

Практикум по квантовой химии твердого тела

Нехаев А.С.

Гагин А.А.

Ноябрь 2020

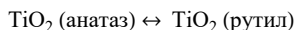
МФТИ

Введение

Ab initio расчеты электронной структуры твердого тела в настоящее время широко применяются для прогнозирования устойчивости соединений, оценки их реакционной способности, предсказания транспортных и магнитных свойств. В настоящей практической работе Вам будет предложено провести модельное исследование фазового перехода под высоким давлением с одновременной оценкой электронных свойств фаз.

Постановка задачи

Оксид титана может кристаллизоваться в нескольких полиморфных модификациях (рутил, анатаз, брукит), отличающихся пространственной упаковкой октаэдров TiO_6 . Различные типы упаковки приводят к различиям в плотности фаз. Так, кристаллографическая (т.е. рассчитанная из объема элементарной ячейки, массы формульной единицы и числа формульных единиц в ячейке) плотность рутила составляет 4.250 г/см^3 , а анатаза - 3.893 г/см^3 . В условиях приложения высокого давления энтальпия реакции



будет уменьшаться ($\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, $\Delta V < 0$), что, с учетом минимального энтропийного вклада ($S_{\text{анатаз}} \approx S_{\text{рутил}}$, $\Delta S \approx 0$) приведет к обязательному уменьшению ΔG реакции с ростом давления вплоть до отрицательных величин. Это соответствует смещению равновесия в сторону рутила при повышенном давлении.

Цель данной работы заключается в теоретическом описании изменений, происходящих в системе анатаз-рутил при приложении высокого давления.

В данной работе решаются следующие задачи:

1. Расчет электронной сигнатуры анатаза и рутила для нескольких значений объема элементарной ячейки;
2. Построение зависимостей $E_{\text{tot}}(V)$ для обеих фаз, определение равновесного значения V и упругих постоянных;
3. Определение давления перехода анатаз-рутил (Построение зависимости $\Delta H(P)$);
4. Исследование зависимости $E_g(P)$ для обеих фаз;

Расчеты

На удаленном кластере проводим расчеты для анатаза и рутила. При этом используем структурные данные приведенные в практикуме:

Анатаз

Пространственная группа (Space Group)	$I4_1 / amd$ (№141)
Параметры элементарной ячейки (Lattice constant)	3.771 Å, 3.771 Å, 9.430 Å
Углы в элементарной ячейке	90°, 90°, 90°
Количество независимых атомов (Number of atoms)	2
Координаты атомов	Ti 0.0, 0.25, 0.375 O 0.0, 0.25, 0.1656

Рутил

Пространственная группа (Space Group)	$P4_2 / mnm$ (№136)
Параметры элементарной ячейки (Lattice constant)	4.585 Å, 4.585 Å, 2.953 Å
Углы в элементарной ячейке	90°, 90°, 90°
Количество независимых атомов (Number of atoms)	2
Координаты атомов	Ti 0.0, 0.0, 0.0 O 0.3049, 0.3049, 0.0

Мы проводим расчеты для различных объемов ячейки в интервале объемов от $0.94 V_0$ до $1.01 V_0$ с шагом 1%. За V_0 принимаются значения размеров элементарной ячейки. В матрице ниже представлены размеры рассчитываемых объемов для анатаза:

$$\text{Out[3]//MatrixForm} = \begin{pmatrix} 126.053 \\ 127.394 \\ 128.735 \\ 130.076 \\ 131.417 \\ 132.758 \\ 134.099 \\ 135.44 \end{pmatrix}$$

Размеры соответствующих ячеек:

$$\text{Out[4]//MatrixForm} = \begin{pmatrix} 3.69402 & 3.69402 & 9.2375 \\ 3.70707 & 3.70707 & 9.27014 \\ 3.72003 & 3.72003 & 9.30255 \\ 3.73291 & 3.73291 & 9.33474 \\ 3.74569 & 3.74569 & 9.36671 \\ 3.75839 & 3.75839 & 9.39846 \\ 3.771 & 3.771 & 9.43 \\ 3.78353 & 3.78353 & 9.46133 \end{pmatrix}$$

Аналогично считаем объемы для рутила:

$$\text{Out[6]//MatrixForm} = \begin{pmatrix} 58.3539 \\ 58.9747 \\ 59.5955 \\ 60.2163 \\ 60.8371 \\ 61.4578 \\ 62.0786 \\ 62.6994 \end{pmatrix}$$

И размеры его ячеек:

$$\text{Out[7]//MatrixForm} = \begin{pmatrix} 4.4914 & 4.4914 & 2.89272 \\ 4.50727 & 4.50727 & 2.90294 \\ 4.52303 & 4.52303 & 2.91309 \\ 4.53868 & 4.53868 & 2.92317 \\ 4.55423 & 4.55423 & 2.93318 \\ 4.56967 & 4.56967 & 2.94312 \\ 4.585 & 4.585 & 2.953 \\ 4.60023 & 4.60023 & 2.96281 \end{pmatrix}$$

Используя полученные параметры проводим расчеты согласно описанию, данному в практикуме.

Определение объемного модуля упругости образцов

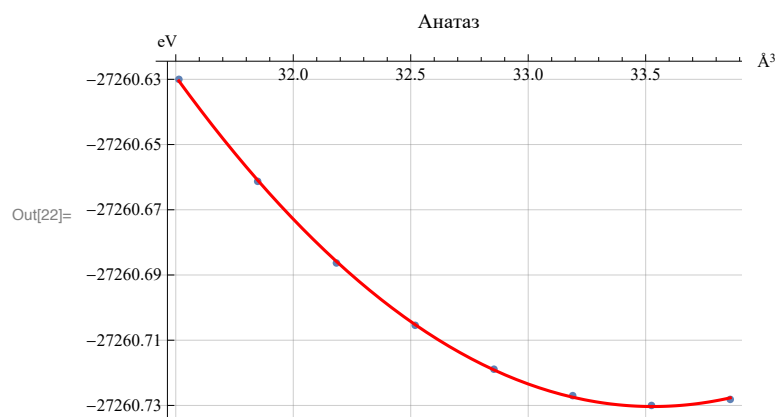
По полученным результатам мы можем получить зависимость полной энергии $E(V)$. Учитываем, что полная энергия приводится к примитивной ячейке, а рассчитанный объем соответствует кристаллографической ячейке, поэтому параметры необходимо приводить к одной формульной единице TiO_2 . Для этого в случае анатаза нужно использовать формулы (1)

$$EE_1 = \frac{EE}{2}, \quad V_1 = \frac{V}{4}, \quad (1)$$

а для рутила (2)

$$EE_1 = \frac{EE}{2}, \quad V_1 = \frac{V}{2}. \quad (2)$$

Строим данные зависимости по результатам расчетов и аппроксимируем точки кривой второго порядка.



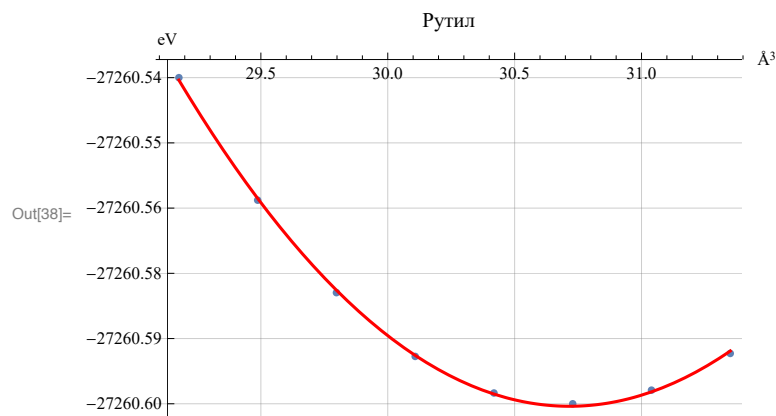
Так же приведем рассчитанные параметры аппроксимации:

Параметры аппроксимации кривой $EE(V)$ для анатаза

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
a	0.0246207	0.000348828	70.5812	1.08124×10^{-8}
b	-1.65109	0.0228052	-72.3998	9.52201×10^{-9}
c	-27233.1	0.372566	-73.096	9.09571×10^{-24}

Out[23]=

Проведем аналогичный расчет и построение для рутила с учетом формул (2).



Параметры аппроксимации кривой $EE(V)$ для рутила

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
Out[39]= a	0.0279953	0.000417713	67.0204	1.40034×10^{-8}
b	-1.71981	0.0252841	-68.0194	1.30057×10^{-8}
c	-27 234.2	0.382439	-71 211.8	1.03644×10^{-23}

Для определения объемного модуля упругости K воспользуемся формулой (3).

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (3)$$

Давление задается формулой $\frac{\partial E}{\partial V} = P$. По аппроксимированным функциям находим значения равновесного объема:

$$V_a \approx 33.5306 \text{ \AA}^3, \quad V_r \approx 30.7161 \text{ \AA}^3$$

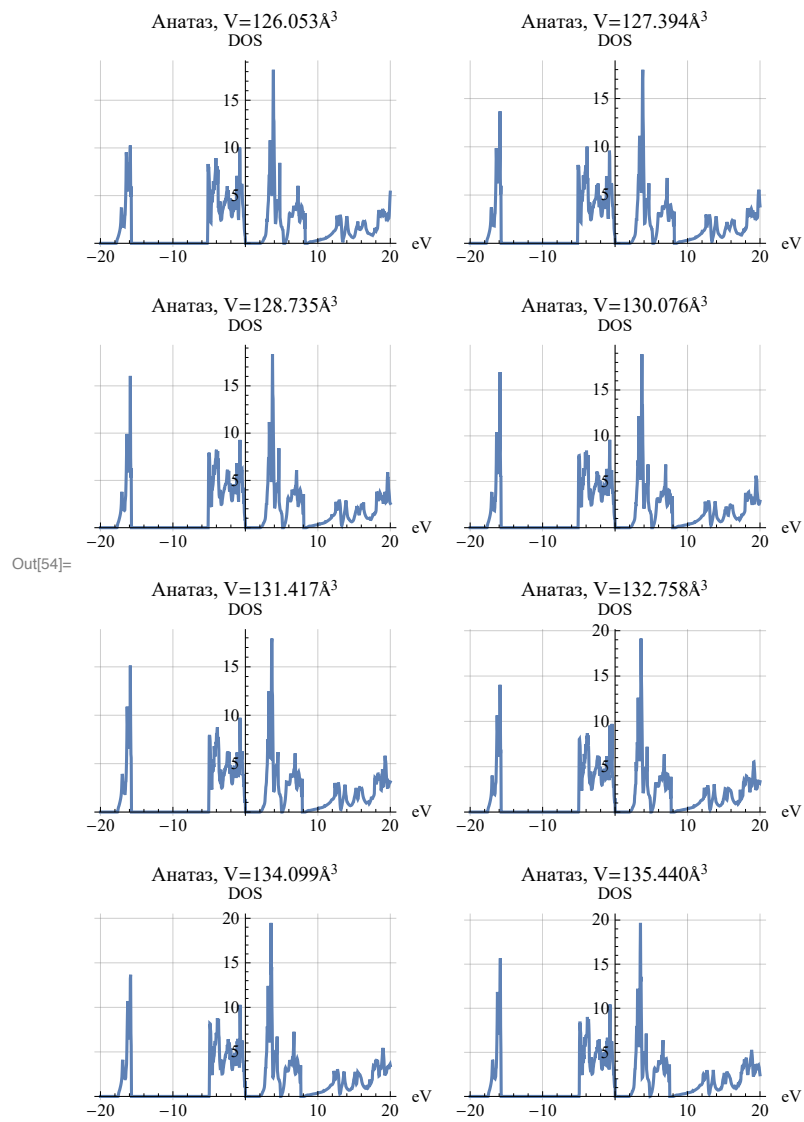
Используя данные значения находим значения объемного модуля упругости для анатаза и рутила:

$$K_a \approx 264.534 \text{ GPa}, \quad K_r \approx 275.544 \text{ GPa}$$

Определение электронных свойств анатаза и рутила

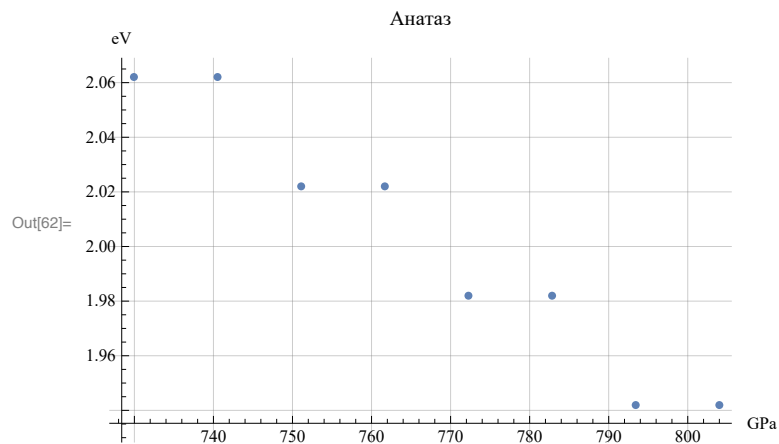
Плотность состояний и электронные свойства анатаза

Для определения электронных свойств анатаза строим графики плотности состояний от энергии и исследуем зависимость ширины запрещенной зоны от энергии. На рисунке ниже представлены графики зависимости электронной плотности от энергии при различных объемах.



Теперь постараемся найти ширину запрещенной зоны и выявить какую-либо зависимость её от объема.

Для этого возьмем первое значение с ненулевой плотностью состояний при энергии выше нуля для каждого давления. Сами значения давления при этом используем из аппроксимации проведенной ранее.



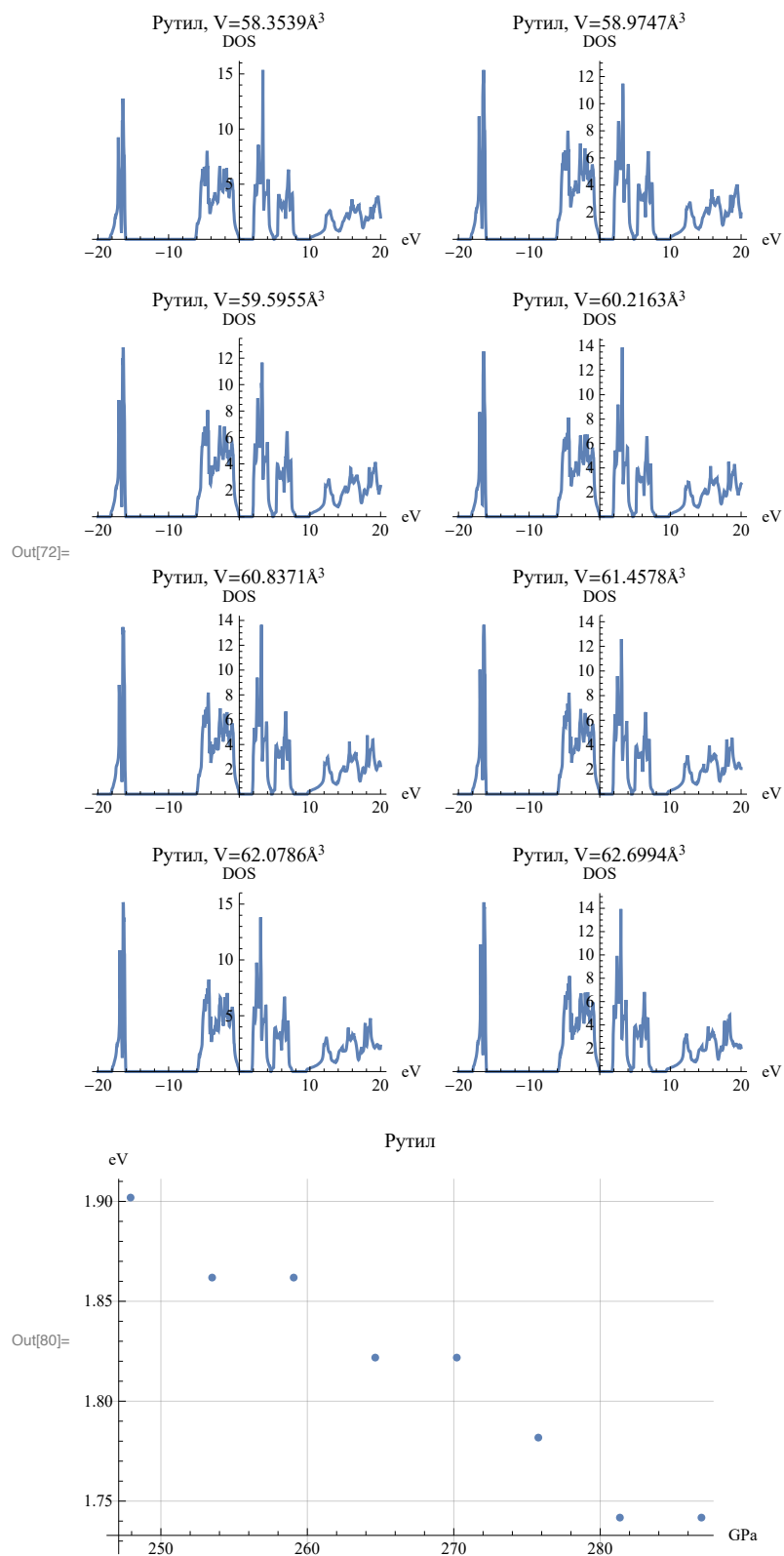
При этом мы получили функцию зависимости $P(V)$ для анатаза (единственный аргумент x соответствует объему в \AA^3):

Out[63]/TraditionalForm=

$$x \mapsto -1.65109 \text{ eV}/\text{\AA}^3 + x (0.0492414 \text{ eV}/\text{\AA}^6)$$

Плотность состояний и электронные свойства рутила

Аналогично предыдущему пункту строим графики плотности вероятности от энергии для рутила.



При этом мы так же получили функцию зависимости $P(V)$ для рутила (единственный аргумент x соответствует объему в \AA^3):

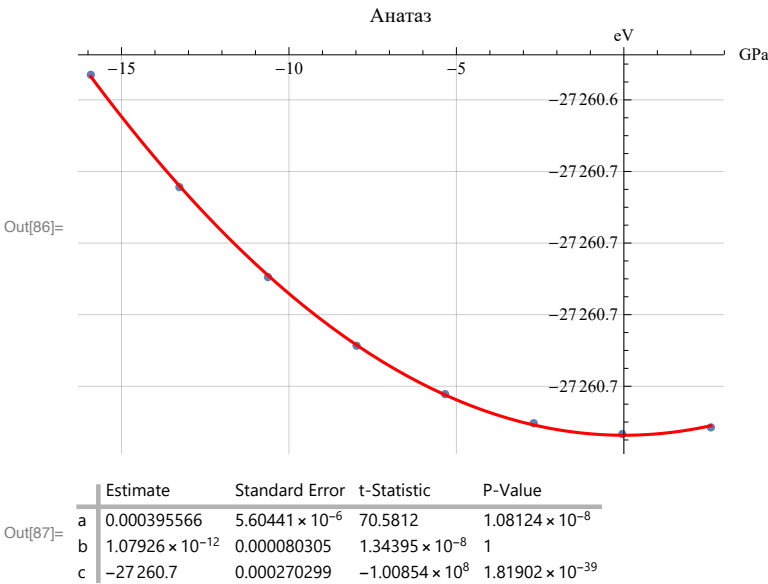
```
Out[81]/TraditionalForm=  

$$x \mapsto -1.71981 \text{ eV}/\text{\AA}^3 + x \left(0.0559906 \text{ eV}/\text{\AA}^6\right)$$

```

Давление фазового перехода

Построим зависимость $E(P)$ для каждой фазы. Для этого рассчитаем используем ранее полученные функции $P(V)$ и построим зависимость в явном виде. Данные расчеты проводим для анатаза.



И таким образом мы получили функцию $E_{\text{анатаз}}(P)$:

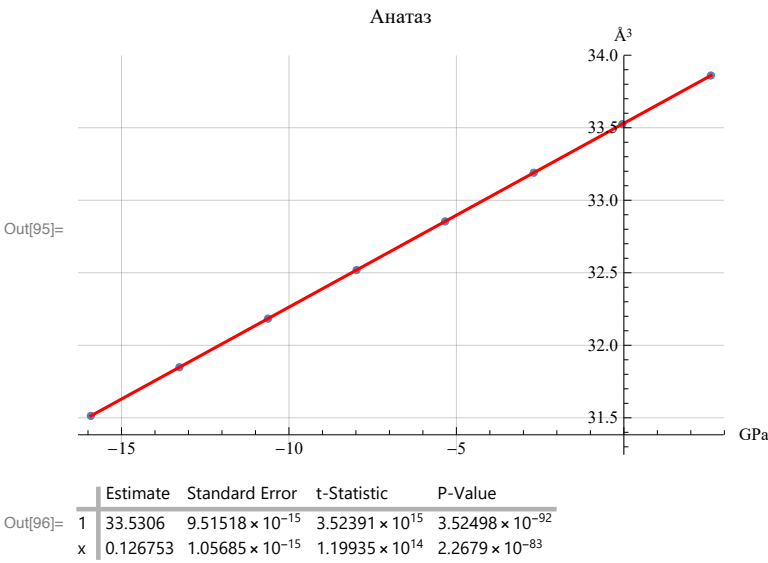
```
Out[89]/TraditionalForm=  

$$0.000395566 p^2 + 1.07926 \times 10^{-12} p - 27260.7$$

```

```
In[90]:=
```

Дополнительно построим зависимость $V(P)$ и проведем её аппроксимацию:

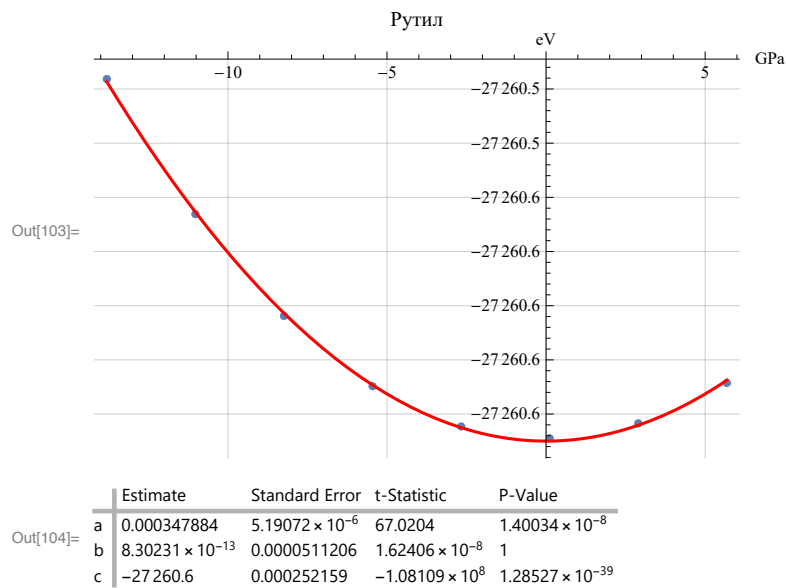


Таким образом мы получили функцию $V_{\text{анатаз}}(P)$:

Out[98]//TraditionalForm=

$$0.126753 p + 33.5306$$

Производим аналогичные построения и расчеты для рутила:

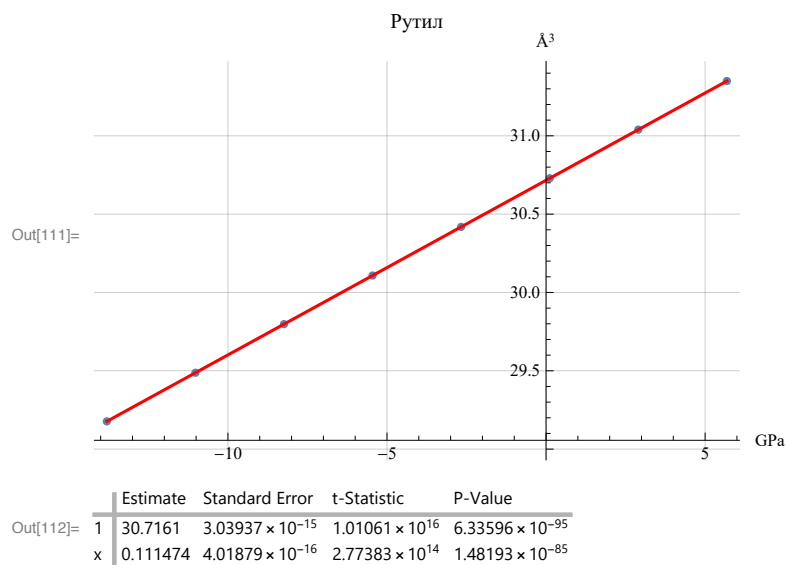


$E_{\text{рутил}}(P)$:

Out[106]//TraditionalForm=

$$0.000347884 p^2 + 8.30231 \times 10^{-13} p - 27260.6$$

$V_{\text{рутил}}(P)$:



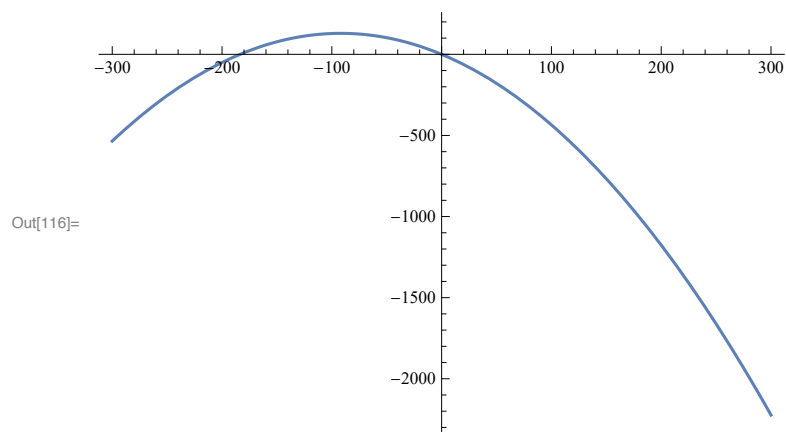
Out[114]//TraditionalForm=

$$0.111474 p + 30.7161$$

Теперь построим зависимость изменения энтальпии от давления согласно формуле

$$\Delta H(P) = E_{\text{рутил}}(P) - E_{\text{анатаз}}(P) + p(V_{\text{рутил}}(P) - V_{\text{анатаз}}(P)) \quad (4)$$

Определив давление, при котором ΔH становится нулевой мы получим давление фазового перехода. Далее приведем график данной функции:



Производная становится нулевой в точке:

Out[117]= **-91.8183**

Данное значение и является давлением фазового перехода.