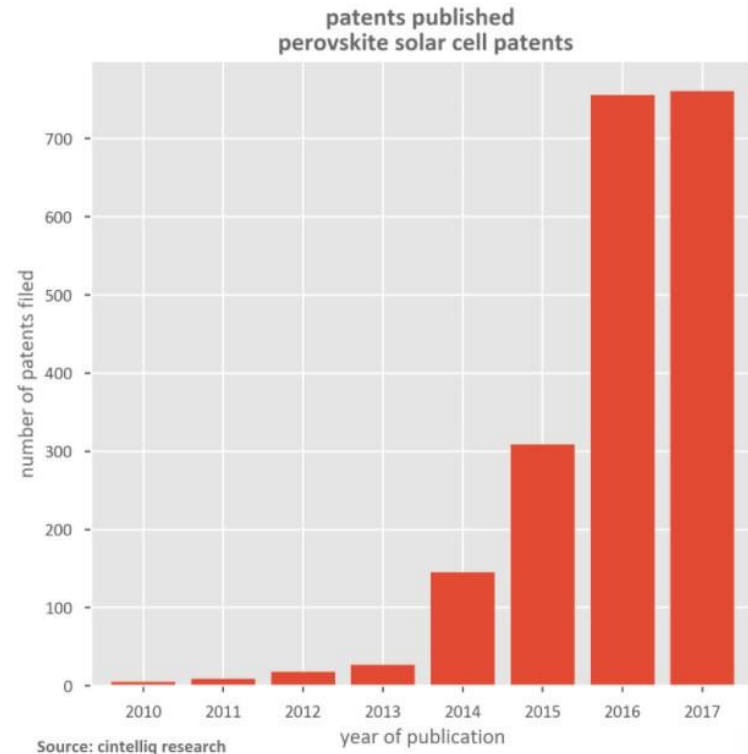
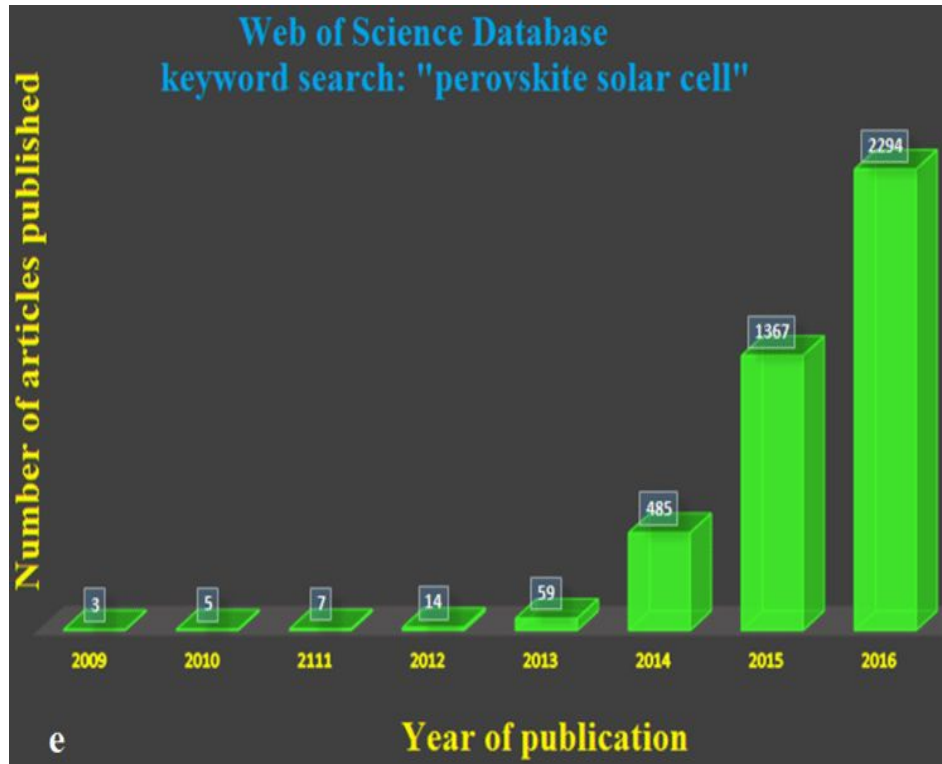


Dvodimenzionalni Dion-Jacobson Perovskiti

Bruno Mladineo
Mentor: dr.sc. Ivor Lončarić (IRB)



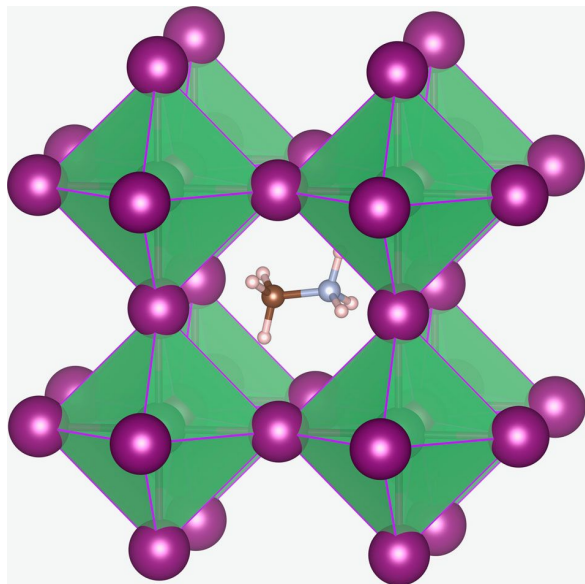
Zašto Perovskiti?



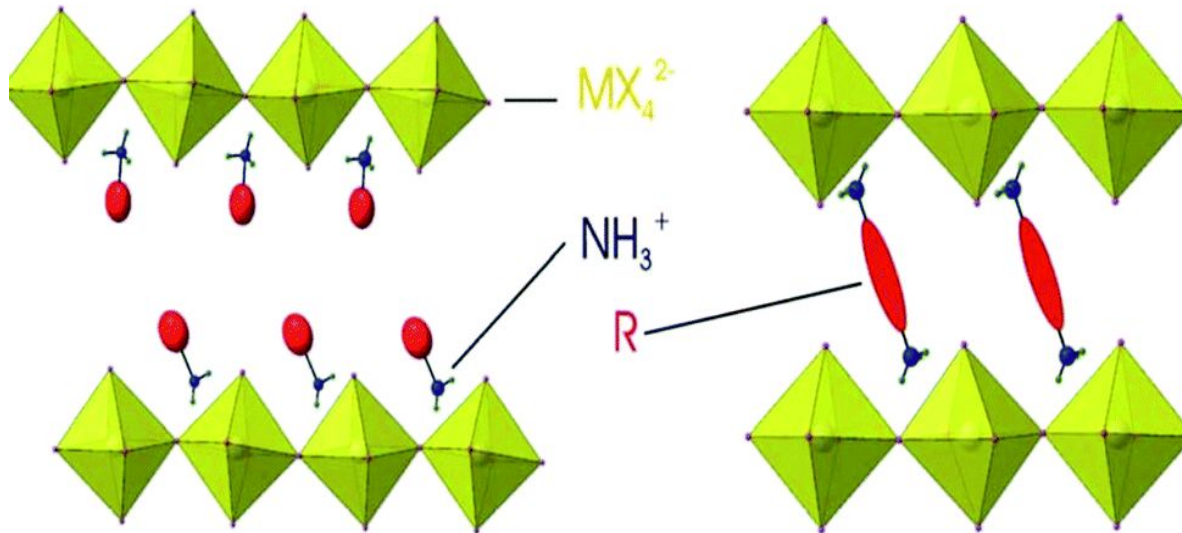
Primjene za koje se istražuju:

- Supravodiči (visoko temperaturni)
- Kolosalni magnetootpori
- Ionski vodiči
- Mikroelektroničke i komunikacijske primjene (dielektrična svojstva)
- Fotovoltaici (najviše zaslužni za eksploziju publikacija)
- Laseri
- LED (interes ovog seminara)
- Katalizatori (fotoelektroliza i katalitični pretvornik)
- Scintilator (prinos od 100,000 fotona/MeV)

Svojstva i struktura



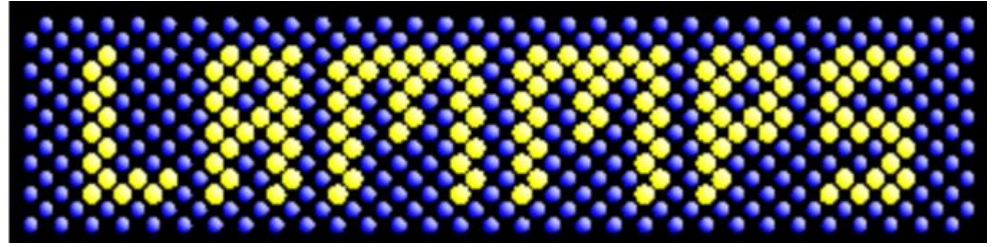
3D perovskit strukturne formule ABX_3



2D perovskiti strukturne formule $A'_m A_{m-1} B X_3 X_{m+1}$, za A' monovalentan, $m=2$, imamo Ruddlesden-Popper perovskite (RPP), a za A' bivalentan, $m=1$, Dion-Jacobson perovskite (DJP)

Tehnologije:

- Konstrukcija aproksimativnih struktura je napravljena pomoću ASE (Atomic Simulation Environment) paket za Python programski jezik
- GAFF potencijali za organske molekule su napravljeni s Gaussian programom za kompjutersku kemiju
- Molekularna dinamika i optimizacija strukture je napravljena uz pomoć LAMMPS koda



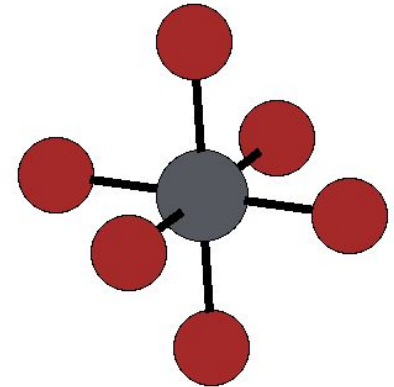
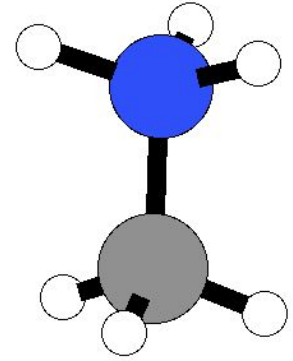
Konstrukcija aproksimativnih početnih struktura

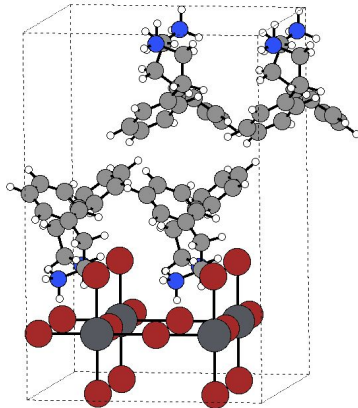
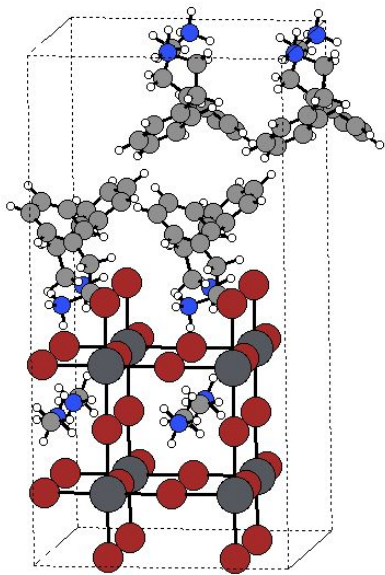
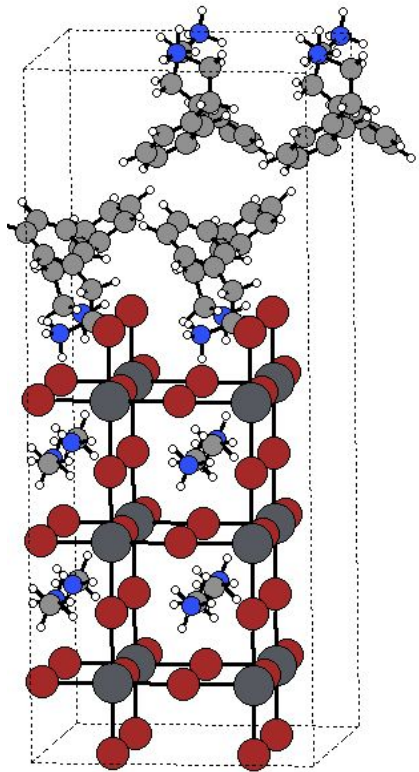
Knjižnica šablona

Sve šablonske strukture imaju anorganski sloj napravljen od PbBr_3 oktaedara s MA (metil amonijak - CH_3N^+) molekulom između

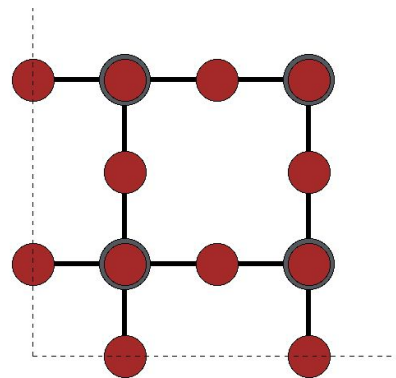
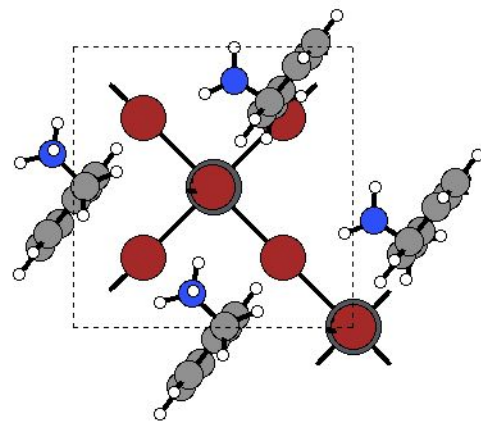
Svaka šablona je kombinacija različitih parametara:

- Debljina anorganskog sloja n
- Jedinična ćelija (2×2) ili ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)
- Veličina: jedan ili dva sloja
- Odmak slojave: da ili ne





Primjer različitih debljina anorganskih slojeva: $n=3$, 2 , i 1 , tim redosljedom

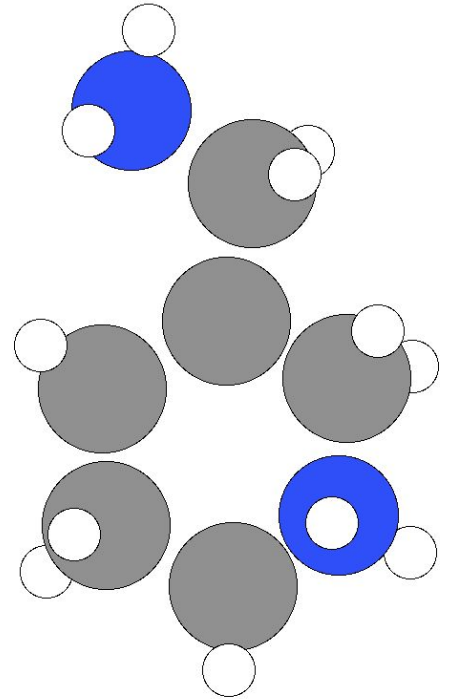


Primjer jediničnih ćelija:
 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ - iznad
 (2×2) - ispod

3-(aminometil)piperidinium - (3AMP)

Molekula 3AMP kemijske formule $C_6H_{14}N_2$ je dvovalentni kation s dvije aminske skupine kojima stvara vodikove veze s anorganskim slojevima Dion-Jacobson perovskita

Za razliku od Ruddlesden-Popper perovskita koji imaju van der Waalove sile u međusloju, zbog jačih vodikovih veza DJP su stabilniji



Konstrukcija potencijala

Za simuliranje potencijal koristimo model AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement). AMBER polja sila su napravljena za molekularnu dinamiku biomolekula.

Organske molekule iz strukture (3AMP) se šalju u Gaussian program za kompjutersku kemiju kojim se za njih računa GAFF potencijal.

Hibridni klasični potencijal modeliramo kao sumu dva dijela. Prvi je nevezujući potencijal koji ovisi samo o udaljenosti između jezgara, a drugi je vezujući potencijal koji uključuje veze, dihedrale i kuteve opisane GAFF-om.

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

$$U_{ij} = U_{ij}^{II} + U_{ij}^{IO} + U_{ij}^{OO} \quad (2)$$

$$U_{ij}^{II}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (3)$$

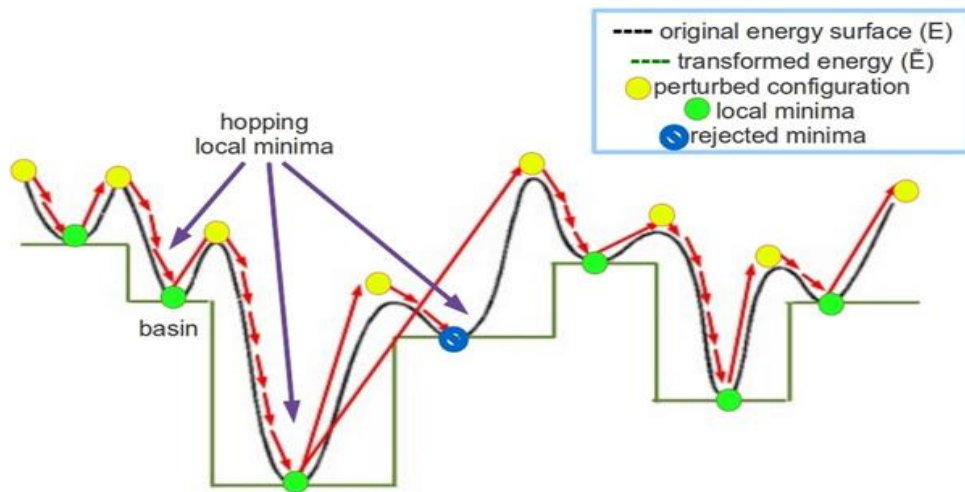
$$U_{ij}^{IO}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (4)$$

$$U_{ij}^{OO}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (5)$$

$$U_{vezujući} = \sum_{ij}^N K_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 + \sum_{ijk}^N K_{ijk}^a (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + \sum_{ijkl}^N K_{ijkl}^d (1 + \cos(n_{ijkl}\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)) \quad (6)$$

Algoritam skakanja po minimumima (minima hopping algorithm)

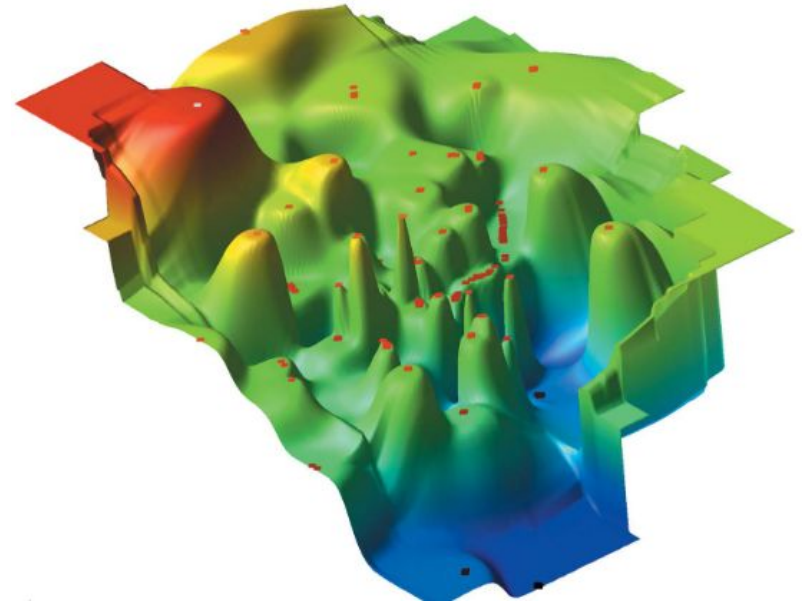
- efikasna i jednostavna metoda globalne optimizacije
- naizmjenično radimo molekularnu dinamiku i optimizaciju lokalne strukture uz pomoć LAMMPS-a
- nakon svakog ciklusa struktura mora zadovoljiti zadani kriterij da bi bila prihvaćena kao novi lokalni minimum plohe potencijalne energije



Nakon svakog ciklusa za koji struktura ne zadovoljava kriterije u molekularnoj dinamici sljedećeg ciklusa temperatura se povećava (faktor povećanja x1.1)

Dva kriterija moraju biti zadovoljena da bi struktura bila prihvaćena kao novi lokalni minimum:

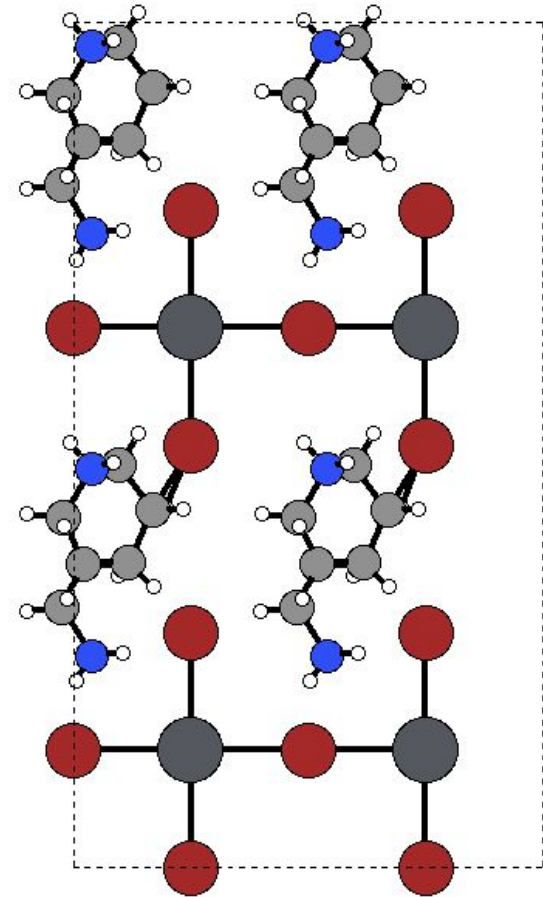
- Energija strukture je manja ili veća unutar dopuštene vrijednosti
- Uspoređujemo sličnost strukture s pronađenim minimumima pomoću metode Oganovljeva otiska prsta (Oganovs fingerprint)

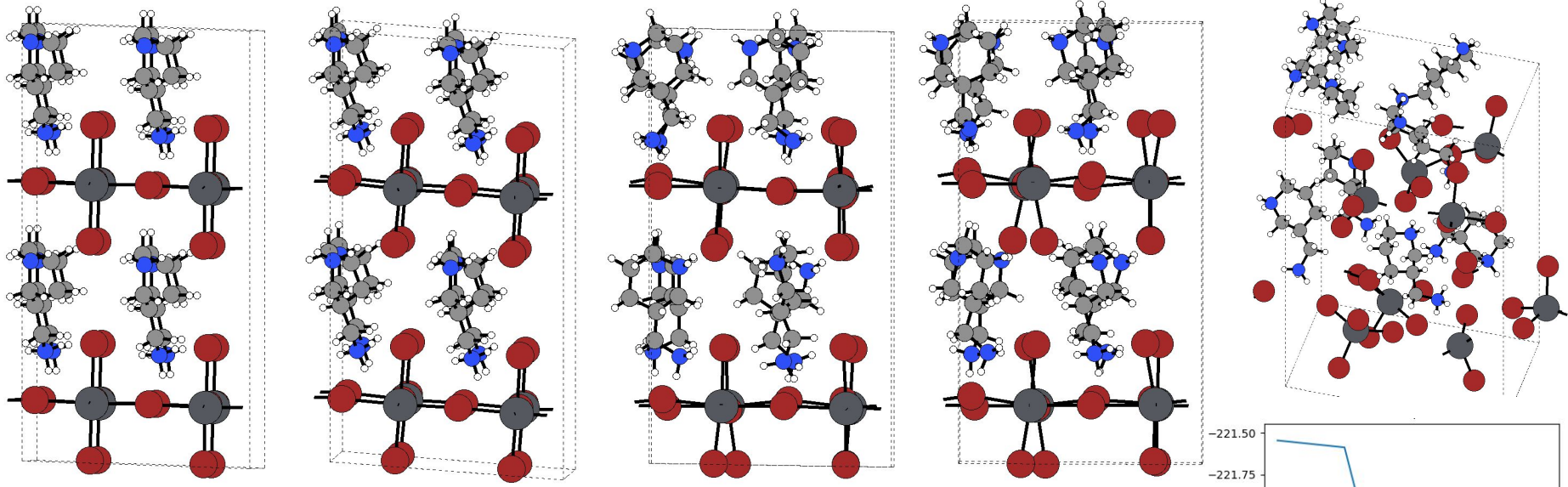


Rezultati: $n=1$

Prva struktura je napravljena s parametrima :

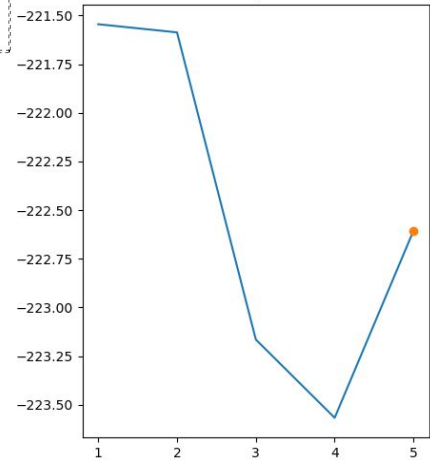
- jedinična ćelija (2×2)
- debljina anorganskog sloja $n = 1$
- dvoslojna superstruktura





Strukture pronadenih minimuma s lijeva na desno: 1., 2., 3., 4., te posljednja 5. koja nije minimum već zadnja struktura koju je algoritam pronašao i predstavlja raspad sistema na temperaturi $T = 1700 \text{ K}$

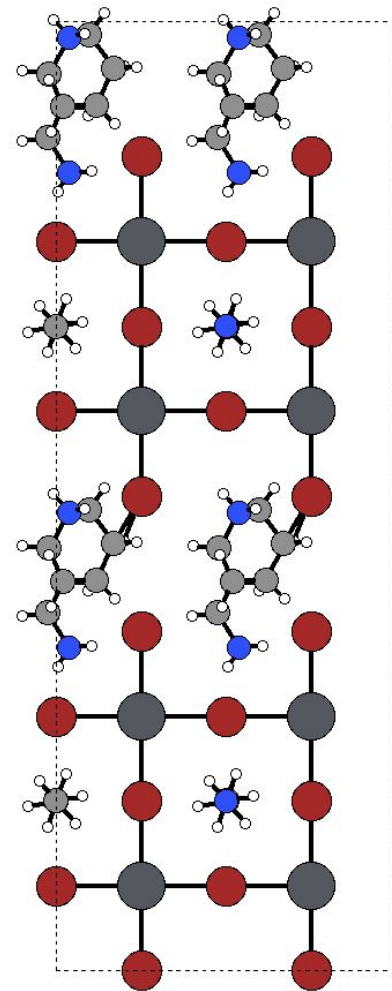
Graf energije minimuma (na desno)

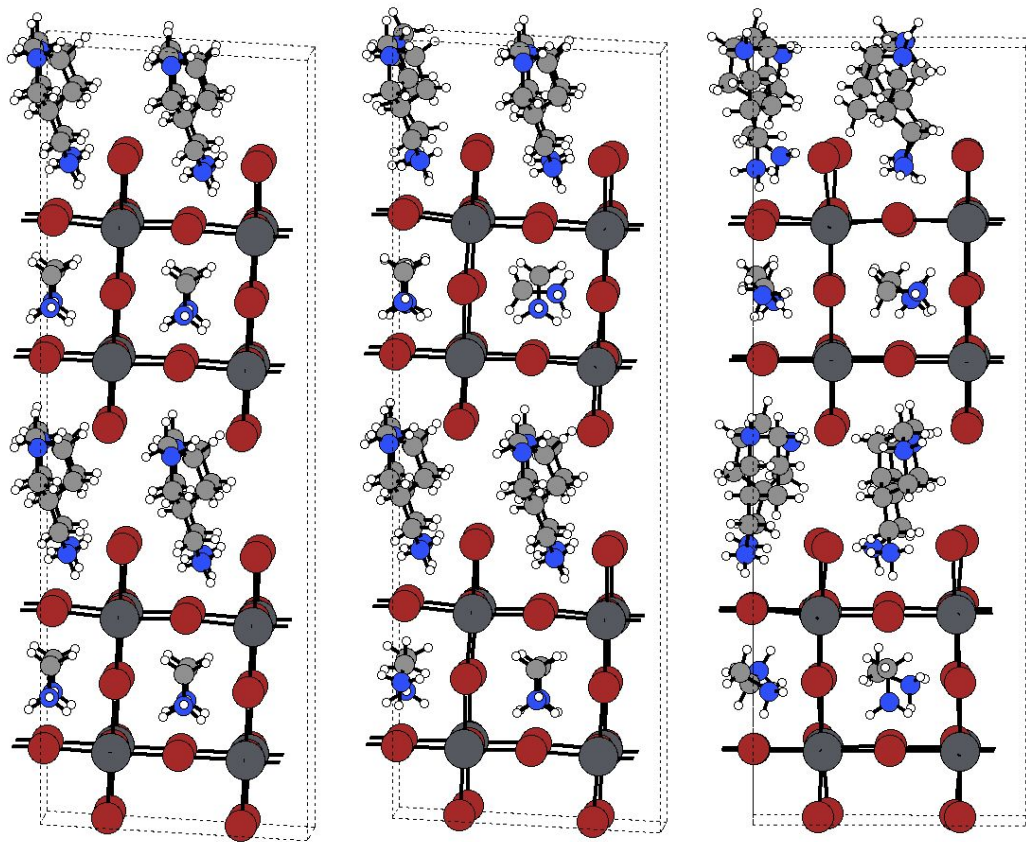


Rezultati: $n=2$

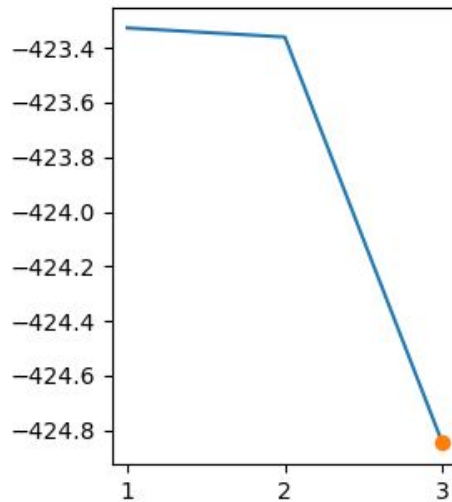
Prva struktura je napravljena s parametrima :

- jedinična ćelija (2×2)
- debljina anorganskog sloja $n = 2$
- dvoslojna superstruktura





Strukture pronađenih minimuma s lijeva na desno: 1., 2. i 3.

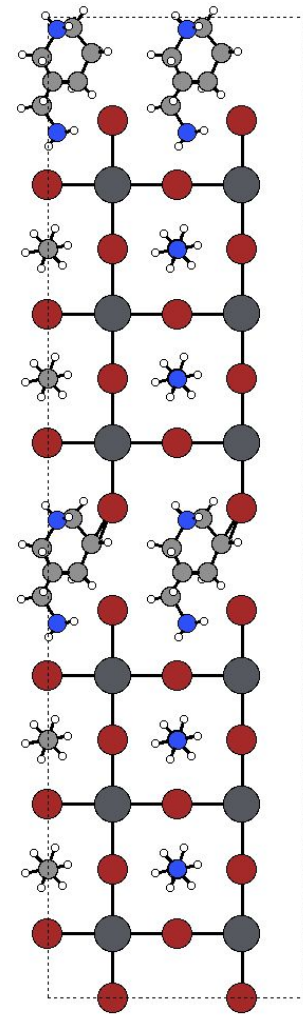


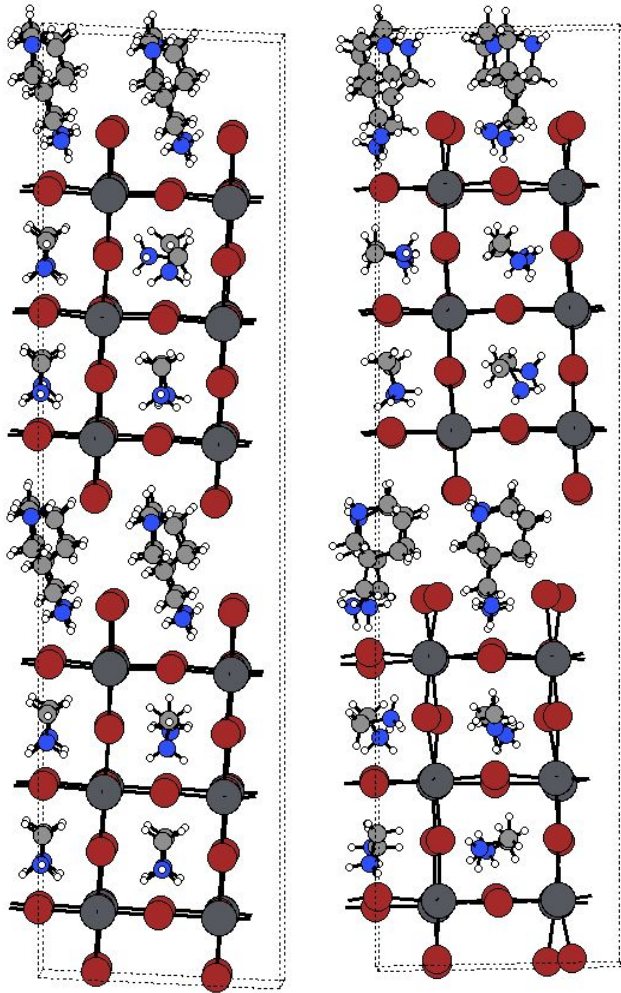
Graf energije za tri pronađena minimuma

Rezultati: $n=3$

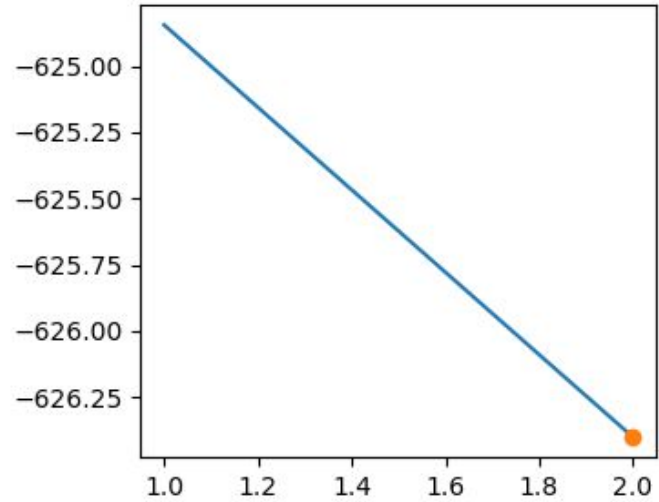
Prva struktura je napravljena s parametrima :

- jedinična ćelija (2×2)
- debljina anorganskog sloja $n = 3$
- dvoslojna superstruktura





Strukture pronađenih minimuma:
1. | 2.



Graf energije za dva
pronađena minimuma

Hvala na pažnji!