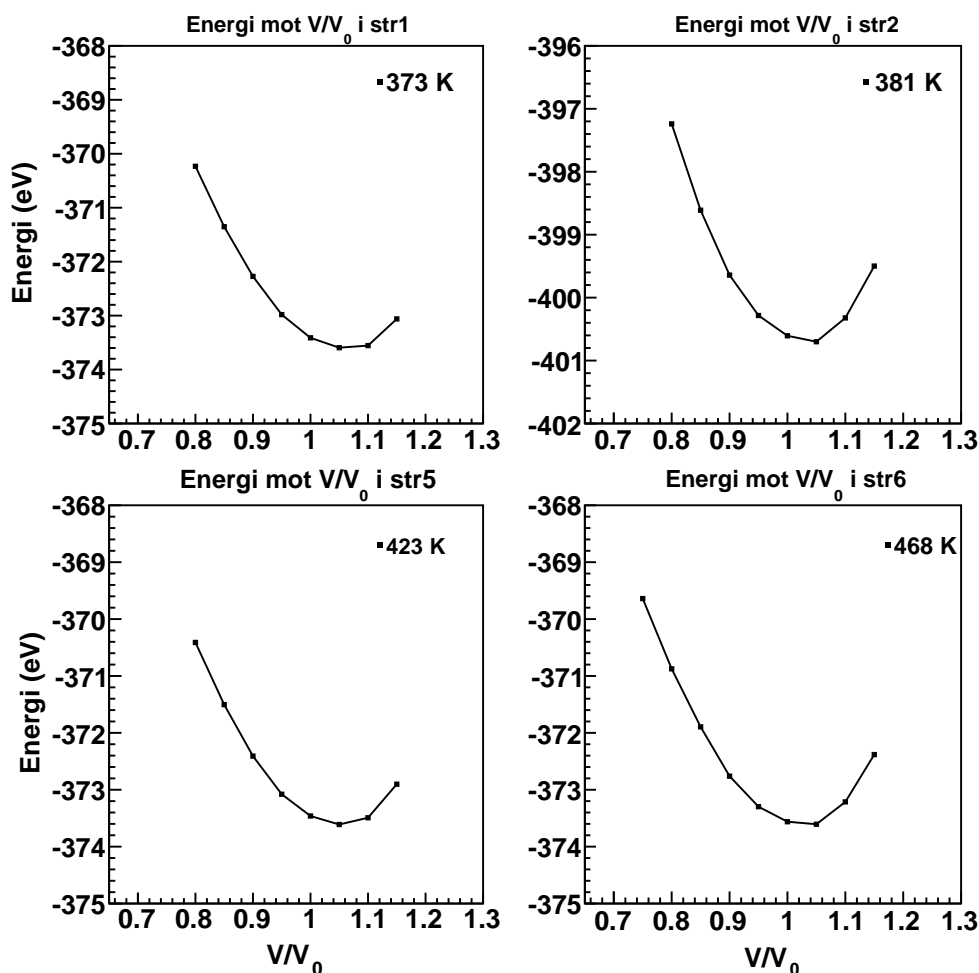
mer like de eksperimentelle ved økende temperatur.

5.2.2 Komprimering og ekspansjon av enhetscellen

For å kunne estimere bulkmodulen for CPO-27-Zn ved ulike temperaturer ble enhetscellen komprimert og ekspandert slik at V/V_0 varierte fra 0.75-1.15, der V er det nye volum av enhetscellen, og V_0 er det eksperimentelle volumet, hentet fra ref. [15]. Beregningene ble utført som forklart i kapittel 3.2.2, men for noen av strukturene var det vanskelig å oppnå konvergens. Grenseterskelen for tillatt konvergens mellom hovediterasjonene⁴ ble derfor økt fra 10^{-6} eV til 10^{-5} eV, og helt opp til 10^{-4} eV for de mest ekstreme volumkompresjonene, og kun struktur 6 (CPO-27-Zn ved 468 K) konvergente for alle $V/V_0 = 0.75 - 1.15$. Struktur 2, 5 og 6 konvergente fra $V/V_0 = 0.80 - 1.15$. Resultatene for strukturene der det ble oppnådd konvergens (struktur 1, 2, 5 og 6) for tilstrekkelig mange volum til at bulkmodulusen kunne estimeres er grafisk fremstilt i figur 5.11. Fra figuren kan det sees at energien synker med økende relativt volum fram til 1.05. For større relative volum (1.10 og 1.15) så stiger energien. Dette er gjeldende for alle strukturene.

Bulkmodulusene B_0 (GPa) for disse strukturene ble estimert med Murnaghans tilstandslikning [112] og er gitt i tabell 5.18. Fra tabellen kan det sees at B_0 ikke varierer så mye med temperaturen. Den laveste verdien forekommer i struktur 1 der B_0 er 9.24 GPa, mens den høyeste forekommer i struktur 2, med 10.8 GPa. Det var overraskende at bulkmodulusen steg så mye med en temperaturøkning på bare 4°C . I struktur 5 og 6 er verdien nærmere struktur 1, med B_0 9.53 GPa og 9.91 GPa for henholdsvis

⁴I VASP [40] er to typer iterasjoner: En hovediterasjon som igjen består av selv-konsistente underiterasjoner.



Figur 5.11: Energi som funksjon av varierende volum V/V_0 i CPO-27-Zn ved 373 K, 381 K, 423 K og 468 K (struktur 1, 2, 5 og 6).

struktur 5 og 6. Til sammenlikning fant Yang *et al.* [24] at bulkmodulsen i MOF-5 er 15.4 GPa. Det kan derfor antas at CPO-27-Zn generelt er et mykere materiale enn MOF-5.

5.2.3 Beregninger av tilstandstettheten

Det var ønskelig å ha noe og sammenligne verdiene for HOMO-LUMO-gapene i klyngemodellene av CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K med. Det ble derfor utført beregninger av tilstandstettheten (density of states, DOS) for

Tabell 5.18: Estimerte verdier for bulkmodulusen B_0 (GPa) i CPO-27-Zn ved 373 K, 381 K, 423 K og 468 K (struktur 1, 2, 5 og 6).

Struktur	T (K)	B_0 (GPa)
1	373	9.24
2	381	10.8
5	423	9.53
6	468	9.91

å kunne gjøre et estimat av båndgapene i CPO-27-Zn ved ulike temperaturer. Fra resultatene av tilstandstetthetsberegningene var det også mulig å få informasjon om de partielle tilstandstetthetene; dermed kunne det ses hvilke atomer i strukturen som bidro til båndgapet. Ferminivået ble satt til 0 eV i alle beregningene.

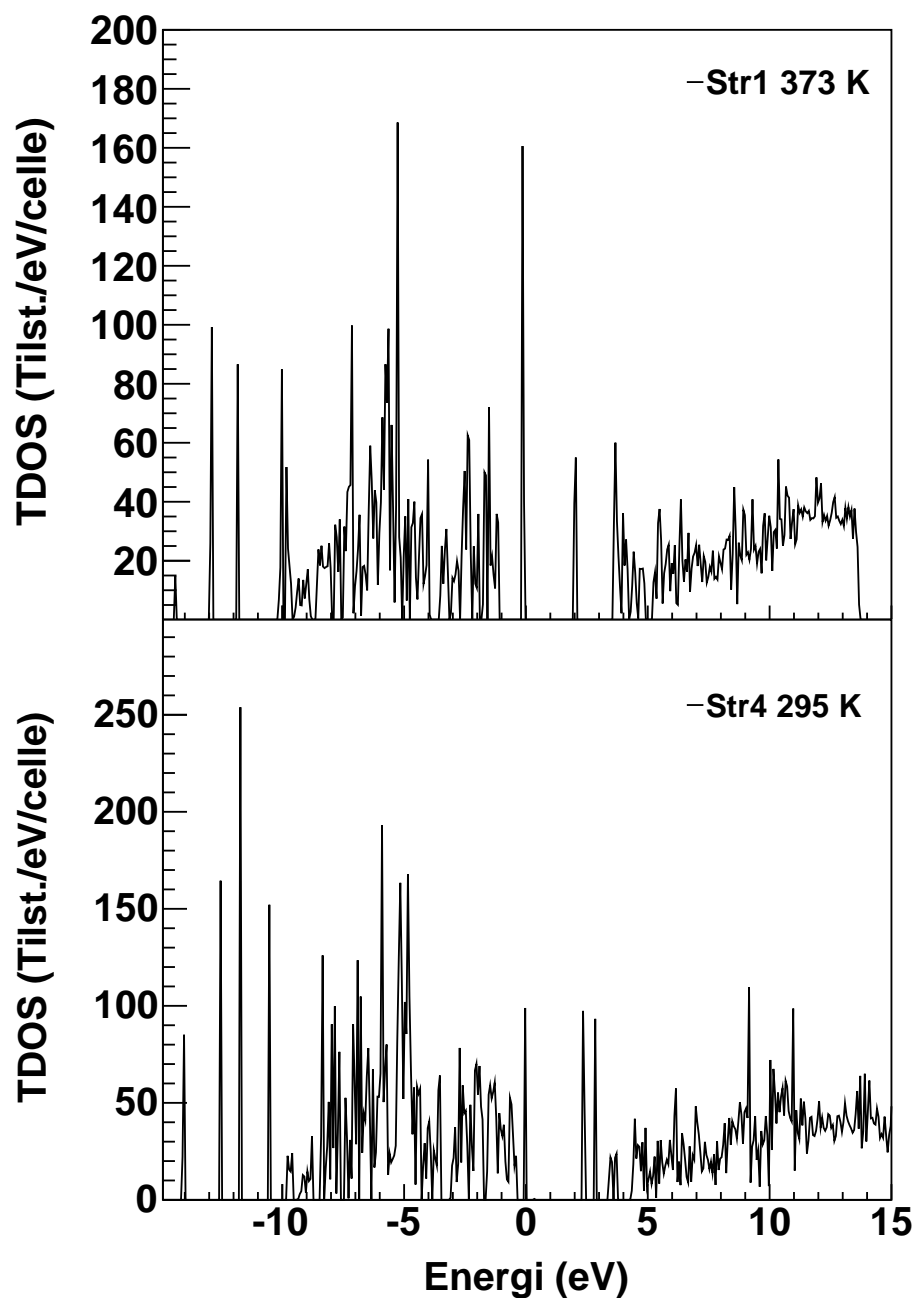
Plott av den totale tilstandstettheten for strukturene 1 og 4 som er CPO-27-Zn ved henholdsvis 373 K og 295 K er vist i figur 5.12.

Fra figur 5.12 er det mulig å estimere båndgapene til struktur 1 og 4 ved å ta avstanden fra den okkuperte tilstanden med høyest energi i valensbåndet⁵ til den første okkuperte tilstanden med lavest energi i ledningsbåndet. Ferminivået (E_F) er satt til 0 eV. Båndgapet er henholdsvis ca. 2.0 eV i struktur 1 og ca. 2.4 eV i struktur 4.

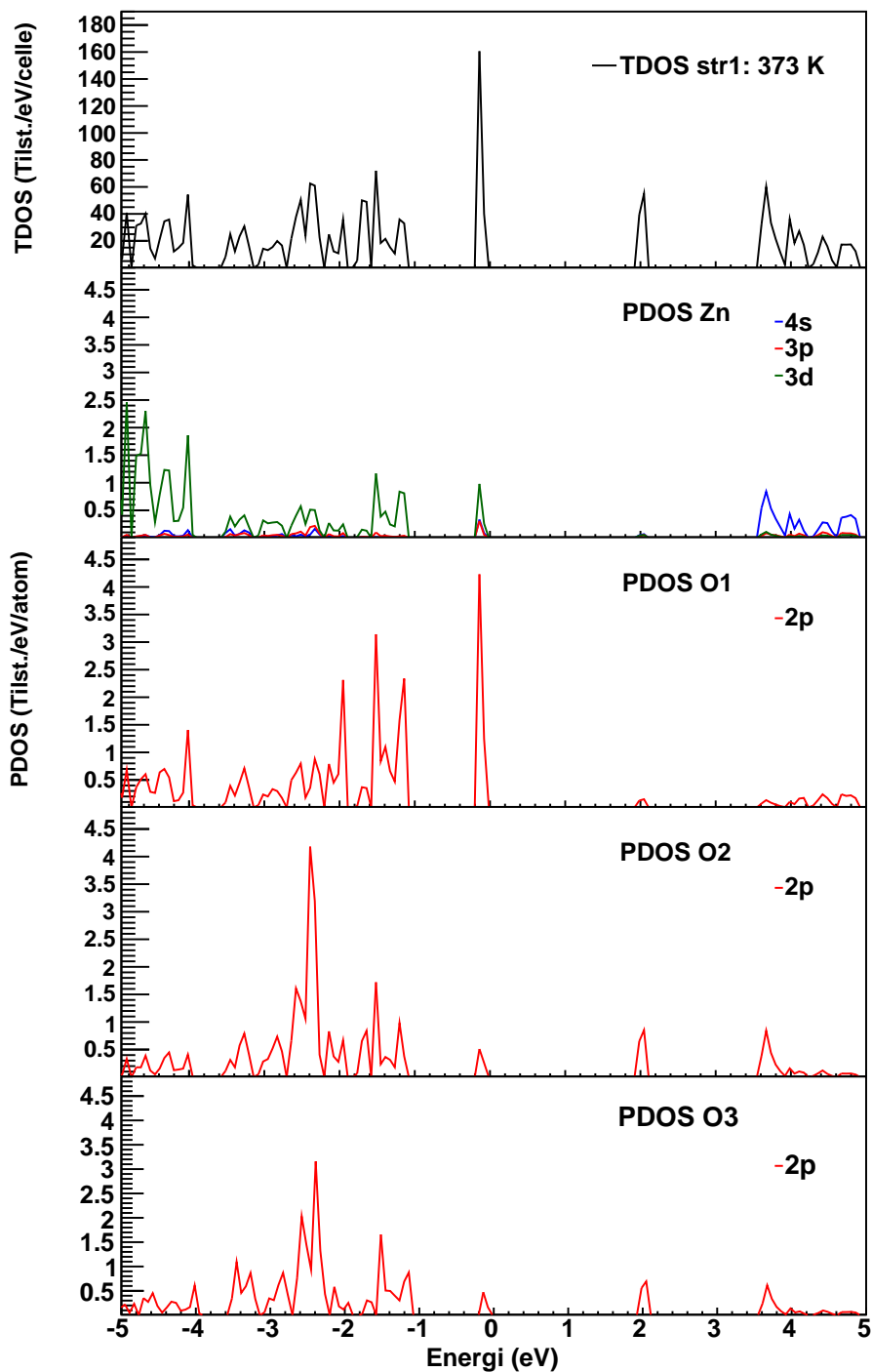
De partielle tilstandstetthetene (PDOS) i struktur 1 for atomene Zn og O1–O4 er vist i figur 5.13, og PDOS for de resterende atomene C1–C4 og H er vist i figur 5.14. Ettersom struktur 1 er dehydrert CPO-27-Zn er alle oksygenatomene (O1–O4) og det ene hydrogenatomet (H1) en del av den organiske liganden, 2,5-dihydroksyterefalsyre. Fra de partielle tilstandstetthetene for struktur 1 vist i figur 5.13 og 5.14 kan det sees at sink-3d bidrar noe til tilstanden ved Ferminivået, men det største utslaget kommer fra O1-2p, C1-2p og C3-2p, som er atomene fra den organiske liganden. For tilstanden i den andre enden av båndgapet, ved 2 eV, er det O2-2p, O3-2p, og C2-2p og C4-2p som bidrar mest. Hydrogenatomene har ingen betydning for båndgapet, se figur 5.14. Konklusjonen fra PDOS i struktur 1 er derfor at det er liganden som har mest å si for båndgapet.

De partielle tilstandstetthetene i struktur 4 er gitt i figur 5.15, 5.16, 5.17 og 5.18 for henholdsvis atomene Zn og O1–O4, O5–O8, C1–C4 og H1–H5. Oksygenatomene O4–O8 og hydrogenatomene H2–H5 er en del av fire vannmolekyler i strukturen som ikke er symmetriekvivalente. Det reste-

⁵Til venstre for Ferminivået, E_F er tilstandene som hører til valensbåndet, til høyre for E_F er tilstandene som hører til ledningsbåndet.

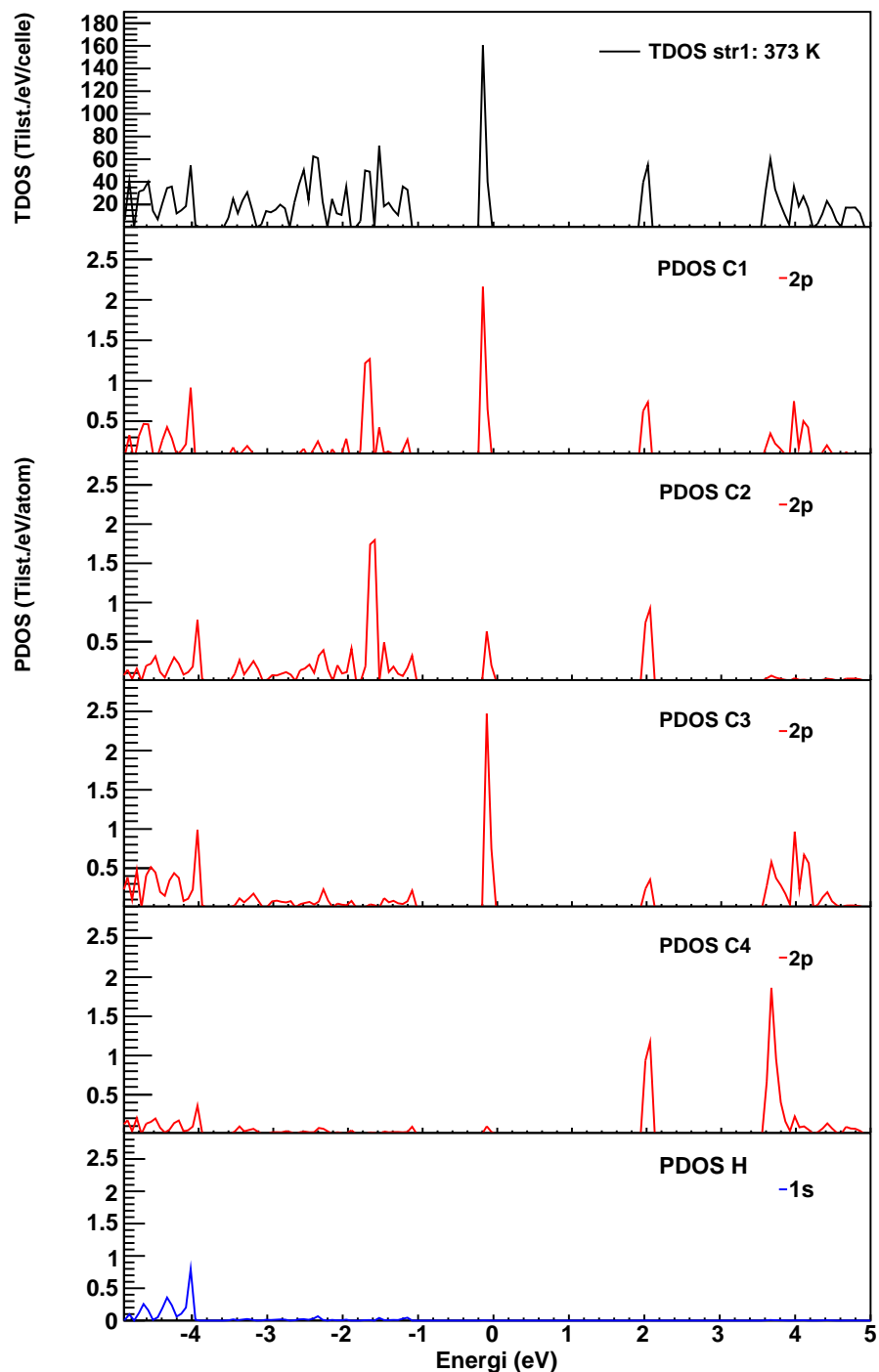


Figur 5.12: Den totale tilstandstettheten (TDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per enhetscelle i CPO-27-Zn ved 295 K og 373 K (struktur 4 og 1).



Figur 5.13: Den totale tilstandstettheten (TDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per celle i CPO-27-Zn ved 373 K (struktur 1) og de partielle tilstandstetthetene (PDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per atom til atomene Zn, O1, O2 og O3 i denne strukturen.

5.2. PERIODISKE BEREGNINGER



Figur 5.14: Den totale tilstandstettheten (TDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per celle i CPO-27-Zn ved 373 K (struktur 1) og de partielle tilstandstetthetene (PDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per atom til atomene C1, C2, C3 og C4 i denne strukturen.

rende oksygenatomet O8 er sannsynligvis også en del av et vannmolekyl, men dette er da et fritt vannmolekyl som befinner seg i porene og koordinerer ikke til sinkatomet.

Tilsvarende som for struktur 1 er det atomene fra liganden som er av høyest betydning for båndgapet. Tilstandene O6-2p og O7-2p har begge høyt antall PDOS ved Fermivånet, 0 eV, mens det er O8-2p og C4-2p som bidrar mest i den andre enden av båndgapsområdet. Hydrogenatomene har ingen betydning for båndgapet (se figur 5.18) slik som også var tilfelle for struktur 1.

Sammenlignet med resultatene fra klyngemodellberegningene viser verdiene på båndgapet i de periodiske modellene en stikk motsatt trend; båndgapet synker fra hydrert CPO-27-Zn til dehydrert Zn, fra 2.4 eV til 2.0 eV, mens det var en økning fra de hydrerte modellene.

5.3 UV-synlig diffus reflektansspektroskopi

Resultatene fra de ikke-periodiske og periodiske beregningene viste stikk motsatte trender med tanke på effekten av dehydrering på HOMO-LUMO-gapet og båndgapet. Det ble derfor gjort reflektansmålinger på hele serien av CPO-27-M, der M=Zn, Co, Mg, Mn og Ni [15, 36, 41, 43, 42], samt av to dehydrerte prøver av CPO-27-Zn for å ha noe eksperimentelle data å sammenligne beregningene med. Dette kapitlet omhandler resultatene fra det eksperimentelle arbeidet. Alle målingene ble utført som forklart i kapittel 4.3. Informasjon knyttet til instrumentet er gitt i tillegg C og reflektansdata for CPO-27-Fe i tillegg D.

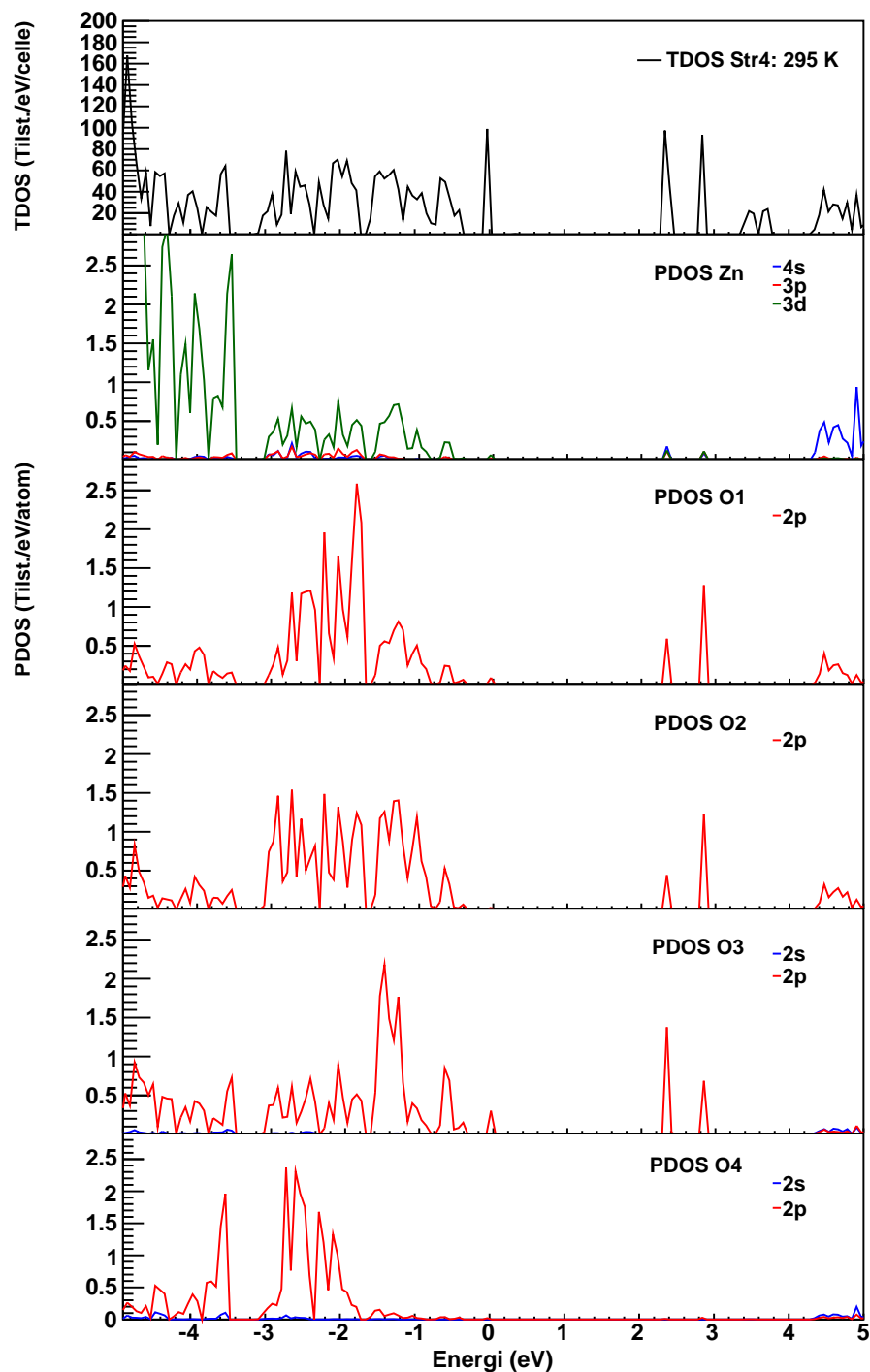
5.3.1 Reflektansmålinger med kvartsampuller

Middelverdien av den målte relative reflektansen fra tre måleserier per prøve av hydrert CPO-27-M der M = Zn, Co, Mg, Mn og Ni [15, 36, 41, 43, 42] er vist i fig. 5.19.

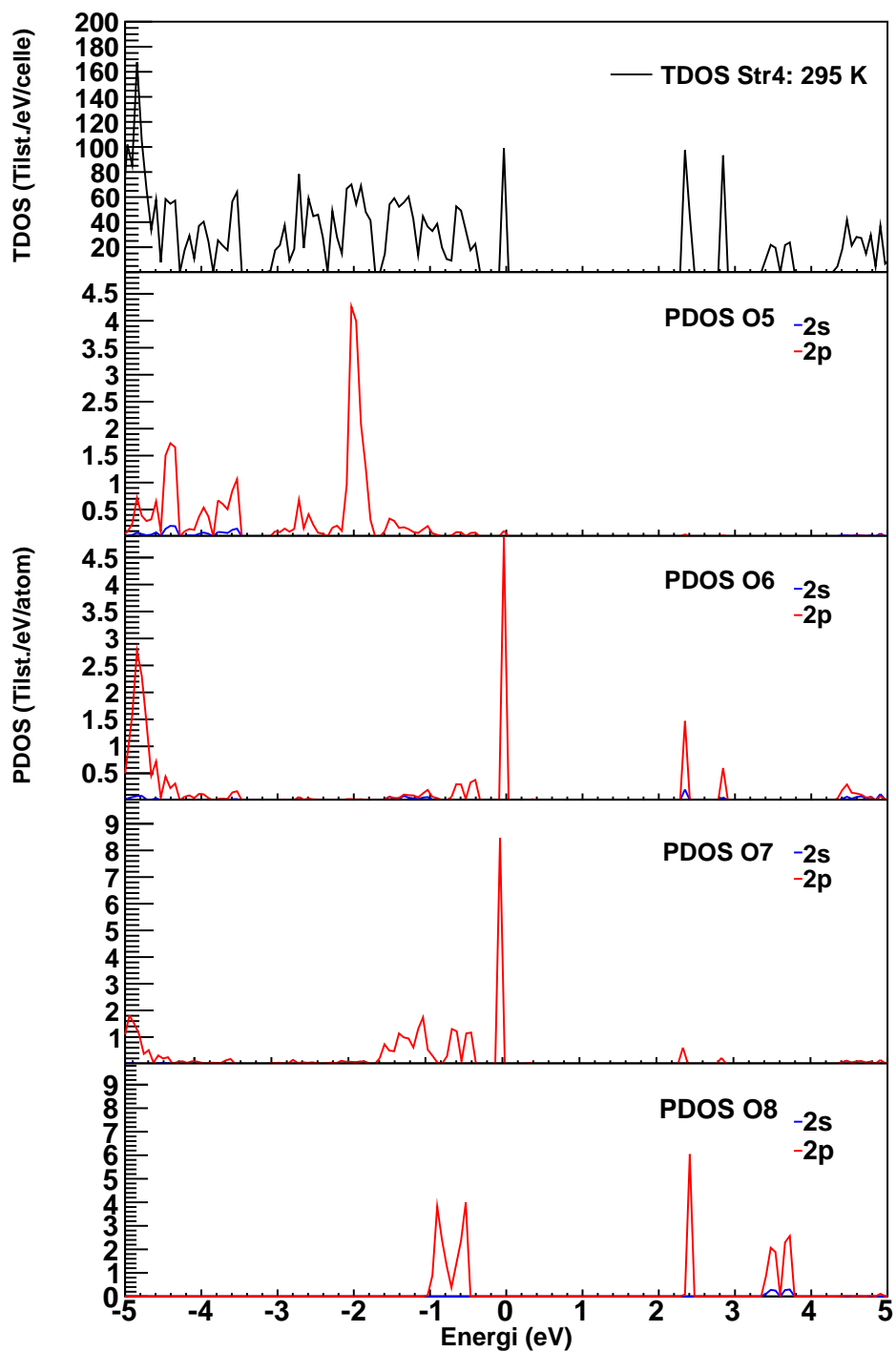
Verdien på den målte relative reflektansen er svært følsom for hvordan kvartsampullen er festet til prøveholderen, ettersom målingene er avhengig av at lyskilden treffer prøven på riktig sted. Dette er en vesentlig feilkilde i målingene.

Fra figuren kan det sees at det er mye støy ved 900 nm. Dette har sammenheng med at det er detektorbytte i dette området, (se kapittel 4.2.2). Figuren viser at CPO-27-Zn og CPO-27-Mg har et klart definert båndgap da begge disse kurvene har et bratt linært område ved ca. 430

5.3. UV-SYNLIG DIFFUS REFLEKTANSSPEKTROSKOPI

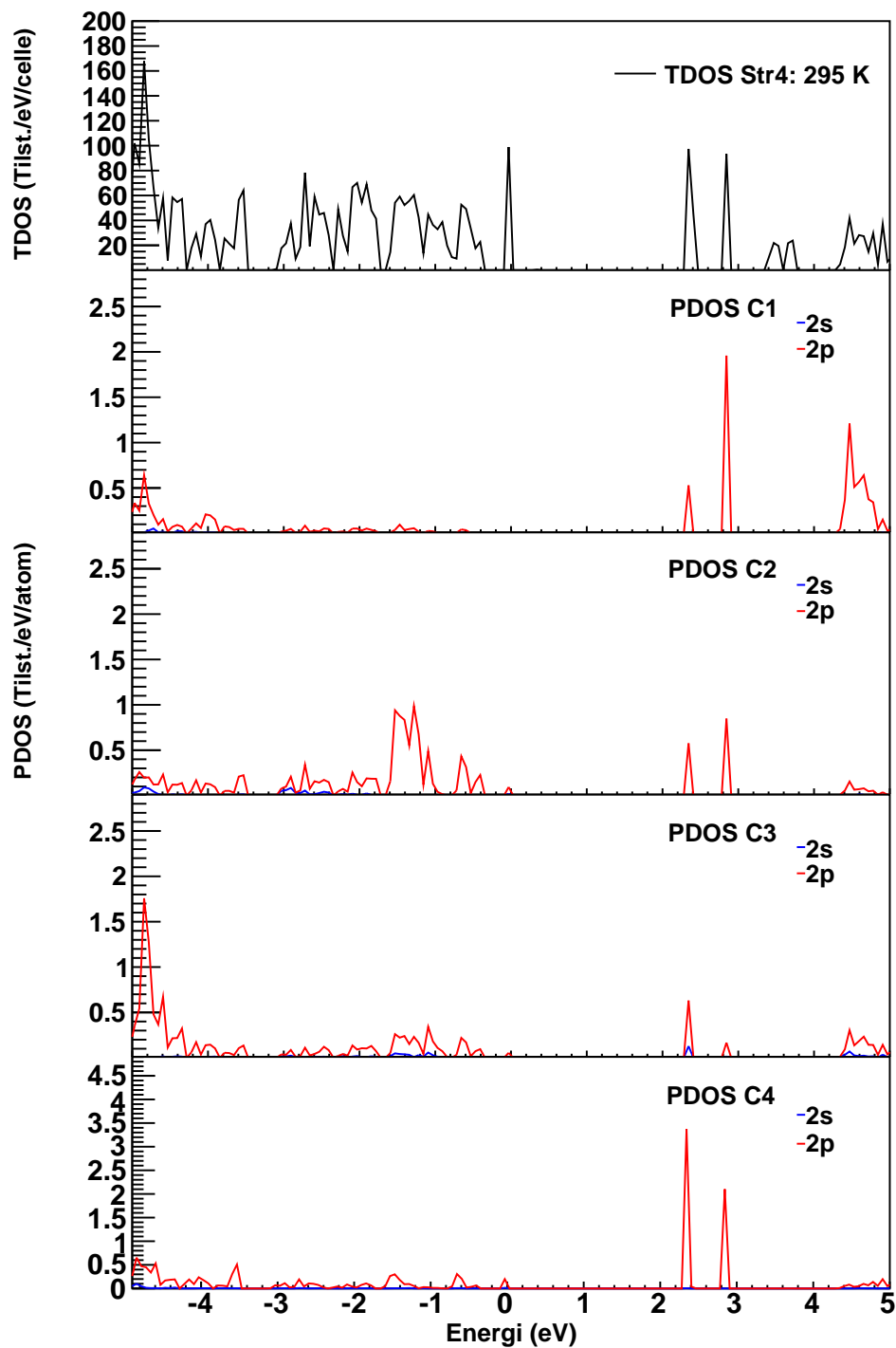


Figur 5.15: Den totale tilstandstettheden (DOS) i CPO-27-Zn ved 295 K (struktur 4), og de partielle tilstandstetthederne (PDOS) til atomene Zn og O1–O4 i denne strukturen.

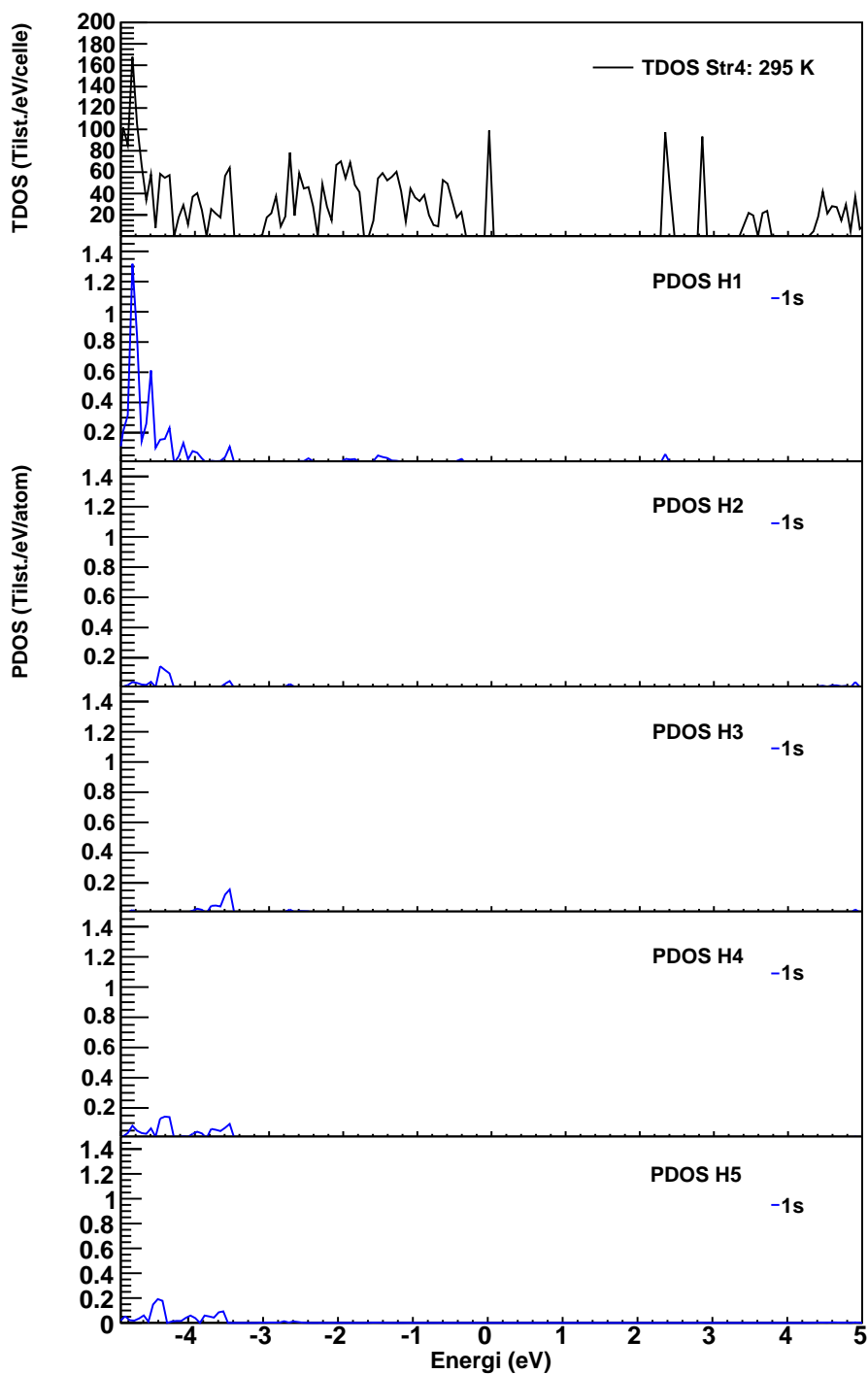


Figur 5.16: Den totale tilstandstettheten (DOS) i CPO-27-Zn ved 295 K (struktur 4), og de partielle tilstandstetthetene (PDOS) til atomene O5–O8 i denne strukturen.

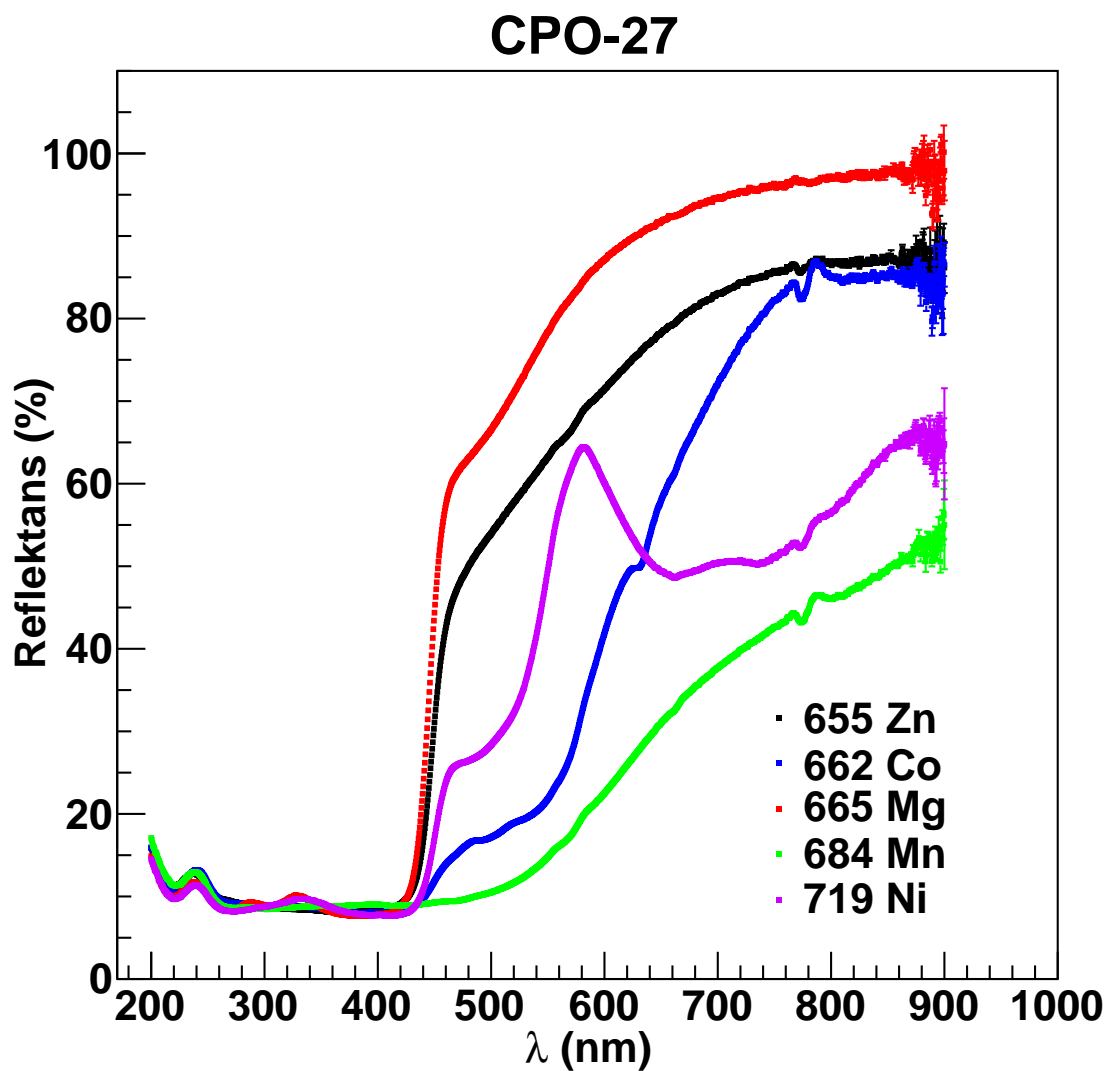
5.3. UV-SYNLIG DIFFUS REFLEKTANSSPEKTROSKOPI



Figur 5.17: Den totale tilstandstettheten (TDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per celle i CPO-27-Zn ved 295 K (struktur 4) og de partielle tilstandstetthetene (PDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per atom til atomene C1 – C4.



Figur 5.18: Den totale tilstandstettheten (TDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per celle i CPO-27-Zn ved 295 K (struktur 4) og de partielle tilstandstetthetene (PDOS) i enhet antall tilstander per energi (eV) per atom til atomene H1 – H5.



Figur 5.19: Middelverdien av reflektansen til 3 replikater av CPO-27-M, der M = Zn, Co, Mg, Mn og Ni, ved 200-900 nm. Standardavvikene i målingene er markert med lodrette streker.

nm. Forbindelsen CPO-27-Mn har lavere relativ reflektans enn CPO-27-Zn og CPO-27-Mg, men har også et nokså lineært område. Prøvene med nikkel og kobolt hadde kurver som varierte mye, spesielt nikkel har en tydelig topp ved ca. 590 nm.

For å kunne estimere båndgapet til de ulike forbindelsene ble reflektansspekterne transformert ved bruk av Kubelka-Munk-funksjonen [88]. Denne teorien er forklart i detalj i kapittel 2.3.3. Det transformerte reflektansspekteret er et approksimativt absorbansspekter, men er eksakt for uendelig tykke, svakt absorberende prøver.

Programvaren UV-Probe som ble benyttet i forbindelse med reflektansmålingene, har en innebygd funksjon for Kubelka-Munk-transformasjoner. Denne ble benyttet i stedet for å utføre transformasjonen manuelt. Det Kubelka-Munk-transformerte reflektansspekteret for alle forbindelsene av CPO-27 er vist i figur 5.20, og Tauc-plottene for forbindelsene CPO-27-Zn, CPO-27-Mg og CPO-27-Mn er vist i figur 5.21. Fra figur 5.20 kan det sees at forbindelsene CPO-27-Co og CPO-27-Ni ikke har noe lineært, skarpt fall i den approksimative absorbankskurven ved absorpsjonskanten. Av den grunn var det ikke mulig å estimere båndgapene til disse forbindelsene med denne metoden.

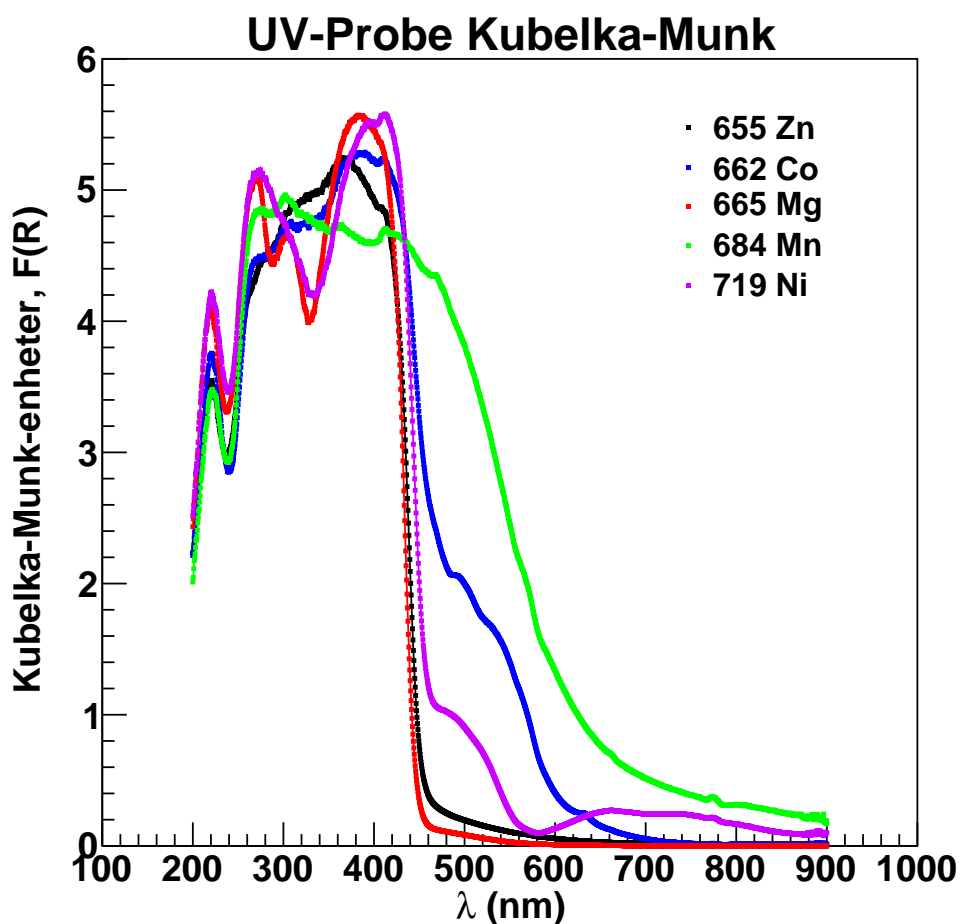
Av den grunn at det var usikkert hva slags elektronisk overgang som medvirker til det optiske båndgapet ble det laget Tauc-plott med $n = 1/2$ og $3/2$, som tilsier henholdsvis indirekte og direkte tillatte overganger.⁶

De estimerte båndgapene samt parametere fra lineærtilpasningen fra Tauc-plottene av forbindelsene CPO-27-Zn (655 Zn), CPO-27-Mg (665 Mg) og CPO-27-Mn (684 Mn) er gitt i tabell 5.19. Fra tabellen kan det umiddelbart sees at det er store avvik i parameteren χ^2 fra $n = 1/2$ til $n = 3/2$ ⁷, og høyest avvik er det for 684 Mn. For denne forbindelsen var det vanskelig å finne et godt tilpasningsområde ettersom den approksimative absorbankskurven ikke var helt lineær ved absorpsjonskanten.

Fra tabell 5.19 kan det sees at 655 Zn og 665 Mg har omtrent samme båndgap, 2.67 eV for 655 Zn og 2.72 eV for 665 Mg med $n = 1/2$ og 2.74 eV og 2.79 eV for $n = 3/2$. Et båndgap på ca. 2.70 eV er i god overenstemmelse

⁶Parameteren n kan ha verdiene $1/2$, 2 , $3/2$ og 3 for henholdsvis direkte tillatt, indirekte tillatt, direkte forbudt og indirekte forbudte elektroniske overganger. Tauc-plottene med $n = 2$ og 3 fikk enorme verdier av Taucfunksjonen $[F(R) \cdot hv]$ sammenlignet med verdier funnet i andre referanser [86, 89, 113] der denne metoden var blitt benyttet. Det ble derfor konkludert at den elektroniske overgangen ikke kunne være indirekte tillatt eller indirekte forbudt i disse materialene.

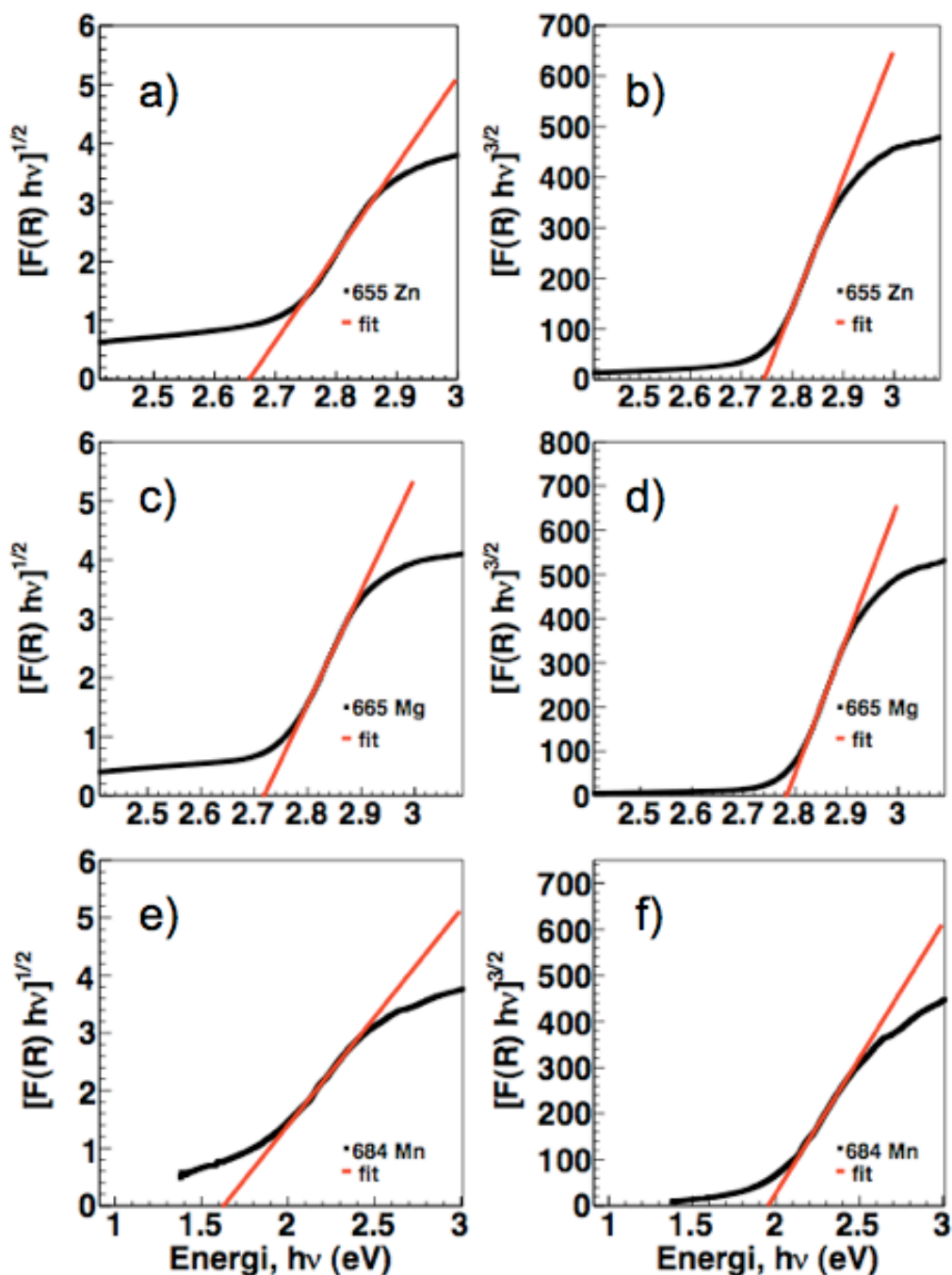
⁷Det er perfekt overenstemmelse mellom eksperiment og teoretisk modell hvis $\chi^2 = 1$. For $\chi^2 < 1$ stemmer dataene og tilpasningen 'for godt', mens dersom $\chi^2 > 1$ er det store avvik mellom tilpasningen og dataene. En 'for god' tilpasning vil forekomme om det ikke er angitt usikkerheter eller om usikkerhetene er meget lave.



Figur 5.20: Kubelka-Munk-transformert reflektansspekter av CPO-27-M, der M=Zn, Co, Mg, Mn og Ni ved bølgelengdeområde 200-900 nm.

Tabell 5.19: Estimerte båndgap E_g (eV) og usikkerheter fra Tauc-plottene til forbindelsene CPO-27-Zn, CPO-27-Mg og CPO-27-Mn, samt tilpasningsparametere for lineærtillpasningen $y = a + bx$ der NDf er antall punkter benyttet til tilpasningen.

Prøve	n	E_g (eV)	χ^2	NDf	a	b	Område (eV)
655 Zn	1/2	2.67 ± 0.01	$3.31 \cdot 10^{-3}$	26	-43.8	16.4	2.76 – 2.85
655 Zn	3/2	2.75 ± 0.02	16.4	17	$-7.04 \cdot 10^3$	$2.36 \cdot 10^3$	2.79 – 2.85
665 Mg	1/2	2.72 ± 0.01	$4.78 \cdot 10^{-3}$	26	-52.0	19.1	2.79 – 2.88
665 Mg	3/2	2.78 ± 0.01	61.4	17	$-8.56 \cdot 10^3$	$3.07 \cdot 10^3$	2.82 – 2.88
665 Mn	1/2	1.62 ± 0.04	$3.43 \cdot 10^{-2}$	123	-6.10	3.75	2.04 – 2.28
665 Mn	3/2	1.95 ± 0.04	206	96	$-1.15 \cdot 10^3$	587	2.19 – 2.39



Figur 5.21: Tauc-plott av forbindelsene CPO-27-Zn, CPO-27-Mg og CPO-27-Mn, prøver kalt henholdsvis 655 Zn, 665 Mg og 684 Mn, der $n = 1/2$ og $3/2$. a) CPO-27-Zn med $n = 1/2$, b) CPO-27-Zn med $n = 3/2$, c) CPO-27-Mg med $n = 1/2$, d) CPO-27-Mg med $n = 3/2$, e) CPO-27-Mn med $n = 1/2$ og f) CPO-27-Mn med $n = 3/2$.

med det Botas *et al.* fant for MOF-74, der båndgapet var 2.83 eV [34]. Det estimerte båndgapet i 684 Mn er betydelig lavere, med 1.61 eV for $n = 1/2$ og 1.95 for $n = 3/2$. I dette tilfellet er stor differanse på verdien av båndgapet estimert med to ulike verdier for n . Dette gjør at det er svært vanskelig å anslå den faktiske størrelsen på det optiske båndgapet uten mer kunnskap om den elektroniske overgangen, men ut ifra verdien på χ^2 kan det antas at $n = 3/2$ er mindre sannsynlig enn $n = 1/2$, ettersom χ^2 for $n = 3/2$ er mye større enn for $n = 1/2$.

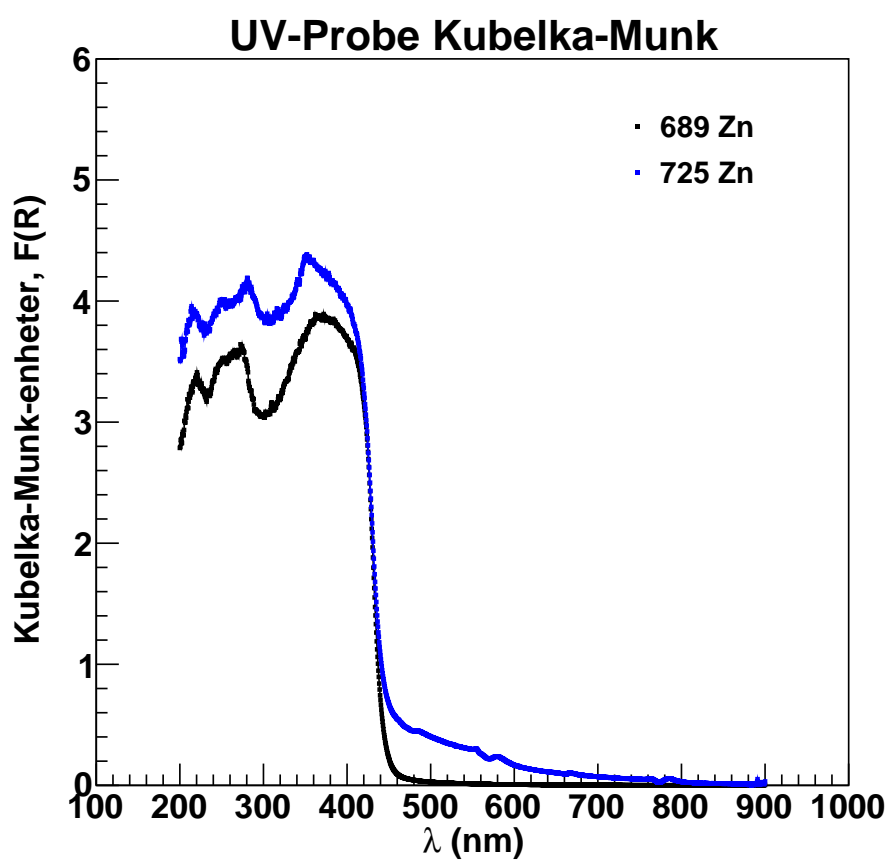
Fra disse resultatene kan det også konkluderes at det er nokså god overensstemmelse mellom de periodiske tilstandstetthetsberegningene for struktur 4, som er CPO-27-Zn ved 295 K. Båndgapet for denne strukturen ble estimert fra tilstandstetthetsberegningene til å være ca 2.40 eV noe som gir et avvik på ca. 0.20 eV, men det er også stor usikkerhet knyttet til denne verdien da det er estimert ut i fra øyemål av plottet av tilstandstetthetene av struktur 4.

Klyngeberegningene utført med Gaussian09 [39] på ikke-periodiske modeller av én-dimensjonale kjeder av CPO-27-Zn både ved 295 K og 373 K har HOMO-LUMO gap som avviker mye fra både DOS-beregningene og den eksperimentelle verdien av båndgapet. Dette er naturlig ettersom disse størrelsene ikke kan sammenlignes direkte, men det ble allikevel antatt at trendene burde være så ulike. Det ville derfor ha vært veldig nyttig å ha eksperimentelle data for den dehydrerte strukturen av CPO-27-Zn (struktur 1) for å sammenligne både beregningene og målingene av hydrert CPO-27-Zn. Resultatene for målingene av dehydrert CPO-27-Zn er presentert i neste avsnitt.

5.3.2 Reflektansmålinger med kapillærrør av kvarts

For å ha en eksperimentell referanse til de ikke-periodiske og periodiske beregningene av de dehydrerte modellene av CPO-27-Zn, ble det utført reflektansmålinger av to ulike prøver av dehydrert CPO-27-Zn, som har blitt betegnet 689 Zn og 725 Zn. Fargen på disse forbindelsene var henholdsvis lys gul (689 Zn) og lys brun (725 Zn). Reflektansspekteret ble deretter transformert i til et approksimativt absorbansspekter ved Kubelka-Munk-transformasjon. Denne transformasjonen var en standard funksjon for manipulering av data og ble derfor utført i programmet UV-Probe [105]. Det Kubelka-Munk-transformerte reflektansspekteret av 689 Zn og 725 Zn er vist i figur 5.22.

For å estimere båndgapene til disse forbindelsene ble det på samme måte som tidligere benyttet Tauc-plott [94]. Disse Tauc-plottene er vist i



Figur 5.22: Kubelka-Munk-transformert reflektansspekter av prøvene 689 Zn og 725 Zn.

5.3. UV-SYNLIG DIFFUS REFLEKTANSSPEKTROSKOPI

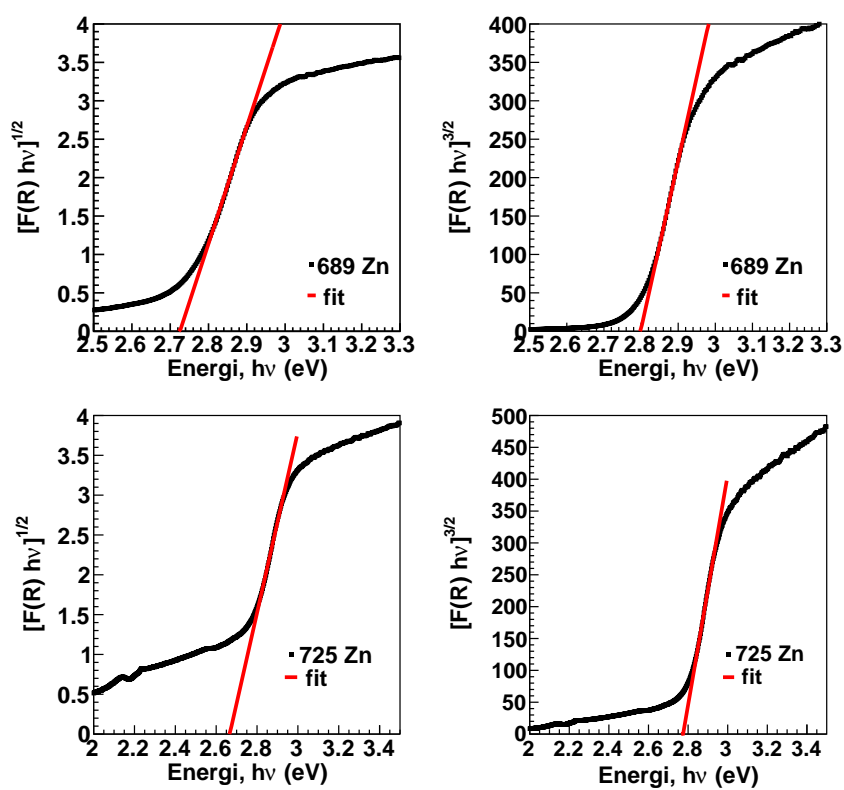
Tabell 5.20: Estimerte båndgap E_g (eV) med usikkerheter fra Tauc-plottene av to prøver av dehydrert CPO-27-Zn, samt tilpasningsparametere for lineærtilpasningen $y = a + bx$ der NDf er antall punkter benyttet til tilpasningen.

Prøve	n	E_g (eV)	χ^2	NDf	a	b	Område (eV)
689 Zn	1/2	2.72 ± 0.01	$7.19 \cdot 10^{-3}$	23	-41.4	15.2	2.80–2.88
689 Zn	3/2	2.80 ± 0.01	20.6	17	$-6.11 \cdot 10^3$	$2.18 \cdot 10^3$	2.85–2.91
725 Zn	1/2	2.67 ± 0.05	$3.61 \cdot 10^{-3}$	26	-32.0	11.9	2.82–2.91
725 Zn	3/2	2.78 ± 0.02	22.0	17	$-5.25 \cdot 10^3$	$1.89 \cdot 10^3$	2.85–2.91

figur 5.23 og de estimerte båndgapene samt tilpasningsparametere er vist i tabell 5.20. Verdien av parameteren χ^2 indikerer hvor god lineærtilpasningen er og fra tabell 5.20 kan det sees at det er stor variasjon i denne parameteren fra $n = 1/2$ til $n = 3/2$. for både 689 Zn og 725 Zn. Ideelt bør verdien av χ^2 være omtrent 1, men i tabellen forekommer verdier fra omtrent 0.007 opp til 22. En verdi på 0.007 for denne parameteren er av liten betydning, og årsaken er at usikkerhetene i målingene som ble estimert ut ifra standardavvikene fra tre måleserier er veldig lave. Imidlertid er det en generell trend at χ^2 fra $n = 1/2$ er mye lavere enn $n = 3/2$. Dette medfører at den elektroniske overgangen sannsynligvis er tillatt direkte. Båndgapet estimert med $n = 1/2$ er 2.72 eV og 2.67 eV for henholdsvis 689 Zn og 725 Zn.

Det mest overraskende resultatet er at det ikke er noen vesentlig forskjell på båndgapene i dehydrert CPO-27-Zn og hydrert CPO-27-Zn, med båndgap på henholdsvis 2.73 eV og 2.67 eV for $n = 1/2$, (5.19).

Disse resultatene medfører at det ikke er overensstemmelse mellom hverken de ikke-periodiske klyngeberegningene utført med Gaussian09 [39] eller de periodiske utført med programvaren VASP [40]. I de ikke-periodiske beregningene var trenden at de dehydrerte modellene hadde høyere HOMO-LUMO-gap enn de hydrerte modellene, mens for de periodiske beregningene var trenden at den dehydrerte strukturen hadde lavere båndgap enn den hydrerte strukturen. Det er nødvendigvis viktig å bemerke seg at disse størrelsene (HOMO-LUMO-gapet og båndgapet) sannsynligvis ikke kan sammenlignes direkte, men burde allikevel ikke være så ulike. En annen vesentlig faktor er at målingene av hydrert CPO-27-Zn ble utført med kvartsampuller, mens målingene av dehydrert CPO-27-Zn ble utført med kapillærrør av kvarts, som også kan ha påvirket den målte reflektansen. I tillegg er det naturligvis usikkerheter i selve lineærtilpasningene, så de estimerte båndgapene er også usikre. Imidlertid stemmer dette resultatet overens med reflektansmålinger gjort på CPO-27-Ni av Bonino *et al.* [35].



Figur 5.23: Tauc-plott av prøvene ^{689}Zn og ^{725}Zn .

Deres resultater viser at det ikke er noen betydelig endring i det optiske båndgapsområdet, men spekteret blir blåforskøvet ved lengre bølgelengder.

5.4 Oppsummering av resultatene

Med bakgrunn resultatene som har blitt presentert og diskutert i dette kapitlet er at det ikke var lett å finne gode representative modeller av CPO-27-Zn, men fra de mest brukbare ikke-periodiske klyngemodeller ble det konkludert av HOMO-LUMO-gapet var høyere i de dehydrerte modellene av CPO-27-Zn enn de hydrerte. For de periodiske modellene var det stikk motsatt; de dehydrerte modellene hadde lavere båndgap enn de hydrerte.

For å kunne ha noe å sammenligne den eksperimentelle forbindelsen med ble det utført reflektansmålinger på hele serien av CPO-27-M, der $M = \text{Zn, Ni, Mg, Co og Mn}$ [15, 36, 41, 42, 43] og av to dehydrerte prøver av CPO-27-Zn som var syntetisert på to ulike måter. Det estimerte båndgapet varierte fra 2.65-2.74 eV for henholdsvis $n = 1/2$ og $n = 1/2$ i CPO-27-Zn, som er i ganske god overensstemmelse med verdien funnet for MOF-74, der båndgapet er 2.83 eV.

Resultatene viste også ingen vesentlig endring i båndgapet ved å fjerne vannet, som hverken samsvarte med de ikke-periodiske eller de periodiske beregningene. Imidlertid er dette i samsvar med tilsvarende målinger utført på dehydrert CPO-27-Ni. Båndgapsområdet ble ikke endret ved at vannmolekylene i porene ble fjernet.

Kapittel 6

Konklusjon

Det viste seg å være vanskelig og tidkrevende å finne gode, stabile klynge-modeller for de ikke-periodiske beregningene. Dette tyder på at systemet og strukturene er sårbare for ytre påvirkninger da det var av meget stor betydning hvordan ligandene ble fjernet og terminert for å minimere ladingen på modellene. Fra resultatene presentert ble det gjort følgende observasjoner:

i) Modell *B* antas å være vesentlig mer stabil enn modell *A* og årsaken er sannsynligvis at graden av delokalisering av elektronene er større i modell *B* enn *A* som kan sees fra plott av det elektrostatiske potensialet (figur 5.8).

ii) Det er en endring i HOMO-LUMO gapet både med endret kjedelengde og ved fjerning av vann, men endringen ved dehydrering er ikke den samme som i de periodiske beregningene. Beregningene utført av den komplette strukturen av CPO-27-Zn ved ulike temperaturer indikerer at båndgapet synker fra hydrert CPO-27-Zn til dehydrert CPO-27-Zn, som er stikk motsatt av hva de ikke-periodiske beregningene tilsier for HOMO-LUMO-gapet. I *A*-modellene er det en generell trend at HOMO-LUMO-gapet synker med økende kjedelengde, i *B*-modellene er ikke dette like klart (se figur 5.10).

iii) Effekten av et ekstra vannmolekyl som gjør at modellene får full koordinasjon er uklar, men i de fleste tilfellene steg HOMO-LUMO-gapet. Imidlertid bidro ikke dette til den ønskede stabiliseringen av *A*-modellene, da antallet positive okkuperte orbitaler var identisk med resultatene fra modellene uten ekstra vann.

iv) Effekten av substitusjon av sink med magnesium bidrar til at HOMO-LUMO-gapet synker. Dette er ikke i overensstemmelse med de eksperimentelle målingene da båndgapet til CPO-27-Mg er høyere enn i CPO-27-Zn.

Konklusjonen er at hverken klyngemodellene eller de periodiske mo-

dellene er fullt ut representative for forbindelsen CPO-27-Zn og det kan være flere årsaker til dette. En åpenbar grunn er at klyngemodellene er for små og at symmetrien i systemet er av stor betydning – de ikke-periodiske beregningene er utført uten symmetri. I de periodiske beregningene inngår det en rekke approksimasjoner som kan ha betydning for sluttresultatet og den gode overenstemmelsen mellom det beregnede båndgapet og det eksperimentelle er sannsynligvis en ren tilfeldighet. Det eksperimentelt bestemte båndgapet med reflektansmålingene tilsier at CPO-27-Zn er et halvledermateriale.

Kapittel 7

Videre arbeid

Fra resultatene presentert og diskutert i kapittel 5 er det en rekke punkter som kan utføres for å få mer kunnskap om de fysikalske og kjemiske egenskapene til de én-dimensjonale kjedene av sinkoksidklynger. Med tanke på de ikke-periodiske beregningene kan det blant annet konstrueres tilsvarende klyngemodeller for andre typer koordinasjonspolymerer for å se om trenden med synkende HOMO-LUMO-gap med økende kjedelengde er den samme. En annen mulighet er også å velge en annen type terminering av oksygenatomene i ligandene.

For å kunne sammenligne de periodiske og ikke-periodiske beregningene er det aktuelt å utføre beregninger med en hybridfunksjonal, som for eksempel B3LYP [31]. Dette har ikke blitt gjort i oppgaven grunnet tidsmangel og at slike beregninger er enormt krevende beregningsmessig i periodiske systemer. Et annet vesentlig aspekt er at det kan være fornuftig å konstruere tilsvarende klyngemodeller som for de ikke-periodiske beregningene og regne på disse som en periodisk, uendelig kjede. Et tredje punkt vil også være å substituere bare enkeltvis med andre typer toverdige kationer slik at sinkoksidkjeden brytes opp av andre atomer. Dette vil også enkelt kunne gjøres for de ikke-periodiske beregninger, men har ikke blitt utført da fokus i stedet ble rettet mot å prøve og forstå årsaken til at noen modeller var stabiler og andre ikke.

For den eksperimentelle delen av oppgaven hadde det vært meget ønskelig å kunne gjøre målinger på systemer tilsvarende de ikke-periodiske modellene. Dette vil gi et bedre sammenligningsgrunnlag og styrke verdien av beregningene. I tillegg ville det være nyttig å gjøre målinger med kvartskapillærrør på den hydrerte strukturen av CPO-27-Zn. Dette vil medføre at dataene fra målingene av dehydrert CPO-27-Zn i enda større grad kan sammenlignes med de ovenfor nevnte målingene. For å få mer klarhet i hva slags elektronisk overgang som finnes i CPO-27 hadde det vært

nyttig å gjøre beregninger av båndstrukturen for å avgjøre om båndgapet er direkte eller indirekte.

Bibliografi

- [1] C. W. Bunn, *The Lattice-Dimensions of Zinc Oxide*, Proc. Phys. Soc. London, **47**, s. 835 (1935).
- [2] E. Mollwo, *Dispersion, Absorption, and Thermal Emission of Zinc Oxide Crystals*, Z. Angew. Phys., **6**, s. 257 (1954).
- [3] S. D. Korlann, A. E. Riley, B. L. Kirsch, B. S. Mun og S. H. Tolbert, *Chemical Tuning of the Electronic Properties in a Periodic Surfactant-Templated Nanostructured Semiconductor*, J. Am. Chem. Soc., **127**, s. 12516 (2005).
- [4] B. S. Zou, R. Liu, F. Wang, A. Pan, L. Cao og Z. I. Wang, *Lasing Mechanism of ZnO Nanowires/Nanobelts at Room Temperature*, J. Phys. Chem. B, **110**, s. 12865 (2006).
- [5] Z. Li, F. Xu, X. Sun og W. Zhang, *Oriented Attachment in Vapor: Formation of ZnO Three-Dimensional Structures by Intergrowth of ZnO Microcrystals*, Crystal Growth & Design, **8**, s. 805 (2008).
- [6] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo og P. Yang, *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*, Science, **292**, s. 1897 (2001).
- [7] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma og Y. Segawa, *Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-Assembled ZnO Microcrystallite Thin Films*, Appl. Phys. Lett., **72**, s. 3270 (1998).
- [8] Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang og D. P. Yu, *Optical Properties of the ZnO Nanotubes Synthesized via Vapor Phase Growth*, Appl. Phys. Lett., **83**, s. 1689 (2003).
- [9] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, W. F. Hsieh, *Band Gap Variation of Size-Controlled ZnO Quantum Dots Synthesized by Sol-Gel Method*, Chem. Phys. Lett., **409**, s. 208 (2005).

- [10] L. Xu, Q. Chen, D. Xu, *Hierarchical ZnO Nanostructures Obtained by Electrodeposition*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, s. 11560 (2007).
- [11] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe og O. M. Yaghi, *Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework*, *Nature*, **402**, s. 276 (1999).
- [12] S. Kitagawa, R. Kitaura og S-I. Noro, *Functional Porous Coordination Polymers*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, s. 2334 (2004).
- [13] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi og J. Kim, *Reticular Synthesis and the Design of New Materials*, *Nature*, **423**, s. 705 (2003).
- [14] J. G. Vitillo, L. Regli, S. Chavan, G. Ricchiardi, G. Spoto, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga og A. Zeccina, *Role of Exposed Metal Sites in Hydrogen Storage in MOFs*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, s. 8386 (2008).
- [15] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, R. Blom og H. Fjellvåg, *Structural Changes and Coordinatively Unsaturated Metal Atoms on Dehydration of Honeycomb Analogous Microporous Metal-Organic Frameworks*, *Chem. Eur. J.*, **14**, s. 2389 (2008).
- [16] Z. Xu, *A Selective Review on the Making of Coordination Networks with Potential Semiconductive Properties*, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, s. 2745 (2006).
- [17] E. Neofotistou, C. D. Malliakas og P. N. Trikalitis, *Novel Coordination Polymers Based on the Tetrathioterephthalate Dianion as the Bridging Ligand*, *Inorg. Chem.*, **46**, s. 8487 (2007).
- [18] C. Janiak, *Engineering Coordination Polymers towards Applications*, *Dalton Trans.*, **2003**, s. 2781 (2003).
- [19] C.-T. Chen og K. S. Suslick, *One-Dimensional Coordination Polymers: Applications to Material Science*, *Coord. Chem. Rev.*, **128**, s. 293 (1993).
- [20] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho og H. Morkoç, *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*, *J. Appl. Phys.*, **98**, s. 041301 (2005).
- [21] B. Civalleri, F. Napoli, Y. Noël, C. Roetti og R. Dovesi, *Ab-initio Prediction of Materials Properties with CRYSTAL: MOF-5 as a Case Study*, *CrystEngComm.*, **8**, s. 364 (2006).

BIBLIOGRAFI

- [22] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena og H. Garcia, *Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF)*, *Chem. Eur. J.*, **13**, s. 5106 (2007).
- [23] M. Fuentes-Cabrera, D. M. Nicholson og B. G. Sumpter, *Electronic Structure and Properties of Isorecticular Metal-Organic Frameworks: The Case of M-IRMOF1 (M = Zn, Cd, Be, Mg, and Ca)*, *J. Chem. Phys.* **123**, s. 124713 (2005).
- [24] L.-M. Yang, P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvåg og M. Tilset, *Theoretical Investigations on the Chemical Bonding, Electronic Structure, and Optical Properties of the Metal-Organic Framework MOF-5*, *Inorg. Chem.*, **49**, s. 10283 (2010).
- [25] S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.-P. Lillerud, M. Bjorgen og A. Zecchina, *Electronic and Vibrational Properties of a MOF-5 Metal-Organic Framework: ZnO Quantum Dot Behaviour*, *Chem. Commun.*, s. 2300 (2004).
- [26] M. Tafipolsky, S. Amirjalayer og R. Schmid, *Ab Initio Parametrized MM3 Force Field for the Metal-Organic Framework MOF-5*, *J Comput Chem*, **28**, s. 1169 (2007).
- [27] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe og O. M. Yaghi, *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and their Application in Methane Storage*, *Science*, **295**, s. 469 (2002).
- [28] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe og O. M. Yaghi, *Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, s. 1504 (2005).
- [29] S. S. Han, S-H. Choi og A. C. T. van Duin, *Molecular Dynamics Simulations of Stability of Metal-Organic Frameworks against H₂O using the ReaxFF Reactive Force Field*, *Chem. Commun.*, **46**, s. 5713 (2010).
- [30] C. F. Braga og R. L. Longo, *Structure of Functionalized Porous Metal-Organic Frameworks by Molecular Orbital Methods*, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, **716**, s. 33 (2005).
- [31] P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski og M. J. Frisch, *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*, *J. Phys. Chem.*, **98**, s. 11623 (1994).

- [32] A. D. Becke, *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior*, *Phys. Rev. A*, **38**, s. 3098 (1988).
- [33] C. Lee, W. Yang og R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density*, *Phys. Rev. B.*, **37**, s. 785 (1988).
- [34] J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez og M. G. Orcajo, *Effect of Zn/Co Ratio in MOF-74 Type Materials Containing Exposed Metal Sites on their Hydrogen Adsorption Behaviour and on their Band gap Energy*, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, Artikkel i trykk, (2011).
- [35] F. Bonino, S. Chavan, J. G. Vitillo, E. Groppo, G. Agostini, C. Lamberti, P. D. C. Dietzel, C. Prestipino og S. Bordiga, *Local Structure of CPO-27-Ni Metallorganic Framework upon Dehydration and Coordination of NO*, *Chem. Mater.*, **20**, s. 4957 (2008).
- [36] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom og H. Fjellvåg, *Hydrogen Adsorption in a Nickel Based Coordination Polymer with Open Metal Sites in the Cylindrical Cavities of the Desolvated Framework*, *Chem. Commun.*, s. 959 (2006).
- [37] J.-H. Hsu, M. Hayashi, S.-H. Lin, W. Fann, L. J. Rothberg, G.-Y. Perng og S.-A. Chen, *Correlation between Optical Properties and Chain-Length in a Quasi-One-Dimensional Electronic Polymer*, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, s. 8582 (2002).
- [38] D. Farrusseng, S. Aguado og C. Pinel, *Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, s. 7502 (2009).
- [39] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma,

BIBLIOGRAFI

- V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski og D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [40] G. Kresse og J. Furthmüller, *Efficient Iterative Schemes for Ab-initio Total-energy Calculations using a Plane Wave Basis set*, **54**, s. 11169 (1996).
- [41] P. D. C. Dietzel, R. Blom og H. Fjellvåg, *Base-Induced Formation of Two Magnesium Metal-Organic Framework Compounds with Bifunctional Tetratopic Ligand*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, s. 3624 (2008).
- [42] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom og H. Fjellvåg, *An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal-Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal-Oxygen Chains*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, s. 6354 (2005).
- [43] W. Zhou, H. Wu og T. Yildirim, *Enhanced H₂ Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, s. 15268 (2008).
- [44] Q. Lu, Z. Wang, J. Li, P. Wang og X. Ye., *Structure and Photoluminescent Properties of ZnO Encapsulated in Mesoporous Silica SBA-15 Fabricated by Two-Solvent Strategy*, *Nanoscale Res Lett*, **4**, s. 646 (2009).
- [45] Q. Chen og J. Wang, *Structural, Electronic, and Magnetic Properties of TMZn₁₁O₁₂ and TM₂₂Zn₁₀O₁₂ clusters (TM=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu)*, *Chem. Phys. Lett.*, **474**, s. 336 (2009).
- [46] L. Wang, L. Chang, B. Zhao, Z. Yuan, G. Shao og W. Zheng, *Systematic Investigation on Morphologies, Forming Mechanism, Photocatalytic and Photoluminescent Properties of ZnO Nanostructures Constructed in Ionic Liquids*, *Inorg. Chem.*, **47**, s. 1443 (2008).
- [47] D. Yuan, G.-S. Wang, Y. Xiang, Y. Chen, X.-Q. Gao og G. Lin, *Optical Properties and Formation Mechanism of Radial ZnO hexagonal Nanoprism Clusters*, *J. Alloy. Compd.*, **478**, s. 489 (2009).
- [48] A. Jain, V. Kumar og Y. Kawazoe, *Ring Structures of Small ZnO Clusters*, *Computational Materials Science*, **36**, s. 258 (2006).

- [49] K. V. Martin, *Polymerization through Coordination*, J. Am. Chem. Soc., **80**, s. 233 (1958).
- [50] C. S. Marvel, S. A. Asprey og E. A. Dudley, *Quadridentate and Sexadentate Chelates. Some Preliminary Studies in their Preparation and Thermal Stability*, J. Am. Chem. Soc., **78**, s. 4905 (1956).
- [51] Redigert av P. W. N. M. Van Leeuwen, *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, s. 57-58 (2008).
- [52] U. Schubert og N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Second edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, s. 335-340 (2005).
- [53] B. P. Block, P. M. Thomas og K. M. Donovan, *Problems in the Nomenclature of Inorganic Polymers*, J. Chem. Doc., **4**, s. 243 (1969).
- [54] P. D. C. Dietzel, R. Blom og H. Fjellvåg, *Coordination Polymers Based on the 2,5-Dihydroxyterephthalate Ion and Alkaline Earth Metal (Ca, Sr) and Manganese Cations*, Z. Anorg. Allg. Chem. **635**, s. 1953 (2009).
- [55] K. O. Kongshaug og H. Fjellvåg, *Synthesis and Characterization of CPO-1; Three-Dimensional Coordination Polymers with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc) Ligands [M(ndc)(H₂O)]*, M = Mn(II), Zn(II) or Cd(II), Solid State Sciences **4**, s. 443 (2002).
- [56] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt og O. M. Yaghi, *Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*, Tetrahedron, **64**, s. 8553 (2008).
- [57] A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson og R. E. Morris, *Exceptional Behavior over the Whole Adsorption-Storage-Delivery Cycle for NO in Porous Metal Organic Frameworks*, J. Am. Chem. Soc., **130**, s. 10440 (2008).
- [58] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis og R. Blom, *Application of Metal-Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Sites in Storage and Separation of Methane and Carbon Dioxide*, J. Mater. Chem., **19**, s. 7362 (2009).
- [59] J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordigo og K. P. Lillerud, *A new Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*, J. Am. Chem. Soc., **130**, s. 13850 (2008).

BIBLIOGRAFI

- [60] P. D. C. Dietzel, P. A. Georgiev, J. Eckert, R. Blom, T. Strässle og T. Unruh, *Interaction of Hydrogen with Accessible Metal Sites in the Metal-Organic Frameworks $M_2(dhtp)$ (CPO-27-M; M = Ni, Co, Mg)*, Chem. Commun., **46**, s. 4962 (2010).
- [61] B. M. Rode, T. S. Hofer og M. D. Kugler, *The Basics of Theoretical and Computational Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, s. 117-124 (2007).
- [62] Forelesningsnotater fra Universitetet i Southampton, UK lastet ned fra: www.soton.ac.uk/~compchem/other/DFT_Lectures/DFT_L3.pdf.
- [63] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, s. 249-303 (2008)
- [64] P. Atkins og R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Fourth Edition, Oxford University Press Inc, New York, s. 316-320 (2005).
- [65] L. H. Thomas, *The Calculation of Atomic Fields*, Proc. Camb. Phil. Soc., **23**, s. 542 (1927).
- [66] E. Fermi, *A Statistical Method for Determining some Properties of the Atom*, Rend. Accad. Lincei., **6**, s. 602 (1927).
- [67] P. A. M. Dirac, *Exchange Phenomena in the Thomas Atom*, Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, s. 376 (1930).
- [68] P. Hohenberg og W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev., **B136**, s. 864 (1964).
- [69] W. Kohn og L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev., **A140**, s. 1133 (1965).
- [70] S. F. Sousa, P. A. Fernandes og M. J. Ramos, *General Performance of Density Functionals*, J. Phys. Chem. A, **111**, s. 10439 (2007).
- [71] J. P. Perdew, K. Burke og M. Enzerhof, *Generalized Gradient Approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., **77**, s. 3865 (1996).
- [72] J. Paier, M. Marsman og G. Kresse, *Why does the B3LYP Hybrid Functional Fail for Metals?*, J. Chem. Phys., **127**, s. 024103 (2007).
- [73] P. Drude, *Electron theory of metals*, Annal. Phys., **1**, s. 566 (1900).
- [74] P. Drude, *Electron theory of metals. II*, Annal. Phys., **3**, s. 369 (1900).

- [75] R. J. D Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, s. 47-54 (2004).
- [76] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press Inc, New York, s. 38-83 (1993).
- [77] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias og J. D. Joannopoulos, *Iterative Minimization Techniques for Ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients*, Rev. Mod. Phys., **64**, s. 1045 (1992).
- [78] P. E. Blöchl, *Projector Augmented-Wave method*, Phys. Rev. B, **50**, s. 17953 (1994).
- [79] D. Vanderbilt, *Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism*, Phys. Rev. B, **41**, s. 7892 (1990).
- [80] K. Laasonen, R. Car, C. Lee og D. Vanderbilt, *Implementation of Ultra-soft Pseudopotentials in Ab initio Molecular Dynamics*, Phys. Rev. B, **43**, s. 6796 (1991).
- [81] J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Phys. Rev., **51**, s. 846 (1937).
- [82] P. M. Marcus, *Variational Methods in the Computation of Energy Band*, Int. J. Quantum. Chem., **1S**, s. 567 (1967).
- [83] R. Car og M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Lett., **55**, s. 2471 (1985).
- [84] P. E. Blöchl, C. J. Först og J. Schimpl, *Projector Augmented Wave Method: Ab initio Molecular Dynamics with Full Wave Functions*, Bull. Mater. Sci., **26**, s. 33 (2003).
- [85] H. G. Tompkins og W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*, John Wiley & Sons, Inc, New York, s. 6-39 (1999).
- [86] A. E. Morales, E. S. Mora og U. Pal, *Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-supported Nanostructures*, Rev. Mex. Fis. S, **53**(5), s. 18 (2007).
- [87] Brukerveiledning fra Pike Technologies. Webside: http://www.piketech.com/technical/application-pdfs/Diffuse_Theory&Appl.pdf#zoom=100% (2009).

BIBLIOGRAFI

- [88] P. Kubelka og F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, Z. Tech. Phys., **12**, s. 593 (1931).
- [89] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled og E. Iglesia, *Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures*, J. Phys. Chem. B, **103**, s. 630 (1999).
- [90] A. P. Finlayson, V. N. Tsaneva, L. Lyons, M. Clark og B. A. Glowacki, *Evaluation of Bi-W Oxides for Visible Light Photocatalysis*, phys. stat. sol. (a), **203**(2), s. 327 (2006).
- [91] P. Kubelka, *New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials, Part I*, Journal of Optical Society of America, **38**(5), s. 453 (1948).
- [92] V. Barron og J. Torrent, *Use of the Kubelka-Munk Theory to Study the Influence of Iron Oxides on Soil Colour*, Journal of Soil Science, **37**, s. 500 (1986).
- [93] B. Karvaly og F. Pintér, *Investigations on the Connections between the Bulk Absorption and Diffuse Reflectance Spectra of Powdered Solids, Part II*, Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae, **29**, s. 207 (1970).
- [94] J. Tauc, R. Grigorovici og A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, phys. stat. sol., **15**, s. 627 (1966).
- [95] V. M. Huxter, T. Mirkovic, P. S. Nair og G. D. Scholes, *Demonstration of Bulk Semiconductor Optical Properties in Processable Ag₂ and EuS Nanocrystalline Systems*, Adv. Mater., **20**, s. 2439 (2008).
- [96] W. J. Hehre, R. F. Stewart og J. A. Pople, *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals*, J. Chem. Phys., **51**, s. 2657 (1969).
- [97] J. P. Perdew, i *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche og H. Eschrig, Eds. Akademie Verlag: Berlin, s. 11 (1991).
- [98] F. H. Allen, *The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising*, Acta Cryst., **B58**, s. 380 (2002).
- [99] R. Dennington, T. Keith og J. Millam, *GaussView, Version 5*, Semichem Inc., Shawnee Mission KS (2009).
- [100] G. Kresse, M. Marsman og J. Furthmüller *VASP The Guide*, Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, s. 33-112 (2009).

- [101] G. M. Sheldrick, SHELXTL, *Programvare for løsning og forfining av krystallstrukturer*, Bruker AXS: Madison, WI, (2004).
- [102] M. P. Teter, M. C. Payne og D. C. Allan, *Solution of Schrödinger's equation for large systems*, Phys. Rev. B., **40**, s. 12255 (1989).
- [103] P. Pulay, *Convergence Acceleration of Iterative Sequences. The Case of SCF Iteration.*, Chem. Phys. Lett., **73**, s. 393 (1980).
- [104] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Eighth Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, s. 80 (2005).
- [105] Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer, *UV-3600:Instruction Manual* (2008).
- [106] L. Li, F. Liu og H-W. Li, *Selective Fluorescent Probes based on C=N Isomerization and Intramolecular Charge Transfer (ICT) for Zinc Ions in Aqueous Solution*, Spectrochim. Acta A, Artikkel i trykk (2011).
- [107] A. I Boldyrev, M. Gutowski og J. Simons, *Small Multiply Charged Anions as Building Blocks in Chemistry*, Acc. Chem. Res., **29**, s. 497 (1996).
- [108] C. Adamo, M. Enzerhof og G. E. Scuseria, *The Meta-GGA functional: Thermochemistry with a Kinetic Energy Density Dependent Exchange-Correlation Functional*, J. Chem. Phys., **112**, s. 2643 (2000).
- [109] E. C. Hass, P. G. Mezey og P. J. Plath, *A Non-Empirical Molecular Orbital Study on Loewenstein's Rule and Zeolite Composition*, Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), **76**, s. 389 (1981).
- [110] T. Koopmans, *The Distribution of Wave Function and Characteristic Value Among the Individual Electrons of an Atom*, Physica, **1**, s. 104 (1933).
- [111] H. J. Monkhorst og J. D. Pack, *On Special Points for Brillouin Zone Integrations*, Phys. Rev. B, **13**, s. 5188 (1976).
- [112] F. D. Murnaghan, *Finite Deformations of an Elastic Solid* Am. J. Math., **49**, s. 235 (1937).
- [113] B. Yan, G. Yue, L. Sivec, C-S. Jiang, Y. Yan, K. Alberi, J. Yang og S. Guha, *On the Bandgap of Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Thin Films*, Appears in: Photovoltaics Specialists Conference (PVSC) 2010 35th IEEE, s. 3755 (2010).

BIBLIOGRAFI

- [114] P. E. Blöchl, O. Jepsen og O. K. Andersen, *Improved Tetrahedron Method for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B, **49**(23), s. 16223 (1994).

Tillegg A

Elektromagnetiske bølger

En elektromagnetisk bølge er en transversal bølge som består av både en elektrisk og en magnetisk feltvektor der begge avhenger av posisjon og tid [85]. Den elektriske vektoren og den magnetiske vektoren er begge normale i forhold til hverandre og står normalt på bevegelsesretningen. Disse vektorene er *ikke* uavhengige og ved å spesifisere den ene bestemmes den andre. For enkelhets skyld tas bare vibrasjonene med i betraktning. I én dimensjon er løsningen på bølgelikningen

$$E(z, t) = E_0 \sin\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(z - vt) + \xi\right), \quad (\text{A.1})$$

der E er den elektriske feltstyrken, E_0 er amplituden til bølgen¹, z er avstanden langs lysretningen, t er tiden, v er hastigheten til bølgen, λ er bølgelengden og ξ er en vilkårlig fasevinkel.

I tre dimensjoner er løsningen på bølgelikningen

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\left(\frac{-j2\pi\tilde{N}}{\lambda}\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\right) \exp(-j\omega t), \quad (\text{A.2})$$

der \mathbf{r} er posisjonsvektoren, \mathbf{q} er enhetsvektoren i bølgeretningen, \tilde{N} er den komplekse brytningsindeksen, ω er den angulære frekvensen og j er et imaginært tall. Denne løsningen kommer fra Maxwells likninger om elektromagnetiske bølger.

Den komplekse brytningsindeksen \tilde{N} består av en reell del og en imaginær del og er definert som:

$$\tilde{N} = n - jk, \quad (\text{A.3})$$

¹Amplituden er den maksimale feltstyrken.

der n er brytningsindeksen, k er utslukningskoeffisienten og j er et imagi- nært tall. Brytningsindeksen n til et dielektrisk materiale er definert som

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{A.4})$$

der c er lyshastigheten i vakuum og v er fasehastigheten til lyset gjennom et medium. Utslukningskoeffisienten k er mål på hvor raskt intensiteten minker i det lyset passerer gjennom materialet og kan relateres til *absorpsjonskoeffisienten* α gjennom likningen

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha. \quad (\text{A.5})$$

For absorpsjonskoeffisienten er det fornuftig å innføre intensiteten I . Den er definert som mengden energi som blir overført tvers over et areal normalt på lysretningen. Intensiteten er proporsjonal med amplituden til bølgen (se likning (A.1)) slik at

$$I \propto E_0^2. \quad (\text{A.6})$$

Absorpsjonskoeffisienten i et absorberende materiale er proporsjonal med nedgangen i intensitet I per enhetslengde z , $dI(z)$ slik at

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z). \quad (\text{A.7})$$

Løsningen på denne likningen er

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{A.8})$$

der I_0 er intensiteten til lyset i det øyeblikket det har gått igjennom materialet.

På grunn av høy angulær frekvens er det ikke mulig å måle den elektriske feltamplituden eller det elektriske feltet direkte. I stedet måles energi- fluksen til strålingen gjennom intensiteten. Reflektansen R er definert som forholdet mellom intensiteten av det utgående lyset og det innkommende lyset, og det er denne størrelsen reflektansinstrumenter måler.

Tillegg B

Beskrivelse av filer i Vienna *Ab-initio* Simulation Package

I dette kapittelet gis en detaljert beskrivelse av de ulike filene som benyttes i Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [40]. For enkelhets skyld kalles filene som behøves for å laste inn nødvendig informasjon i programmet for input-filer. Filene som inneholder resultater kalles for resultatfiler. Informasjonen er hovedsakelig hentet fra VASP-brukerveiledningen [100].

B.1 Input-filer

Programmet VASP trenger fire ulike typer filer for å starte beregningen. Disse filene er i programkoden kalt for *POSCAR*, *POTCAR*, *KPOINTS* og *INCAR*.

Filen *POSCAR* inneholder gittergeometrien til strukturen i form av gitterkonstanten, gittervektorene og koordinatene til alle atomene. I tillegg inneholder filen antallet atomer per atomtype som er viktig informasjon for å konstruere *POTCAR*-filen.

Filen med navn *POTCAR* inneholder pseudopotensialene (se kapittel 2.2.4) for alle atomene. Atomantallet spesifisert i *POSCAR*-filen må stemme overens med antallet pseudopotensial i *POTCAR*-filen for hver atomtype. *POTCAR*-filen inneholder også annen informasjon om atomene som blant annet deres atommasse og valens.

Filen *KPOINTS* inneholder k-punktkoordinatene og spesifiserer størrelsen på k-gitteret. Det er flere måter å konstruere denne filen på, men i denne oppgaven har det blitt benyttet en metode som automatisk genererer k-punktene. Det originale oppsettet til Monkhorst og Pack [111] har blitt benyttet for å definere hva som er origo i gitteret.

Filene kalt *INCAR* gir informasjon til programvaren om hva som skal beregnes og hvordan det skal utføres. De kan inneholde svært mange ulike parametere, men her gis en kort forklaring til parameterne benyttet til beregningene i oppgaven.

Parameteren *ISMEAR* definerer hvordan utbredningen på én-elektron energinivåene skal beregnes for hver bølgefunksjon. I oppgaven ble denne parameteren satt til 0 som betyr Gaussisk utbredning. Parameteren *SIGMA* definerer bredden på utbredningen i eV og ble satt til 0.1 eV.

For beregningene av tilstandstettheten (density of states, DOS) var *ISMEAR* = -5 som tilsier at Blöchl's tetraedermetode [114] med korreksjoner har blitt nyttet. Korreksjonsformelen inkluderer effekten av krumning av båndene på Fermioverflaten [40]. Denne metoden gir gode resultater for DOS, men har den ulempen at den ikke er variasjonell for partielle tilstandstettheter [100].

Parameteren *NSW* = 80, som betyr at det utføres maksimalt 80 hovediterasjoner og hovediterasjon kan bestå av maks 60 selv-konsistente iterasjoner (standard). Dersom energien ikke har konvertert innen 80 hovediterasjoner eller overstiger 60 selv-konsistente iterasjoner¹ har ikke geometrien blitt tilfredsstillende optimert. Kommandoen *ISIF* spesifiserer frihetsgradene i beregningen. I oppgaven har det blitt utført tre ulike typer beregninger med tilhørende spesifisering av *ISIF* gitt i parentes: i) Geometrioptimeringer med relaksasjoner av ionene, og utregning av krefter og stresstensor. Volumet holdes konstant. (*ISIF* = 2.) ii) Geometrioptimering og volumoptimering der formen på enhetscella også kan variere (*ISIF* = 3.) iii) Geometrioptimering der volumet holdes konstant, men formen på enhetscella kan variere (*ISIF* = 4.)

Kommandoen *IBRION* definerer hva slags algoritme som skal benyttes for å flytte og oppdatere ionene. I oppgaven har det blitt benyttet tre ulike typer algoritmer avhengig av system og type beregning (verdi for *IBRION* er angitt i parentes): i) En algoritme der det er ingen forflytning av ionene, og bare de selv-konsistente syklusene som blir utført. For hver syklus optimeres de elektroniske frihetsgradene på nytt. (*IBRION* = -1.) ii) En kvasi-Newton-algoritme for å relaksere ionene til grunntilstanden. Denne algoritmen er rask og effektiv om geometrien er i nærheten av et lokalt minima, men feiler fullstendig om startgeometrien er langt unna den optimerte. Algoritmen krever nøyaktige krefter for å konvergere ettersom den lager en approksimativ Hess-matrise² og den kalles for den residuale mi-

¹Antall iterasjoner kan spesifiseres med kommandoen *NELM* = et heltall, men det er ikke vanligvis nødvendig å øke denne over 60. Det er lite sannsynlig at geometrien vil konvergere om den selv-konsistente syklusen ikke har konvertert etter 40 steg.

²En matrise bestående av annenordens partiellderiverte.

nimiseringsmetoden – direkte inversjon i det iterative underrommet, (Residual Minimization Method - Direct Inversion in the Iterative Subspace, RMM-DIIS) [103]. (*IBRION*= 1.) iii) En konjugert gradientalgoritme som kalles den sekvensielle konjugerte gradientalgoritmen foreslått av Teter *et al.* [102]. Denne algoritmen er stort sett svært robust og bør benyttes i tilfeller der startgeometrien er langt unna den optimale, men den krever flere og flere iterasjoner etter hvert som systemet blir større og større [40]. (*IBRION*= 2.) Algoritmen er sekvensiell i den forstand at et bånd blir optimert flere ganger før den går over til å optimere et nytt bånd.

Parameteren *POTIM* spesifiserer tidssteget i femtosekunder (10^{-15} s) i molekylodynamikksimuleringen og algoritmen kalt RMM-DIIS [103] er spesielt følsom for valg av denne parameteren. I oppgaven har denne størrelsen blitt variert noe avhengig av system og algoritme. Verdien på denne parameteren har blitt valgt ved prøving og feiling.

Filen kalt *INCAR* inneholder også parametere som kontrollerer nøyaktigheten til beregningen. Parameteren *ENMAX* spesifiserer avgrensingsenergien for planbølgebasissettet i eV og har i oppgaven blitt satt til 500 eV. Parameteren *Prec* spesifiserer presisjonen på beregningen. En høy presisjon vil garantere at de *absolutte energiene* konvergerer innen noen få meV samt at stresstensorene konvergerer til noen få kBar. Parameterne *EDIFF* og *EDIFFG* spesifiserer henholdsvis grenseterskelen for tillatt endring i energi for den selv-konsistente syklusen og for den ioniske relaxeringen i eV. Disse verdiene har som oftest vært satt til *EDIFF*= 10^{-6} eV og *EDIFFG*= -0.01 .

For tilstandstetthetsberegningene var parameterne i *INCAR*-filen noe annerledes. Parameteren *LORBIT* spesifiserer metoden for å regne ut bølgefunksjonene. I oppgaven ble det valgt å benytte en metode som ikke krever noen spesifisering av en Wigner-Seitz-radius til atomene i *INCAR*-filen og metoden beregner raskt s-, p- og d-bølgefunksjonene og de projekteerte bølgefunksjonene. Parameteren *NEDOS* angir antall gitterpunkter i DOS-beregningen, *EMIN* og *EMAX* angir minimum og maksimumsenergien for DOS-beregningen og *NBANDS* angir antall bånd i DOS-beregningen. Det er viktig å ha tilstrekkelig antall uokkuperte bånd i beregningen. Det neste avsnittet tar for seg de vanligste resultatfilene i VASP som har blitt benyttet i denne oppgaven.

B.2 Resultatfiler

De viktigste resultatfilene fra en VASP-beregning er *OUTCAR*, *OSZICAR* og *CONTCAR*, i tillegg til *DOSCAR* ved beregninger av tilstandstettheten

(density of states, DOS). Hvilken informasjon som kan finnes fra disse filen vil bli forklart i dette avsnittet.

Filen *OUTCAR* inneholder alle resultatene fra beregningen i henhold til hva som ble spesifisert i *INCAR*-filen, samt alle energiene og kreftene fra de iterative stegene i beregningen.

Filen *OSZICAR* inneholder informasjon om konvergensen til beregningen og det pågående iterasjonssteget. Når beregningen er ferdig inneholder filen informasjon fra det siste ioniske steget.

Filen *CONTCAR* inneholder geometrien fra siste iterasjon i samme format som en *POSCAR*-fil. Om geometrien ikke har konverget kan beregningen startes på nytt ved å benytte *CONTCAR*-filen som en *POSCAR*-fil.

Filen *DOSCAR* inneholder de totale tilstandstetthetene og de integrerte tilstandstetthetene med enheten antall *tilstander per enhetscelle*. Tilstandstettheten \tilde{n} beregnes ut ifra differansen til de integrerte tilstandstetthetene mellom to gitterpunkter, med andre ord

$$\tilde{n}(\varepsilon_i) = \frac{N(\varepsilon_i) - N(\varepsilon_{i-1})}{\Delta\varepsilon}, \quad (\text{B.1})$$

der $\Delta\varepsilon$ er energidifferansen mellom to gitterpunkter i *DOSCAR*-filen og $N(\varepsilon_i)$ er de integrerte tilstandstetthetene gitt ved

$$N(\varepsilon_i) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_i} \tilde{n}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (\text{B.2})$$

Om parameterne *LORBIT* eller *RWIGS* er spesifisert i *INCAR*-filen så beregnes i tillegg den partielle tilstandstettheten, og ett sett av data blir skrevet til *DOSCAR*-filen for hvert atom, der hvert sett inneholder like mange linjer som antallet *NEDOS* i *INCAR*. Datasettet består av energiene og de partielle tilstandstetthetene for s-, p- og d-båndene.

Tillegg C

Instrumentparametere for spektrofotometeret benyttet i oppgaven

Informasjonen om instrumentparametere til UV-VIS-NIR-spektrofotometeret av typen Shimadzu UV-3600 er hentet i fra brukerveiledningen som fulgte med instrumentet [105] og gjengitt i tabell C.1.

*TILLEGG C. INSTRUMENTPARAMETERE FOR
SPEKTROFOTOMETERET BENYTTET I OPPGAVEN*

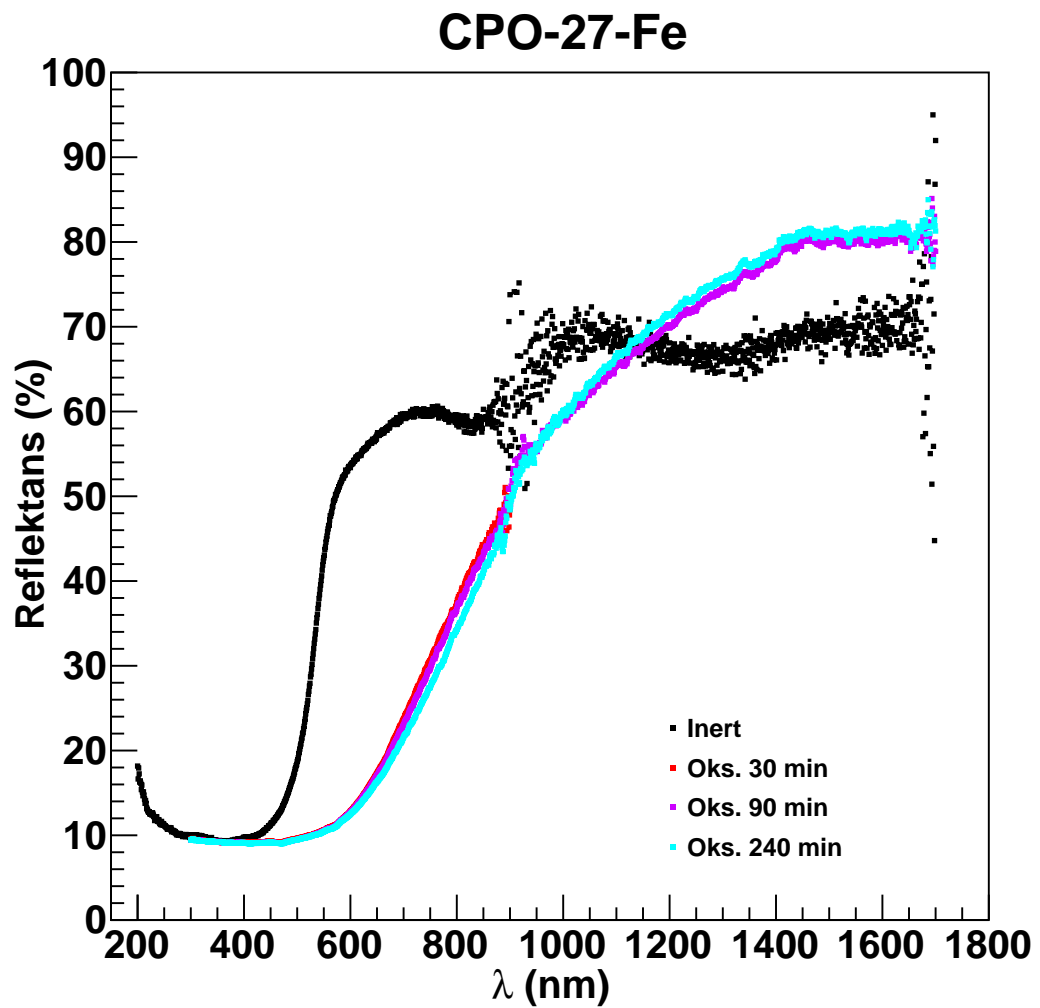
Tabell C.1: Parametere for hardware-spesifikasjoner i Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrofotometeret. Informasjonen er hentet fra Ref. [105].

Parameter	
Område (λ)	185-3300 nm
Spektral båndvidde	Synlig/UV: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 8 nm (8 steg) NIR: 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 8, 12, 20, 32 nm (10 steg)
Oppløsning	0.1 nm
Visning av (λ)	Minst 0.01 nm
Oppsett av (λ)	0.1 nm intervaller
Usikkerheter (λ)	Synlig/UV: ± 0.2 nm NIR: ± 0.8 nm
Repeterbarhet (λ)	Synlig/UV: ± 0.08 nm eller mindre NIR: ± 0.32 nm eller mindre
Bytting av lyskilder	Automatisk
Fotometrisk system	Dobbel-stråle
Fotometrisk område	Absorbans: -6 Abs til +6 Abs
Lyskilde	50 W Halogenlampe (WI) Deuteriumlampe
Monokromator	Dobbelrist
Detektor	UV/Synlig: Photomultiplier tube (PMT) NIR: InGaAs-fotodiode/kjølt PbS fotokonduktivt element
Detektorbytte	PMT til InGaAs: 700-1000 nm i 0.1 nm intervaller InGaAs til PbS: 1600-1800 nm i 0.1 nm intervaller
Detektorbytte (standard)	PMT til InGaAs: 830 nm InGaAs til PbS: 1650 nm

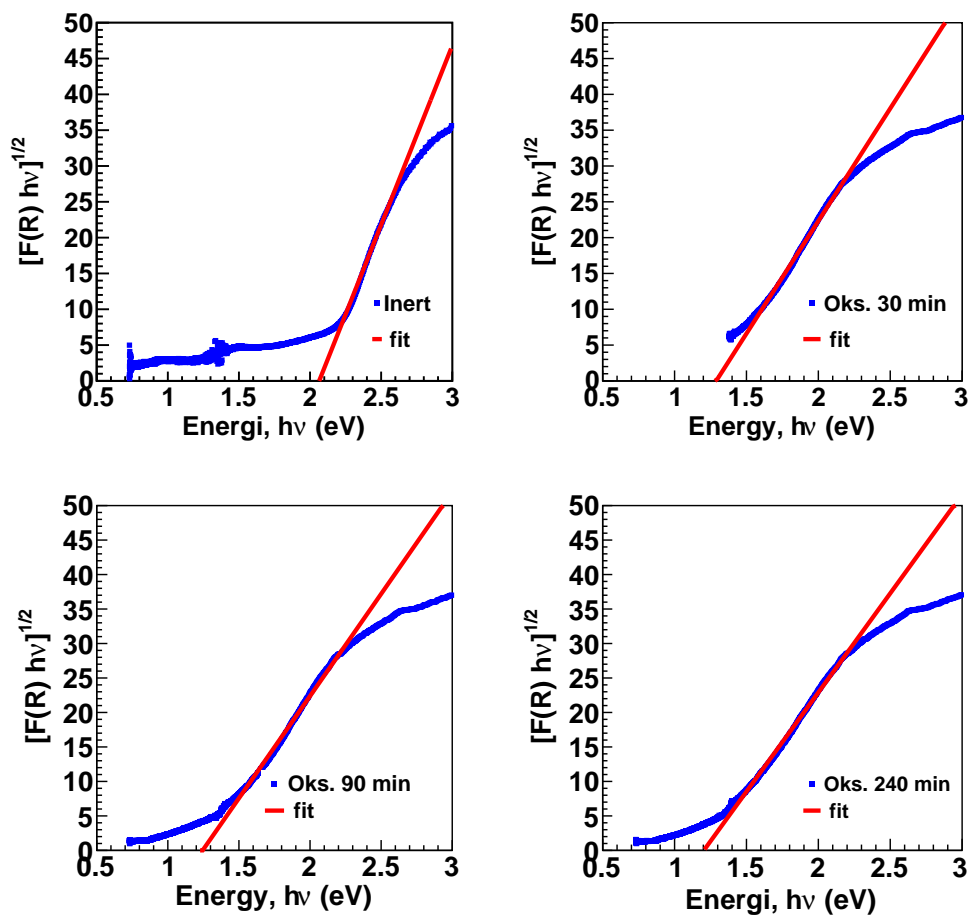
Tillegg D

Reflektansdata av CPO-27-Fe

Den målte reflektansen av CPO-27-Fe ved inerte betingelser (inert) og etter 30, 90 og 240 minutters oksidasjon i luft, er vist i figur D.1, og Tauc-plott i figur D.2.



Figur D.1: Reflektans av CPO-27-Fe ved inerte betingelser (inert) og oksidert CPO-27-Fe etter 30, 90 og 240 minutter i luft (oks. 30, 90 og 240).



Figur D.2: Tauc-plott av CPO-27-Fe ved inerte betingelser (inert) og oksidert CPO-27-Fe etter 30, 90 og 240 minutter i luft (oks. 30, 90 og 240).