

# Практикум по квантовой химии твердого тела

Нехаев А.С.

Гагин А.А.

Ноябрь 2020

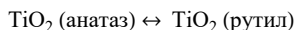
МФТИ

## 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  $\text{TiO}_2$ . Различные типы упаковки приводят к отличиям в плотности фаз. Так, кристаллографическая (т.е. рассчитанная из объема элементарной ячейки, массы формульной единицы и числа формульных единиц в ячейке) плотность рутила составляет  $4.250 \text{ г/см}^3$ , а анатаза -  $3.893 \text{ г/см}^3$ . 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  $\Delta G$  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:

$$\text{Out[133]//MatrixForm=}$$

$$\begin{pmatrix} 126.053 \\ 127.394 \\ 128.735 \\ 130.076 \\ 131.417 \\ 132.758 \\ 134.099 \\ 135.44 \end{pmatrix}$$

Размеры соответствующих ячеек:

$$\text{Out[130]//MatrixForm=}$$

$$\begin{pmatrix} 3.69402 & 3.69402 & 9.2375 \\ 3.70707 & 3.70707 & 9.27014 \\ 3.72003 & 3.72003 & 9.30255 \\ 3.73291 & 3.73291 & 9.33474 \\ 3.74569 & 3.74569 & 9.36671 \\ 3.75839 & 3.75839 & 9.39846 \\ 3.771 & 3.771 & 9.43 \\ 3.78353 & 3.78353 & 9.46133 \end{pmatrix}$$

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

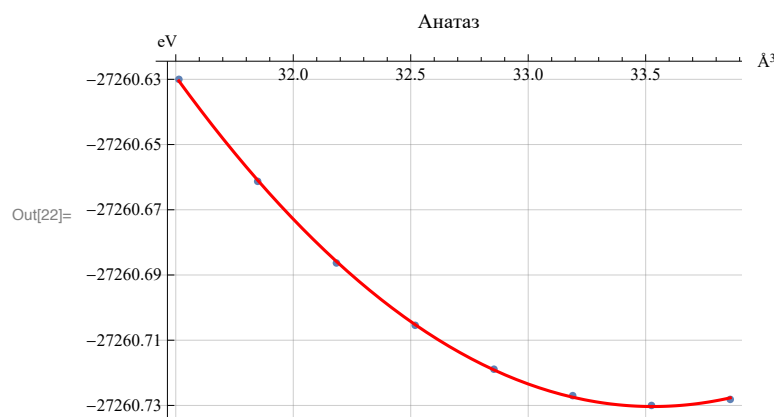
По полученным результатам мы можем получить зависимость полной энергии  $E(V)$ . Учтываем, что полная энергия приводится к примитивной ячейке, а рассчитанный объем соответствует кристаллографической ячейке, поэтому параметры необходимо приводить к одной формульной единице  $\text{TiO}_2$ . Для этого 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.



Зависимость полной энергии элементарной ячейки анатаза от ее объема

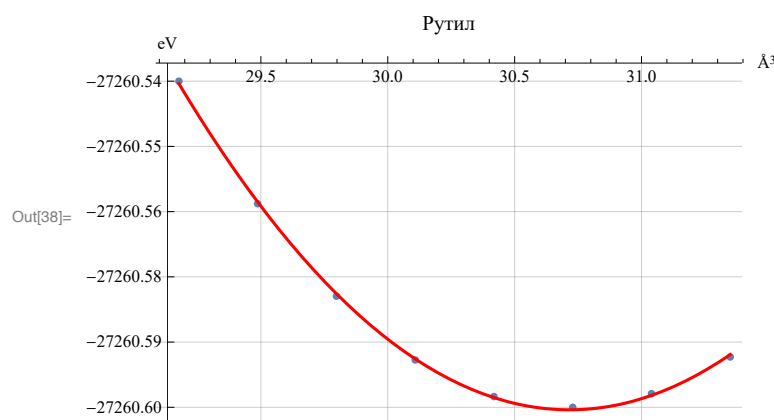
Так же приведем рассчитанные параметры аппроксимации:

Параметры аппроксимации кривой  $EE(V)$  для анатаза

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
a	0.0246207	0.000348828	70.5812	$1.08124 \times 10^{-8}$
b	-1.65109	0.0228052	-72.3998	$9.52201 \times 10^{-9}$
c	-27 233.1	0.372566	-73 096.	$9.09571 \times 10^{-24}$

Out[23]=

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



Зависимость полной энергии элементарной ячейки рутила от ее объема

Параметры аппроксимации кривой  $EE(V)$  для рутила

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
Out[39]= a	0.0279953	0.000417713	67.0204	$1.40034 \times 10^{-8}$
b	-1.71981	0.0252841	-68.0194	$1.30057 \times 10^{-8}$
c	-27234.2	0.382439	-71211.8	$1.03644 \times 10^{-23}$

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:

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

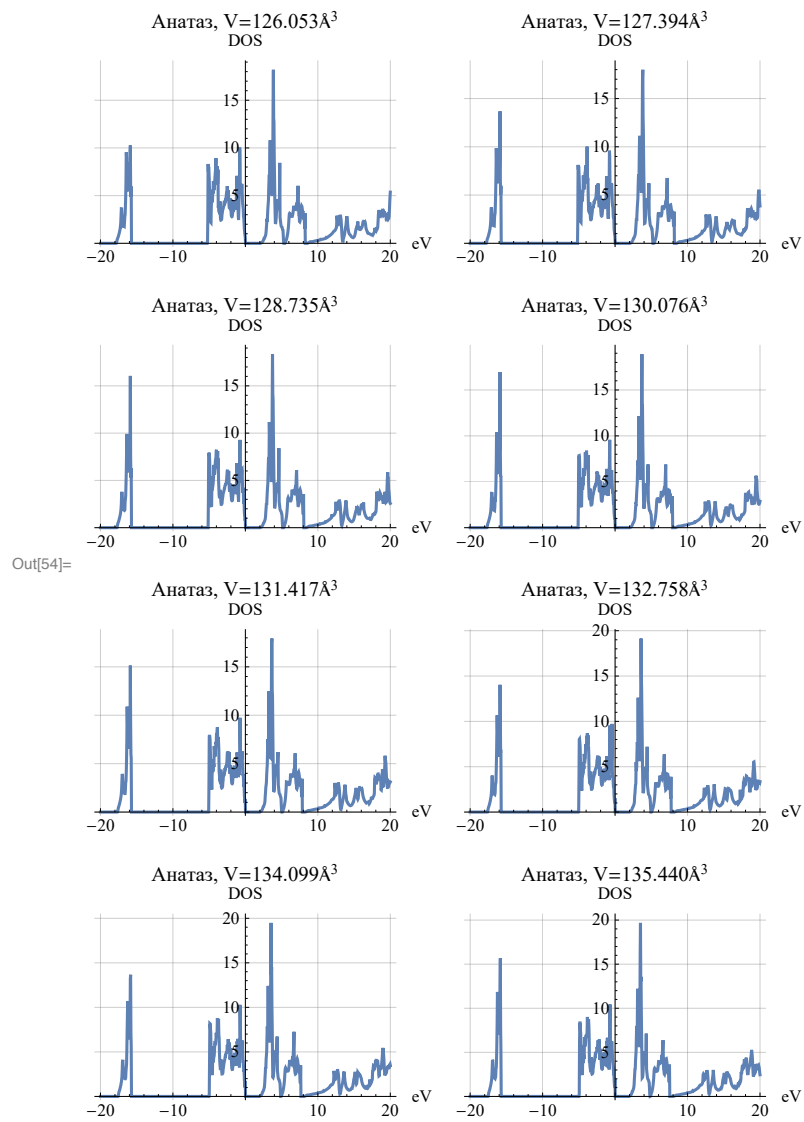
Используя данные значения находим значения объемного модуля упругости для анатаза и рутила:

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

## Определение электронных свойств анатаза и рутила

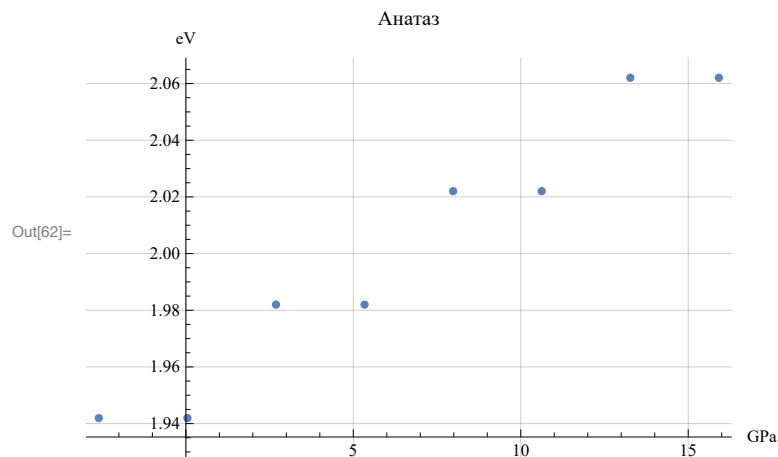
### Плотность состояний и электронные свойства анатаза

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.



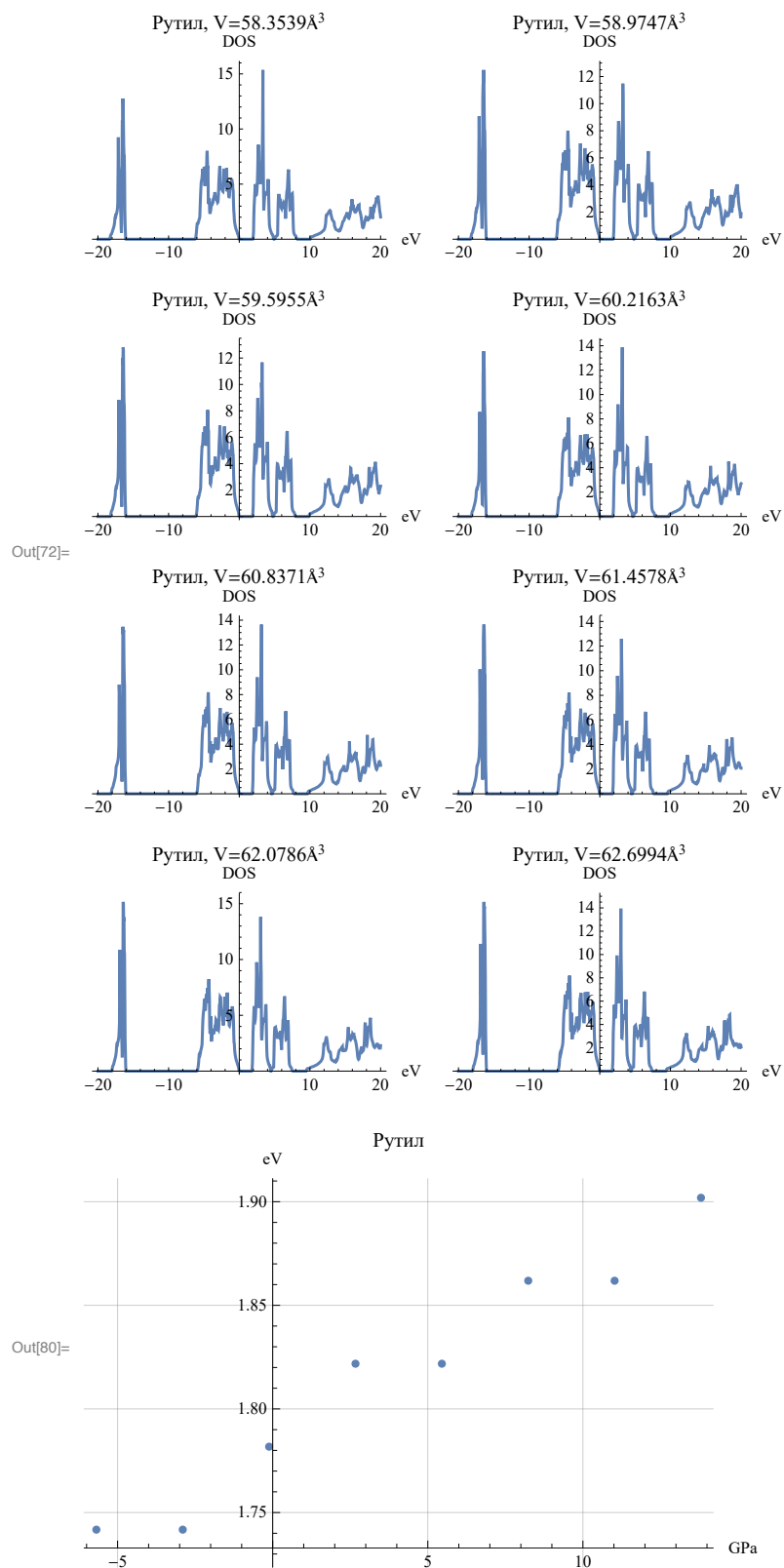
При этом мы получили функцию зависимости  $P(V)$  для анатаза (единственный аргумент  $x$  соответствует объему в  $\text{\AA}^3$ ):

Out[63]//TraditionalForm=

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

## Плотность состояний и электронные свойства рутила

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



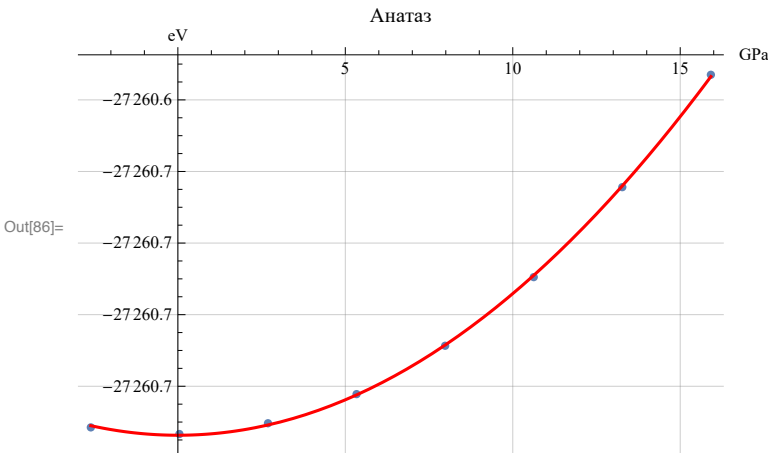
При этом мы так же получили функцию зависимости  $P(V)$  для рутила (единственный аргумент  $x$  соответствует объему в  $\text{\AA}^3$ ):

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.

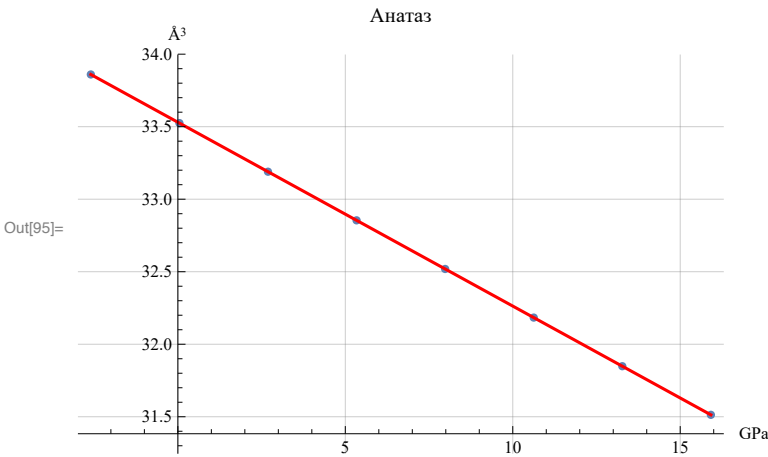


И таким образом мы получили функцию  $E_{\text{анатаз}}(P)$ :

Out[89]//TraditionalForm=

$$0.000395566 p^2 - 1.07926 \times 10^{-12} p - 27\,260.7$$

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



	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
Out[96]= 1	33.5306	$9.51518 \times 10^{-15}$	$3.52391 \times 10^{15}$	$3.52498 \times 10^{-92}$
x	-0.126753	$1.05685 \times 10^{-15}$	$-1.19935 \times 10^{14}$	$2.2679 \times 10^{-83}$

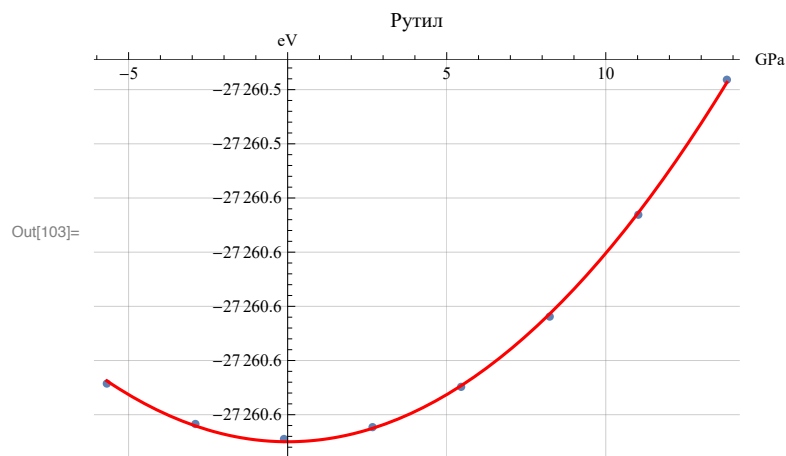
Таким образом мы получили функцию  $V_{\text{анатаз}}(P)$ :

Out[98]//TraditionalForm=

$$33.5306 - 0.126753 p$$

Производим аналогичные построения и расчеты для рутила:





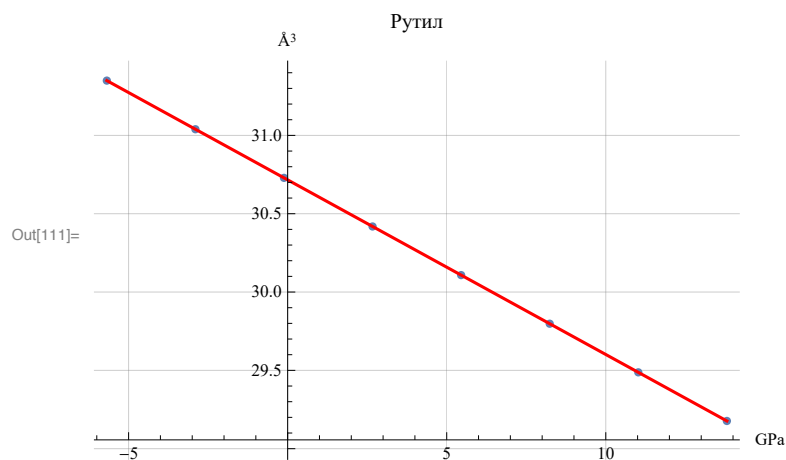
	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
Out[104]= a	0.000347884	$5.19072 \times 10^{-6}$	67.0204	$1.40034 \times 10^{-8}$
b	$-8.30231 \times 10^{-13}$	0.0000511206	$-1.62406 \times 10^{-8}$	1
c	-27260.6	0.000252159	$-1.08109 \times 10^8$	$1.28527 \times 10^{-39}$

$E_{\text{рутил}}(P)$ :

Out[106]//TraditionalForm=

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

$V_{\text{рутил}}(P)$ :



	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
Out[112]= 1	30.7161	$3.03937 \times 10^{-15}$	$1.01061 \times 10^{16}$	$6.33596 \times 10^{-95}$
x	-0.111474	$4.01879 \times 10^{-16}$	$-2.77383 \times 10^{14}$	$1.48193 \times 10^{-85}$

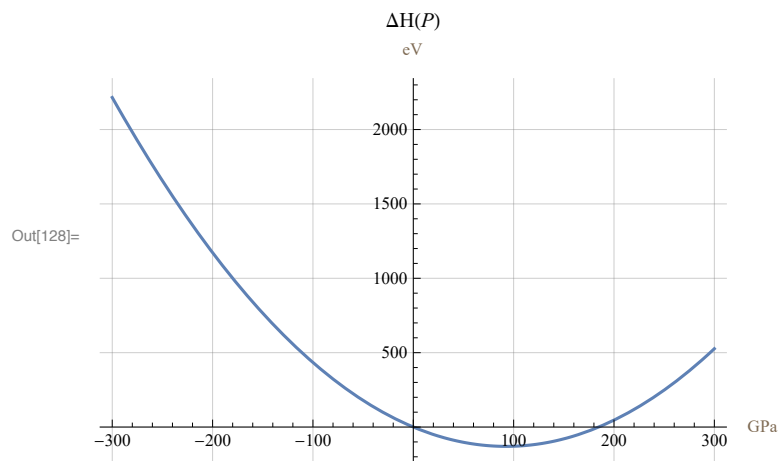
Out[114]//TraditionalForm=

$$30.7161 - 0.111474 p$$

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  $\Delta H$  становится нулевой мы получим давление фазового перехода. Далее приведем график данной функции:



Производная становится нулевой в точке:

Out[129]= 92.3932 GPa

Данное значение и является давлением фазового перехода. Таким образом мы получили искомые результаты.