

# Дипломна робота

Носенко Артем Олексійович

December 2021

# Зміст

<b>1</b>	<b>Вступ</b>	<b>2</b>
1.1	Літературний огляд досліджуваних систем . . . . .	3
1.1.1	TiS2 . . . . .	3
1.1.2	TiSe2 . . . . .	5
1.1.3	TiTe2 . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Density Functional Theory</b>	<b>8</b>
2.1	Загальна теорія . . . . .	9
2.1.1	Термодинаміка . . . . .	9
2.2	Підхід Кона-Шама . . . . .	12
2.2.1	Теорема Кона-Шама . . . . .	12
2.2.2	Самоузгоджене рівняння Кона-Шама . . . . .	13
2.3	Методи апроксимації $E_{xc}$ . . . . .	13
2.3.1	LDA . . . . .	13
2.3.2	GGA . . . . .	14
2.3.3	meta-GGA . . . . .	14
2.3.3.1	SCAN . . . . .	15
2.3.3.2	SCAN+rVV10 . . . . .	15

# 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  $\text{MX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ ). ТМДС складаються з складених тришарових  $\text{X-M-X}$  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 ТМД роблять їх перспективними матеріалами для спінтроніки, наноелектроніки, виробництва відновлюваної енергії, біохімічних застосувань, а також для valleytronics – абсолютно нового підходу до квантових обчислень.

Ключовою особливістю, загальною для багатьох матеріалів ТМД, є впорядкування хвилі щільності заряду (CDW), яке часто виникає поблизу надпровідності. Типовим прикладом є  $1\text{T-TiSe}_2$ , в якому перехід у стан CDW відбувається при  $T_{\text{CDW}} \approx 200\text{K}$ . Нижче  $T_{\text{CDW}}$   $\text{TiSe}_2$  кристалізується в форму надрешітки  $2 \times 2 \times 2$  CDW з симетрією  $\text{P-3c1}$  (165 просторова симетрія), в той час як неспотворений кристал при  $T > T_{\text{CDW}}$  має симетрію  $\text{P-3m1}$  (164

просторова симетрія). Нижче переходу питомий опір сильно зростає.

Споріднені сполуки  $1\text{T-TiS}_2$  і  $1\text{T-TiTe}_2$  отримують з  $\text{TiSe}_2$  шляхом ізова-  
лентної заміни  $\text{Te}$  і  $\text{S}$  на  $\text{Se}$  відповідно. Сполуки мають ту ж кристалічну  
структуру, що і  $1\text{T-TiSe}_2$  в умовах навколишнього середовища. Однак, на  
відміну від  $\text{TiSe}_2$ ,  $1\text{T-TiTe}_2$  не проявляє ніякого CDW в об'ємі при низьких  
температурах. Нещодавно було показано, що  $(2 \times 2)$  CDW може з'являтися  
тільки в моношарах  $\text{TiTe}_2$  (P. Chen та ін.). Експериментальна ситуація з  $\text{TiS}_2$   
більш суперечлива. Досі обговорюється, чи має він напівпровідникову або на-  
півметалічну природу. Частина фазової діаграми  $\text{TiSe}_{2-x}\text{S}_x$  до  $x < 0,34$  була  
нещодавно вивчена за допомогою ARPES і STM. Автори бачили, що CDW  
поступово пригнічується. Екстраполюючи свої результати, автори дійшли ви-  
сновку, 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 обгово-  
рюється. Було запропоновано кілька механізмів, включаючи фононну кон-  
денсацію, екситонний механізм, зонну нестійкість Яна-Теллера, орбітальне  
впорядкування, взаємодія нестійкостей Купера і частинок-дірок.

Метою данної роботи є вивчення зонної структури основного стану спо-  
лук  $\text{TiS}_2$   $\text{TiSe}_2$   $\text{TiTe}_2$  за допомогою meta-GGA функціоналів з включенням  
Хубардовської взаємодії.

## 1.1 Літературний огляд досліджуваних систем

### 1.1.1 $\text{TiS}_2$

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 отри-

мані за допомогою фотоемісії вказують на те, що поведінка даної сполуки схожа на напівпровідникову [2] або ж напівметалічну [3]. 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 [4].

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  $\text{TiS}_2$  [5]. 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 [6, 7] 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 Mo, W є напівпровідниками, причому в залежності від діаметра і атомної конфігурації стінок (так званої хіральності) величина забороненої щілини різко змінюється. Навпаки, всі NbS<sub>2</sub>-нанотрубки за своїми провідними властивостями є металами [8, 9, 10].

### 1.1.2 TiSe<sub>2</sub>

Діхалькогеніди перехідних металів групи IVB, такі як TiSe<sub>2</sub>, кристалізуються в шаруваті квазідвумерні структури, в яких перехідний метал титану октаедрично координується шістьма атомами халькогену, так званою структурою 1T. послідовні "сендвіч-плити" Se-Ti-Se з ковалентно-іонними зв'язками розділені зазором ван-дер-Ваальса, що є причиною високої анізотропії і великої стабільності поверхні [001] на слєбі. 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<sub>2</sub> утворює півметал з невеликим перекриттям між смугами, отриманими з Te-5p і Ti-3d [ADD REF], складовими близько 600 . TiS<sub>2</sub>, з іншого боку, являє собою непрямий напівпровідник з невеликим зазором близько 300 між відповідними смугами [ADD REF]. Найбільш складним з'єднанням цього сімейства є TiSe<sub>2</sub>, розташоване між TiTe<sub>2</sub> і TiS<sub>2</sub>. Оскільки селен менш електронегативний, ніж сірка, очікується, що ширина забороненої зони в TiSe<sub>2</sub> менше, ніж у TiS<sub>2</sub>, або навіть відсутня. Розрахунки зонної структури [ADD REF!!!!] і вимірювання фотоемісії з кутовим дозволом [ADD REF!!!!] призвели до того, що TiSe<sub>2</sub> являє собою півметал з невеликим перекриттям між максимумом валентної зони в центрі зони Бріллюена  $\Gamma$  і мінімумом зони провідності на границі зони Бріллюена  $L$ . Цей результат підтверджується новітніми експериментами з оптичної спе-

ктроскопії [ADD REF!!!]. Однак недавні вимірювання фотоемісії [ADD REF!!!] 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 фотоемісійної спектроскопії.

Ця проблема може бути вирішена шляхом заповнення найнижчої зони провідності  $\text{TiSe}_2$  електронами, щоб зробити її вимірною для фотоемісії, наприклад, при особливих обставинах шляхом теплового заселення або за допомогою фізичної абсорбції полярних молекул на Ван-дер-ваальсову поверхню. Дійсно, такий ефект спостерігався при адсорбції  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхні  $\text{TiSe}_2$ . Особливо виявлено, що випромінювання  $\text{Ti-3d}$  дуже чутливе до впливу води. Якщо  $\text{TiSe}_2$  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 $\text{TiTe}_2$

Багато матеріалів  $\text{MX}_2$  демонструють переходи з хвильовою щільністю заряду (CDW), але це не відноситься до об'ємного  $\text{TiTe}_2$  [ADD REF!!!]. Цікавим контрастним випадком є пов'язаний з ним матеріал  $\text{TiSe}_2$ , який демонструє об'ємний  $(2 \times 2 \times 2)$  перехід CDW при 205K [ADD REF]. Об'ємний  $\text{TiSe}_2$  являє собою непрямий напівпровідник з крихітним зазором, що розділяє зони провідності і валентності [ADD REF!!!]. Незважаючи на відсутність відповідного вкладення поверхні Фермі, крихітний непрямий зазор може опосередковувати взаємодію Яна-Теллера або екситонну взаємодію, яка може призвести до переходу CDW [ADD REF!!!]. Навпаки, зв'язок в  $\text{TiTe}_2$  менш іонний, ніж в  $\text{TiSe}_2$ . Зазор повинен істотно відрізнятись, і насправді матеріал являє собою метал або напівметал з негативною шириною забороненої зони близько -0.8

[ADD REF!!!]. Однак отримані поверхні Фермі не мають областей, придатних для нестінгу. Таким чином, в  $\text{TiTe}_2$  не очікується і не спостерігається CDW відповідно до традиційної картини. Як  $\text{TiTe}_2$ , так і  $\text{TiSe}_2$  складаються з шарів, вільно укладених один на одного, і при переході від 3D до 2D не очікується ніяких значних електронних ефектів. Дійсно, одношаровий  $\text{TiSe}_2$  показує перехід CDW всього на 27K до вище температури об'ємного переходу [ADD REF!!!]. Дивно, що дослідження засноване на фотоемісійній спектроскопії з кутовим дозволом (ARPES) і скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії (STM / STS), показує, що одношаровий  $\text{TiTe}_2$  демонструє перехід CDW ( $2 \times 2$ ), але двошаровий і багатшаровий  $\text{TiTe}_2$  не показують пов'язаних переходів. Одношаровий  $\text{TiTe}_2$ , мабуть, ілюструє появу нової фізики в 2D-межі. Аномальна поведінка одного шару  $\text{TiTe}_2$  ставить під сумнів більш широку проблему механізмів CDW в цілому. [ADD REF!!!]



## 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. [ADD EQUATION!!!], 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  $\mu$ . 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  $\Xi$  функція омега-розподілу:

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

температура вказана в одиницях енергії (тобто  $k_B = 1$ ), а класичний слід,  $\text{Tr}$ , 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 [ADD REFERENCE] дає, що  $N$  являється функцією  $\mu$ . Інші часткові похідні  $\Omega$  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  $\Omega$  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  $\mu$ . Інші похідні змінних не змінюються. Тому ми можемо записати наступне  $dF = \mu dN - SdT - PdV$ .

Для порівняння з DFT буде корисно зробити варіацію оберненого перетворення Лежандра, яке виражає потенційну енергію  $\Omega$  у термінах вільної енергії  $F$  і визначимо наступну омега-потенційну функцію, яка залежить явно від  $\mu$  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 оберненому перетворенні Ле-

жандра. Для геометричної інтерпретації перетворення Лежандра дивіться рис. 2.1

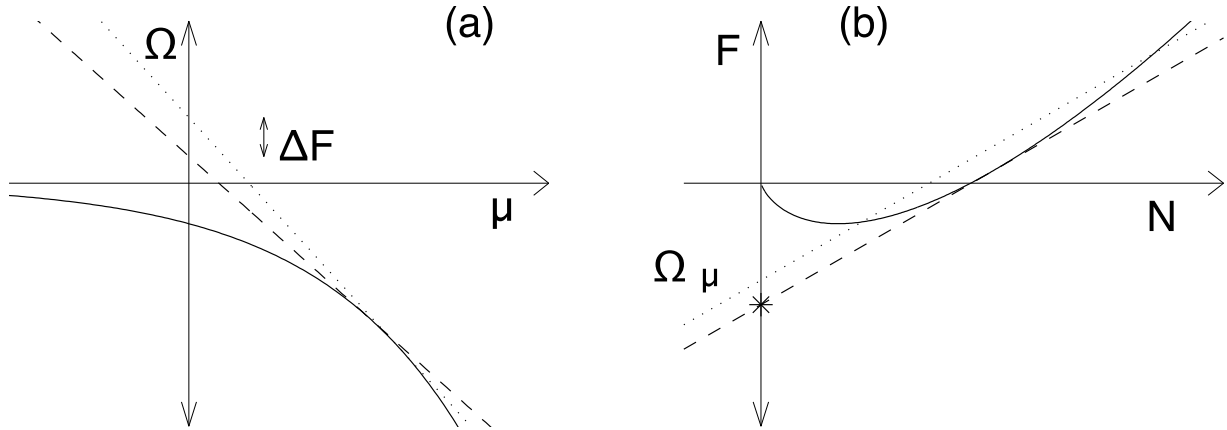


Рис. 2.1: (а) Перетворення Лежандра, яке дає  $F(N)$ , відповідає опису кривої  $\Omega\mu$  властивостями її дотичних: мінус їх нахили  $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)$ . та їх перетину з енергетичною віссю,  $F = \Omega + \mu N$  Той факт, що похідна  $\Delta F/\Delta N$  дорівнює  $\mu$ , слідує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

Шляхом публікації двох статей Хохенбергом та Коном у 1964 році [11], а також Коном і Шаом в 1965 році [12], 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 ви-

користовує 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.

## 2.2 Підхід Кона-Шама

Функціонал повної енергії може бути записаний, як [14]:

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r}')] + E_{ion}(R_i) \quad (2.5)$$

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

### 2.2.1 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.

## 2.2.2 Самоузгоджене рівняння Кона-Шама

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

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = e_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Де  $\psi_i$  – 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:

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

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) [11].

Можна записати наступний вираз для обмінно-кореляційної енергії:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.8)$$

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:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Найчастіше для розрахунків використовуються параметризації PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [13] та PW91 [15].

### 2.3.3 meta-GGA

Фактично meta-GGA - це розширене наближення GGA. В яке, як вхідні дані, входить щільність позитивної орбітальної кінетичної енергії [16, 17, 18].

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

$$E_{XC}^{MGGA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau_{\sigma}(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.10)$$

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

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i\mathbf{k}} |\nabla \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

### 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.  $\alpha$  [19]:

$$\alpha = (\tau - \tau^W) / \tau^{unif} > 0 \quad (2.12)$$

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.

### 2.3.3.2 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) [20], одиничні та подвійні зв'язані кластери з перетурбованими трійками (CCSD(T)) [21] 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 [22] 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 S.V.Grigorieva A. A.Firsov Electric Field Effect in AtomicallyThin Carbon Films // Science Vol 306, Issue 5696, 22 Oct 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  $\text{TiSe}_2$  and  $\text{TiS}_2$  // Phys. Rev. B 21, 615 – Published 15 January 1980.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Jun Chen, Suo-Long Li, Zhan-Liang Taoa and Feng Gaoa Low-temperature synthesis of titanium disulfidenanotubes // Chemical communication Issue 8, 2003.
- [6] J. Chen, Z.L. Tho, S.L. Li. // Angew. Chemie-Intern. Edit., 42, 2147, 2003.
- [7] J. Chen, S.L. Li. Z.L. Tao, Y. Shen, C.X. Cui. // J. Amer. Chem. Soc., 125, 5284c, 2003.

- [8] Gotthard Seifert, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Gerd Jungnickel, and Thomas Frauenheim Structure and Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 85, 146 – Published 3 July 2000
- [9] Humberto Terrones and Mauricio Terrones Curved nanostructured materials // New J. Phys. 5 126, 2003.
- [10] 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.
- [11] Hohenberg P., Khon W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. – 1964, V. 136.
- [12] Kohn W., L.J.Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140.
- [13] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 77, 3865 – 28 October 1996;
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 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

- [17] 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
- [18] 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
- [19] 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
- [20] 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
- [21] 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
- [22] Petr Jurečka, Jiří Šponer, Jiří Černýa 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