

РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ХАРТРИ-ФОКА

Попов А. С., Обходский А. В., Кузнецов С.Г., Золотарев А.А.

Научный руководитель: Обходский А. В., к.т.н., доцент
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Общество с ограниченной ответственностью «Дипос»
e-mail: asptomsktpu@gmail.com

Введение

В настоящее время в связи с увеличением мощности вычислительных машин, все более актуальным становится вопрос о расчетах физических свойств кристаллов. Интерес вызван перспективным сокращением числа экспериментов, поскольку с помощью расчетов можно дать предварительную характеристику исследуемому образцу и определиться с необходимостью экспериментального подтверждения этих характеристик.

Наиболее популярными методами на сегодняшний день являются метод Хартри-Фока и теория функционала плотности (Ab Initio), метод молекулярной динамики (ММД) и гибридные методы [1,2]. Эти методы имеют разную математическую основу и направлены на разные направления исследований, однако стоит выделить, что Ab Initio обладает высокой точностью вычислений, а ММД высокой скоростью.

На сегодняшний день существует относительно небольшое количество программных пакетов и математических моделей для описания структуры материалов из первых принципов, если под материалом понимается кристалл. Расчет физических параметров кристаллов не так интересен для квантовой химии как расчет реакционных свойств молекул и электронных свойств кристаллов. В связи с этим, существует узкий круг математических моделей, подходящих под поставленные задачи.

С применением зонной теории для твердых тел рассчитываются энергетические зоны: максимумы и минимумы зоны проводимости, валентной и запрещенной зон. Эти свойства определяются с помощью зонной диаграммы (рисунок 1).

Описание расчетного эксперимента

В настоящей работе на основе экспериментально полученных геометрических координат ($a = b = 4.602 \text{ \AA}$, $c = 2.956 \text{ \AA}$ [3]) элементарной ячейки идеального кристалла рутила (пространственная группа $P4_2/mmm - D_{4h}^{14}$) производился расчет зонной структуры методом Хартри-Фока в приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) с использованием модели циклического кластера.

Не смотря на некоторые попытки ускорить расчеты по методу Хартри-Фока [4-6], остается

ряд причин, по которым расчет реальных кристаллов невозможен. Как известно, даже кристалл, объемом один кубический миллиметр содержит в себе колоссальное количество атомов, что делает расчеты реальных объектов практически невозможными, ввиду отсутствия достаточных вычислительных ресурсов для осуществления расчетов в небольшой промежуток времени [7].

Существует несколько подходов к решению поставленной задачи. Например, элементарная ячейка на своих границах замыкается псевдоатомами и происходит расчет полученной системы. Это наиболее оптимальный способ, если основным критерием служит достижение наименьшего времени расчета, однако точность такого подхода оставляет желать лучшего.

Другой подход основан на «зацикливании» элементарной ячейки или кластера (набора атомов, больше элементарной ячейки). Трудность расчета кристаллов заключается формально бесконечным количеством электронов в системе, в то время, как построение матрицы плотности возможно только при конечном числе электронов, эта проблема решается наложением циклических граничных условий [8]. Этот подход использовался при создании данной работы.

Так же в расчетах применялись математические выкладки из работ [8,9], где изложена методология расчета идеального кристалла с применением модели циклического кластера.

Результаты

Результаты расчетов представлены на рисунке 1 и в таблице 1. В качестве численно представленного значения была выбрана ширина запрещенной зоны, которую можно сравнить с результатами других работ, включенных в таблицу.

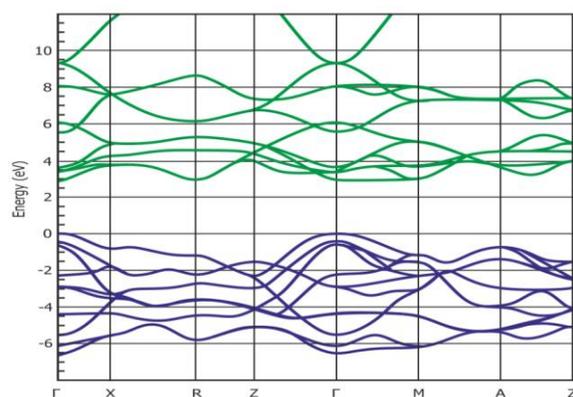


Рис. 1. Зонная диаграмма рутила.

Метод, описываемый в настоящей работе обозначен в таблице как «КО ЛКАО ЦК» (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей с применением модели циклического кластера).

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны

Метод	Ширина запрещенной зоны (минимум), эВ
КО ЛКАО ЦК	2.9
DFT-PBE	1.86 [10]
DFT-PBE	1.88 [11]
DFT-PBE	1.97 [12]
DFT-HSE-06	3.39 [11]
PBE-G0W0	3.46 [11]
HSE06-G0W0	3.73 [11]
Эксперимент	3.3 ± 0.5 [13]

Результат, получившийся по представленному методу лежит в диапазоне экспериментальных данных. Следует отметить, что расчеты производились над идеальной кристаллической решеткой, которой в действительности она не является. Экспериментальные данные, представленные в таблице, получены при анализе реального кристалла, которому свойственны дефекты. Методы расчета неидеальных кристаллов планируется реализовать в программном комплексе моделирования свойств материалов в дальнейшем.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение о предоставлении субсидии RFMEFI57814X0095 от 28.11.2014 г.

Библиографический список

1. Кузнецов А. Ю., Соболев А. Б., Макаров А. С., Величко А. Н. Расчеты из первых принципов электронной структуры и пластических свойств кристаллов CsCl, CsBr и CsI // Физика твердого тела. – 2005. – № 11. – С. 1950-1953.

2. Салий И. Н., Колесникова А. С., Глухова О. Е., Кириллова И. В., Коссович Е. Л., Слепченко М. М., Савин А. Н., Шмыгин Д. С. Теоретические методы исследования наноструктур // Вестник самарского государственного университета. – 2012. – № 9. – С. 106-117.

3. T. M. Sabine and C. J. Howard, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., 38, 701 (1982).

4. Обжерин И. А., Ясинский Ф. Н., Соцкий В. В. Применение методов Монте-Карло в распараллеленных вычислениях молекулярных структур методом Хартри-Фока // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014. – № 4. – С. 91-96.

5. Malykhanov Yu. B., Pravosudov R. N., Meshkov V. V. Optimization of basis sets for isoelectronic series of closed-shell atoms in Hartree-Fock-Roothaan calculations // Journal of structural chemistry. – 2000. – № 2. – С. 175-184.

6. Свитенков А. И., Спельников Д. М., Маслов В. Г., Бухановский А. В. Параллельное решение задачи Хартри-Фока для молекулы графена: масштабируемость и гиперэффективность // Известия высших учебных заведений: приборостроение. – 2013. – № 12. – С. 25-32.

7. Куксин А. Ю., Ланкин А. В., Морозов И. В., Норман Г. Э., Орехов Н. Д., Писарев В. В., Смирнов Г. С., Стариков С. В., Стегайлов В. В., Тимофеев А. В. Зачем и какие нужны суперкомпьютеры эксафлопсного класса?. – 2014. – № 1-1. – С. 191-244.

8. Эварестов Р. А., Тупицын И. И. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для бесконечного кристалла и циклического кластера // Физика твердого тела. – 2002. – № 9. – С. 1582-1595.

9. Верязов В. А., Леко А. В., Эварестов Р. А. Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри-Фока // Физика твердого тела. – 1999. – № 8. – С. 1407-1411.

10. J. Zhang, P. Zhou, J. Liu and J. Yu, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 20382 (2014).

11. M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, J. Phys.: Condens. Matter, 24, 195503 (2012)

12. T. Mahmood, C. Cao, W. S. Khan, Z. Usman, F. K. Butt and S. Hussain, Phys. B., 407, 958 (2012)

13. Y. Tezuka, Y. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki and S. Sato, J. Phys. Soc. Japan, 63, 347 (1994)