

# TiX2-GGA-mGGA

Артём Алесеевич

December 2021

# Зміст

|          |  |          |
|----------|--|----------|
| <b>1</b> | <b>Літературний огляд досліджуваних систем</b>                               | <b>2</b> |
| 1.1      | Експериментальне та теоретичне дослідження електронної будови TiS2 . . . . . | 2        |
| <b>2</b> | <b>Density Functional Theory</b>   | <b>4</b> |
| 2.1      | Підхід Кона-Шама . . . . .   | 4        |
| 2.1.1    | Теореми Кона-Шама . . . . .  | 4        |
| 2.1.2    | Самоузгоджене рівняння Кона-Шама . . . . .                                   | 5        |
| 2.2      | Методи апроксимації $E_{xc}$ . . . . .                                       | 5        |
| 2.2.1    | LDA . . . . .  | 5        |
| 2.2.2    | GGA . . . . .  | 6        |
| 2.2.3    | meta-GGA . . . . .   | 6        |
| 2.2.3.1  | SCAN . . . . .   | 6        |
| 2.2.3.2  | SCAN+rVV10 . . . . .   | 7        |

# Розділ 1

## Літературний огляд досліджуваних систем

### 1.1 Експериментальне та теоретичне дослідження електронної будови $\text{TiS}_2$

Після відкриття А. Геймом та К. Новосьоловим графену у 2004 році [13], знову зріс інтерес до двохвимірних матеріалів, зокрема до дихалькогенідів перехідних металів та їх інтеркаляційних сполук, які дуже сильно досліджувались у 80-х роках. Ці сполуки мають формулу  $\text{MX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

Дослідження електронної будови  $\text{TiS}_2$  дали суперечливі висновки. З одного боку деякі розрахунки зонної структури приводять до непрямого перекриття  $p/d$  смуг між точками  $\Gamma$  та  $L$  в діапазоні від 0.2 до 1,5 еВ. Інші стверджують, що  $\text{TiS}_2$  є вузько-щілинним напівпровідником. Експериментальні данні отримані за допомогою фотоемісії вказують на те, що поведінка даної сполуки схожа на напівпровідникову [14] або ж напівметалічну [15]. Як відомо,  $\text{TiS}_2$  має високу електронну провідність без зовнішнього легування, однак походження цієї високої провідності, будь то напівметал або сильно легований напівпровідник, обговорюється протягом декількох десятиліть, але деякі недавні GW, DFT розрахунки в поєднанні з сканувальною зондовою мікроскопією, все ж таки, стверджують, що висока провідність обумовлена сильним самолікуванням [16].

Щодо прикладного застосування, то даний матеріал успішно використовується у літій-іонних акумуляторах у якості катода. Коефіцієнт дифузії літію у  $\text{TiS}_2$  порядку  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , на один — два порядки вище, ніж у широко використовуваних оксидних катодів. Недавні дослідження показують, що комірки  $\text{TiS}_2$  можуть зберігати більш ніж 50 % початкової ємності після 35 років зберігання. Однією з важливих причин, чому  $\text{TiS}_2$  був обраний як катодний матеріал для літій-іонних батарей, є те, що він має високу внутрішню електропровідність без зовнішнього

легування. Це відрізняється від деяких інших популярних катодів таких, як  $\text{LiFePO}_4$ , для яких низька провідність була головною проблемою.

У 2003 році метод низькотемпературного газофазного синтезу ( $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{TiS}_2 + 4\text{HCl}$ ), був успішно використаний для отримання нанотрубок на основі  $\text{TiS}_2$  [17]. Аналіз їх морфології і структури показав, що трубки складаються з співвісних шарів сульфиду титану (відстань між шарами становить 0,57 нм) з атомним співвідношенням  $\text{Ti}:\text{S} = 1:2$ , мають відкриті кінці, середні значення зовнішнього і внутрішнього діаметрів трубок складають 20 - 30 і 10 нм відповідно. У роботах [18, 19] були вивчені процеси інтеркалювання нанотрубок  $\text{TiS}_2$  літієм і воднем і обговорені можливості їх використання в якості матеріалів для водневих акумуляторів. Матеріалознавчі перспективи різних класів наноструктур багато в чому визначаються їх електронними властивостями, які можуть істотно відрізнятися від відповідних кристалічних (3D) фаз. Зазначені властивості в свою чергу залежать від атомної будови і геометрії наноструктур. Так, нанотрубки дисульфідів  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$  є напівпровідниками, причому в залежності від діаметра і атомної конфігурації стінок (так званої хіральності) величина забороненої щілини різко змінюється. Навпаки, всі  $\text{NbS}_2$ -нанотрубки за своїми провідними властивостями є металами [20, 21, 22].

## Розділ 2

# Density Functional Theory

Шляхом публікації двох статей Хохенбергом та Коном у 1964 році [1], а також Коном і Шамоном в 1965 році [2], теорія електронної будови вийшла на зовсім новий рівень. Мабуть, найважливішим є те, що ТФГ це теорія взаємодіючої та корельованої системи електронів. Версія ТФГ Кона-Шама використовує метод незалежних частинок; вона будує допоміжну систему, яка визначає точно електронну щільність та енергію фактично взаємодіючої системи.

В ТФГ Кона-Шама всі обмінні та кореляційні ефекти включені в обмінно-кореляційний функціонал  $E_{xc}[n]$ , котрий залежить від густини  $n(\mathbf{r})$  електронів.

## 2.1 Підхід Кона-Шама

Функціонал повної енергії може бути записаний, як [4]:

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r}')] + E_{ion}(R_i) \quad (2.1)$$

Де  $V_{ion}$  – повний електрон-іонний потенціал,  $E_{xc}[n(\mathbf{r}')]$  – обмінно-кореляційний функціонал,  $E_{ion}$  – кулонівська енергія,  $n(\mathbf{r})$  – електронна густина

### 2.1.1 Теореми Кона-Шама

**Перша теорема** говорить про те, що електронна щільність єдиним чином визначає оператор Гамільтона і, отже, всі характеристики системи. Не можуть існувати два різні зовнішні потенціали, що призводять до однієї і тієї ж електронної щільності основного стану системи, іншими словами, електронна щільність основного стану однозначно визначається зовнішнім потенціалом.

Знаючи потенціал, ми знаємо Гамільтоніан системи, відповідно можемо знайти хвильову функцію системи та всі властивості системи, що визначаються електронною щільністю основного стану. Перша теорема показує зв'язок між зовнішнім потенціалом та електронною щільністю основного стану.

**Друга теорема** функціонал енергії, що визначає енергію квантового стану системи, визначає мінімальну енергію тоді і тільки тоді, коли електронна густина, що входить у функціонал, є реальною густиною основного квантового стану. Таким чином, для знаходження точної енергії основного стану та його щільності, достатньо знати функціонал  $E[n]$ . Висновки цих теорем призводять до того, що для будь-якого зовнішнього потенціалу завжди можна знайти електронну густину та енергію основного стану, мінімізуючи цей функціонал.

### 2.1.2 Самоузгоджене рівняння Кона-Шама

Електронна щільність системи може бути знайдена з рішення самоузгодженого рівняння Кона-Шама, це впливає з наведених раніше теорем, яке можна записати так:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = e_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Де  $\psi_i$  – хвильова функція стану  $i$ ,  $e_i$  – власні значення,  $V_H$  – потенціал Хартирі, який відповідає за електронно-електронне відштовхування.

Явний вид обмінно-кореляційного потенціалу  $V_{XC}$  ми не можемо знати принципово, тому його задають формально, функціональною похідною:

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.3)$$

Для визначення об'ємно-кореляційного потенціалу використовують ряд наближень, про які ми поговоримо у наступному розділі.

## 2.2 Методи апроксимації $E_{xc}$

### 2.2.1 LDA

LDA (local density approximation) – це клас наближень для обмінно-кореляційної енергії  $E_{XC}$  у ТФГ, яка залежить виключно від електронної густини в кожній точці простору. Найуспішнішими локальними наближеннями є ті, що були отримані з моделі однорідного електронного газу (HEG) [1].

Можна записати наступний вираз для обмінно-кореляційної енергії:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.4)$$

Існує ряд параметрів для LDA, але ми їх не розглядатимемо.

## 2.2.2 GGA

GGA (generalized gradient approximations) – на відміну від LDA в даний клас наближень включено градієнтну поправку для електронної щільності. Це усуває деякі недоліки LDA. Для узагальненого градієнтного наближення ми можемо записати, що  $E_{xc}$  дорівнює деякій функції локальної щільності та її градієнта:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.5)$$

Найчастіше для розрахунків використовуються параметризації PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [3] та PW91 [5].

## 2.2.3 meta-GGA

Фактично meta-GGA - це розширене наближення GGA. В яке, як вхідні дані, входить щільність позитивної орбітальної кінетичної енергії [6, 7, 8].

У напівлокальному наближенні функціонал  $E_{xc}$  зводиться до єдиного інтегралу загального вигляду:

$$E_{XC}^{MGGA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau_{\sigma}(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Де  $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$  щільність кінетичної енергії зайнятих станів та визначається як:

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i\mathbf{k}} |\nabla \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

### 2.2.3.1 SCAN

SCAN (Strongly-constrained and appropriately-normed) meta-GGA, раніше розроблені meta-GGA функціонали виявилися менш точними для розрахунку критичних тисків у структурно-фазових переходах твердих тіл, а також для матеріалів з шаруватою структурою відомі, як Ван-дер-Ваальсовські матеріали. SCAN покликаний усунути цю проблему за допомогою додавання в обмінно-кореляційний функціонал безрозмірну змінну.  $\alpha$  [9]:

$$\alpha = (\tau - \tau^W)/\tau^{unif} > 0 \quad (2.8)$$

Де  $\tau^W = |\nabla n(\mathbf{r})|^2 / 8n(\mathbf{r})$  є одноорбітальною межею  $\tau$  та  $\tau^{unif} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}n(\mathbf{r})^{5/3}$  межа рівномірної щільності.

### 2.2.3.2 SCAN+rVV10

Складність опису "шаруватих" матеріалів виникає через нелокальну далекодіяну природу ван дер Ваальсовської взаємодії, а також через її більш слабкий зв'язок в порівнянні з хімічною. Повний облік взаємодії Ван дер Ваальса досягається такими дорогими методами, як Монте Карло (QMC) [10], одиничні та подвійні зв'язані кластери з перетурбованими трійками (CCSD(T)) [11] та інші, через їхню дорожнечу їх використовують тільки на строго обмежених системах. Поправка rVV10 має такі параметри як  $b$ , який відповідає за короткодійну поведінку нелокальної кореляційної енергії, а також  $C$ , що відповідає за так звану локальну заборонену зону. Ці параметри фітуються на S22. Набір даних тесту S22 [12] використовується для оцінки відносної точності методів vdW-DF, також обговорюються такі фактори, як масштабованість та переносність.



# Бібліографія

- [1] Hohenberg P., Khon W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. — 1964, V. 136.
- [2] Kohn W., L.J.Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. — 1965. — V. 140.
- [3] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 77, 3865 – 28 October 1996;
- [4] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // Rev. Mod. Phys. 64, 1045 – Published 1 October 1992
- [5] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B 46, 6671 – 15 September 1992
- [6] Swapan K. Ghosh and Robert G. Parr Phase-space approach to the exchange-energy functional of density-functional theory // Phys. Rev. A 34, 785 – Published 1 August 1986
- [7] A. D. Becke and M. R. Roussel Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model // Phys. Rev. A 39, 3761 – Published 1 April 1989
- [8] Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, and Gustavo E. Scuseria Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // Phys. Rev. Lett. 91, 146401 – Published 30 September 2003
- [9] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky, and John.P. Perdew Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // Phys. Rev. Lett. 115, 036402 – Published 14 July 2015
- [10] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal Quantum Monte Carlo simulations of solids // Rev. Mod. Phys. 73, 33 – Published 5 January 2001

- [11] Krishnan Raghavachari, Gary W., Trucks John, A.Pople, Martin Head-Gordon A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories // Chemical Physics Letters Volume 157, Issue 6, 26 May 1989, Pages 479-483
- [12] Petr Jurečka, Jiří Šponer, Jiří Černý and Pavel Hobza Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs // Physical Chemistry Chemical Physics Issue 17, 2006
- [13] K.S.Novoselov A.K.Geim S.V.Morozov D.Jiang Y.Zhang S.V.Dubonos S.V.Grigorieva A. A.Firsov Electric Field Effect in AtomicallyThin Carbon Films // Science Vol 306, Issue 5696, 22 Oct 2004 .
- [14] C. H. Chen, W. Fabian, F. C. Brown, K. C. Woo, B. Davies, B. DeLong, and A. H. Thompson Angle-resolved photoemission studies of the band structure of  $\text{TiSe}_2$  and  $\text{TiS}_2$  // Phys. Rev. B 21, 615 – Published 15 January 1980.
- [15] F.R. Shepherd, P.M. Williams Photoemission studies of the band structures of transition metal dichalcogenides. I. Groups IVA and IVB. //Journal of Physics C: Solid State Physics, 7 (23). 4416-4426.
- [16] Han Wang, Zhizhan Qiu, Weiyi Xia, Chen Ming, Yuyan Han, Liang Cao, Jiong Lu, Peihong Zhang, Shengbai Zhang, Hai Xu, and Yi-Yang Sun Semimetal or Semiconductor: The Nature of High Intrinsic Electrical Conductivity in  $\text{TiS}_2$  // The Journal of Physical Chemistry Letters 2019 10 (22), 6996-7001.
- [17] Jun Chen, Suo-Long Li, Zhan-Liang Tao and Feng Gao Low-temperature synthesis of titanium disulfidenanotubes // Chemical communication Issue 8, 2003.
- [18] J. Chen, Z.L. Tho, S.L. Li. // Angew. Chemie–Intern. Edit., 42, 2147, 2003.
- [19] J. Chen, S.L. Li. Z.L. Tao, Y. Shen, C.X. Cui. // J. Amer. Chem. Soc., 125, 5284c, 2003.
- [20] Gotthard Seifert, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Gerd Jungnickel, and Thomas Frauenheim Structure and Electronic Properties of  $\text{MoS}_2$  Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 85, 146 – Published 3 July 2000
- [21] Humberto Terrones and Mauricio Terrones Curved nanostructured materials // New J. Phys. 5 126, 2003.

- [22] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, S. Jungnickel, T. Frauenheim On the electronic structure of WS<sub>2</sub> nanotubes // Sol. St. Commun., 114, 245, 2000.