

Дипломна робота

Носенко Артем Олексійович

December 2021

Зміст

1	Вступ	2
1.1	Літературний огляд досліджуваних систем	4
1.1.1	TiS2	4
1.1.2	TiSe2	5
1.1.3	TiTe2	7
2	Density Functional Theory	9
2.1	Загальна теорія	10
2.1.1	Термодинаміка	10
2.1.2	Підхід Кона-Шема	14
2.2	Теореми Кона-Шема	16
2.2.1	Самоузгоджене рівняння Кона-Шема	17
2.3	Методи апроксимації E_{xc}	17
2.3.1	LDA	17
2.3.2	GGA	18
2.3.3	meta-GGA	18
2.3.3.1	SCAN	19
2.3.3.2	SCAN+rVV10	20

Розділ 1

Вступ

Після відкриття А. Геймом та К. Новосьоловим графену у 2004 році [1], знову зріс інтерес до двохвимірних матеріалів, зокрема до дихалькогенідів перехідних металів (Transition metal dichalcogenides) та їх інтеркаляційних сполук, які дуже сильно досліджувались у 80-х роках. Ці сполуки мають формулу MX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$). TMDS складаються з складених тришарових X-M-X і мають гексагональну або тригональну симетрію. Ці тришарові шари утримуються разом слабкими силами ван-дер-Ваальса, що дозволяє відшаровувати окремі тришарові шари і осаджувати ці шари на різні підкладки. Цей простий метод отримання наноструктур у поєднанні з багатими фізичними властивостями TMD роблять їх перспективними матеріалами для спінтроники, наноелектроніки, виробництва відновлюваної енергії, біохімічних застосувань, а також для valleytronics – абсолютно нового підходу до квантових обчислень.

Ключовою особливістю, загальною для багатьох матеріалів TMD, є впорядкування хвилі щільності заряду (CDW), яке часто виникає поблизу над-

провідності. Типовим прикладом є 1T-TiSe₂, в якому перехід у стан CDW відбувається при $T_{CDW} \approx 200\text{K}$. Нижче T_{CDW} TiSe₂ кристалізується в форму надрешітки 2x2x2 CDW з симетрією P-3c1 (165 просторова симетрія), в той час як неспотворений кристал при $T > T_{CDW}$ має симетрію P-3m1 (164 просторова симетрія). Нижче переходу питомий опір сильно зростає.

Споріднені сполуки 1T-TiS₂ і 1T-TiTe₂ отримують з TiSe₂ шляхом ізова-лентної заміни Te і S на Se відповідно. Сполуки мають ту ж кристалічну структуру, що і 1T-TiSe₂ в умовах навколишнього середовища. Однак, на відміну від TiSe₂, 1T-TiTe₂ не проявляє ніякого CDW в об'ємі при низьких температурах. Нещодавно було показано, що (2x2) CDW може з'являтися тільки в моношарах TiTe₂ (P. Chen та ін.). Експериментальна ситуація з TiS₂ більш суперечлива. Досі обговорюється, чи має він напівпровідникову або напівметалічну природу. Частина фазової діаграми TiSe_{2-x}S_x до $x < 0,34$ була нещодавно вивчена за допомогою ARPES і STM. Автори бачили, що CDW поступово пригнічується. Екстраполюючи свої результати, автори дійшли висновку, що CDW звертається в нуль при легуванні, близькому до $x = 1$.

Оскільки модуляція щільності заряду та спотворення структури в стані CDW відбуваються одночасно, рушійна сила переходу CDW все ще обговорюється. Було запропоновано кілька механізмів, включаючи фононну конденсацію, екситонний механізм, зонну нестійкість Яна-Теллера, орбітальне впорядкування, взаємодія нестійкостей Купера і частинок-дірок.

Метою данної роботи є вивчення зонної структури основного стану сполук TiS₂ TiSe₂ TiTe₂ за допомогою meta-GGA функціоналів з включенням Хубардовської взаємодії.

1.1 Літературний огляд досліджуваних систем

1.1.1 TiS₂

Дослідження електронної будови TiS₂ дали суперечливі висновки. З одного боку деякі розрахунки зонної структури приводять до непрямого перекриття p/d смуг між точками Γ та L в діапазоні від 0.2 до 1,5 eV. Інші стверджують, що TiS₂ є вузько-щілинним напівпровідником. Експериментальні данні отримані за допомогою фотоемісії вказують на те, що поведінка даної сполуки схожа на напівпровідникову [2] або ж напівметалічну [3]. Як відомо, TiS₂ 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 самолегкуванням [4].

Щодо прикладного застосування, то даний матеріал успішно використовується у літій-іонних акумуляторах у якості катода. Коефіцієнт дифузії літію у TiS₂ порядку $10^{-8} - 10^{-7}$ см²/с, на один — два порядки вище, ніж у широко використовуваних оксидних катодів. Недавні досліді показують, що комірки TiS₂ можуть зберігати більш ніж 50 % початкової ємності після 35 років зберігання. Однією з важливих причин, чому TiS₂ 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 LiFePO₄, 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 TiS_2 [5]. Аналіз їх морфології і структури показав, що трубки складаються з співвісних шарів сульфїду титану (відстань між шарами становить 0,57 нм) з атомним співвідношенням $\text{Ti:S} = 1:2$, мають відкриті кінці, середні значення зовнішнього і внутрішнього діаметрів трубок складають 20 - 30 і 10 нм відповідно. У роботах [6, 7] були вивчені процеси інтеркалювання нанотрубок 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 дисульфїдів Mo, W є напівпровідниками, причому в залежності від діаметра і атомної конфїгурації стїнок (так званої хїральності) величина забороненої щїлини різко змінюється. Навпаки, всі NbS_2 -нанотрубки за своїми провідними властивостями є металами [8, 9, 10].

1.1.2 TiSe_2

Дїхалькогенїди перехїдних металів групи IVB, такі як TiSe_2 , кристалїзуються в шаруватї квазїдвумернї структури, в яких перехїдний метал титану октаєдрично координується шїстьма атомами халькогену, так званою структурою 1Т. послїдовнї "сендвіч-плити" Se-Ti-Se з ковалентно-їонними зв'язками роздїленї зазором ван-дер-Ваальса, що є причиною високої анїзотропїї і вели-

кої стабільності поверхні [001] на слібі. Незважаючи на те, що існує гарне загальне розуміння електронної структури цих матеріалів, все ще залишаються відкритими питання, наприклад, чи утворюють стехіометричні сполуки, отримані з Ti, напівметали або непрямі напівпровідники при кімнатній температурі. Наприклад, відомо, що TiTe_2 утворює півметал з невеликим перекриттям між смугами, отриманими з Te-5p і Ti-3d [11, 12], складовими близько 600 meV . TiS_2 , з іншого боку, являє собою непрямий напівпровідник з невеликим зазором близько 300 meV між відповідними смугами [13, 14]. Найбільш складним з'єднанням цього сімейства є TiSe_2 , розташоване між TiTe_2 і TiS_2 . Оскільки селен менш електронегативний, ніж сірка, очікується, що ширина забороненої зони в TiSe_2 менше, ніж у TiS_2 , або навіть відсутня. Розрахунки зонної структури і вимірювання фотоemisії з кутовим дозволом [15, 16, 17, 18] призвели до того, що TiSe_2 являє собою півметал з невеликим перекриттям між максимумом валентної зони в центрі зони Бріллюена Γ і мінімумом зони провідності на границі зони Бріллюена L . Цей результат підтверджується новітніми експериментами з оптичної спектроскопії. Однак вимірювання фотоemisії у 2002 р. [19, 20] прийшли до висновку, що існує дуже маленька ширина забороненої зони між A і L . Проблема такого аналізу полягає в тому, як дослідити незайняту зону провідності і визначити її мінімум і ширину забороненої зони за допомогою фотоemisійної спектроскопії.

Ця проблема може бути вирішена шляхом заповнення найнижчої зони провідності TiSe_2 електронами, щоб зробити її вимірною для фотоemisії, наприклад, при особливих обставинах шляхом теплового заселення або за допомогою фізичної абсорбції полярних молекул на Ван-дер-ваальсову поверх-

ню. Дійсно, такий ефект спостерігався при адсорбції H_2O на поверхні TiSe_2 . Особливо виявлено, що випромінювання Ti-3d дуже чутливе до впливу води. Якщо TiSe_2 є напівпровідниковим, така зміна заповнення смуг повинна бути викликана вигином смуги, викликаним поверхневим диполем, тобто накопиченням або виснаженням поверхневого шару носіями і інвертуванням або навіть виродженням поверхні напівпровідника.

1.1.3 TiTe_2

Багато матеріалів MX_2 демонструють переходи з хвильовою щільністю заряду (CDW), але це не відноситься до об'ємного TiTe_2 [11, 21, 22, 23]. Цікавим контрастним випадком є пов'язаний з ним матеріал TiSe_2 , який демонструє об'ємний $(2 \times 2 \times 2)$ перехід CDW при 205K [24]. Об'ємний TiSe_2 являє собою непрямий напівпровідник з крихітним зазором, що розділяє зони провідності і валентності [25]. Незважаючи на відсутність відповідного вкладення поверхні Фермі, крихітний непрямий зазор може опосередковувати взаємодію Яна-Теллера або екситонну взаємодію, яка може призвести до переходу CDW [25]. Навпаки, зв'язок в TiTe_2 менш іонний, ніж в TiSe_2 . Зазор повинен істотно відрізнятися, і насправді матеріал являє собою метал або напівметал з негативною шириною забороненої зони близько -0.8 [?]. Однак отримані поверхні Фермі не мають областей, придатних для нестінгу. Таким чином, в TiTe_2 не очікується і не спостерігається CDW відповідно до традиційної картини. Як TiTe_2 , так і TiSe_2 складаються з шарів, вільно укладених один на одного, і при переході від 3D до 2D не очікується ніяких значних електронних ефектів. Дійсно, одношаровий TiSe_2 показує перехід CDW всього на 27K до

вище температури об'ємного переходу [26]. Дивно, що дослідження засноване на фотоемісійній спектроскопії з кутовим дозволом (ARPES) і скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії (STM / STS), показує, що одношаровий TiTe_2 демонструє перехід CDW (2×2), але двошаровий і багат шаровий TiTe_2 не показують пов'язаних переходів. Одношаровий TiTe_2 , мабуть, ілюструє появу нової фізики в 2D-межі. Аномальна поведінка одного шару TiTe_2 ставить під сумнів більш широку проблему механізмів CDW в цілому.

Розділ 2

Density Functional Theory

Переважаюча теоретична картина твердотільних та / або молекулярних систем включає неоднорідний електронний газ: набір взаємодіючих точкових електронів, що рухаються квантово-механічно в потенційному полі набору атомів, які вважаються статичними (наближення Борна–Оппенгеймера). Рішення таких моделей зазвичай вимагає використання схем апроксимації, з яких найбільш основною являється апроксимація незалежних електронів, теорія Хартрі і теорія Хартрі–Фока — зазвичай викладаються студентам на курсах фізики і хімії. Однак існує інший підхід-теорія функціоналу щільності (DFT), яка за останні тридцять років або близько того все частіше стає методом який обирають для вирішення завдань розрахунку багаточастинкових систем. Цей метод має подвійну перевагу: він дозволяє вирішувати багато завдань з досить високою точністю, а також є простим в обчислювальному відношенні (простіше навіть, ніж схема Хартрі). Незважаючи на ці переваги, він відсутній у більшості програм бакалаврату та багатьох програм магістратури, з якими ми знайомі.

2.1 Загальна теорія

У цьому розділі представлено єдине трактування термодинаміки і теорії функціоналу щільності. Для простоти спочатку буде розглянуто випадок класичної взаємодіючої системи точкових частинок. Читачеві рекомендується мати на увазі електронні системи, які будуть предметом наступного розділу. Таким чином, рів. 2.1–2.7, які будуть виведені тут з використанням класичних позначень, в рівній мірі застосовні до квантово-механічних систем, де гільбертовий простір з його операторами положення і імпульсу замінює класичний фазовий простір і його скалярні координати.

2.1.1 Термодинаміка

Ми розпочнемо з переосмислення рівнянь термодинаміки в застосунку до квантовомеханічних систем. Спочатку розглянемо класичну систему з N взаємодіючих частинок в об'ємі V . Гамільтоніан такої системи буде наступним:

$$\mathcal{H}_{mb} = \mathcal{T} + \mathcal{U}, \quad (2.1)$$

де $\mathcal{T} = \sum_i \mathbf{p}_i^2/2m$ – кінетична енергія i -тої частинки та $\mathcal{U} = \sum_{i<j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – енергія взаємодії у вигляді простого парного потенціалу $u(r)$. Тут \mathbf{p}_i та \mathbf{r}_i – координата та імпульс у просторі, m – її маса. Ми розглянемо великий канонічний ансамбль, де система знаходиться у контакті з джерелом тепла з температурою T і з частинковим резервуаром з хімічним потенціалом μ . Як вже відомо з статистичної фізики потенціал вільної енергії у даному випадку задається наступним чином:

$$\Omega(\mu, T, V) = -T \log \Xi, \quad (2.2)$$

де Ξ функція омега-розподілу:

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} \frac{1}{M!} Tr \exp \left(-\frac{\mathcal{H}_{mb} - \mu M}{T} \right), \quad (2.3)$$

температура вказана в одиницях енергії (тобто $k_B = 1$), а класичний слід, Tr , представляє $6M$ -мірний інтеграл по фазовому простору (поділ на $M!$ компенсує подвійний підрахунок станів багатьох тіл нерозрізнених частинок).

З цих визначень безпосередньо випливає, що математичне очікування числа частинок в системі задається похідною від омега-потенціалу, $N = \langle M \rangle = -(\partial \Omega / \partial \mu)$. Опуклість термодинамічного потенціалу [27] дає, що N являється функцією μ . Інші часткові похідні Ω дають значення додаткових фізичних величин, таких як ентропія S та тиск P це може бути узагальнено таким чином $d\Omega = -Nd\mu - SdT - PdV$

В різних контекстах ми повинні використовувати різні ансамблі. Наприклад, при дослідженні системи в якій кількість частинок постійна, а хімічний потенціал ні, то краще використовувати вільну енергію Геймгольца, яку можна отримати з омега-потенціалу Ω за допомогою перетворення Лежандра: $F(N, T, V) = \Omega(\mu(N), T, V) + \mu(N)N$. Тут $\mu(N)$ більше не являється незалежною змінною, але функція N отримується за допомогою інвертування співвідношення $N = N(\mu, T, V) = \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$. Похідна F по відношенню до "нової" вільної змінної N дорівнює до "старої" змінної μ . Інші похідні змінних не змінюються. Тому ми можемо записати наступне $dF = \mu dN - SdT - PdV$.

Для порівняння з DFT буде корисно зробити варіацію обратного

перетворення Лежандра, яке виражає потенційну енергію Ω у термінах вільної енергії F і визначемо наступну омега-потенційну функцію, якак залежить явно від μ та N :

$$\Omega_\mu \equiv F(N, T, V) - \mu N \quad (2.4)$$

Ця функція дає початковий омега-потенціал рівняння 2.2 при мінімізації відносно N , тобто коли похідна $(\partial F / \partial N) - \mu$ зникає, що еквівалентно умові $N = N(\mu, T, V)$ за звичаї, яке використовується у обратному перетворені Лежандра. Для геометричної інтерпретації перетворення Лежандра дивіться рис.

2.1

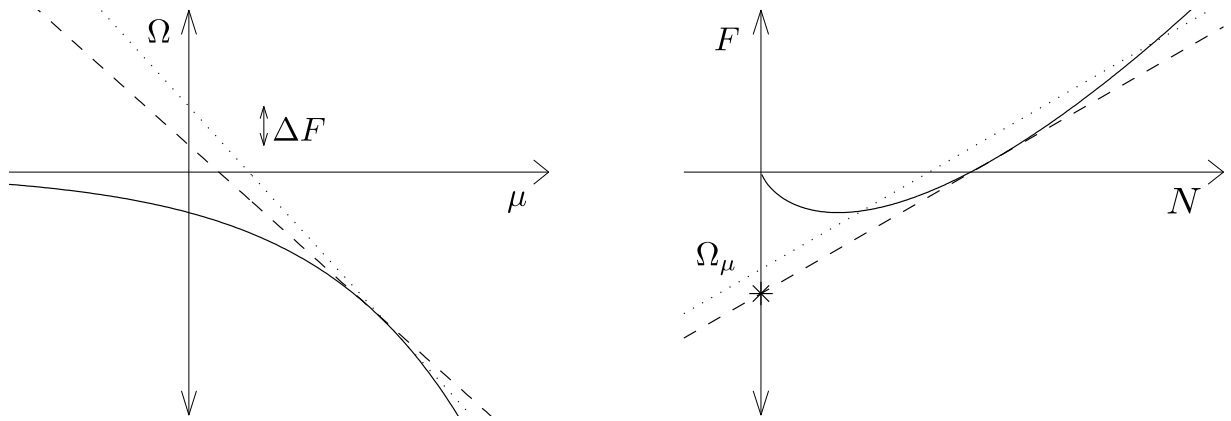


Рис. 2.1: (а) Перетворення Лежандра, яке дає $F(N)$, відповідає опису кривої $\Omega\mu$ властивостями її дотичних: мінус їх нахили $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)$. та їх перетину з енергетичної віссю, $F = \Omega + \mu N$. Той факт, що похідна $\Delta F/\Delta N$ дорівнює μ , слідує з постановки питання: якщо дві сусідні прямі перетинають енергетичну вісь на відстані ΔF один від одного і мають нахили, які відрізняються на ΔN , на якій відстані від осі вони будуть перетинати один одного? (b) Зворотне перетворення Лежандра з $F(N)$ в $\Omega(\mu)$ має аналогічну інтерпретацію. Мінімізація, запропонована в рівнянні. 2.4 відповідає вивченню сімейства ліній з фіксованим нахилом μ , які проходять через точки N, F на кривій вільної енергії. Їх перетин, має мінімум (зазначений зірочкою) для тієї лінії, яка є дотичною до кривої.

2.1.2 Підхід Кона-Шема

Наведене вище обговорення можна досить просто узагальнити на обробку частинок у зовнішньому потенціалі $v(\mathbf{r})$. Гамільтоніан багатьох тіл тепер дорівнює

$$\mathcal{H}_{mb} = \mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{U}, \quad (2.5)$$

де $\mathcal{V} = \sum_{i=0}^M v(\mathbf{r}_i)$ – потенційна енергія. Омега-потенціал і омега-функція були визначені як рів.2.2 та 2.4, але зараз вони залежать від потенціальної функції $v(\mathbf{r})$, а не сколярного об'єму V . Тому $\Omega = \Omega(\mu, T, [v(\mathbf{r})])$ тепер є функціоналом $v(\mathbf{r})$, а тако ж функцією μ і T – квадратні дужки позначають функціональні змінні.

Як добре відомо, потенціал $v(\mathbf{r})$ – це енергія, яка вимірюється з довільного джерела, тобто Зміщення потенціалу на постійну величину не впливає на фізику системи. Тут зручно встановити цей початок координат в хімічному потенціалі, тобто прийняти $\mu = 0$. Еквівалентно, можна визначити нову функціональну змінну як $v(\mathbf{r}) - \mu$, оскільки Ω залежить тільки від цієї різниці, а не від $v(\mathbf{r})$ і μ окремо.

Функціональна похідна Ω за новою змінною дає розподіл щільності частинок, $n(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$, де $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ неперевірена щільність. Використовуючи (функціональне) перетворення Лежандра, як зазначено вище, ми можемо визначити нову вільну енергію, яка залежить від $n(\mathbf{r})$, а не від $v(\mathbf{r})$, і називається вільною енергією Хоенберга-Кона:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = \Omega[v(\mathbf{r})] - \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

де зміною температури у явному вигляді ми знехтували і $v(\mathbf{r})$ з правої части-

ни обрана так, щоб відповідати заданому $n(\mathbf{r})$ (такий вибір можливий лише із-за загальної опуклості вільної енергії). Частина та функціональна похідна $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ задається звичайним правилом перетворення Лежандра, як: $dF_{HK} = -SdT - \int v(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Пряме узагальнення функції вільної енергії це і є функціонал вільної енергії:

$$\Omega[n(\mathbf{r})] \equiv F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Якщо цей функціонал мінімізувати відносно $n(\mathbf{r})$ і при постійному $v(\mathbf{r})$ то функціонал вільної енергії дорівнює омега-потенціалу. Існування функціоналу $n(\mathbf{r})$ з цією властивістю є одним з основних принципів DFT і є другою теоремою Хоенберга–Кона (див. наступний параграф).

Обговорення теореми Хоенберга–Кона, тим не менш, важливо навіть у введенні до DFT на основі перетворення Лежандра, оскільки процедура мінімізації вільної енергії, втілена в ньому, є центральною як для формування фізичної інтуїтивної картини DFT, так і для розробки ефективних чисельних схем для вирішення рівнянь DFT в практиці.

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

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

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r}')] + E_{ion}(R_i) \quad (2.8)$$

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

2.2 Теорема Кона-Шема

Шляхом публікації двох статей Хохенбергом та Коном у 1964 році [28], а також Коном і Шемом в 1965 році [29], в яких доказувались теореми завдяки яким теорія функціоналу густини вийшла на новий рівень. Ці теореми встановлюють точну відповідність між електронною щільністю, зовнішнім потенціалом і хвильовою функцією.

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.

2.2.1 Самоузгоджене рівняння Кона-Шема

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

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = e_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Де ψ_i – хвильова функція стану i , e_i – власні значення, V_H – потенціал Хартірі, який відповідає за електронно-електронне відштовхування.

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

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

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

2.3 Методи апроксимації E_{xc}

2.3.1 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) [28].

Можна записати наступний вираз для обмінно-кореляційної енергії:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.11)$$

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

2.3.2 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:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Найчастіше для розрахунків використовуються параметризації PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [30] та PW91 [31].

2.3.3 meta-GGA

Фактично meta-GGA - це розширене наближення GGA. В яке, як вхідні дані, входить щільність позитивної орбітальної кінетичної енергії [32, 33, 34].

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

$$E_{XC}^{MGGA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau_\sigma(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.13)$$

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

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i\mathbf{k}} |\nabla \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

2.3.3.1 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. α [35]:

$$\alpha = (\tau - \tau^W) / \tau^{unif} > 0 \quad (2.15)$$

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

Відомі багато особливостей точного функціоналу E_{xc} . неемпіричні функціонали, побудовані для задоволення точних обмежень на цей функціонал щільності, надійні в широкому діапазоні систем (наприклад, атомів, молекул, твердих тіл і поверхонь), включаючи багато, які не схожі на ті, для яких ці функціонали були протестовані і підтверджені. У цьому розділі ми більш глибоко розкриємо імплементацію функціоналу, який вперше задовольняє всім відомим можливим точним обмеженням [ADD LIST] і відповідним чином нормується в системах, для яких напівлокальні функціонали можуть бути точними або надзвичайно точними.

Запишемо кореляційну енергію ϵ_c на один електрон 2.18. Також намалює-

мо "correlation enhancement factor" $F_{xc}(r_s, \xi, s, a)$ в наближенні низької густини $r_s \rightarrow \infty$ [ADD GRAPH] та інтерполяційну/екстрополяційну функцію $f_x(a)$ та $f_c(a)$. Тут $\xi = (n_\uparrow - n_\downarrow)/(n_\uparrow + n_\downarrow)$ спін поляризація, $r_s = (4\pi n/3)^{-1/3}$, і $s = |\nabla n|/2(3\pi^2)^{-1/3}n^{4/3}$, α – безрозмірний параметр 2.15.

Полулокальний обмінно-кореляційний функціонал можна записати наступним чином (знехтуємо $\nabla \xi$ та припустимо що параметр α однаковий для спін-непарлєзаціних густин $2n_\uparrow$ та $2n_\downarrow$):

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_{xc} = \int d^3r n \epsilon_x(n) F(r_s, \xi, s, a) \quad (2.16)$$

Де $\epsilon_x^{unif} = -(3/4\pi)(3\pi^2 n)^{1/3}$ обмінна енергія на електрон однорідного електронного газу. Кореляційну частину можна записати як:

$$E_c[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n \epsilon_c(r_s, \xi, s, a) \quad (2.17)$$

SCAN ϵ_c має наступну форму:

$$\epsilon_c = \epsilon_c^1 + f_c(\alpha)(\epsilon_c^0 - \epsilon_c^1) \quad (2.18)$$

2.3.3.2 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) [36], одиничні та подвійні зв'язані кластери з перетурбованими трійками (CCSD(T)) [37] 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 [38] використовується для оцінки відносної точності методів vdW-DF, також обговорюються такі фактори, як масштабованість та переносність.

Бібліографія

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] 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 TiSe_2 and TiS_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 615–624, Jan 1980.
- [3] F. R. Shepherd and 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*, vol. 7, pp. 4416–4426, dec 1974.
- [4] H. Wang, Z. Qiu, W. Xia, C. Ming, Y. Han, L. Cao, J. Lu, P. Zhang, S. Zhang, H. Xu, and Y.-Y. Sun, “Semimetal or semiconductor: The nature of high intrinsic electrical conductivity in TiS_2 ,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, pp. 6996–7001, 11 2019.
- [5] J. Chen, S.-L. Li, Z.-L. Tao, and F. Gao, “Low-temperature synthesis of titanium disulfide nanotubes,” *Chem. Commun.*, pp. 980–981, 2003.

- [6] J. Chen and Li, “Lithium intercalation in open-ended TiS_2 nanotubes,” *Angewandte Chemie*, pp. 2147–2151, 2003.
- [7] D. R. Williams and R. W. Heidebrecht, “Total synthesis of (+)-4,5-deoxyneodolabelline,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 1843–1850, 02 2003.
- [8] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, “Structure and electronic properties of MoS_2 nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 146–149, Jul 2000.
- [9] H. Terrones and M. Terrones, “Curved nanostructured materials,” *New Journal of Physics*, vol. 5, pp. 126–126, oct 2003.
- [10] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, “On the electronic structure of WS_2 nanotubes,” *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 245–248, Apr 2000.
- [11] D. K. G. de Boer, C. F. van Bruggen, G. W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G. A. Sawatzky, H. W. Myron, D. Norman, and H. Padmore, “Titanium ditelluride: Band structure, photoemission, and electrical and magnetic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 6797–6809, Jun 1984.
- [12] R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt, E. Bucher, and S. Hüfner, “Complete band-structure determination of the quasi-two-dimensional fermi-liquid reference compound TiTe_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2453–2465, Jul 1996.

- [13] A. Zunger and A. J. Freeman, “Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals investigation of the electronic structure and properties of TiS_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 906–924, Jul 1977.
- [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 TiSe_2 and TiS_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 615–624, Jan 1980.
- [15] A. Zunger and A. J. Freeman, “Band structure and lattice instability of TiSe_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 17, pp. 1839–1842, Feb 1978.
- [16] O. Anderson, R. Manzke, and M. Skibowski, “Three-dimensional and relativistic effects in layered 1T-TiSe_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2188–2191, Nov 1985.
- [17] O. Anderson, G. Karschnick, R. Manzke, and M. Skibowski, “The phase transition in the electronic structure of 1T-TiSe_2 ,” *Solid State Communications*, vol. 53, no. 4, pp. 339–342, 1985.
- [18] T. Pillo, J. Hayoz, H. Berger, F. Lévy, L. Schlapbach, and P. Aebi, “Photoemission of bands above the fermi level: The excitonic insulator phase transition in $1\text{T} - \text{TiSe}_2$,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 16213–16222, Jun 2000.
- [19] K. Rossnagel, L. Kipp, and M. Skibowski, “Charge-density-wave phase transition in $1\text{T} - \text{TiSe}_2$: excitonic insulator versus band-type jahn-teller mechanism,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 235101, May 2002.
- [20] T. E. Kidd, T. Miller, M. Y. Chou, and T.-C. Chiang, “Electron-hole coupling

- and the charge density wave transition in TiSe_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 226402, May 2002.
- [21] Y. Arnaud and M. Chevreton, “Etude comparative des composés TiX_2 ($x = \text{S, Se, Te}$). structures de TiTe_2 et TiSe_2 ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 2, pp. 230–239, 1981.
- [22] Y. Koike, M. Okamura, T. Nakanomyo, and T. Fukase, “Log t dependence of resistivity and negative magnetoresistance in the layered compound TiTe_2 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 52, no. 2, pp. 597–604, 1983.
- [23] P. B. Allen and N. Chetty, “ TiTe_2 : Inconsistency between transport properties and photoemission results,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 14855–14859, Nov 1994.
- [24] F. J. Di Salvo, D. E. Moncton, and J. V. Waszczak, “Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 14, pp. 4321–4328, Nov 1976.
- [25] K. Rossnagel, “On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 213001, may 2011.
- [26] P. Chen, Y. H. Chan, M. H. Wong, X. Y. Fang, M. Y. Chou, S. K. Mo, Z. Hussain, A. V. Fedorov, and T. C. Chiang, “Dimensional effects on the charge density waves in ultrathin films of TiSe_2 ,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 6331–6336, 10 2016.
- [27] M. Valiev and G. W. Fernando, “Generalized kohn-sham density-functional theory via effective action formalism,” 1997.

- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sep 1992.
- [32] S. K. Ghosh and R. G. Parr, “Phase-space approach to the exchange-energy functional of density-functional theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 34, pp. 785–791, Aug 1986.
- [33] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model,” *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 3761–3767, Apr 1989.
- [34] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146401, Sep 2003.
- [35] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, “Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 036402, Jul 2015.

- [36] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, “Quantum monte carlo simulations of solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 33–83, Jan 2001.
- [37] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, “A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories,” *Chemical Physics Letters*, vol. 157, no. 6, pp. 479–483, 1989.
- [38] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý, and P. 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,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 1985–1993, 2006.