

Практикум по квантовой химии твердого тела

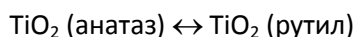
Методическое пособие

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 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 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.

Целью Вашей работы является теоретическое описание изменений, происходящих в системе анатаз-рутил при приложении высокого давления.

Вам предстоит решить следующие задачи:

- 1) Расчет электронной структуры 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.

Порядок работы

Для работы Вам понадобится следующее свободно распространяемое ПО:

- 1) PuTTY
- 2) WinSCP

Также для обработки данных Вам понадобится любой программный комплекс, обеспечивающий обработку таблично заданных функций (MS Excel, Origin Pro и т.п.).

1. С помощью PuTTY подключитесь по SSH к расчетному серверу (адрес сервера, логин и пароль будут предоставлены Вам отдельно):



2. По умолчанию Вы находитесь в своем домашнем каталоге. Создайте каталог `fplo_calc` и перейдите в него:
`mkdir fplo_calc`
`cd fplo_calc`
3. Создайте каталоги `anatase` и `rutile`:
`mkdir anatase`
`mkdir rutile`
4. Перейдите в каталог `anatase`:
`cd anatase`
Вам будет необходимо провести расчеты для разных объемов элементарной ячейки – поэтому удобно будет создать ряд каталогов, в каждом из которых будет проведен один расчет. Объем элементарной ячейки анатаза по экспериментальным данным составляет $134.099 \text{ \AA}^3$, поэтому создайте каталог `134.099` и перейдите в него:
`mkdir 134.099`
`cd 134.099`
5. Запустите псевдографический редактор исходных данных:
`fedit`
6. Вы попадаете в окно с информацией о создании новых файлов:

```

root@centos:~/fplo_calc/anatase/134.099
fplo5.00-20 OUTPUT
e(X)it
[...]
release      : 20

-----
| date       : Wed Dec  7 13:35:35 2016
| host       : centos
|-----
File =.sym does not exist, will create it!
File =.sym created!
File =.in does not exist, will create it!
File =.basis does not exist, will create it!

-----
Writing =.basis ...!
End Writing =.basis!

-----
File =.basis created!
TERMINATION: Normal : File =.in created!
-----STDERR:

STATUS: OK (5.00-20:M-CPA)

```

7. Нажмите **X** для выхода в основное меню (жирным шрифтом в псевдографическом редакторе выделены горячие клавиши):

```

root@centos:~/fplo_calc/anatase/134.099
MAIN MENU
[Q]uit/save (+) Symmetry (B)asis (H)elp
GENERAL DATA
(S)pin sorts      : 1 (I)nitia! polarization : f
(K)-mesh subdivision : 12 12 12 (O)ccupied bands : -1
(N)umber of iterat. : 30 (A)ccuracy of density : 1.e-6
(T)otal energy calc. : t A(C)uracy of Etot : 1.e-8
Conver(G)ence condit : Density (-) options : ...
(F)ourier-comp of Ewald : -500
(R)elativistic : scalar relativistic
(V)xc-version : Perdew Wang 92 (Y) spin moment : 1.0
(W) fixed spin mom. : f
RELATIVISTIC SETTINGS
Spin (P)opulation analysis : medium approximation (less expensive)
Q(U)antization-axis : 0 0 1
OTHERS
[...]
STATUS: OK (5.00-20:M-CPA)

```

8. Теперь Вам необходимо задать основные параметры расчета: количество **k**-точек, в котором будет проводиться расчет, спиновой поляризации, используемом обменно-корреляционном функционале (XC), количестве итераций, методах оценки сходимости, кристаллической структуре соединения и информацию об используемом базисе. Расчет, как Вы помните, проводится по следующей схеме:
 - Проводится решение уравнений Кона-Шема в заданном Вами количестве **k**-точек. Обычно задают не сами **k**-точки, а количество точек в сетке по каждой из осей зоны Бриллюэна (ЗБ) – ПО само создаст трехмерную сетку и выделит точки из неприводимой части ЗБ. Оптимальным является использование примерно эквидистантной сетки – поэтому количество точек в сетке по каждой из осей должно быть примерно пропорционально модулю соответствующего вектора обратного пространства. Для решения этих уравнений нужны данные о кристаллической структуре (они определяют потенциал, создаваемый ядрами, и количество электронов), базис (он определяет Гильбертово пространство, в котором и решаются уравнения Кона-Шема), функционал XC, а также параметры итерационного процесса –

число итераций и критерий сходимости. Результатом анализа уравнений Кона-Шема является, фактически, электронная плотность и полная энергия Вашего соединения. На этом же этапе можно рассчитать и плотность состояний/уровень Ферми.

- На втором этапе мы можем, при необходимости, решать уравнения Кона-Шема для других **k**-точек с уже фиксированной плотностью – так мы получаем развертку зонной структуры по основным линиям симметрии ЗБ. Этот функционал в практикуме Вам использовать не придется.
 - Результаты расчета можно использовать в качестве стартовых при небольших изменениях начальных условий – например, при изменении объема элементарной ячейки.
9. Приступаем к вводу основных данных для анатаза. Кстати, Вы всегда можете вызвать справку нажатием клавиши **H**.
- И рутил, и анатаз являются диамагнетиками, и расчет следует проводить с одним типом спина (**Spin Sorts = 1**).
 - Решетка анатаза объемно-центрированная, т.е. модули всех базисных векторов ЗБ одинаковы. В связи с этим выбираем разбиение ЗБ (**k-mesh subdivision**) на сетку с одинаковым количеством точек по каждой оси: например, **8 8 8**. Для рутила с примитивной решеткой это не так (см.ниже)!
 - Максимальное количество итераций (**Number of iterat.**) укажите равным **45**.
 - Нам необходим расчет полной энергии – в пункте **Total Energy Calculation** должно быть указано **t**.
 - Условие сходимости (**Convergence condit.**) – выбирайте сходимость по электронной плотности (**Density**)
 - Начальная спиновая поляризация (**Initial polarization**) – **f**, у Вас только один тип спинов.
 - Занятые зоны (**Occupied bands**) – оставьте их заполнение автоматике (**-1**).
 - Условия сходимости по плотности/энергии (**Accuracy**) можно не менять (**$10^{-6}/10^{-8}$** соответственно).
 - Число членов ряда Фурье при выполнении суммирования по Эвальду (**Fourier comp of Ewald**) – пусть рассчитывает автоматика (**-500**).
 - В разделе **Options (-)** выберите пункт **CALC_DOS** – это обеспечит расчет плотности состояний.

```

root@centos:~/fplo_calc/anatase/134.099

e(X)it                                     (H)elp

OPTIONS

(0) CALC DOS : [X] (1) BEB : [ ]
(2) FULLBZ : [ ] (3) BASIS_OPTIMIZATION : [X]
(4) EMPTY_LATTICE_TEST : [ ] (5) VAT_IN_CORE_ONLY : [ ]
(6) PLOT_REALFUNC : [ ] (7) PLOT_BASIS : [X]
(8) TEST_LOI : [ ] (9) TEST_DIAGNO : [ ]
(A) TEST_SYMMETRIZATION : [ ] (B) TEST_HS_SYM : [ ]
(C) PROT_PRINT_BASIS : [ ] (D) PROT_MAKELATTICE : [ ]
(E) PROT_STRUCTURE_PRNT : [ ] (F) PROT_TCI : [ ]
(G) PROT_CPA : [ ] (I) PROT_CPAEFITER : [ ]
(J) PRCA : [ ] (K) NO_SYMMETRYTEST : [ ]
(L) NO_POTENTIAL : [ ] (M) NO_3CI : [ ]
(N) NO_CORE : [ ] (O) NO_VAT : [ ]
(P) NO_POPANAL : [ ] (Q) NO_LOI : [ ]
(R) NO_BASIS : [ ] (S) NO_EFCH : [ ]
(T) NO_CUT_STOP : [ ] (U) EXPORT_V3_DENSFILE : [ ]
(V) X0_LOOP : [ ]

STATUS: OK (5.00-20:M-CPA)

```

- Учет релятивистских эффектов – оставьте **scalar relativistic** (расчет 4-х компонентных векторов долог, да и не нужен для наших целей).
- XC функционал – **Perdew Wang 92** (они обычно обозначаются по авторам и – иногда - году, как в данном примере).
- Спиновый момент на ячейку и фиксация спинового момента – можно не трогать, у Вас нет спиновой поляризации.
- Установки полностью релятивистского режима – можно не трогать В результате Вы получите следующие параметры:

```

root@centos:~/fplo_calc/anatase/134.099

MAIN MENU
[ ] (Q)uit/save (+) Symmetry (B)asis (H)elp

GENERAL DATA

(S)pin sorts : 1 (I)nitial polarization : f
(K)-mesh subdivision : 8 8 8 (O)ccupied bands : -1
(N)umber of iterat. : 45 (A)ccuracy of density : 1.e-6
(T)otal energy calc. : t A(C)curacy of Etot : 1.e-8
Conver(G)ence condit : Density

(R)elativistic : scalar relativistic
(V)xc-version : Perdew Wang 92
(W) fixed spin mom. : f (Y) spin moment : 1.0

RELATIVISTIC SETTINGS

Spin (P)opulation analysis : medium approximation (less expensive)
Q(U)antization-axis : 0 0 1

OTHERS
[...]

STATUS: OK (5.00-20:M-CPA)

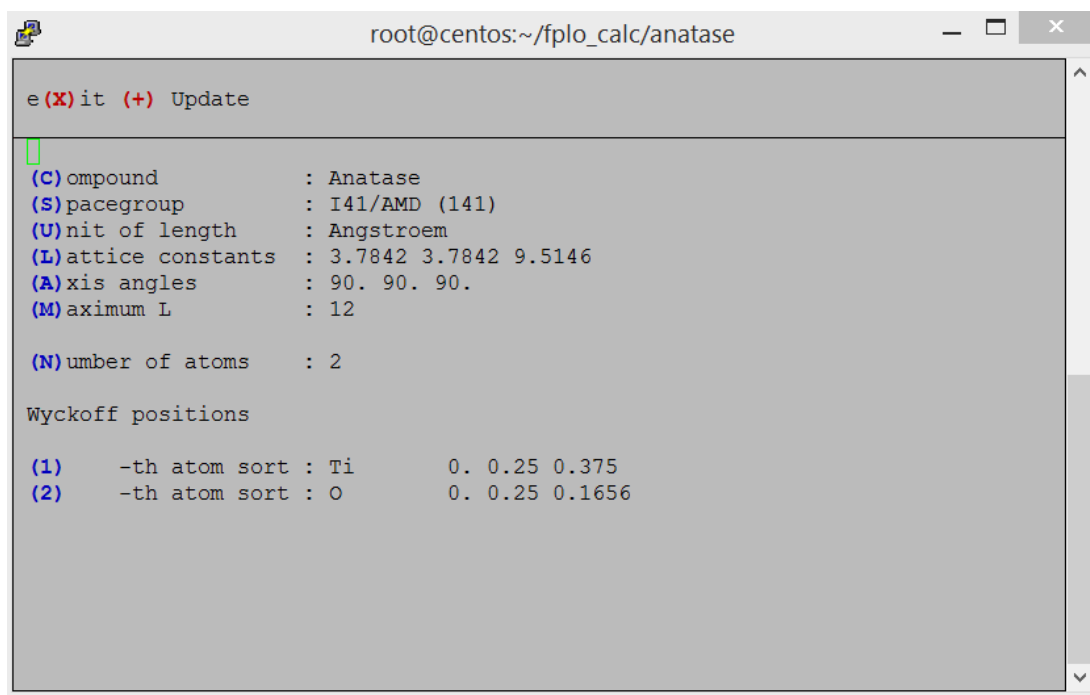
```

10. Теперь можно приступать к вводу информации о структуре. Нажмите + для входа в модуль **Symmetry**:

- Измените название расчета (**Compound** - например, на Anatase).
- Поменяйте единицы длины (**Unit of Length**) с боровских радиусов на ангстремы.

- Теперь можно ввести структурные данные. Ниже приведены данные и для рутила, и для анатаза:

Анализ	
Пространственная группа (Space Group)	<i>I4₁/amd</i> (№141)
Параметры элементарной ячейки (Lattice constants)	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
Рутит	
Пространственная группа (Space Group)	<i>P4₂/mnm</i> (№136)
Параметры элементарной ячейки (Lattice constants)	4.585 Å, 4.585 Å, 2.953 Å
Углы в элементарной ячейке (Axis angles)	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



- Теперь нажмите + для обновления данных и выйдите из модуля Symmetry.

11. Осталось разобраться с базисом. Нажмите B.

- Вам предлагается базис по умолчанию. Подробные данные о типах используемых орбиталей доступны в Help, мы же просто согласимся с базисом по умолчанию и нажмем X:

```
root@centos:~/fplo_calc/anatase
BASIS DEFINITION
(:) e(X)it (H)elp
BASIS and COMPRESSION
(1) Ti basis      : 1s2s2p:: (3s3p) / 4s4p3d +
    Ti compression : -1. 1.16125307 1.12742334 1.21837014
    Ti equivalences :
(2) O basis      : 1s:: / 2s2p3d +
    O compression : 1.15851976 1.206102 1.38568879
    O equivalences :
STATUS: OK (5.00-20:M-CPA)
```

12. Теперь выйдите из редактора (нажмите **Q** и потом обязательно согласитесь с сохранением – нажмите **y**).

13. Запустите расчет в фоновом режиме

```
fplo > anatase0.out &
```

14. Расчет может идти до часа. Вы можете проверять ход вычислений просмотром последних линий файла вывода:

```
tail anatase0.out
```

или проверкой активности процесса:

```
ps -A | grep fplo
```

или выводом строк со значениями полной энергии:

```
grep EE anatase0.out
```

15. После завершения процесса необходимо убедиться в достижении сходимости:

```
tail anatase0.out
```

```
-----
-----
Writing =.basis ...!
End Writing =.basis!
-----
-----
```

```
CPU      : total fplo calculation: cpu time:          2174.00 sec
```

```
TERMINATION: Finished : SCF calculation
```

И лучше убедиться в сходимости с помощью:

```
grep "last deviation" anatase0.out
```

```
...
iteration 23 dimension 5 last deviation u= 0.20E-03
iteration 24 dimension 5 last deviation u= 0.53E-04
iteration 25 dimension 5 last deviation u= 0.21E-04
iteration 26 dimension 5 last deviation u= 0.70E-05
```

```
iteration 27 dimension 5 last deviation u= 0.39E-05
iteration 28 dimension 5 last deviation u= 0.15E-05
iteration 29 dimension 5 last deviation u= 0.76E-06
```

Как Вы видите, в последней итерации отклонение менее 10^{-6} .

В файле вывода *anatase0.out* Вы найдете информацию об уровне Ферми (Fermi level), полной энергии (EE) и много других полезных данных. Файлы с плотностью состояний записаны в том же каталоге как *+dos.**, общая плотность состояний – в файле *+dos.total*. Вы можете скачать файлы себе на компьютер с помощью утилиты WinSCP. **Учтите, что все энергии приведены в Хартри (Ha, 1 Ha = 27.211385 эВ = 2625.49962 кДж/моль).** Кстати, полную энергию анатаза Вы можете вывести на экран с помощью:

```
grep EE anatase0.out
```

...

```
EE:      -2003.62785548      2017.93061767      -3908.58634703      -112.97212612
EE:      -2003.62785727      2017.93050291      -3908.58621084      -112.97214934
EE:      -2003.62785704      2017.93052620      -3908.58623563      -112.97214761
EE:      -2003.62785656      2017.93057245      -3908.58628583      -112.97214319
EE:      -2003.62785674      2017.93055094      -3908.58626289      -112.97214480
```

Вам нужна первая колонка, последняя строка (это соответствует последней итерации).

16. Теперь Вы можете моделировать деформацию анатаза. Строго говоря, для каждого деформированного состояния надо определять оптимальную метрику ячейки и координаты атомов – но мы будем просто изменять объем ячейки с пропорциональным уменьшением параметров. Для этого перейдите на уровень выше в дереве каталогов и создайте 7 каталогов для разных объемов ячейки с шагом 1% (от $0.94 V_0$ до $1.01 V_0$, пропуская собственно значение $V_0 = 134.099$ – Вы с ним уже работали).

```
mkdir 126.053
mkdir 127.394
mkdir 128.735
mkdir 130.076
mkdir 131.417
mkdir 132.758
mkdir 135.440
```

В каждом каталоге Вам надо будет повторить расчет. Для этого:

- Переходите в нужный каталог:
`cd 126.053`
- Копируете исходные данные из каталога 134.099:
`cp ../134.099/=.* ./`
- Запускаете *fedit* и в модуле **Symmetry** исправляете значение параметров ячейки в предположении изотропной деформации (например, для объема $126.053 = 0.94 V_0$ все три параметра должны быть домножены на $\sqrt[3]{0.94} = 0.9796$).
- Запускаете расчет:
`fplo > anatase0.out &`
- Одновременно Вы можете запустить до 4-х расчетных процессов.

17. После завершения расчетов Вы можете построить зависимость полной энергии от объема $E(V)$. Учтите, что полная энергия приводится к примитивной ячейке анатаза (две формульных единицы TiO_2), а рассчитанный Вами объем соответствует кристаллографической ячейке (4 формульных единицы TiO_2). Удобнее всего привести все параметры к одной формульной единице TiO_2 (т.е. $EE_1 = \frac{EE}{2}, V_1 = \frac{V}{4}$). Постройте эту

зависимость и аппроксимируйте ее (например, параболой). Приведите этот рисунок в отчете.

18. Понятно, что $\frac{\partial E}{\partial V} = P$. Таким образом, после аппроксимации и дифференцирования зависимости Вы получаете зависимость равновесного давления от объема формульной единицы $P(V)$. Рассчитайте объемный модуль упругости вблизи равновесного состояния:

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

Не ошибитесь с единицами расчета! Приведите результат в отчете. Сравните полученную величину с модулем Юнга для анатаза.

19. Теперь постройте плотности состояний (в файле *+dos.total* они представлены в виде двух колонок – энергия, плотность состояний). Определите зависимость ширины запрещенной зоны E_g от давления (давление для каждого равновесного объема определяйте так, как указано в п.18). Приведите изображение в отчете. Каковы электронные свойства анатаза и как они меняются с давлением?
20. Повторите расчет и все прочие операции для рутила. Учтите, что ячейка рутила – примитивная (число формульных единиц 2), так что при пересчете энергии и объема на формульную единицу используйте соотношения $EE_1 = \frac{EE}{2}, V_1 = \frac{V}{2}$. Используйте для рутила следующее разбиение по **k**-точкам: 6 6 10 (это обеспечивает практически эквидистантную сетку в 3Б).
21. Теперь определите зависимость $E(P)$ для каждой из фаз. Для нахождения зависимости $E(P)$ рассчитайте $\frac{\partial E}{\partial V} = P(V)$ и постройте зависимость $E(P)$ в явном виде. Дополнительно для каждой из фаз определите зависимость $V(P)$. Далее постройте зависимость $\Delta H(P)$ для реакции перехода рутил-анатаз:

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

Определите давление, при котором ΔH становится нулевой – это и есть примерное давление фазового перехода. В отчете приведите изображения зависимостей $E(P)$, $V(P)$ и $\Delta H(P)$.

22. Ура! Вы выполнили практикум!