

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ  
ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА**

А.С. Попов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Обходский

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [art707@tpu.ru](mailto:art707@tpu.ru)

**NUMERICAL RESEARCH THE CRYSTAL LATTICE PARAMETERS OF CERIUM DIOXIDE BY  
APPLYING CYCLIC -CLUSTER MODEL**

A.S. Popov

Scientific Supervisor: Ph.D. A.V. Obkhodsky

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [art707@tpu.ru](mailto:art707@tpu.ru)

***Abstract.** At work the calculation of energy band structure of CeO<sub>2</sub> via Hartree-Fock method in an approximation CO LCAO by applying cyclic -cluster model are present. Calculated minimum energy band p-d is within the value range of experimental data. Valence band maximum is 4,3 while minimum energy band p-d width is 3,5 eV. The mathematical model is implemented into software package for materials numerical research.*

**Введение.** 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).

В настоящей работе производился расчет зонной структуры методом Хартри-Фока в приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) с использованием модели циклического кластера.

**Эксперимент.** Среди математических моделей следует выделить одну из наиболее популярных для расчета свойств кристаллов из первых принципов: метод Хартри-Фока для кристаллов (или метод Хартри-Фока в приближении КО ЛКАО – кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей).

Не смотря на некоторые попытки ускорить расчеты по методу Хартри-Фока [1], 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 [2].

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 [3]. Этот подход использовался при создании данной работы.

Математические выкладки взяты из известного метода КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) – аналога метода Хартри-Фока-Рутаана для кристаллов. На основе результатов метода удастся связать свойства атомов, образующих кристалл, с самим кристаллом.

Так же в расчетах применялись математические выкладки из работ [3,4], где изложена методология расчета идеального кристалла с применением модели циклического кластера.

**Результаты.** Результаты квантово-химических расчетов представлены на рисунке 1 и в таблице 1. В таблицу также внесены результаты из похожей работы, а так же экспериментальные данные. Метод расчета, использовавшийся в настоящей работе обозначен как «КО ЛКАО ЦК» (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей с использованием модели циклического кластера).

Таблица 1

Результаты расчета зонной структуры диоксида церия

| Метод расчета | Ширина запрещенной зоны p-f (минимум), эВ | Ширина запрещенной зоны p-d (минимум), эВ | Максимум валентной зоны, эВ |
|---------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|
| КО ЛКАО ЦК    | 3,5                                       | 7,3                                       | 4,3                         |
| PBE [5]       | 1,5                                       | 6,2                                       | 3,7                         |
| HSE03         | 3,1 [6]; 3,5 [7]                          | 6,9 [6]; 7 [7]                            | 4.3 [5]                     |
| sX-LDA [5]    | 4,2                                       | 6,5                                       | 4,4                         |
| B3LYP [8]     | 3,3                                       | 7,65                                      | -                           |
| PBE0 [8]      | 3,94                                      | 8,08                                      | -                           |
| Эксперимент   | 3–3,5 [9, 10]                             | 5,5–8 [9, 10, 11]                         | 4,5–5 [9, 10]               |

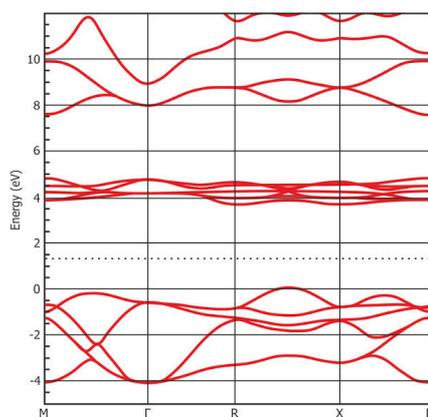


Рис. 1. Зонная диаграмма  $\text{CeO}_2$

На рисунке 1 представлена зонная диаграмма для  $\text{CeO}_2$ : по оси абсцисс обозначены значения волнового вектора в зоне Бриллюэна для нескольких направлений, по оси ординат – величины энергий

электронных состояний. Пунктиром обозначен уровень Ферми. Верхняя группа – Ce 5d орбиталь, средняя – Ce 4f орбиталь, нижняя – O 2p орбиталь.

Максимум валентной зоны отклоняется от диапазона на величину 0,2 эВ, что можно интерпретировать как хороший результат. Следует отметить, что результаты экспериментов не являются конкретными, а представляют собой некий диапазон. Это обусловлено сложностью экспериментального исследования, поскольку исследуемый материал представляет собой мелкодисперсный порошок.

**Заключение.** В данной работе производился расчет идеального кристалла CeO<sub>2</sub>, который отличается от кристалла, над которым проводился эксперимент присутствием естественных дефектов кристаллической решетки. Несмотря на это, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. На сегодняшний день существуют модели, позволяющие рассчитывать неидеальные кристаллы, которые планируется реализовать в программном комплексе в дальнейшем. Но даже вышеприведенные результаты можно использовать для анализа зонной структуры, согласно зонной теории.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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? Предсказательное моделирование свойств и многомасштабных процессов в материаловедении. – 2014. – № 1-1. – С. 191–244.
3. 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.
4. 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.
5. Gillen, R., Clark, S. J., & Robertson, J. (2013, March 13). Nature of the electronic band gap in lanthanide oxides [Electronic version]. *Materials Science*, no. 87, 125116.
6. Hay, P., Martin, R. L., Uddin, J., & Scuseria, G. Theoretical study of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using a screened hybrid density functional [Electronic version] // *J. Chem Phys.* 2006. Vol. 125– P. 034712.
7. Silva, J. D., Ganduglia-Pirovano, M. V., Sauer, J., Bayer, V., & Kresse G. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria [Electronic version]. // *Phys. Rev.* – 2007. – Vol. 75. P. 045121.
8. Kullgren, J., Castleton, C. W. M., Müller, C., Ramo, D. M., & Hermansson K. B3LYP calculations of cerium oxides [Electronic version] // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol.132. P 054110.
9. Wuilloud, E., Delley, B., Schneider, W.-D., & Baer, Y. Spectroscopic Evidence for Localized and Extended f-Symmetry States in CeO<sub>2</sub> [Electronic version] // *Phys. Rev.* – 1984. – Vol. 53. – P. 202–205.
10. Mullins, D., Overbury, S., & Huntley, D. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces [Electronic version] // *Surface Science.* 1998. – Vol. 409. – 307–319.
11. Pfau, A., & Schierbaum, K. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub> surfaces: an XPS, UPS and HREELS study [Electronic version] // *Surface Science.* – 1994. – Vol. 321, pp. 71–80.