

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**IDEĀLA UN DEFEKTĪVA SVINA CIRKONĀTA
ATOMĀRA UN ELEKTRONISKĀ STRUKTŪRA:
APRĒĶINI NO PIRMAJEM PRINCIPIEM**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Aleksejs Gopejko**
Stud. apl. ag05001
Darba vāditājs: Roberts Eglītis
Dr. fiz.
LU CFI vad. pētnieks

RĪGA 2007

Anotācija

Aprēķini no pirmajiem principiem ir viena no plašāk izmantojamām metodēm atšķirīgu materiālu teorētiskiem pētījumiem. Šajā darbā CRYSTAL programma tika izmantota, lai izpildītu aprēķinus no pirmajiem principiem. Šī programma izmanto kvantu ķīmijas metodes, kuras ir bāzētas uz Hartri-Foka un blīvuma funkcionāļa teorijas metodēm.

Šajā darbā ideāla un defekta saturoša (F -centru) svina cirkonāta (PZO) atomāras un elektroniskās struktūras apjomā un (001) virsmā tika aprēķinātas. Iegūti rezultāti ir salīdzināti ar stroncija titanāta (STO) un svina titanāta (PTO) aprēķiniem.

Teorētisko aprēķinu rezultāti, kuri ir iegūti ar CRYSTAL programmas palīdzību, ir kvalitatīvā saskaņā ar zināmajiem eksperimentālajiem rezultātiem.

Atslēgvardi: PbZrO_3 , $\text{PbZrO}_3(001)$ virsma, aprēķini no pirmajiem principiem, hibrīdu apmaiņas-korelācijas funkcionālis, atomārā struktūra, elektroniskā struktūra, F -centrs.

Abstract

Calculations from the first-principles are widely used techniques for theoretical investigation of various materials. In this work CRYSTAL program has been applied to perform the first-principle calculations. Quantum chemistry approaches based on Hartree-Fock and density functional theory methods are implemented in this program.

Atomic and electronic structures of bulk and (001) surface of ideal and defective (*F*-center) lead zirconate (PZO) have been calculated. The obtained results are compared with similar results calculated on strontium titanate (STO) and lead titanate (PTO).

Results calculated by means of CRYSTAL program are in qualitative agreement with published experimental data.

Key words: PbZrO_3 , $\text{PbZrO}_3(001)$ surface, first-principles calculations, hybrid exchange-correlation functionals, atomic structure, electronic structure, *F*-center.

Diplomdarba aprobācija

Konferences:

22nd ISSP Conference (Riga, Latvia, March, 2006).

A. Gopejenko, R.I. Eglitis, and S. Piskunov, "Electronic Structure of Pure and Defective PbZrO₃: First-Principles Calculations". Abstracts: p. 17.

The 4th International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2006 (Riga, Latvia, April, 2006).

A. Gopeyenko, S. Piskunov and Yu. N. Shunin, „*Ab initio* Calculations of Atomic and Electronic Structure of Pure and Defective PbZrO₃”. Abstracts: p. 18.

23rd ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2007).

A. Gopejenko, R.I. Eglitis, and S. Piskunov, "*Ab initio* Calculations of Perfect and Defective PbZrO₃ Surfaces". Abstracts: p. 18.

International Workshop "Fundamental Physics of Ferroelectrics", (Williamsburg, VA, USA, February, 2007).

R.I. Eglitis, A. Gopejenko, S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, and J. Lee, "Electronic Structure of Perfect and Defective PbZrO₃(001): *Ab initio* Simulations”. Abstracts: p. 37-38.

The 5th International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2007 (Riga, Latvia, April, 2007).

A. Gopeyenko, S. Piskunov, R.Eglitis and Yu. N. Shunin, „*Ab initio* Calculations of Perfect and Defective PbZrO₃(001) Surfaces”. Abstract: p. 13-14.

Publikācijas:

A. Gopeyenko, S. Piskunov, and Yu.N. Shunin, The Atomic and Electronic Structure of Pure and Defective PbZrO₃, *Computer Modelling and New Technologies (Latvia)*, 2006, 10(4), p. 7-16.

Pieņemts publikācijai:

S. Piskunov, A. Gopeyenko, E. A. Kotomin, Yu. F. Zhukovskii, D. E. Ellis, Atomic and Electronic Structure of Perfect and Defective PbZrO_3 Perovskite: Hybrid DFT Calculations of Cubic and Orthorhombic Phases, *Computational Materials Science* (2007)

Gatavs publikācijai:

A. Gopejenko, R.I. Eglitis, S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, D. Ellis, and J. Lee “Comparative analysis for the electronic structure of the perfect and defective PbZrO_3 (001) surfaces”. Manuscripts sagatavots iesniegšanai Phys. Rev. B, 2007

Pateicības

Darba autors ir īpaši pateicīgs Sergejam Piskunovam par daudziem paskaidrojumiem un noderīgām diskusijām darba sagatavošanas laikā.

Darba autors ir pateicīgs Jurijam Žukovksim, Jevgēņijam Kotominam, Dmitrijam Bočarovam un sava diplomdarba vādītājam Robertam Eglītim par vērtīgiem padomiem un auglīgām diskusijām darba sagatavošanas laikā.

Darba autors ir pateicību parādā Jurijam Šuņinam un saviem vecākiem par morālu atbalstu mācību laikā maģistratūrā.

Maģistra darbs ir izstrādāts, izmantojot superdatoru LASC (Latvian Super Cluster, <http://www.cfi.lu.lv/lasc>).

Apzīmējumu saraksts.....	8
1. Ievads.....	9
1.1. Problēmas nostādne.....	9
1.2. Pētāmais objekts.....	10
1.3. Darba struktūra.....	15
2. Kvantu ķīmijas metodes.....	16
2.1. DFT formālisms.....	16
2.1.1. Šrēdingera vienādojums.....	16
2.1.2. Pilnā enerģija caur blīvuma matricu.....	17
2.1.3. Hohenberga-Kohna teorēmas.....	18
2.1.4. Enerģijas funkcionālis.....	20
2.1.5. Lokālā blīvuma tuvinājums.....	21
2.1.6. Generalizētā gradienta tuvinājums.....	24
2.1.7. Hibrīda apmaiņas funkcionālis.....	24
2.2. Tuvinājuma metodes.....	25
2.2.1. Bāzes komplekta izvēle.....	25
2.2.2. Hay-Wadta efektīvs kodolu pseidopotenciāls.....	28
2.2.3. Apgrieztās telpas integrēšana.....	29
2.2.4. SCF aprēķinu shēma.....	31
2.3. Vien-elektronu īpašības.....	32
2.3.1. Īpašības tiešā telpā; populācijas analīze.....	32
2.3.2. Īpašības apgrieztā telpā; zonu struktūra un stāvokļa blīvums.....	34
3. Aprēķinu detaļas.....	36
3.1. CRYSTAL programma.....	36
3.2. <i>F</i> -centra modelēšanas metode.....	38
3.3. Modeļi virsmas un virsmas defekta modelēšanai.....	39
4. Svina cirkonāta apjomā aprēķini.....	42
4.1. Ideālais svina cirkonāts apjomā.....	42
4.2. Defektīvs kubisks svina cirkonāts apjomā.....	47
5. Svina cirkonāta (001) virsmas aprēķini.....	51
5.1. Ideāla svina cirkonāta (001) virsma.....	51
5.2. <i>F</i> -centrs ZrO ₂ -šķeltā (001) virsmā.....	61
Secinājumi.....	66
Literatūra.....	69

Apzīmējumu saraksts

AFE – Antiferroelectric

BS – Basis Set

BZ – Brillouin Zone

CB – Conduction Band

DFT – Density Functional Theory

DOS – Density of States

ECP – Effective Core Pseudopotential

FE – Ferroelectric

GGA – Generalized Gradient Approximation

HF – Hartree-Fock

KS – Kohn-Sham

MCM – Multi Chip Module

LAPW – Linear Augmented Plane Wave

LDA – Local Density Approximation

PDOS – Projected Density of States

PTO – PbTiO_3

PZO – PbZrO_3

SC – Supercell

SCF – Self-consistent Field

STO – SrTiO_3

VB – Valence Band

1. Ievads

1.1. Problēmas nostādne

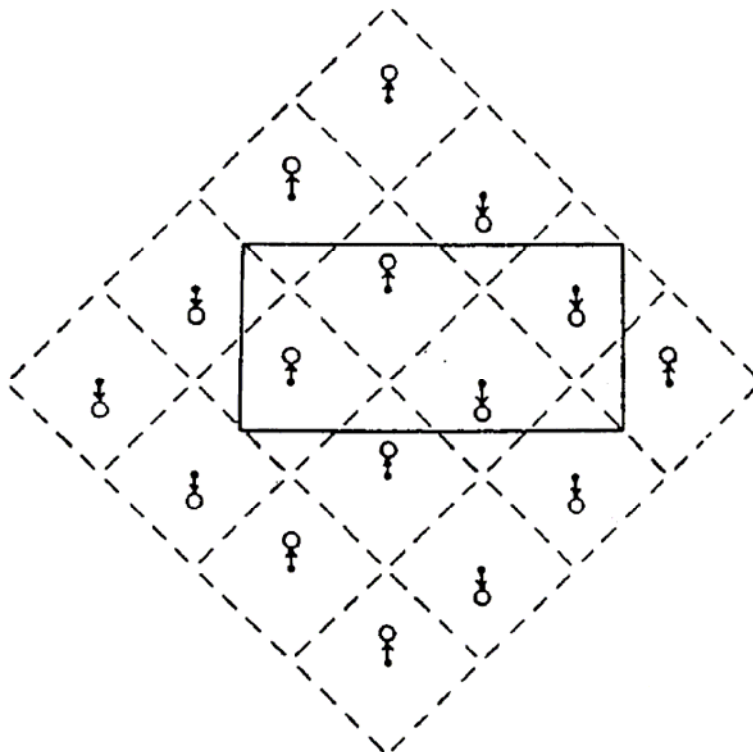
PbZrO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 (ABO_3) perovskītu oksīdi, izrāda daudzas atšķirīgas interesantas un sarežģītās kompleksas struktūru nestabilitātes un plaši mainošās elektroniskās īpašības. Tās ietver ferroelektriskos un antiferroelektriskos kropļojumus, un elektroniskās īpašības no metāliskām (un attiecīgā fāzē supervadošām) līdz izolatoriem ar plašu aizliegtu zonu. Svina cirkonāts (PZO) ir īpaši interesants gan kā PZO sakausējuma tehnoloģiski svarīgas sistēmas bāze, gan bagātas no temperatūras atkarīgas fāžu sastāva diagrammas dēļ svina cirkonātā [1]. Tiem piemīt augsta zinātniskā un tehnoloģiskā interese, to ferroelektrisko un pjezoelektrisko īpašību dēļ, kura ir novērota ļoti plašam materiāla sastāva diapazonam. Lauku-inducēta ferroelektriskā fāžu pāreja ir iespējama PZO plānajās kārtiņās pateicoties nelielai brīvās enerģijas starpībai starp ferroelektriskām un antiferroelektriskām fāzēm [2, 3]. Svina cirkonātam pateicoties viņa antiferroelektriskai uzvedībai ir ļoti daudz tehnoloģiski svarīgu pielietojumu, tai skaitā aktuātori un augstas enerģijas glabāšanas ierīces [2, 4-9]. Kā zināms defekti stipri ietekmē kristāla atomāro un elektronisko struktūru (elektroniskā blīvuma sadalījumu, papildus lokālos enerģijas līmeņus aizliegtā zonā, režģa relaksācija ap defektiem, un citi). Modernās zināšanas par defektiem perovskītu materiālos palīdzēja izveidot defektu inženieriju, zinātni kuras mērķis ir ar defektu dabas un koncentrāciju manipulēšanas palīdzību mainīt materiāla īpašības vēlamajā virzienā, un tādējādi iegūt materiāla jaunu uzvedību.

Aprēķini no pirmajiem principiem ir vieni no plašāk izmantojamām metodēm atšķirīgu materiālu teorētiskiem pētījumiem. Šīs metodes priekšrocība ir, ka tā pieprasa tikai datus, kas ir sniegti aprēķinu sākumā, tādējādi nekādi eksperimentāli rezultāti un parametri nav vajadzīgi. Šajā darbā CRYSTAL programma tika izmantota, lai izpildītu aprēķinus no pirmajiem principiem. Šī programma izmanto kvantu ķīmijas metodes, kuras ir bāzētas gan uz Hartri-Foka gan arī uz blīvuma funkcionāla teorijas metodēm. Par spīti svina cirkonāta svarīgumam nekāda informācija par svina cirkonāta, kas satur defektus, teorētiskām aprēķiniem netika atrasta. Tādēļ šis maģistra darbs ir pirmais teorētiskais defektu pētījums PZO kristālā.

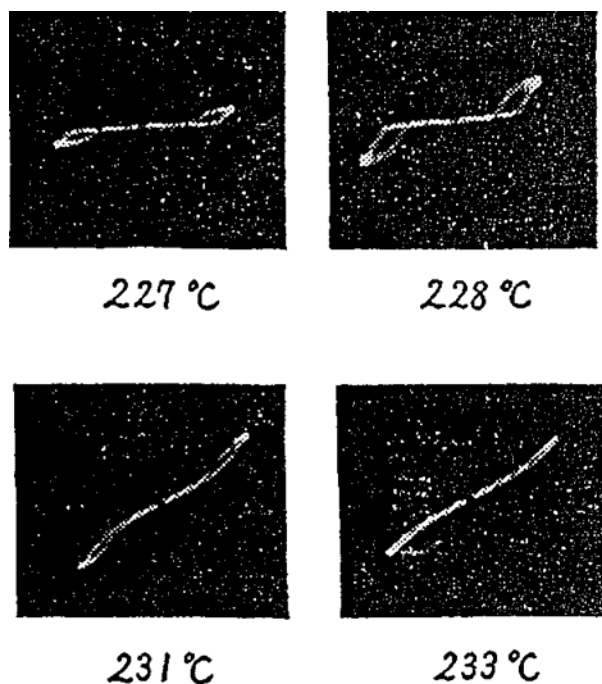
Šī darba mērķis ir aprēķināt ideāla un defektīva PZO atomāro un elektronisko struktūru no pirmajiem principiem. Pielietota datoru pieeja ir pamatota uz hibrīda apmaiņas-korelācijas funkcionāla blīvuma funkcionāla teorijas robežas. Tāda aprēķinu shēma ir izmantota CRYSTAL programma.

1.2. Pētāmais objekts

Svina cirkonāta (PZO) neparastā dielektriskā uzvedība tika atklāta vairāk nekā 50 gadus atpakaļ, tomēr, materiāls joprojām tiek intensīvi pētīts. Struktūras analīze tika veikta pieņemot ka PZO kristālam ir ortorombiska simetrija; un analīzes veikšana noritēja labvēlīgi. Ortorombiskā elementāra šūna tika izvēlēta kā $a = 5.87 \text{ \AA}$, $b = 11.74 \text{ \AA}$ un $c = 8.20 \text{ \AA}$ un tā satur astoņas PZO molekulas. Aptuvens kristāliskās struktūras modelis ir parādīts att. 1.1. Smago svina jonu nobīde no oriģinālā centra tika novērtēta kā aptuveni 0.2 \AA . Šis rezultāts apstiprina PZO antiferroelektriskās īpašības. Divkāršās elektriskās histerēses kontūras (att. 1.2) pirmais piemērs bija patiešām lielisks atklājums, tāpēc ka parādība tieši attēlo elektriskā lauka izraisīto fāžu pāreju starp nepolāru un ferroelektrisko stāvokli. Apvienojot šo novērošanu ar augšminēto kristālisko modeli (att. 2.1), PZO tika novērtēts kā antiferroelektrisks.



1.1. att. PZO kristāliskās struktūras modelis noteikts ar rentgena staru struktūras analīzes palīdzību [11]. Bultas norāda smago svina jonu pārvietojumu virzienus. Cieta līnija norāda ortorombisko elementāro šūnu; un punktētā līnija norāda pseido kubiskas 4.15 \AA šūnas.



1.2. att. Antiferroelektriska-ferroelektriska divkāršās elektriskās histerēses kontūras, kas ir novērojamas keramikās zemāk Kirī PZO norāda 233°C [80].

Darbā [2] apgriezta pārslēgšanas īpašība no lauka inducētām ferroelektriskām uz antiferroelektriskām fāzēm ir pētīta kā temperatūras funkcija, lietišķs elektrisks lauks, un parauga biezums antiferroelektriskās svina cirkonāta plānās kartiņās, ko ienesa pulsējoša eksimēra lāzera noraidīšana. Antiferroelektriskas plānas kartiņas sastāviem ir unikālas dielektriskas īpašības, kuras padara tos piemērotus ciparu aktuatoriem un augstās lādētas glabāšanas kondensātoriem. Brīvās enerģijas starpība starp antiferroelektriskām (AFE) un ferroelektriskām (FE) fāzēm padara par iespējamu izraisīt fāzes pārslēgšanos no AFE fāzes uz FE fāzi pielietojot elektrisku lauku. Rezultātā, asociētas sasprieguma deformācijas priekšējās fāžu pārslēgšanas (no AFE uz FE) laikā tiek piemērotas ciparu un analogu mikroaktuatoru pielietojumu atbilstībai. Raksturīgā divkārša elektriska histerēses kontūra, kas rodas no priekšējās fāzes pārslēgšanas ar nulles atlikuma polarizāciju, padara AFE materiāla sastāvus par piemērotiem plāno kartiņu formā augstās lādētas glabāšanas pielietojumos. No dažādiem antiferroelektrisko plāno kartiņu atšķirīgiem pielietojumiem mikroelektronikā, daži no pašiem galvenajiem gan priekš ciparu, gan analogu sistēmām ir signālu pārveidošana, signālu savienošana, filtrēšana, un impedances atbilstības ierīces. Kopumā, augstie lādiņi nevar tikt piegādāti tieši integrālai shēmai (IS) no avota, kondensators faktiski sadala IS no avota un ļauj elektriskai enerģijai būt iegaumētai par garu ielādējošo laiku, un pēc tam izlaistai zem vadāmajiem nosacījumiem, daudz īsākiem par periodiem (nanosekundes kārtas), kuri paātrina shēmu atbildi un apslāpē troksni elektriskajā

līnijā. Faktiski plāno kārtiņu ierīcēm ir zema induktivitāte un tie uzlabo signālu modificēšana augstās-ātruma sistēmās, kā piemēram daudzčipu moduļi (MCMs – Multi Chip Modules). Kad pieliktais elektriskais lauks ir aizvākts no polārās AFE ferroelektriskās fāzes, materiāls atgriežas uz zemās enerģijas AFE fāzi (šo procesu sauc par atpakaļ pārslēgšanu), izlaižot visu polarizācijas lādiņu pie fiksēta sprieguma. Tādēļ, AFE materiāli var tikt izmantoti augstas lādiņu glabāšanas un lādiņu sadalošo kondensatoru MCM pielietojumos pie liela ātruma. Antiferroelektriskos plāno kārtiņu pielietošana ar citiem nepieciešamiem pasīviem komponentiem var novest pie elektronisku sistēmu mikrominiaturizācijas un darba uzlabošanas, it īpaši samazinot parazitisko savienojumu shēmās, kas ir kritisks lādiņu atvienošanās pie augstām frekvencēm. Tādēļ, spēki ir pielikti antiferroelektrisko plāno kārtiņu ražošanai ar atšķirīgām plāno kārtiņu metodēm. Neviena nav ziņojis par apgriezto pārslēgšanās mehānismu kā pielietota lauka un temperatūras funkcija AFE plāno kārtiņu sastāvos kā piemēram svina cirkonātā un saistīto plāno kārtiņu sastāvi.

Šajā rakstā [2], temperatūras- un lauka-atkarīgas apgrieztas pārslēgšanas un saistīti apgrieztie pārslēgšanas laiki studēšana uz eksimēra lāzera attālinātajām pulsējošas svina cirkonāta plānas kārtiņas tika apspriesti. Tika atrasts ka tūrais izlaisto lādiņu saturs pieaug ar lauka spēka palielināšanu, turpretī ar temperatūras palielināšanu, izlaistais lādiņš samazinās. Analīze no elektriskā lauka atkarības studēšana PZO plānās kartiņās parādīja, ka atbrīvoto lādiņu un apgriezto pārslēgšanas laiku procents piesātinās augstākos pielietotos laukos. Līdz parauga temperatūras paaugstināšanu, inducētie un izlaistie lādiņi, kas ir samazinātas apgrieztās fāžu pārslēgšanas laikā, pateicoties brīvās enerģijas barjeras pazemināšanai starp antiferroelektriskām un ferroelektriskām fāzēm, attiecīgi. Ātrāka apgrieztā pārslēgšanās parādība ir interpretēta ar parauga apkārtējas vides temperatūras paaugstināšanu. Antiferroelektriskās svina cirkonāta plāno kārtiņu biežuma-atkarības pētīšana parādīja, ka apjoma un virsmas ekranēšanas efekti kontrolē apgriezto pārslēgšanas procesu un tādējādi tūro izlaisto lādiņu.

Nesen, tika atrasts ka antiferroelektriskās PZO plāno kārtiņu heterostruktūras ir radiācijas izturīgas un ir piedāvātas kā daudzsološs kandidāts pielietojumiem radiāciju apkārtējās vidēs [10], tai skaitā kā diagnostiskie materiāli un bolometri kodoltermiskiem reaktoriem. Alternatīva bolometru sistēma kodoltermiskai ierīcei Starptautiskais Kodoltermiskais Eksperimentālais Reaktors (ITER – International Thermal Experimental Reactor), izmantojot ferroelektriskus vai antiferroelektriskus materiālus (kondensators), kā temperatūru jūtīgu elementu, tika piedāvāts kvantitatīvi noteikt krītošās radiācijas pilnu jaudu plašā viļņa garumu diapazonā. Ideja ir bāzēta uz elektriskās rezonējošās shēmas rezonanses frekvences mērījuma. Pateicoties radiāciju-izraisītam kondensatora sakarsam FE/AFE kārtiņa maina savu dielektrisko vadītspēju ϵ

saskaņā ar Kirī-Weisa likumu (paraelektriskā fāzē). Tādēļ, rezonanses frekvence, kas seko kapacitātes izmaiņai, arī izmainās. Tādēļ, ferroelektriķi vai antiferroelektriķi tika izmantoti paraelektriskajā režīmā, t.i., FE/AFE materiāla [maksimums $\varepsilon(T)$] fāžu pārejas temperatūrai T_c vajadzētu būt zemāk par bolometru operēšanas temperatūru T_{op} , kurš kā gaidāms atradīsies diapazonā no 200 līdz 400°C. Papildus mērījumi uz neitronu apstarotas keramikas $Pb_{1-y}La_yZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PLZT) parādīja, ka radiāciju efekti bija ievērojamākie pie T_c . T_c nobīde pie pazeminātām temperatūrām un $\varepsilon(T)$ samazināšana un paplašinājums, tā saucamā “defekta stimulēta fāžu pāreja” bija novērojama apstarotā PLZT keramikā. Tādēļ, T_{op} vajadzētu būt manāmi augstāk par T_c . Tādai alternatīvai bolometru sistēmai ir ievērojamas priekšrocības salīdzinājumā ar bolometru sistēmām, kas ir īstā laikā plānojama ITER un pie tā, kas ir izmantojams JET (Joint European Torus). Eksperimentālie rezultāti rāda, ka antiferroelektriskās PZO plānās kārtiņas ir radiāciju izturīgas līdz neitronu fluencei $3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$ ($E > 0 \text{ MeV}$). Tika atrasts, ka radiācijas inducētie efekti ir spēcīgi ietekmēti ar kārtiņu mikrostruktūru un ir daudz mazāk skaidri monokristālu heterostruktūrās, nekā polikristāliskās sol-gela kārtiņās. Rezultāti tāpat norāda, ka mehāniskais savienojums starp kārtiņu un elektrodu spēlē ievērojamu lomu neitronu apstarotās plānās kārtiņās. Tādēļ, tālāki struktūru pētījumi un *in situ* mērījumi apstarošanas laikā ir vajadzīgi, lai uzzinātu vairāk par mikrostruktūras ietekmi uz radiāciju efektiem. Tomēr, antiferroelektriskās PZO heterostruktūras, liekas, varētu būt daudzsoļīgie kandidāti pielietojumiem radiāciju saturošās apkārtējās vidēs.

Nesenie eksperimentālie pētījumi par PZO kristāliskam struktūrām var tikt atrasti [13, 14] (un atsauces tur). Šajos rakstos, antiferroelektriskā PZO simetrija tika noteikta kā *Pbam* (ortorombiska), kas ir labā saskaņā ar iepriekšējiem novērojumiem. Šī relatīvi zemās temperatūras (T_c ir piemēram 778°C) struktūra ir raksturojama ar svina atomu antiparalēlo nobīdi *a-b* plaknē ar ZrO_6 oktaedru sekojošo rotāciju; cirkonija atomu pozīcijas paliek pamatā nemainīgas. Pie temperatūrās augstāk par T_c PZO kļūst kubisks paraelektrisks. Ideāla PZO kubiskās un ortorombiskās fāzes, elektroniskās īpašības bija aprēķinājis Singhs, kurš izmantoja lokālu blīvuma tuvinājumu (LDA – Local Density Approximation) Blīvuma Funkcionāla Teorijas ietvaros (DFT – Density Functional Theory) un linearizētas palielināto plakano viļņu metodes (LAPW – Linearized Augmented Plane Wave) [1]. Autors ziņoja par ievērojamu hibridizāciju starp O *2p* un Zr *4d* tāpat O *2p* un arējiem Pb *6s* un *6p* stāvokļiem kubiskā fāzē. Izmantojot eksperimentāli noteiktās katjonu koordinātes un aprēķinātās skābekļa koordinātes ortorombiskā PZO, Singhs atrada ļoti nelielu enerģijas starpību (0.02 eV) starp antiferroelektriskām (*Pbam* - ortorombiska centrosimetriska izplatījuma grupa) un

ferroelektriskām ($Pba2$ - ortorombiska necentrosimetriska izplatījuma grupa, ļaujot ferroelektrisku polarizāciju) struktūrām. Katjona pozīcijas bija fiksētas.

Nesen, Johannes un Singhs [15] atkārtoja antiferroelektriskā PZO struktūru aprēķinus, kas izmanto tādu pat pieeju LDA-LAPW, bet ļauj visu atoma koordinātēm relaksēt. Šajā pētījumā autori ziņo ļoti labu saskaņu starp aprēķinātajām koordinātēm un tām, kas ir eksperimentāli novērotas [13]. Tā, kā LDA kā zināms pienācīgi nenovērtē cietvielu režģu konstantes, Johannes un Singhs izmantoja eksperimentālās režģa konstantes, izmainot atoma iekšējās koordinātes. Aprēķinātā enerģijas starpība starp paraelektrisko kubisko un antiferroelektrisko ortorombisko (pamatstāvoklis) fāzēm bija vienāda ar 0.27 eV. Precīzās pilno-potenciālu metodes aprēķinos LDA-LAPW tika tāpat izpildīti ar Leungu un Wrightu [16], tādēļ, lai parādītu spiediena ietekmi uz fāžu pāreju PZO. Saskaņā ar [1] tie atrada, ka PZO ferroelektriskā un antiferroelektriskā fāzēs, ir enerģētiski ļoti tuvas. Salīdzinot *ab initio* PZO atomāras un elektroniskās struktūras (ortorombiskā fāzē) pētījumus, PTO (tetragonālā fāzē), un $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (monoklīniskā fāzē) veica arī Rodriguez un citi. [17].

Perovskītos, visstabilākās struktūras pieder tetragonālam (PTO), ortorombiskam (PZO), un monoklīniskām ($PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$) telpas grupām. Rezultāti un neitronu difrakcijas datu PDF analīze DF rāda neekvivalentas pozīcijas Zr un Ti oksīdu matricā, ar Ti lokālā struktūrā, kura ir ferroelektriski aktīva. Vispārīgi Zr ir daudz cietāks, nekā Ti nobīdēm gar (001) virzienu kubiskā, tetragonālā, un monoklīniskā fāzēs $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ maisījumam. Svina titanāta/zirkonāti izpauž ļoti spēcīgas metāla↔skābekļa↔metāla mijiedarbības, kuras ievērojami izmaina elektronisku blīvumu uz metāliskiem katjoniem attiecība pret TiO_2 , ZrO_2 , un PZO. Liela palielināšana elektroniskā Ti blīvumā ir atrasta, ejot no TiO_2 , PTO vai $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. Šī parādība varbūt spēlē būtisku lomu jauktu-metālisku oksīdu ferroelektriskajās īpašībās, un tas varētu viegli izskaidrot, kāpēc PTO un $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ir labākie katalizatori SO_2 sagrūšanai vai CO oksidēšanai, nekā tīrs TiO_2 [17]. Rezultāti svina titanāta/zirkonātam ilustrē svarīgu efektu, kur metāla↔skābekļa↔metāla mijiedarbības var darboties uz maisīta metāla oksīda. Tāda pat parādība ir novērojama perovskītos ($A=Ca, Sr, Li, K, Na, Rb, Cs; B=Ti, Zr, Nb$) ABO_3 sērijās, un tas ir kritisks faktors, lai skaitītu, sajaucot AO un BO_2 oksīdu katalītiskiem pielikumiem.

ABO_3 perovskītu atšķirīgās struktūrās, skābekļu vakances var tikt veidotas un to koncentrācija var tad regulēties ar starojuma vai siltuma ierosinātiem noteiktiem režīmiem, analogiski pie skābekļa satura tīšas novirzes no ideālas stohiometrijas kubiskā fāzē STO [18]. Piemēram, skābekļa vakances varētu būt radītas PZO zem neitronu un jonizējošā starojuma [10]. Tomēr, nekāda teorētiska PZO modelēšana, kas satur defektus, līdz šim nav zināma.

1.2. apakšnodaļas kopsavilkums:

- Svina cirkonāts, pamatojoties uz tā antiferroelektriskajām īpašībām, ir tehnoloģiski svarīgs materiāls priekš daudziem praktiskiem pielietojumiem, ieskaitot aktuātorus un augsto enerģiju uzkrāšanas ierīces.
- Lauka ierosinātā ferroelektriskā fāžu pāreja PZO plānajās kārtiņās ir iespējama dēļ mazās enerģijas starpības starp ferroelektrisko un antiferroelektrisko fāzi.
- Svina cirkonāts ir PZT cietā šķīduma pamata komponents, kuram piemīt dažādas pjezo un ferroelektriskās īpašības atkarībā no Zr-Ti koncentrācijas.
- Antiferroelektriskās PZO plāno kārtiņu heterostruktūras ir inertas pret radiāciju, un tādējādi tas ir daudzsolāšas kandidātes priekš pielietojumiem radioaktīvās vidēs, ieskaitot diagnostiskus materiālus, un balometrus priekš termiskajiem kodolreaktoriem.

1.3. Darba struktūra

Maģistra darbam ir sekojoša struktūra. Apskats par kvantu ķīmijas Hartri-Foka un lokālā blīvuma funkcionāļa metodēm ir dots 2. nodaļā.

Apskats par CRYSTAL programmu un par aprēķinu metodēm pielietotām šajā darbā ir dots 3. nodaļā.

4. nodaļā ir parādīti rezultāti, kas ir iegūti ideālam svina cirkonātam kubiskā un ortorombiskās fāzēs kā arī svina cirkonātam ar F -centru (skābekļa vakanci, kas pievelk līdz pat diviem elektroniem) kubiskā fāzē.

5. nodaļā ir doti rezultāti, kas ir iegūti programmu ideālai svina cirkonāta (001) virsmai kubiskā fāzē un svina cirkonāta (001) virsmai ar F -centru kubiskā fāzē.

6. nodaļā ir apkopoti svarīgākie rezultāti un izdarīti secinājumi.

Literatūras avoti ir doti darba beigās.

2. Kvantu ķīmijas metodes

2.1. DFT formālisms

2.1.1. Šrēdingera vienādojums

Atomu grupas pamatstāvokļu enerģija var tikt aprēķināta risinot Šrēdingera vienādojumu kurš neatkarīgā no laika nerelatīvistiskā gadījumā ir sekojošs:

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_k\Psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.1)$$

Hamiltona operators (atoma vienībās $m = h = e^2 = 1$) \hat{H} , sastāv no trīs sastāvdaļu summas: kinētiskās enerģijas, mijiedarbības ar ārējo potenciālu (\hat{V}_{ext}) un elektrons-elektrons mijiedarbības (\hat{V}_{ee}). Tas ir:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.2)$$

Materiālu modelēšanā interesējošs ārējais potenciāls ir vienkārši elektronu mijiedarbība ar atomkodoliem:

$$\hat{V}_{ext} = -\sum_{\alpha}^{N_{at}} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (2.3)$$

kur r_i ir i elektrona koordināta un lādiņi uz kodoliem attālumos \vec{R}_{α} ir Z_{α} . Vienādojums 3.2 ir atrisināts viļņu funkcijas kopumam Ψ ar noteikumu, ka Ψ ir antisimetriskas, tas ir tās maina zīmi ja jebkuru divu elektronu koordinātes samainās. Pati zemāka enerģijas īpašvērtība, E_0 , ir pamatstāvokļa enerģija, un blīvuma varbūtība atrast elektronu ar jebkuru noteiktu koordinātes kopumu $\{r_i\}$ ir $|\Psi_0|^2$. Vidējā pilnā enerģija stāvoklim ir norādīta ar noteiktu Ψ , neobligāti viena no vienādojuma 3.2 īpašfunkcijām, ir gaidāmā \hat{H} vērtība, tas ir:

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

Pieraksta forma $[\Psi]$ akcentē faktu, ka enerģija ir viļņu funkcijas *funkcionāls*. Enerģija ir augstāka, nekā pamatstāvoklī ja vien Ψ neatbilst Ψ_0 kas ir *variāciju teorēma*:

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.5)$$

Pamatstāvokļa viļņu funkcija un enerģija var tikt atrasta, meklējot visas iespējamās viļņu funkcijas tai, kura minimizē pilno enerģiju. HF teorija sastāv no sākotnējā tuvinājuma struktūrai

Ψ un tam ir paredzēts būt antisimetriskam φ_i funkciju reizinājumam katra no kurām ir atkarīga no atsevišķa elektronu koordinātēm, tas ir:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N] \quad (2.6)$$

kur det norāda a matricas determinantu [19]. Ievietojot šo sākotnējo tuvinājumu priekš Ψ Šrēdingera vienādojumā iegūstam izteiksmi HF enerģijai:

$$E_{HF} = \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} \right) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \varphi_j^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

Otrais loceklis ir vienkārši klasiskā Kulona enerģija, kas ir uzrakstīta orbitāļu formā un trešais loceklis ir apmaiņas enerģija. Pamatstāvokļa orbitāles ir noteiktas, pielietojot variācijas teorēmu šai enerģijas izteiksmei ar ierobežojumu ka orbitāles ir ortonormētas. Tas noved pie HF vienādojuma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \varphi_i(\vec{r}) + \int v_X(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.8)$$

Kur nelokālais apmaiņas potenciāls v_X , ir:

$$v_X(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = - \sum_j \int \frac{\varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.9)$$

Hartri-Foka vienādojums apraksta nemijiedarbojošos elektronus vidējā lauka potenciālā, kas sastāv no klasiskā Kulona potenciāla un *nelokāla* apmaiņas potenciāla. No šī sākuma punkta, labāki tuvinājumi (papildus korelācijas metodes) priekš Ψ un E_0 ir jau iegūti bet tādi aprēķinu uzlabošanas izdevumi ir ļoti augsti un paaugstinās strauji ar elektronu skaitli [19]. Bez tam, precīzi risinājumi pieprasa viļņa funkcijas telpiskās variācijas ļoti elastīgu aprakstu, *t.i.* ir vajadzīgs liels bāzes komplekts, kurš tāpat paaugstina izmaksas praktiskiem aprēķiniem.

2.1.2. Pilnā enerģija caur blīvuma matricu

Hamiltona operators (vienādojums 2.2) sastāv no atsevišķu elektronu un bi-elektroniskas mijiedarbības, *t.i.* operatori, kuri ir atkarīgi tikai no viena vai divu elektronu koordinātēm. Lai aprēķinātu pilnu enerģiju nevajag zināt $3N$ dimensionālas viļņu funkcijas. Divu-daļiņas blīvuma varbūtības zināšana, tas ir elektrona atrašanās varbūtība punktā \mathbf{r}_1 un otra elektrona punktā \mathbf{r}_2 ir

pietiekama. Daudzums kas palīdz enerģijas izteiksmes analīzē ir otras-kārtas blīvuma matrica, kura ir definēta, kā:

$$P_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N \quad (2.10)$$

Diagonālie elementi P_2 , bieži saukti par *divu-daļiņu blīvuma matricu* vai *pāra blīvumu*, ir:

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.11)$$

Tā ir svarīga divu elektronu varbūtības funkciju, kura pilnīgi noteic visus divu daļiņu operatorus, kā, piemēram, Kulona mijiedarbība daudz-elektronu sistēmā. Pirmās-kārtas blīvuma matrica ir noteikta līdzīgā formā un var būt uzrakstīta P_2 locekļos, kā:

$$P_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \frac{2}{N-1} \int P_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (2.12)$$

Dotā P_1 un P_2 , pilnā enerģija ir noteikta precīzi:

$$E = \int \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_{\alpha}|} \right) P_1(\vec{r}'_1, \vec{r}_2) \right]_{\vec{r}_1 = \vec{r}'_1} d\vec{r}_1 + \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.13)$$

Ir skaidri redzams, ka blīvuma matricas pirmās- un otrās-kārtas diagonālie elementi noteic pilno enerģiju. Liekas, ka tas ievērojami vienkāršo iesākto darbu. Pilns Šrēdingera vienādojuma risinājums priekš Ψ nav pieprasāms, ir pietiekams noteikt P_1 un P_2 , un uzdevums $3N$ koordinātu telpā ir samazināts līdz 6-dimensionālas telpas uzdevumam. Pieejas izveidotas uz tiešas $E(P_1, P_2)$ minimizācijas cieš no nodrošināšanas, ka blīvuma matricas ir pareizas specifiskas problēmas ir tās, ka viņam vajadzētu būt konstruētām no antisimetriskām Ψ . Šis ierobežojums nav triviāls un patreizēja laikā tas ir neatrisināts uzdevums. Ievērojot to, vienādojums (2.13) nenoved nekavējoties pie pilnās enerģijas aprēķināšanas uzticamas metodes bez daudz ķermeņu viļņa funkcijas aprēķināšanas. Novērojumi, kuri atbalsta blīvuma funkcionāla teoriju ir: P_2 nav pieprasāms E atrašanai pamatstāvoklī. Pamatstāvokļa enerģija ir pilnīgi noteikta ar pirmās-kārtas blīvuma matricas diagonāliem elementiem, tas ir ar lādiņa blīvumu.

2.1.3. Hohenberga-Kohna teorēmas

1964. gadā Hohenbergs un Kohns pierādīja divas teorēmas [20]. Pirmā teorēma var būt ir noteikta kā: elektronu blīvums noteic ārēju potenciālu (aditīvas konstantes robežās), kurš paaugstina to. Ja šis formulējums ir pareizs tad nekavējoties seko tas, ka elektronu blīvums unikāli noteic Hamiltoniāna operatoru (vienādojums 2.2). Tas seko tā kā Hamiltonians aprakstīts ar ārējo potenciālu un pilnu elektronu skaitli, N , kurš var būt aprēķināts no blīvuma vienkārši

integrējot pa visu telpu. Tādēļ, principā, dodot lādiņu blīvumu, Hamiltona operators varētu būt unikāli noteikts un tādēļ viļņu funkcijas Ψ (visiem stāvokļiem) un visas materiālu īpašības var tikt aprēķinātas.

Hohenbergs un Kohns [20] deva šīs teorēmas tiešu pierādījumu, kurš tika vispārināts, lai iekļautu sistēmas ar deģenerētiem stāvokļiem [21, 22]. Runā, ka teorētiskais spektroskopists E. B. Wilsons sekmēja šīs teorēmas ļoti vienkāršu pierādījumu tikšanās laikā 1965. gadā kur tas tika parādīts. Wilsona novērojumi ir, ka elektronu blīvums unikāli noteic kodolu pozīcijas un lādiņus un tādējādi triviāli noteic Hamiltoniānu. Šis pierādījums ir gan skaidrs, gan elegants, tas pamatojass uz faktu, ka elektronu blīvumam ir smaile kodolā, tāda ka:

$$Z_\alpha = \frac{-1}{2\bar{\rho}(0)} \left[\frac{\partial \bar{\rho}(\vec{r}_\alpha)}{\partial \vec{r}_\alpha} \right]_{\vec{r}_\alpha=0}, \quad (2.14)$$

kur $\bar{\rho}(r)$ ir sfēriskā vidējā ρ vērtība un tādējādi pietiekami uzmanīga lādiņa blīvuma pētīšana unikāli noteic ārējo potenciālu un tādējādi arī Hamiltoniānu. Kaut arī šis pierādījums nav tik vispārīgs ka Levisa, šis novērojums uzstāda teorēmu šim interesantajam gadījumam – elektroniem kuri mijiedarbojas ar kodoliem. Pirmā teorēma var tikt summēta sakot kā enerģija ir blīvuma funkcionālis, t.i. $E[\rho]$. Otrā teorēma ievēd variācijas principu: jebkuram pozitīvi definētam mēģinājuma blīvumam ρ_t , tādām ka: $\int \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} = N, E[\rho_t] \geq E_0$. Šīs teorēmas pierādījums ir vienkāršs. No pirmās teorēmas ir zināms kā mēģinājuma blīvums noteic unikālo mēģinājuma Hamiltoniānu – H_t , un tāvad viļņa funkcijas – Ψ_t ; $E[\rho_t] = \langle \Psi_t | \hat{H}_t | \Psi_t \rangle \geq E_0$ nekavējoties seko no Šrēdingera vienādojuma (2.5) variācijas teorēmas. Šī teorēma ierobežo blīvuma funkcionāļa teoriju līdz pamatstāvokļu pētījumiem. Neliels paplašinājums atļauj variāciju līdz ierosinātiem stāvokļiem, kuri ir garantējami ortogonāli pamatstāvoklim, bet lai sasniegtu šo zināšanu precīza pamatstāvokļa viļņu funkcija ir pieprasāma. Divas teorēmas noved pie blīvuma funkcionāļa teorijas fundamentāla apgalvojuma:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.15)$$

Pamatstāvokļa enerģija un blīvums atbilst $E[\rho]$ funkcionāļa minimumam kuram ir ierobežojums ka blīvums satur pareizo elektronu skaitli. Šī ierobežojumā Lagranža reizinātājs ir elektronisks ķīmiskais potenciāls μ . Augstāk pieminētā apspriešana atzīst lielisko faktu, ka ir universāls funkcionālis $E[\rho]$ (t.i. neatkarīgs no ārēja potenciāla, kurš reprezentē noteiktu intereses sistēmu) un ja viņa forma būtu zināma, varētu tikt ielikts augstāk pieminētajā vienādojuma un minimizēts, lai iegūtu precīzu pamatstāvokļa blīvumu un enerģiju.

2.1.4. Enerģijas funkcionālis

No Šrēdingera vienādojuma (2.2) formas ir skaidri redzams, ka enerģijas funkcionāls satur trīs locekļus: kinētisko enerģiju, mijiedarbību ar ārējo potenciālu un elektrons-elektrons mijiedarbību, un tātad funkcionālis var tikt uzrakstīts sekojoši:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.16)$$

Mijiedarbība ar ārēju potenciālu ir triviāla:

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

kinētiskais un elektrons-elektrons funkcionālis ir nezināmi. Ja labs tuvinājums šiem funkcionāļiem varētu tikt atrasts, tieša enerģijas minimizācijas varētu būt iespējamam, šī iespēja ir šo laiku pētījumu temats, skatieties piemēram [23]. Kohns un Šams [24] piedāvāja sekojošu pieeju, lai aproksimētu kinētisko un elektrons-elektrons funkcionāļus. Viņi ievada nemijiedarbojošos N elektronu fiktīvu sistēmu, kura var būt aprakstīta ar atsevišķa determinanta viļņa funkciju N "orbitālēs". Šajā sistēmā kinētiskā enerģija un elektronu blīvums ir zināmas precīzi no orbitāles:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \quad (2.18)$$

šeit indekss s uzsver, ka tā nav īstā kinētiskā enerģija, bet tas ir no nemijiedarbojošos elektronu sistēmas, kuru lādiņu blīvums tomēr, lietojot konstrukciju, ir vienāds tam no īstās (mijiedarbojošās) sistēmas:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (2.19)$$

blīvuma konstruēšana no orbitāļu kopuma skaidri garantē, ka tas ir pareizi, t.i. tas var būt konstruēts no asimetriskās viļņa funkcijas. Ievērojot, ka elektrons-elektrons mijiedarbības būtiska komponente ir klasiskā Kulona mijiedarbība vai Hartri enerģija (tas ir vienkārši otrais loceklis vienādojumā 2.7 uzrakstīts blīvuma locekļos),

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.20)$$

enerģijas funkcionāls var būt pārveidots, kā:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.21)$$

kur apmaiņas-korelācijas funkcionālis ir:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]). \quad (2.22)$$

E_{xc} ir vienkārši kļūdas summa, kas ir izdarīta izmantojot nemijiedarbojošos kinētisko enerģiju un kļūdu izdarītu elektrons-elektrons mijiedarbības aplūkošanā klasiski. Rakstot funkcionāli (vienādojums 2.21) skaidri blīvuma locekļos, kuri ir konstruēti no nemijiedarbojošām orbitālēm (vienādojums 2.19) un, pielietojot variācijas teorēmu (vienādojums 2.15), tika atrasts, ka orbitāles, kuras minimizē enerģiju apmierina sekojošu vienādojumu sistēmu:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.23)$$

kur lokāls multiplikatīvs potenciāls ir ievests, kurš ir apmaiņas korelācijas enerģijas funkcionāla atvasinājums attiecībā pret blīvumu:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}. \quad (2.24)$$

Šis Kohna-Šama (KS) nelineāro vienādojumu kopums, apraksta nemijiedarbojošos “elektronu” uzvedību efektīvā lokālā potenciālā. Precīzam funkcionālam, un tādējādi precīzam lokālam potenciālam, “orbitāles” dod precīzu pamatstāvokļa blīvumu lietojot vienādojumu 2.19 un precīza pamatstāvokļa enerģiju izmantojot vienādojumu 2.21. Šiem KS vienādojumiem ir tā pati struktūra kā HF vienādojumos (vienādojums 2.8) ar nelokālu apmaiņas potenciālu, ko aizstāja apmaiņas korelācijas lokālais potenciāls v_{xc} . Šajā momentā vajag atzīmēt to, ka apzīmējumu vispārizplatīta izmantošana bieži maldina. Kā norādīts augstāk, E_{xc} satur kinētiskās enerģijas elementu un nav apmaiņas un korelācijas enerģiju summas, tā kā tie ir saprasti HF un korelācijas viļņu funkciju teorijās. KS pieeja atļauj iegūt blīvuma un pamatstāvokļa sistēmas enerģijas, kuri sastāv no nemijiedarbojošiem elektroniem un “patiešām” daudz ķermeņu sistēmas aprakstītas ar Šrēdingera vienādojumu precīzu atbilstību. KS vienādojuma (2.23) skaitliskas atrisināšanas aprēķinu vērtība formāli ir N^3 (pateicoties nepieciešamībai saglabāt N orbitāļu ortogonālītāti) bet praksē var būt principā samazināta līdz $\sim N$, lielām sistēmām, caur orbitāles lokalizācijas izmantošanu.

2.1.5. Lokālā blīvuma tuvinājums

E_{xc} tuvinājuma izveidošana noveda pie liela un arvien ātri paplašinošās pētījumu lauka. Ir pieejami daudz un dažādu blīvuma funkcionāļu veidi kuri ir vairāk vai mazāk piemēroti izmantošanai pētījumos. Galu galā tādi spriedumi ir jāizdara rezultātu terminos, bet funkcionāla diferencēšanas un struktūras zināšanas ir vērtīgas, kad izvēlas kuru izmantot noteiktā atsevišķā

pētījumā. Agrāk, dominējošā domāšana noveda pie blīvuma funkcionāļa teorijas praktiskas izpildes vienai atsevišķai sistēmai, kurai gandrīz precīzi rezultāti varēja tikt iegūti, proti homogēnas elektronu gāzes. Šajā sistēmā elektroni ir pakļauti pastāvīgam ārējam potenciālam un tādēļ lādiņu blīvums ir konstants. Sistēma ir tādēļ norādīta ar atsevišķu numuru – pastāvīgu elektronu blīvuma vērtību $\rho = N/V$. Thomas [25] un Fermi [26] neatkarīgi pētīja homogēnu elektronisku gāzi 1920 gadu sākumā. Vienkāršības dēļ, tās vien-elektronu funkcijas var tikt ņemtas plakano viļņu formā. Ja elektrons-elektrons mijiedarbība ir pietuvināta ar klasisko Hartri potenciālu (tas ir, apmaiņas un korelācijas efekti ir neievēroti) tad pilnās enerģija funkcionālis var būt aprēķināts [25, 26]. Zem šiem nosacījumiem kinētiskā un apmaiņas enerģijas (vienādojums 2.7) atkarība no elektroniskās gāzes blīvuma var tikt iegūta [27, 28] un uzrakstīta lokālā blīvuma funkciju terminos. Tas liecina, ka nehomogēnā sistēmā ir iespējams tuvināt funkcionāli kā integrāli pār lādiņu blīvuma lokālo funkciju. Nemijiedarbojošos homogēnas elektronu gāzes kinētiskās un apmaiņas enerģijas blīvumu izmantošana noveda pie:

$$T[\rho] = 2.87 \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

un

$$E_{xc}[\rho] = 0.74 \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.26)$$

Šie rezultāti izsauc domas par E_{xc} priekšstatu nehomogēnās sistēmās. Lokāla apmaiņas korelācijas enerģija katram elektronam, var tikt tuvināta kā vienkārša lokāla lādiņa blīvuma funkcija, $\varepsilon_{xc}(\rho)$, novedot pie tuvinājuma formas:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

Acīmredzama izvēle apmaiņas un korelācijas enerģijas blīvumam $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ir tā no vispārpieņemtās homogēnās elektronu gāzes – tas ir Lokālā Blīvuma Tuvinājums. LDA robežās $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ir *tikai lokāla blīvuma vērtības funkcija*. Tas var tikt sadalīts apmaiņas un korelācijas ieguldījumos:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]. \quad (2.28)$$

Diraka forma var tikt izmantota priekš ε_x (vienādojums 2.26):

$$\varepsilon_x[\rho] = -C\rho^{1/3}, \quad (2.29)$$

kur vispārējā brīvā konstante C tika ieviesta, tās vietā, kura ir noteikta priekš homogēnas elektronu gāzes. Šī funkcionāļa forma ir daudz plašāk pielietojama, nekā liekas no viņa izcelšanās, vai varētu būt vispārāzītāms no viņas skalas [29]. Šī funkcionāļa forma korelācijas enerģijas blīvumam ε_c ir nezināma un tika aprēķināta homogēnai elektronu gāzei skaitliskās kvantu Monte-Karlo aprēķinos, kuri dod pēc būtības precīzus rezultātus [30]. Rezultējošā

apmaiņas korelācijas enerģija tika aprakstīta ar veselu rindu analītisko formu [31 – 33], no kurām visas deva līdzīgus rezultātus praksē un kopā ir nosaukti par LDA funkcionāļiem. Ir pierādījies, ka LDA ir lielisks auglīgs tuvinājums. Īpašības kā piemēram struktūra, vibrāciju frekvences, elastīgie moduļi un fāžu stabilitāte (līdzīgām struktūrām) ir labi aprakstītas daudzām sistēmām. Tomēr, enerģijas atšķirība aprēķinos starp diezgan atšķirīgām struktūrām, LDA var dod ievērojamas kļūdas. Piemēram, daudzu sistēmu saites enerģija ir pārvērtēta (parasti par 20-30%) un enerģētiskās barjeras difūzijā vai ķīmiskās reakcijās var būt pārāk mazas vai promesošas. Tomēr, svarīgākais fakts ir tas, ka LDA darbojas labi tāpat kā tas darbojas, dodot enerģijas funkcionāļa samazinājumu līdz vienkārši lokālai blīvuma funkcijai. Kļūdu lielums LDA enerģijas blīvumos nesen tika novērtēts, aprēķinot silīcija enerģijas blīvumu apjomā ar variācijas kvantu Monte-Karlo aprēķiniem [34]. Ir ļoti ievērojamas kļūdas apmaiņas un korelācijas enerģijās bet, tā kā apmaiņas enerģija ir kopumā pienācīgi nenovērtēta un korelācijas enerģija ir pārvērtēta, šīs kļūdas kompensē viena otru. Liekas, ka LDA ir sekmīgs pateicoties šai kļūdu kompensēšanai. Kā demonstrēts augstāk (vienādojums 2.13) pirmās un otrās kārtas blīvuma matricas ir pietiekami, lai noteiktu precīzu pilnu enerģiju. Funkcionālas uzvedības saprašana var būt iegūta izpētot, cik labi tie tuvina P_2 . Parasti izmantojamais tests ir konvertēt P_2 , elektrona punktā \mathbf{r}_1 un elektrona punktā \mathbf{r}_2 atrāšanās varbūtība, elektrona punktā \mathbf{r}_2 , ja ir zināms ka punktā \mathbf{r}_1 ir elektrons nosacījuma atrāšanās varbūtībā. Šis daudzums saucas apmaiņas korelācijas mijiedarbība:

$$P_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_1)} - \rho(\vec{r}_2). \quad (2.30)$$

Apmiņas mijiedarbības precīzu variāciju salīdzinājums ar tām, kas ir aprēķināts LDA ietvaros LDA [35], demonstrē, ka LDA ir ļoti vājš tuvinājums priekš P_2 . LDA var dot saprātīgu enerģētiku, tai pat laikā pāra korelācijas funkcija ir vāji aprakstīta, tikai Kulona operatora struktūras dēļ. No vienādojuma 2.13 elektrons-elektrons mijiedarbība var būt uzrakstīta P_2 locekļos, kā:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.31)$$

No tā ir acīmredzams ka vājais tuvinājums priekš P_2 tieši noved pie elektrons-elektrons mijiedarbības vāja novērtējuma. Tomēr, Kulona operators ir atkarīgs tikai no \mathbf{r}_1 un \mathbf{r}_2 atdalīšanas lieluma. Aizstājot $\mathbf{u} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ir iegūts:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \left[\int \frac{1}{\vec{u}} P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + \vec{u}) d\vec{r}_1 \right] d\vec{u} = \frac{1}{2} \int 4\pi \vec{u}^2 \left[\frac{\int P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + \vec{u}) d\vec{r}_1}{\vec{u}} \frac{d\Omega_{\vec{u}}}{4\pi} \right] d\vec{u}. \quad (2.32)$$

Tādēļ elektrons-elektrons mijiedarbība ir atkarīga tikai no pāra blīvuma $P(u)$ sfēriski vidējā lieluma:

$$P(\bar{u}) = \int P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_1 + \bar{u}) d\bar{r}_1 \frac{d\Omega_{\bar{u}}}{4\pi}. \quad (2.33)$$

Tādējādi, LDA lieliskais veikums ir sfēriski vidējota apmaiņas korelācijas mijiedarbības saprātīgā apraksta, ar sistemātiskam kļūdām apmaiņas enerģijas blīvumā, kuras kompensē korelācijas enerģijas blīvuma kļūdas sekas.

2.1.6. Generalizētā gradienta tuvinājums

Lokālā blīvuma tuvinājums var būt aplūkots kā nulltās kārtas tuvinājums pie semi-klasiska paplašinājuma blīvuma matricai blīvuma un viņa atvasinājuma locekļiem [36]. Dabisks uzlabojums LDA metodei ir gradienta paplašinājuma tuvinājums, kurā iekļaujas pirmās kārtas gradienta paplašinājumā locekļi. Tas noved pie apmaiņas mijiedarbības tuvinājuma [36], kuram ir vesela rinda nefizisku īpašību; tas nav normalizēts pie -1 , tas nav negatīvi definēts un tas satur svārstības pie lieliem \mathbf{u} [37]. GGA ietvaros ir pieņemta funkcionālā forma, kura garantē normalizācijas nosacījumu un tās apmaiņas caurums ir negatīvi definēts [38]. Tas noved pie enerģijas funkcionāla, kurš ir atkarīgs gan no blīvuma, gan no viņa gradienta bet saglabā apmaiņas korelācijas cauruma analītiskās īpašības, kas piemīt LDA. Tipiskā GGA funkcionāla forma ir:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho) d\vec{r}. \quad (2.34)$$

GGA ievērojami uzlabo LDA molekulu saites enerģijas aprakstu. Tieši šī bija tā iezīme, kura noveda pie ļoti plaši izplatītas DFT pieņemšanas ķīmijas sabiedrībā 1990 gadu sākumā. Vesela funkcionāļu rinda GGA saimes robežās tika attīstīta un diskutēta [38 – 42].

2.1.7. Hibrīda apmaiņas funkcionālis

Ir precīzs sakars starp nemijiedarbojošās blīvuma funkcionāļa sistēmu un pilnīgi mijiedarbojošās daudz ķermeņa sistēmu caur darba integrēšanu, kas ir izdarīta pakāpeniski ieslēdzot elektrons-elektrons mijiedarbību. Šis “adiabātiskais sakars” [43 – 45] ļauj formāli uzrakstīt precīzo funkcionāli kā:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \int_{\lambda=0}^1 d\lambda \frac{\lambda e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle_{\rho, \lambda} - \rho(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right] \quad (2.35)$$

kur sagaidāma vērtība $\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle_{\rho,\lambda}$ ir blīvums-blīvums korelācijas funkcija un tiek aprēķināta pie blīvuma $\rho(\mathbf{r})$ vērtības aprakstītas ar efektīvo potenciālu:

$$V_{eff} = V_{en} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\lambda e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.36)$$

Tādējādi precīzā enerģija var būt aprēķināta, ja ir zināma blīvums-blīvums korelācijas funkcijas variācija ar savienošanas konstanti λ . LDA ir izmantots, aizstājot pāra korelācijas funkciju ar to homogēnai elektroniskai gāzei. Adiabatiskās integrēšanas pieeja piedāvā citu tuvinājumu apmaiņas-korelācijas funkcionālim. Pie $\lambda = 0$ nemijedarbojošā sistēma atbilst vienādi HF pieejai, tai laikā kad LDA un GGA funkcionāļi ir konstruēti, lai būtu lieliski tuvinājumiem pilnīgi mijiedarbojošai homogēnai elektroniskai gāzei, tas ir sistēmai ar $\lambda = 1$. Tādēļ tas ir nepamatoti tuvināt integrāli pār savienošanas konstanti kā beigu punktu suspendētu summu, tas nozīme, ka tas var būt uzrakstīts kā:

$$E_{xc} \approx aE_{Fock} + bE_{xc}^{GGA} \quad (2.37)$$

ar koeficientiem kurus jānoteic ar atsauci uz sistēmu, kurai precīzs rezultāts ir zināms. Becke pieņēma šo pieeju [46, 47] jauna funkcionāļa definīcijā ar koeficientiem, kuri ir noteikti pie novērojamās atomizācijas enerģijas, jonizācijas potenciāliem, protonu līdzības un pilnas atomenerģijas mazu molekulu veselai rindai [46, 47]. Rezultējošs trīs parametru enerģijas funkcionālis ir:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0.2(E_X^{Fock} - E_{xc}^{LDA}) + 0.72\Delta E_X^{B88} + 0.81\Delta E_c^{PW91}, \quad (2.38)$$

kur ΔE_X^{B88} un E_c^{PW91} ir plaši izmantotie GGA labojumi [48, 49] LDA apmaiņas un korelācijas enerģijām attiecīgi. Šā tipa hibrīdu funkcionāli ir pašlaik plaši izmantoti ķīmiskos pielietojumos ar B3LYP vai B3PW funkcionāļiem (kurā parametrizācija ir, kā pievests augstāk bet ar citu GGA korelācijas pielietojumu [41, 49], kas bija pats izcilākais). Aprēķinātas saites enerģijas, ģeometrijas un frekvences ir sistemātiski labākas, lietojot labākos GGA funkcionāļus.

2.2. Tuvinājuma metodes

2.2.1. Bāzes komplekta izvēle

Lai aprēķināt kristāliskas struktūras un īpašības, ir nepieciešams iegūt Šrēdingera vienādojuma (2.1) īpašfunkcijas Ψ un īpašvērtības E . Intereses sistēmām ķīmijā, šī uzdevuma

analītisko risinājumu ir neiespējami atrast, tādēļ tiek izmantota variācijas pieeja, kas iesaista mēģinājuma viļņa funkcijas $\bar{\Psi}(\alpha)$ ievadu, kura ir atkarīga no mainīga parametru kopuma $\{\alpha\}$.

Ja funkcionālis ir

$$\bar{E}(\alpha) = \frac{\langle \bar{\Psi} | \hat{H} | \bar{\Psi} \rangle}{\langle \bar{\Psi} | \bar{\Psi} \rangle} \quad (2.39)$$

minimizēts attiecība pret variācijām $\{\alpha\}$, enerģija konverģē no augšas pa virzienu pie īstās enerģijas vienādojumā. 2.1, un viļņa funkcija konverģē pie īstas viļņa funkcijas, tā kā parametra kopums $\{\alpha\}$ ir paplašināts pie pilnības. Šīs pieejas izmantošanas pats acīmredzamākais ceļš ir padarīt mēģinājuma viļņa funkciju lineāri atkarīgu no parametriem $\{\alpha\}$. Rezultējošo lineāro paplašinājumu ir iespējams uzrakstīt principā, kā:

$$\bar{\Psi} = \sum_{\mu} \Phi_{\mu} c_{\mu}, \quad (2.40)$$

t.i. parametri $\{\alpha\}$ ir reprezentēti kā $\{\Phi_{\mu}, c_{\mu}\}$. Vienādojuma kopums lineāriem koeficientiem c_{μ} šajā paplašinājumā var tikt iegūti ar vienādojuma 2.40 ievietošanu vienādojumā 2.39 padarot enerģiju stacionāru attiecība pret variāciju koeficientiem. N -daļiņu bāzes funkcijas $\{\Phi\}$ ir fiksēto analītisko funkciju kopums, kuras ir atkarīgas no visu elektronu koordinātēm sistēmā. Tās var ērti tikt izvēlētas ortonormālas, gadījumā kad variāciju vienādojumi atbilst problēmas īpašvērtībai. Ja N -daļiņu bāze bija pilns N -elektronu funkciju komplekts, variācijas pieejas izmantošana neienesīs nekādu kļūdu, tāpēc ka īstā viļņa funkcija varētu būt paplašināta precīzi tādā bāzē. Tomēr, bāze tad būtu bezgalīgas dimensijas, un praksē, fakts ka ir jāstrādā ar N -daļiņas funkciju nepilnu komplektu ir viens no galvenajiem praktiskajiem tuvinājumiem. Pašās praktiskākajās kvantu ķīmijas teknikās, bāze ir konstruēta izmantojot vienelektronu viļņa funkcijas vai orbitāles lineārās kombinācijas. Tās ir parasti antisimetrizētas, lai izskaidrotu viļņa funkcijas pārstatījuma simetriju un, var būt arī spina un simetrijas-pielāgoti:

$$\Phi_{\mu} = \hat{A} \prod_i^N \phi_{\mu i}(x_i), \quad (2.41)$$

kur \hat{A} ir antisimetrizācijas operators un x_i ir atsevišķa elektrona telpas un spina koordinātes. Nezināmās vien-elektrona funkcijas $\{\phi\}$ vienādojumā 2.41 ir attiecīgi pieskaitāmas kā atoma, molekulārās vai kristāliskās orbitāles, atkarībā no fiziskās problēmas dabas. Lai atrastu nezināmās orbitāles, tās paplašina kā zināmo vien-elektrona bāzes funkciju χ_a ortonormālu lineāru kombināciju:

$$\phi_{\mu i} = \sum_a \chi_a C_{a, \mu i}. \quad (2.42)$$

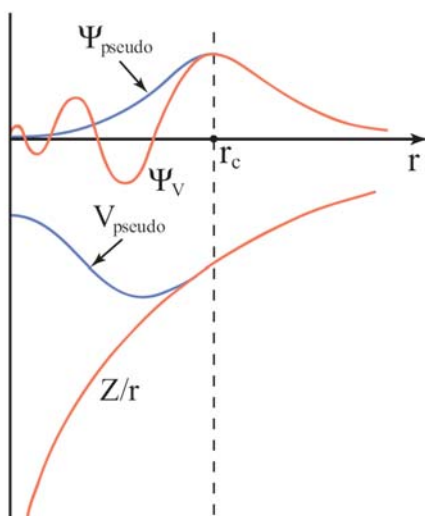
Koeficienti C_a , μ_i tad aptver variāciju telpu $\{\alpha\}$, kas ir pieminēta augstāk. Tālāk tiek iegūts algebrisku vienādojumu komplekts optimālām orbitālēm, kuru var atrisināt ar standarta matricu metodēm. Funkciju χ komplekts vienādojumā 2.42 sastāda vien-daļiņu bāzes komplektu kurš tiek izmantots kā ieejas dati vairākos kvantu ķīmijas aprēķinos. Pats vienkāršākais N -daļiņas telpas tuvinājums ir tāds, kurā tikai viena N -elektrona bāzes funkcija tiek izmantota – atsevišķa konfigurācija, kura ir labākais variāciju tuvinājums precīzai pamatstāvokļa viļņa funkcijai. Šajā gadījumā visi koeficienti vienādojumā 2.40 ir vienādi ar nulli izņemot koeficientu pamatstāvokļa konfigurācijai. Hamiltoniāna sagaidāmās vērtības minimizācija attiecībā pret vien-elektronu orbitālēm ļauj iegūt pašsaskaņotus Hartrī-Foka vai Kohn-Šama vienādojumus (2.8 un 2.23), kuri var tikt atrisināti lai atrastu optimālās orbitāles (*t.i.* labākos vienādojuma 2.42 koeficientus). Vien-daļiņu bāzes funkcijas daba kura tiek izmantota orbitāles paplašinājumā ir atkarīga no sistēmas periodiskuma. Periodiskā struktūrā, vien-daļiņu bāze ir jāsastāda no Bloka funkcijas (BFs) $\Phi_{ik}(\mathbf{r})$, *t.i.* funkcijas periodiskuma atvasinājuma primitīvā režģī un fāžu faktora, kura frekvence un svārstības virziens ir atkarīgs no viļņa vektora \mathbf{k} . Šie BFs var būt, piemēram, vienkārši plakanie viļņi $\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]$, kur \mathbf{G} ir apgriezta režģa vektors, vai lokalizētās funkcijas χ_j un to visu periodisko attēlu kombinācijas, kuras tiek modulētas ar fāžu faktoru:

$$\Phi_{ik}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \chi_j^{\vec{g}}(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{g}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}), \quad (2.43)$$

kur $\chi_j^{\vec{g}}$ attiecas uz j -to lokalizēto atoma funkciju (atrodas pozīcijā \mathbf{r}_j attiecība pret elementāras šūnas izcelsmi, kura ir translēta ar režģa vektoru \mathbf{g}). Tā kā viļņa vektors \mathbf{k} ir nepārtraukts mainīgais, BFs bāzes komplekts ir principā bezgalīgs; praksē tomēr, problēma ir atrisināta \mathbf{k} punktu galīgam komplektam, un rezultāti ir interpolēti. Tādēļ vien-daļiņu atoma funkciju (BFs) bāzes noteic vien-daļiņu orbitāles. Ja vien-daļiņu bāze ir pilna, principā tas būtu iespējams formēt pilnu N -daļiņas bāzi, un no tā variacionāli iegūt precīzu viļņu funkciju. Tomēr, tāda pilna vien-daļiņu bāze būtu bezgalīga izmēra, un tādēļ bāzi ir jāapgriež praktiskajos pielietojumos. Tādēļ ir jāizmanto apgriezto N -daļiņu telpas, kuras ir konstruētas no apgrieztajām vien-daļiņu bāzēm. Šie apgriezumī ir paši galvenie neprecizitātes avoti kvantu ķīmijas aprēķinos. Vajag atzīmēt, ka jebkurus aprēķinu absolūta precizitāte, korelētos aprēķinos daudzām N -daļiņu bāzes funkcijām tāpat kā pašsaskaņota lauka (SCF) līmenī, ir noteikta ar vien-daļiņu BS.

2.2.2. Hay-Wadta efektīvs kodolu pseidopotenciāls

Daudzos gadījumos, cietvielu galvenās fiziskās īpašības ir vairāk atkarīgas no valences elektroniem nekā no kodolu elektroniem. Pseudopotenciālu tuvinājums to izmanto noņemot kodolu elektronus un aizstājot tos un spēcīgu jonu potenciālu ar vājāko pseidopotenciālu, kurš darbojas uz pseido viļņa funkciju komplektu īstas valences viļņa funkcijas vietā. Jonu potenciāls, valences viļņa funkcija un atbilstošais pseidopotenciāls un pseido viļņa funkcija ir ilustrēti shematiski att. 2.1. Valences viļņa funkcijas ātri oscilē apgabalā, kas ir aizņemts ar kodola elektroniem pateicoties spēcīgam jonu potenciālam šajā apgabalā. Šo oscilēšanu atbalsta ortogonalitāte starp viļņa kodola viļņa funkcijām un valences viļņa funkcijām, kuras ir pieprasāmas ar Pauli aizlieguma principu. Pseudopotenciāls ir ideāli konstruēts, tādējādi, ka viņa izkļiedējošās īpašības vai fāžu nobīdes pseido viļņa funkcijām ir identiskas izkļiedējošajām jona īpašībām un kodola elektronu valences viļņa funkcijām, bet tādējādi, ka pseido viļņa funkcijām nav nekādu radiālu mezglu kodolā apgabalā. Tādēļ, lai izveidotu atbilstošo efektīvo kodola pseidopotenciāli (ECP – Effective Core Pseudopotential) no *ab initio* atoma viļņa funkcijām, vajag ņemt vērā šādus galvenos likumus. Pirmkārt, atoma orbitāles ir jāsadala valences un kodola orbitālēs.



2.1. att. Visu-elektronu (sarkanās līnijas) un pseidopotenciāla (zilas līnijas) un to atbilstošās viļņa funkcijas shematiska ilustrācija. Rādiuss kur visu-elektronu un pseidopotenciāla vērtības ir vienādas ir r_c . Ņemts no [50].

Šajā pētījumā, svina valences elektroni tika izvēlēti, kā ārējās *s* un *p* orbitāles, *t.i.*, $6s$ un $6p$, kas nozīmē lielā kodola ECP, kas satur $[Xe]4f^{14}5d^{10}$ kodola orbitāles. Cirkonija atomam maza kodola ECP tika izmantota, *t.i.* šī atomu ārējās kodola orbitāles attiecīgie ns^2np^6 konfigurācijām nav aizstātas ar ECP, bet ir aplūkotas vienādi ar valences orbitālēm. Pēc šīs sadalīšanas, atoma viļņa funkcijas var ģenerēt lai nodrošinātu visu leņķa momentu $0 < l < L$, kur L ir tipiski vairāk

par vienu nekā augstākā l jebkurai kodola orbitālei, valences orbitālei (φ_l). Smagiem atomiem ($Z > 36$) relativistiskiem efektiem jābūt ņemtiem vērā. Pēc tam visu-elektronu valences orbitāles vajag pārveidot izmantojot pieglaušanu, bezmezglu pseido-orbitālēs ($\tilde{\varphi}_l$) kas atbilst visu-elektronu orbitālēm valences apgabālā. Pēc tam, skaitliski efektīvi potenciāli (U_l) tiek atvasināti katrai l invertējot vienu-elektronu Šrēdingera vienādojumus φ_l izmantojot $\tilde{\varphi}_l$. Tas pieprasa, lai $\tilde{\varphi}_l$ U_l laukā dotu tādu pašu orbitāļu enerģiju ϵ_l , kā φ_l . Pilnīgs potenciāls tad ir izteikts projicēšanas operatora locekļos $P_l = |l\rangle\langle l|$

$$U(r) = U_L(\vec{r}) + \sum_{l=0}^{L-1} [U_l(\vec{r}) - U_L(\vec{r})] P_l \quad (2.54)$$

Aprēķinu ērtībai $U(r)$ analītiska forma ir iegūta izmantojot (N_c ir valences elektronu skaits)

$$\begin{aligned} r^2 [U_l(\vec{r}) - U_L(\vec{r})], \quad l = 0, 1, \dots, L-1, \\ r^2 [U_l(\vec{r}) - N_c / \vec{r}], \quad l = L \end{aligned} \quad (2.55)$$

Gaussianas formas funkcijas

$$\sum_K d_k \vec{r}^{n_k} \exp(-\zeta_k \vec{r}^2), \quad (2.56)$$

kur $n_k = 0, 1$, or 2 . Lineārs (d_k) un nelineārs (ζ_k) parametri tika optimizēti periodiskās tabulas daudziem elementiem [51, 52, 53].

2.2.3. Apgrieztās telpas integrēšana

Periodiskā struktūrā (*t.i.* kad periodiski robežnosacījumi ir uzlikti), BF's (vienādojums 2.43) kas ir saistīti ar atšķirīgiem \mathbf{k} punktiem pirmās BZ robežās pieder vien-elektronu Hamiltoniānu \hat{H} grupas atšķirīgām nesaīsinošām reprezentācijām. Tad ir iespējams sadalīt HF vai KS vienādojumu (2.8 un 2.23) risinājumus atsevišķās daļās katram \mathbf{k} :

1. Aplūkot p BF's, $\phi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, saistītas ar \mathbf{k}

2. Aprēķināt matrices elementus: $H_{\mu\nu}^{\vec{k}} = \langle \phi_\mu^{\vec{k}} | \hat{H} | \phi_\nu^{\vec{k}} \rangle$ un $S_{\mu\nu}^{\vec{k}} = \langle \phi_\mu^{\vec{k}} | \phi_\nu^{\vec{k}} \rangle$

3. Atrisināt $p \times p$ matricu vienādojumu:

$$H^{\vec{k}} C^{\vec{k}} = S^{\vec{k}} C^{\vec{k}} E^{\vec{k}}, \quad (2.57)$$

kur diagonāla matrica $E^{\vec{k}}$ satur īpašvērtības $\epsilon_i^{\vec{k}}$, un matrica $C^{\vec{k}}$ satur, kolonu veidā, kristālisko orbitāļu (CO – Crystalline Orbital) koeficientus.

$$\psi_i(\vec{r}; \vec{k}) = \sum_{\mu=1}^p c_{\mu}^{\vec{k}} \phi_{\mu}(\vec{r}; \vec{k}) \quad (2.58)$$

Augstāk pieminētu procedūru jāaprēķina pilnam \mathbf{k} punktu komplektam pirmā BZ, lai noteiktu pilnu COs komplektu (*t.i.* KS vai HF spina orbitāles) ar precizitāti, ko sniedza pieņemti BS un ar algoritmu precizitāti. No īpašvērtību $\varepsilon_i^{\vec{k}}$ un īpašfunkciju $\phi_{\mu}(\vec{r}; \vec{k})$ zināšanas dažos tipveida \mathbf{k} punktos (būs norādītie tālāk ar \mathbf{k}), ir iespējams iegūt precīzus lielumu novērtējumus kā piemēram stāvokļu skaits zem noteiktās enerģijas $i(e)$ un integrētas stāvokļa blīvuma matrica $I(e)$, kura ietver summu pa visiem \mathbf{k} punktiem:

$$i(e) = 2V_{BZ}^{-1} \sum_i \int_{BZ} d\vec{k} \theta(e - \varepsilon_i^{\vec{k}}), \quad (2.59)$$

$$I_{\mu\nu}^{\vec{T}}(e) = 2V_{BZ}^{-1} \sum_i \int_{BZ} d\vec{k} c_{\mu}^{\vec{k}*} c_{\nu}^{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \theta(e - \varepsilon_i^{\vec{k}}) \quad (2.60)$$

Summa tika aizstāta ar integrāli pār BZ, pateicoties faktam, ka \mathbf{k} punkti ir viendabīgi izplatīti apgrieztā telpā; nosacījums ka tikai enerģijas orbitāles ar enerģiju mazāk nekā enerģijas, kas tiek iekļautas summā ir pausts soļa funkcijas $\theta(e - \varepsilon_i^{\vec{k}})$ integranda esamībā, kuru vērtība ir 1 ja $\varepsilon_i^{\vec{k}}$ ir mazāks nekā e , un nulle pretējā gadījumā. Lielumi $i(e)$ and $I(e)$ ir ļoti svarīgi. Fermi enerģija e_F ir noteikta uzliekot nosacījumu: $i(e_F) = 2n$, *t.i.* pieprasot ka ir precīzi $2n$ spin-orbītas ar enerģiju mazāk nekā e_F katrā šūnā. Pilns stāvokļa blīvums (DOS – Density of States): $n(e) = di(e)/de$ un integrēti stāvokļa blīvuma atvasinājumi $N(e) = dI(e)/de$, kuri ir nosaukti projicētie stāvokļa blīvumi (PDOS – Projected Density of States), dod vērtīgu informāciju par sistēmas ķīmisko struktūru un ļauj saņemt visas vien-elektronu īpašības neatkarīga-elektronu tuvinājuma robežās [54]. $I(e)$ vērtība pie Fermi enerģijas e_F ir P matrica [$P = I(e_F)$]. Fermi enerģijas e_F noteikšana ir delikāta problēma tikai metālu gadījumā. Izolatoriem, n zonas ir pilnīgi aizņemtas, pārējie ir brīvi. $\theta(e - \varepsilon_i^{\vec{k}})$ funkcija var būt iegūta no integranda summa pār i ir ierobežota līdz zemākām n īpašvērtībām katrā \mathbf{k} punktā. Galā ir jānovērtē sekojošas formas integrāļus:

$$\Xi(e) = V_{BZ}^{-1} \int_{BZ} d\vec{k} [\xi(\vec{k}) \theta(e - \varepsilon(\vec{k}))] = V_{BZ'}^{-1} \int_{BZ'} d\vec{k} \xi(\vec{k}), \quad (2.61)$$

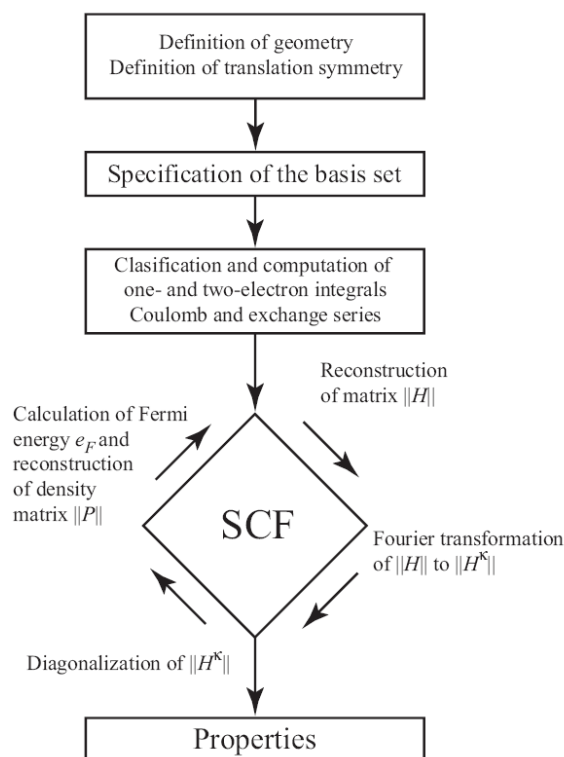
kur $\xi(\mathbf{k})$ un $\varepsilon(\mathbf{k})$ ir viegli analizējamas, periodiskās funkcijas apgrieztā telpā, un $BZ'(e)$ ir BZ daļa kur $\varepsilon(\mathbf{k}) < e$: tās sakrīt ar veselu BZ, ja $\varepsilon(\mathbf{k})$ ir mazāk par e visur un zūd, ka $\varepsilon(\mathbf{k})$ ir vienmēr lielāks nekā e . Vispārējā gadījumā ($BZ'(e) \neq BZ$), lineāri [55] vai kvadrātiskie [56, 57] tetrahedrona tehnikas ir parasti pieņemtas. BZ ir sadalīta tetrahedrālās mini-šūnās: integrāli būs apakš-integrāļu summa pār katru no viņām. Pēc ξ and ε novērtējuma tetrahedra virsotnēm \mathbf{k} , lineārs vai kvadrātisks tuvinājums ir iegūts gan $\xi(\mathbf{k})$, gan $\varepsilon(\mathbf{k})$ tetrahedronā iekšienē: apakš-integrālis ir galu

galā novērtēts analītiski izmantojot tuvinātās izteiksmes. Ja $BZ'(e) = BZ$, speciālo punktu tehnikas var būt izmantotas [58, 59, 60]. Tas nozīme ka var izvēlēties speciālu punktu $\{\mathbf{k}\}$ kopumu BZ , ar svaru, $w(\mathbf{k})$, saistītu ar katru no viņiem, novērtēt $\zeta(\mathbf{k})$ katrā no viņiem un aizstāt integrāli ar svaru summu: $\Xi \approx \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) \zeta(\vec{k})$.

2.2.4. SCF aprēķinu shēma

Beidzot, lai nodrošinātu aprēķināšanu ar augstu precizitāti, sekojošos punktus vajag ņemt vērā:

- Problēma cik un kurus \mathbf{k} punktus vajag aplūkot ir ārkārtīgi svarīga. Tādēļ, lai rekonstruētu \hat{H} operatoru un aprēķinātu kristāliskās īpašības no risinājuma, principā ir vajadzīgas visas aizņemtās spin-orbitāles. Pateicoties īpašvērtības un īpašfunkcijas kontinuitātei attiecība pret \mathbf{k} , ir tomēr, iespējams saņemt pieprasāmo informāciju no rezultātiem, kas ir iegūti dažos attiecīgo parauga \mathbf{k} punktos.
- Tādēļ, lai aprēķinātu matricu elementus $H_{\mu\nu}^{\vec{k}}$, ir jāaplūko funkcijas un operatori, kuri ir paplašināti pie veselas kristāliskas struktūras. Bieži ir summēšanas problēmas pār vienu vai vairākiem indeksiem, kas ir saistītas ar atšķirīgām kristāliskām šūnām. Tādu sēriju precīza un efektīva apstrādāšana noteic aprēķināšanas shēmas galīgo kvalitāti.
- Procesam vajag būt atkārtotam, kamēr pašsaskaņojums nav sasniegts, tas ir, kamēr īpašvērtības un īpašvektori nesakrīt, sniegtās tolerances robežās, ar tiem, kas ir izmantoti rekonstruēšanā. Tas, iespējams, ir ļoti grūti, lai dažreiz sasniegtu. Programmas kopīgā struktūra, kura apmierina prasībām, kas ir pieminētas augstāk (CRYSTAL [61, 62, 63], ir demonstrēta att. 2.2. CRYSTAL (šo pētījuma versijā CRYSTAL'03 tika izmantota) – “Tiešās telpas” programma, nozīmē ka visi piederīgi lielumi (mono- un bi-elektronu integrāļi, pārklājuma un H matricas), ir aprēķināti konfigurācijas telpā. Tieši pirms diagonalizācijas soļa H matrica ir Furjē transformēta apgrieztām telpām, pēc tam $H^{\mathbf{k}}$ matricas īpašvērtības un īpašvektori kombinējas lai ģenerētu „tiešās telpas” blīvuma matricu nākamajam SCF ciklam. CRYSTAL'03 var atrisināt gan HF, gan KS vienādojumus. Vispopulārākie lokālie un nelokālie funkcionāļi ir pieejami, kā arī hibrīdu shēmas. Shēmas kuras ļauj HF pilnās enerģijas korekciju novērtējot korelācijas enerģiju *a posteriori* aprēķinot HF lādiņu blīvuma tikai korelācijas funkcionāļi, ir pieejamas.



2.2. att. CRYSTAL apakšprogrammu algoritms

Daudzi aprēķinu soļi parasti ir HF un DFT opcijas (piemēram Kulona sērijas, kura ir novērtēta analītiski, aplūkošana); galvenā starpība skar, acīmredzami, apmaiņas (un korelāciju) ieguldījumus Hamiltoniāna matricā un pilnā enerģijā: HF gadījumā apmaiņas bi-elektronu integrāļi ir novērtēti analītiski, un apmaiņas sērijas ir apgrieztas pēc noteiktas veselas nosacījumu rindas, kā apspriests zemāk. DFT aprēķinos, apmaiņas korelācijas potenciāls ir paplašināts GTF palīga bāzes kopumā, ar vienādas dabas eksponentēm. Katrā SCF iterācijā palīga BS ir noderīgs pie apmaiņas korelācijas potenciāla faktiskas analītiskas formas, kura izmainās ar evolucionējošu lādiņu blīvumu. CRYSTAL var aplūkot sistēmas, kas ir periodiskas 0 (molekulas), 1 (polimēri), 2 (slāņi) un 3 (kristāli) virzienos ar līdzīgu precizitāti; kas atļauj enerģijas atšķirību novērtējumu kā piemēram apjoms-mīnus-molekula (molekulāra kristāla režģa enerģija), apjoms-mīnus-slānis (ārējā enerģija), arī apjoms-mīnus-ķēde (starp ķēžu mijiedarbība) ar augstu precizitāti, tāpat kā enerģijas atšķirībām starp kristāliem ar atšķirīgu šūnas izmēru, formu, un atomu skaitli.

2.3. Vien-elektronu īpašības

2.3.1. Īpašības tiešā telpā; populācijas analīze

Lai raksturotu sistēmas elektroniskās īpašības, kas ir pētīta koordinātu telpā, galvenais lielums, lai konstruētu – vien-elektronu blīvumu $\rho(\mathbf{r})$, kurš apraksta viena elektrona pozīcijas

atrašanas \mathbf{r} varbūtību. Blīvuma operators $\hat{\rho}$ ir noteikts no aizņemtiem īpašstāvokļiem (l) kā norādīts zemāk:

$$\hat{\rho} = \sum_l n_l |\psi_l\rangle\langle\psi_l| \quad (2.62)$$

To matricas reprezentācija, cietvielām un sākumā lokalizētām bāzes komplekta funkcijām ir:

$$P_{pq}^{\vec{g}} = \int_{BZ} \sum_l n_l c_{pl}(\vec{k}) c_{ql}^*(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} d\vec{k} \quad (2.63)$$

kur l īpašstāvoklis ir:

$$|\psi_l(\vec{k})\rangle = \sum_p c_{pl}(\vec{k}) \Phi_p(\vec{k}). \quad (2.64)$$

Analizējot elektronisko blīvumu $\rho(r)$ (vai viņa reprezentācijas matricu P), ir iespējams novērtēt pētītās ķīmiskās sistēmas īpatnības, konkrētāk saites veidu un spēku starp atomiem. Viena no visizmantotākajām analīzes metodēm ir Mullikena apdzīvotības analīze [64, 65, 66, 67]. Tas izmanto matricas P reprezentāciju lokalizēto funkciju (2.63) bāzes komplektā, un izmanto sākuma bāzes funkciju lokalizāciju, atoma orbitāles χ , lai sadalītu elektronisku blīvumu uz atoma (jonu), saites un atsevišķu orbitāļu ieguldījumiem. Jaunā matrica M ir noteikta, kuras elementi ir:

$$M_{pq}^{\vec{g}} = S_{pq}^{\vec{g}} \cdot P_{pq}^{\vec{g}} \quad (2.65)$$

Elektroni aprakstīti ar matricu elementu $P_{pq}^{\vec{g}}$, ir saistīti ar atomiem, uz kuriem bāzes funkcijas p un q ir koncentrētas, un vienādi sadalītas starp diviem atomiem, kuriem pieder p un q . Pēc šā “sadališanas likuma”, elektroniskais lādiņš, kas ir saistīts ar p bāzes funkcijām, ir vienkārši

$$Q_p = \sum_{\vec{g}, q} M_{pq}^{\vec{g}} \quad (2.66)$$

Lādiņš saistīts ar A atomu ir iegūsts summējot orbitāļu lādiņu visām atomu orbitālēm bāzes komplektā:

$$Q_A = \sum_{p \in A} Q_p \quad (2.67)$$

saites lādiņš Q_{AB} starp atomiem A un B ir iegūts summējot visas nediagonālo elementu $M_{pq}^{\vec{g}}$ vērtības, kur viena no atomu orbitālem pieder atomam A un cita pie atoma B :

$$Q_{AB} = \sum_{p \in A, q \in B} M_{pq} + \sum_{p \in B, q \in A} M_{pq} = 2 \sum_{p \in A, q \in B} M_{pq} \quad (2.68)$$

Salīdzinot Q_A vērtību ar formālu elektronisku lādiņu, var noteikt tīru atoma lādiņu, un sasaistīt risinājumu ar jonizācijas pakāpi viņa kristāliskā apkārtējā vidē. Mullikena apdzīvotības analīzes trūkumi ir viņas “sadališanas likuma” patvaļīgums, kurš vienmēr piedēvē pusi no elektroniem aprakstītiem ar elementu $M_{pq}^{\bar{g}}$ katrai atoma orbitālei p un q , un to atkarība no bāzes komplekta. Tomēr, kvalitatīvi norādījumi var būt iegūti no Mullikena apdzīvotības analīzes. Kā vispārējs likums, jo lielāka ir saites apdzīvotība, jo lielāka ir saites kovalence, tai laikā kad (drusku) negatīvas Q_{AB} vērtības parasti norāda nesaistītas mijiedarbības starp atomiem A un B . Par spīti trūkumiem, formāla vienkāršība padara Mullikena populācijas analīzi ļoti viegli aprēķināmu, tādēļ šī shēma tiek arvien plaši izmantota un pieņemta šajā pētījumā.

2.3.2. Īpašības apgrieztā telpā; zonu struktūra un stāvokļa blīvums

Vissvarīgākais lielums kristālisko cietvielu īpašību pētījumam apgrieztā telpā ir vien-elektronu enerģijas līmeņu spektrs. Sekojot sekulāram vienādojumam 2.57, principā risinājumu komplekts ir atšķirīgs apgrieztās telpas katrā \mathbf{k} punktā. Zonu struktūras kartes ir enerģijas risinājumi pa apgrieztas telpas reprezentatīvo ceļu (parasti ieskaitot to augstās simetrijas pozīcijas, kur zonām bieži ir minimumu un maksimumu atļautie enerģijas līmeņi). Zonu struktūras pētījums var dot informāciju ne tikai par sistēmas vadītspēju (saistīts ar aizliegtās zonas vērtību starp aizņemtiem un brīviem līmeņiem), bet arī par to ķīmiju, alternatīvi Mullikena apdzīvotību analīzei. Pētot atoma īpašvērtības sastāvu un īpašvektoru enerģijas dispersiju apgrieztā telpā var būt ļoti efektīvs ceļš saprast un noteikt mijiedarbības dabu cietvielā.

Cietvielas īpašvērtība var būt aplūkota aprakstot kovalento saiti starp atoma orbitāļu pāri, p un q , tuvākiem kaimiņu atomiem A un B un Hamiltoniana matricas elementu H_{pq} var būt nosaukta kā β . β vērtība noteic pētītās saites efektīvo enerģiju. p un q atoma orbitāļu svars kristāliskās BFs ir modulēta ar viļņa faktoru $e^{\vec{k}\cdot R_{AB}}$ (vienādojums 2.43). Bloha funkcijās BS punktā \mathbf{k} , $\Phi(\mathbf{k})$, integrāļu vērtība starp p un q ir tādēļ modulēta ar viļņa eksponenti $e^{\vec{k}\cdot(R_A-R_B)}$ un dod Hamiltoniānam $H(\mathbf{k})$ vērtību $\beta \cdot e^{\vec{k}\cdot R_{AB}}$. Atbilstošā īpašvērtība (vispār) oscilēs kā \mathbf{k} funkcija ar proporcionālu β amplitūdu. Jo augstāka ir vienas īpašvērtības enerģijas dispersija apgrieztā telpā, jo efektīvāka ir tādēļ kovalentā saite starp atoma orbitālēm p un q . Kā vispārējs likums, relatīvi plakanas zonas norāda jonu sistēmu, tai laikā kad materiāli ar plašām zonām parasti satur kovalentās saites, kuru spēks ir proporcionāls aizliegtai zonai.

Zonu skaits (enerģijas līmenis katrā \mathbf{k} punktā) ir vienāds ar bāzes funkciju skaitli elementārā šūnā, tas tādēļ palielinās ar pētītās struktūras sarežģītību un izmēru. Tikai materiāliem

ar relatīvi mazu elementāru šūnu ir iespējams izsekot individuālo materiālu dispersijai apgrieztā telpā. Kad atomu skaits elementāra šūnā palielinās, ērts ceļš lai pētītu risinājumu ir izmantot DOS. Pēdējais arī var būt iegūts integrējot zonas struktūru pa visu apgriezto telpu, un dod informāciju par enerģijas līmeņu skaitu, kas ir pieejami sistēmā kā enerģijas funkciju. DOS arī var būt sadalīts uz atomu komponentēm saskaņā ar Mullikena sadalīšanas shēmu, projicējot izvēlēto atoma vai atomu orbitālu komplektu ieguldījumu pašstāvoklim pie katras enerģijas. Rezultāts dod parciālu vai PDOS, kuram var noteikt gan orbitāles $N_p(e)$, gan atomu $N_A(e)$ vērtības sekojoši:

$$N_p(e) = V_{BZ}^{-1} \sum_{q,l,\vec{g} \in BZ} \int n_l(l) S_{pq}(k) c_{pl}(k) c_{pl}^*(k) e^{ik \cdot \vec{g}} \delta[e - e_l(k)] dk \quad (2.69)$$

$$N_A(e) = \sum_{p \in A} N_p(e) \quad (2.70)$$

$$N_{tot}(e) = \sum_A N_A \quad (2.71)$$

Analizējot projicētus stāvokļa blīvumus var netieši pētīt atšķirīgu atomu atoma orbitāles hibridizācijas pakāpi (tas ir to saites kovalenci). Plašs PDOS pārklājums diviem dažādiem atomiem parasti norāda uz saites kovalenci starp diviem atomiem.

3. Aprēķinu detaļas

3.1. CRYSTAL programma

Aprēķinos tika izmantota CRYSTAL programma. Šī programma veic pamatstāvokļu enerģijas *ab initio* aprēķinus, ieskaitot enerģijas gradientu, elektronisko viļņu funkciju un periodisko sistēmu īpašības. Programma var automātiski izpildīt telpas simetriju 230 telpas grupām. Ievada parametri ļauj slāņu (2D sistēmu) vai klasteru (0D sistēmu) izveidošanu no 3D kristāliskās struktūras, elastīgo režģa izkropļojuma, superšūnas (SC - Supercell) ar defektu radīšanu un daudzveido struktūras rediģēšanu. [63]

Ir iespēja izmantot atšķirīgas teorētiskas pieejas kā piemēram HF metode, DFT metode vai HF–DFT hibrīda metode, kura apvieno HF un DFT metodes.

Programma sastāv no vairākām daļām: pārklāšanās integrālu aprēķināšanas, pašsaskaņota lauka aprēķināšanas un sistēmu īpašību aprēķināšanas.

Programmas ievadam ir jāsaturs sekojoši dati:

- ģeometriskā informācija par pētāma objekta struktūru: struktūras tips (kristāls, molekula, slānis, u.c.); ģeometriskās struktūras īpašības, simetrija; atomu koordinātes, simetrijas grupa,
- bāžu komplekts, dots katram elementam. Pats kopīgākais problēmu avots CRYSTALā ir saistīts ar bāžu komplektu. Nekad nevajag aizmirst, ka bāzes funkcijas ir Bloha funkcijas, kas ir modulētas visam bezgalīgam režģim: jebkurš mēģinājums izmantot lielo nesaīsināto molekulāro vai atomāro bāzes komplektu ar ļoti difundētām funkcijām var novest pie aprēķināšanas resursu izšķērdēšanas. Daudzu kristālisku struktūru cieši sapaķotā daba dod impulsu lielajam pārklājumam starp bāzes funkcijām, un kvazi-lineāra atkarība var notikt pateicoties skaitliskajiem ierobežojumiem. Bāžu komplektu (BS – Basis Set) izvēle ir viens no kritiskiem punktiem, pateicoties ķīmisko savienojuma lielai daudzveidībai, kuri var tikt atrasti periodiskajā sistēmā [63];
- aprēķināšanas metodes: HF, DFT vai hibrīda HF–DFT tāpat kā apmaiņas korelācijas funkcionālis HF vai HF–DFT metožu gadījumā;
- pašsaskaņoti parametri (integrālu aprēķināšanas precizitāte, konverģences koeficienti);
- īpašības, kuras tiek aprēķinātas;

- papildus aprēķināšanas nosacījumi.

CRYSTAL programma pašlaik tiek plaši izmantota, lai veiktu vispusīgus *ab initio* periodiskus aprēķinus. Gan HF, gan DFT metodes, kas ir lietotas šajās programmā, ir realizētas izmantojot vien-elektronu vienādojumu pašsaskaņotā lauka (SCF) atrisināšanu:

$$\hat{h}_i \varphi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}i} \varphi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

kur *N*-elektronu sistēmas kristāliskā orbitāle ir paplašināta kā *m* Blohu funkciju kopuma lineārās kombinācijas, kas ir izveidotas no Gausa tipa lokālām atoma-centrētām funkcijām (GTFs):

$$\varphi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) = N \sum_{j=1}^m a_{ij}(\mathbf{k}) \left(\sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}j}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \right) \quad (3.2)$$

kur \mathbf{k} ir kristālisko translāciju $\{\mathbf{g}\}$ grupas nesaīsināmās reprezentācijas viļņa vektors. Atoma Gausa tipa funkcijas $\chi_{\mathbf{g}j}(\mathbf{r})$ ir definētas, kā:

$$\chi_{\mathbf{g}j}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_j) = \sum_{\mu}^{n_G} c_{\mu} G(\alpha_{\mu}; \mathbf{r} - \mathbf{A}_j - \mathbf{g}) \quad (3.3)$$

kur \mathbf{A}_j nozīmē kodola koordinātu kuras atoma funkcijas $\chi_{\mathbf{g}j}(\mathbf{r})$ ir koncentrētas nulles šūnā; \mathbf{G} , c_{μ} un α_{μ} ir normalizēti GTF, viņa koeficienti un eksponentes, attiecīgi kuri veido bāzes komplektus. Lai izpildītu B3PW hibrīda DFT aprēķinus, tika izmantota CRYSTAL programma ([63] un atsauces tur), kura izmanto Gausa tipa funkcijas, kas ir centrētas uz atomu kodoliem kā BS kristālisko orbitāļu paplašinājums. BS svinam un skābeklim tika ņemti no [68]: O-8-411(1d)G, Pb-211(1d)G, BS cirkonijam: 311(31d)G ir no [63]. Svina un cirkonija atomu iekšējie kodolu elektroni tika aprakstīti ar Hay-Wadta efektīvo kodolu pseudopotenciālu ievērojot relatīvo efektu [52, 53]. Aprēķini tika izpildīti, izmantojot apmaiņas korelāciju B3PW funkcionāli [46], iesaistot “hibrīdu” ne lokālu Foka precīzās apmaiņas un apmaiņas potenciālu, kas ir konstruēta, izmantojot gan LDA, gan ne lokāla generalizēta gradienta tuvinājumu (GGA – Generalized Gradient Approximation), kas ir kombinējams ar Perdew un Wanga GGA korelācijas potenciālu. Šis funkcionālis atļauj iegūt precīzas elektroniskās un ģeometriskās struktūras. Tai laikā kad LDA kā zināms dod samazinātu aizliegtās zonas platumu un režģa konstanti perovskītos, hibrīdu funkcionālis dod ticamākus rezultātus [68]. Līdzsvara ģeometrija tika iegūta, izmantojot analītisku optimizācijas metodi kas ir lietota CRYSTAL datora programmā [53]. Režģa konstantes tika optimizētas, izmantojot „ParOptimize” programmu [69], kas sasaistās ar CRYSTAL. Šī apakšprogramma īsteno lokāmu gradienta optimizāciju ar skaitlisku atvasinājumu

aprēķināšanu [70]. Apgriezta telpas integrēšana tika izpildīta izmantojot Briljuēna zonu ar 8x8x8 paplašinājumu Pack-Monkhorsta un Gilata režģim [60,71] kubiskai elementārai šūnai (att 4.1), 6x6x6 paplašinātai ortorombiskai elementārai šūnai (att. 4.2). Tāda metode nodrošina tiešā un apgrieztā režģa sabalansētu summēšanu.

CRYSTAL programma realizē precīzās ne lokālās apmaiņas HF daļējo apvienību ar ne lokālā DFT funkcionālo apmaiņu, ar mainīgu maisīšanas koeficientu. Aprēķinos tika izmantoti gan B3PW (vienādojums 3.4), gan B3LYP (vienādojums 3.5) apmaiņas korelācijas enerģijas funkcionāļi:

$$E_{xc} = (1 - a_h)E_x^{LDA} + a_x E_x^{Becke} + a_h E_x^{HF} + a_c E_c^{PWGGA}, \quad (3.4)$$

$$E_{xc} = (1 - a_h)E_x^{LDA} + a_x E_x^{Becke} + a_h E_x^{HF} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (3.5)$$

kur a_h ir HF/DFT ievada apmaiņas sajaukšanas parametrs; a_x un a_c – DFT apmaiņas (x) un korelācijas (c) nelokalitāte (GGA/LDA) ievadu parametri, attiecīgi; PWGGA un LYP nozīme Perdew-Wanga un Lee-Yang-Parra nelokālo funkcionāļu korelāciju.

3.2. *F-centra modelēšanas metode.*

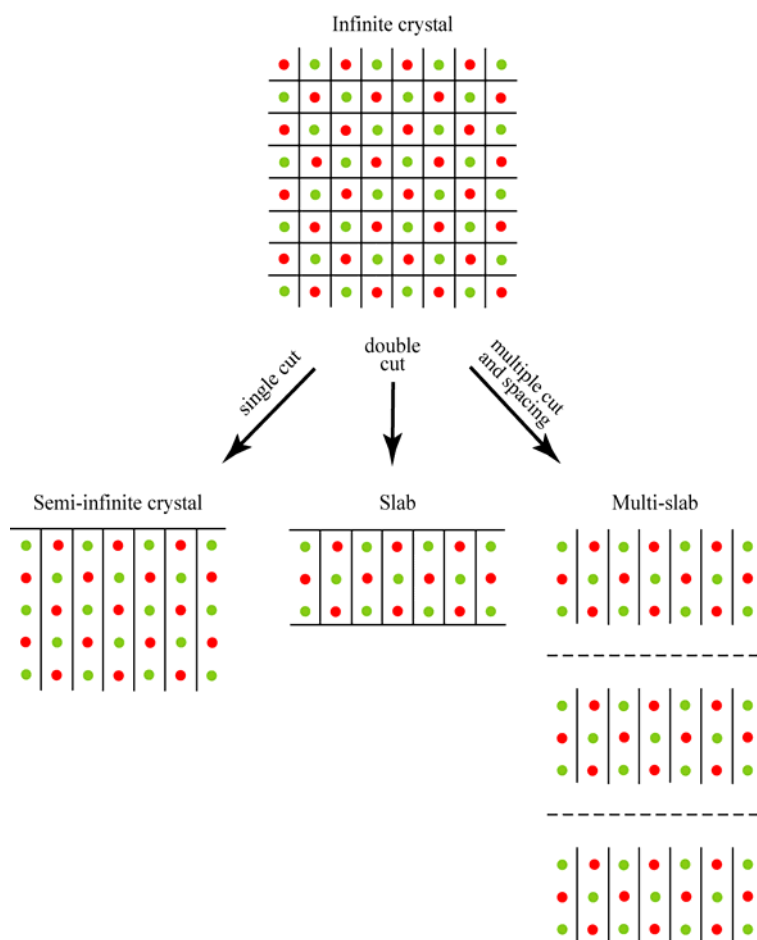
Parasti defektu koncentrācija cietvielās ir tik zema, ka punktveida defekti var tikt aplūkoti kā izolēti defekti. Ir svarīgi saprast izmaiņas (elektroniskā blīvuma sadalījumā, papildus lokālu enerģijas līmeņu rašanos aizliegtā zonā, režģa relaksāciju ap defektiem, u.c.) kristāla atomārās un elektroniskās struktūrās. Kristālā ar punktveida defektu translācijas simetrija ir zaudēta un kļūst formāli neiespējams izmantot k -tīklu BZ un primitīvā elementārā šūnā. Īstajā laikā datori ir pietiekami jaudīgi, lai īstenotu cietvielu ar lielu atomu skaitu primitīvā elementārā šūnā aprēķinus. Tas ļauj lietot superšūnu modeli, kurā izmanto translāciju simetriju ne tikai ideāliem, bet arī defektīviem kristāliem. Šīs metodes ideja ir, ka ne primitīvā, bet paplašinātā elementārā šūna tiek izmantota. Superšūnas metodē “jauns kristāls” ar punktveida defektu un mākslīgi ievesto periodiskumu ir aplūkots. Punktveida defekta periodu noteica superšūnas izvēle, defektīva kristāla telpas grupa superšūnas modelī ir definēta ar defekta punkta lokālu simetriju un izvēlētās superšūnas režģi. Aprēķināšanas tiek izpildītas precīzi tādā pašā veidā kā ideālam kristālam izmantojot \mathbf{k} pārbaudīšanu BZ. \mathbf{k} kopumi kas ļauj defekta-defekta mijiedarbības samazināšanu fiksēta izmēra un formas superšūnai tiek izmantoti šajos aprēķinos.

k -tīkla lietošana superšūnas modelī ļauj novērtēt katrai izvēlētai superšūnai defekta-defekta mijiedarbības lomu caur defekta enerģijas līmeņa platumu: jo šaurāks ir šis līmenis, jo tuvāk ir iegūtie rezultāti pie izolēta defekta robežas. Šai metodei ir daži trūkumi: režģa relaksācija ap defektu periodiski atkārtojas, tas iedarbojas uz pilno enerģiju katrā šūnā; un pieprasa lādiņu kompensācijas lietošanu lādētiem punktveida defektiem.

Šajos aprēķinos, lai modelētu izolēto defektu, vienkārša kubiska elementāra šūna tika paplašināta izmantojot $3 \times 3 \times 3$ paplašinājumu superšūnai. SC saglabā kubisku simetriju un satur 135 atomus ar attālumu starp periodiski atkārtotiem defektiem 12.53 Å. Modelējot F -centru, tika izmantots "spoka" BS [63]; t.i., kaut arī O atoms ir izgriezts no kristāla, viņa BS tiek atstāts vakancē. Šī tehnika atvieglo elektrona sadalījuma precīzu aprakstu pie vakances. Lai saglabātu kubisku simetriju un saīsinātu aprēķinu laiku, "spoka" bāzes komplekts tika centrēts uz vakances. Līdzsvara ģeometrija tika iegūta, izmantojot analītisku optimizācijas metodi izmantotu CRYSTAL programmā [63]. Režģa konstantes tika optimizētas, izmantojot „ParOptimize” programmu [69], kas sasaistās ar CRYSTAL. Apgrieztā telpas integrēšana tika izpildīta parbaudot Brilljuēna zonu ar $4 \times 4 \times 4$ paplašinājumu priekš 135-atoma kuba SC ar defektu.

3.3. Modeļi virsmas un virsmas defekta modelēšanai.

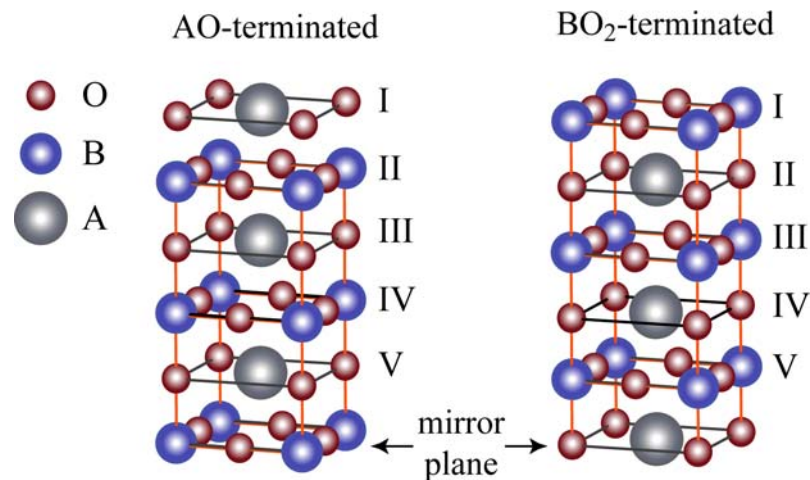
Lai modelētu virsmu kristālu vajag izgriezt caur kristālisku plāksni (hkl), šajā gadījumā divi ideāli pus-bezgalīgi kristāli ir izveidoti, katrs ierobežots ar ideālu virsmu (att. 3.1)



3.1. att. Modeļi virsmu modelēšanai, kas iesākas no pilnīga 3D kristāla.

Katrs pus-kristāls saglabā 2-D periodiskumu, kas ir paralēls pie izvēlētas šķautnes, bet zaudē visus simetrijas elementus, kuri iesaista nobīdes perpendikulārā virzienā. Ideāla virsma, iespējams, tiek relaksēta bez translācijas simetrijas zaudējuma vai ar daļēju rekonstrukciju, kur 2-D elementāra šūna top lielākā. Tas ir tipiska galīga+bezgalīga problēma: apakšsistēma, kas sastāv no dažiem slāņiem tuvu pie virsmas, kuru īpašības ir interesantas un ir savienotas ar pārējo pus-kristālu daļu, bezgalīgu sistēmu, kuru elektroniskā struktūra ir zināma. Ir atšķirīgas metodes, lai pētītu pus-kristālus. Šajā darbā atsevišķa slāņa modelis tika izmantots. Slānis ir izveidots no dažiem atomāriem slāņiem, kas ir paralēli pie (hkl) virsmas. Relaksācija vai daļēja rekonstrukcija var būt aplūkota. Tādas struktūras elementāra šūna satur ierobežotu galīgu atomu skaitu un var tikt pētīta. Starpība starp šo metodi un pus-kristālu metodi ir, ka slāņiem var būt simetrijas elementi. Cits metodes tips ir multi-slāņa modelis. Šajā gadījumā identisku slāņa modeļu bezgalīga slāņu rinda ir aplūkota, tipiska sadalīšana sastāda 10 a.u. Šis modelis apraksta 3D

kristālus ar galīgu veselu atomu skaitu elementāra šūnā caur slāņa un vakuumu apgabalu kas robežo slāni.



3.2. att. $ABO_3(001)$ virsmas elementāras šūnas slānis periodiski atkārtojas (xy) plaknē, kā pieņemts šajos aprēķinos

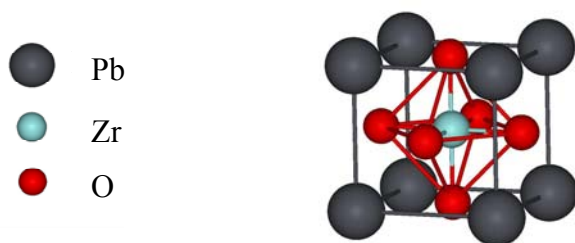
Šajā darbā, svina cirkonāta virsma bija modelēta, izmantojot slāņa modeli, kur superšūnas mākslīgs periodiskums, ko nodalīja vakuumu apgabali (multi-slāņa modelis), ir izslēgts. Tas ļauj jebkuras viltotas mijiedarbības izslēgšana starp periodiski atkārtotajiem slāņiem un pieņemt uz sevi elektriska lauka pareizus robežnosacījumus slāņa virsmas apgabalā. Att. 3.2. AO – un BO_2 simetriski šķeltās virsmas elementārai šūnai, kuras tika izmantotas šajā darbā ir parādītas.

Lai modulētu virsmu ar defektu, piemērām virsmu ar F -centru, vajag izmantot pieeju pieminētu 3.2. Virsmas SC vajag paplašināt 3×3 reizēs un vienu no virsmas atomiem vajag noņemt un/vai aizstāt ar “spoku” BS.

4. Svina cirkonāta apjomā aprēķini

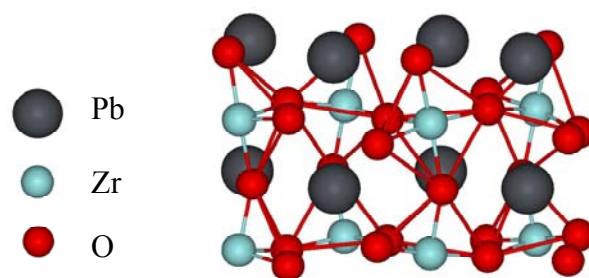
4.1. Ideālais svina cirkonāts apjomā

Aprēķini tika izpildīti svina cirkonātam kubiskajā un ortorombiskajā fāzē (modelēšanas metode ir aprakstīta 3. nodaļā.). Kubiskajai fāzei, kuru simetrijas grupa ir ($Pm\bar{3}m$) režģa konstante bija dota kā 4.12 Å ņemts no [1] bet pēc tam tā tika papildus optimizēta. Ortorombiskai fāzei simetrijas grupa ir ($Pbam$). Sākumā režģa konstantes bija dotas, kā $a = 5.87$ Å, $b = 11.74$ Å un $c = 8.20$ Å ņemts no [12, 13]. Kubiskā svina cirkonāta struktūra ir parādīta attēlā (4.1)



4.1. att. Kubiskā svina cirkonāta struktūra

Ortorombiskā svina cirkonāta struktūra ir parādīta attēlā (4.2)



4.2. att. Ortorombiskā svina cirkonāta struktūra

Aprēķinos tika izmantotas hibrīda HF-DFT metodes. Proti tie ir B3PW un B3LYP funkcionāļi, jo ir zināms, ka šī metodi dod labākos rezultātus perovskītu aprēķinos. Tabula 4.1

salīdzina aprēķinātās ortorombiskās svina cirkonāta kristāla atomu koordinātes un režģa konstantes ar tām, kas ir eksperimentāli izmērītas [1, 15]. Aprēķinātās koordinātes gan ar B3PW, gan ar B3LYP metodēm labi saskan ar eksperimentu. Rezultātu starpība visbiežāk ir mazākā par vienu simtdaļu. Kubiskā PZO (att. 4.) aprēķinātā režģa konstante ir 4.177 Å, tāpat labi saskan ar eksperimentālo vērtību 4.1614 Å (793°C) [73]. Tādēļ, aprēķinu pieeja, kas ir izmantojama šajā pētījumā, var tikt uzskatīta par piemērotu. Aprēķinātās režģa konstantes vislabāk saskan ar eksperimentu izmantojot B3PW funkcionāli gan ortorombiskajai, gan kubiskajai fāzei. Šī iemesla dēļ tika izvēlēts B3PW funkcionālis tālākiem svina cirkonāta īpašību aprēķiniem.

4.1. Tabula

Teorētisko un eksperimentālo rezultātu salīdzinājums

Atoms	B3PW			B3LYP			Experimental, 10 K		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Pb1	0.6909	0.1234	0.0000	0.6926	0.1223	0.0000	0.6991	0.1228	0.000
Pb2	0.7063	0.1274	0.5000	0.7068	0.1278	0.5000	0.7056	0.1294	0.5000
Zr	0.2406	0.1246	0.2500	0.2410	.01248	0.2500	0.2414	0.1248	0.2486
O1	0.2797	0.1579	0.0000	0.2799	0.1592	0.0000	0.2756	0.1560	0.0000
O1'	0.3103	0.0934	0.5000	0.3111	0.0924	0.5000	0.3011	0.0956	0.5000
O2	0.0393	0.2646	0.2816	0.0395	0.2646	0.2838	0.0317	0.2622	0.2798
O3	0.0000	0.5000	0.1972	0.0000	0.5000	0.1949	0.0000	0.5000	0.2026
O4	0.0000	0.0000	0.2343	0.0000	0.0000	0.2324	0.0000	0.0000	0.2293
Ortorombiskā svina cirkonāta režģa konstantes									
a, Å	5.9411			5.9868			5.8736		
b, Å	11.8024			11.8630			11.7770		
c, Å	8.2561			8.3243			8.1909		
Kubiskā svina cirkonāta režģa konstantes									
a ₀ , Å	4.177			4.209			4.1614		

Tabulā 4.2 Mullikena atoma lādiņu un saišu apdzīvotības aprēķinātās gan priekš PZO, gan priekš PTO [68] to kubiskajās fāzēs ir salīdzinātas (att. 4.1). Abi kristāli tika aprēķināti ar hibrīda B3PW blīvuma funkcionāla tehnikas palīdzību ar tiem pašiem aprēķināšanas parametriem. Efektīvo Mullikena lādiņu nobīde no formālajiem jonu lādiņiem, Pb²⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, un O²⁻, ir saistīta ar daļēju ķīmisko saišu kovalenci šajos kristālos. Mullikena efektīvais svina lādiņš PZO ir drusku zemāks nekā PTO, tai laikā kad Pb-O saišu apdzīvotības PZO palielinājās vairāk nekā divas reizes (par spīti lielākam Pb-O saišu garumam). Tādēļ, Pb-O ķīmiskās saites daļēji kovalentā daba, kuru ir pareģojis ar Aoyagi un citi, izmantojot rentgenstara pulvera difrakcijas

datu [73] maksimālas entropijas metodes/Rietvelda analīzi, ir apstiprināta. Šie autori ieguva apmēram $Pb^{1.2+}$ jonu stāvokli PZO pret tīra jona Pb^{2+} PTO. Aoyagi un citi tāpat pareģoja kovalences samazināšanas Zr-O saitē attiecībā pret Ti-O saiti; tomēr, šis pētījums rāda salīdzināmu Zr/Ti-O kovalenci gan PZO, gan PTO.

4.2. Tabula

Aprēķinātie efektīvie Mullikena atomu lādiņi, Q (e), un saišu apdzīvotības, P (milli e), PZO un PTO [68] augsto temperatūru kubiskajā fāzē. Saišu garumi d (Å) ir doti iekavās. Negatīvais P nozīmē O-O atgrūšanas.

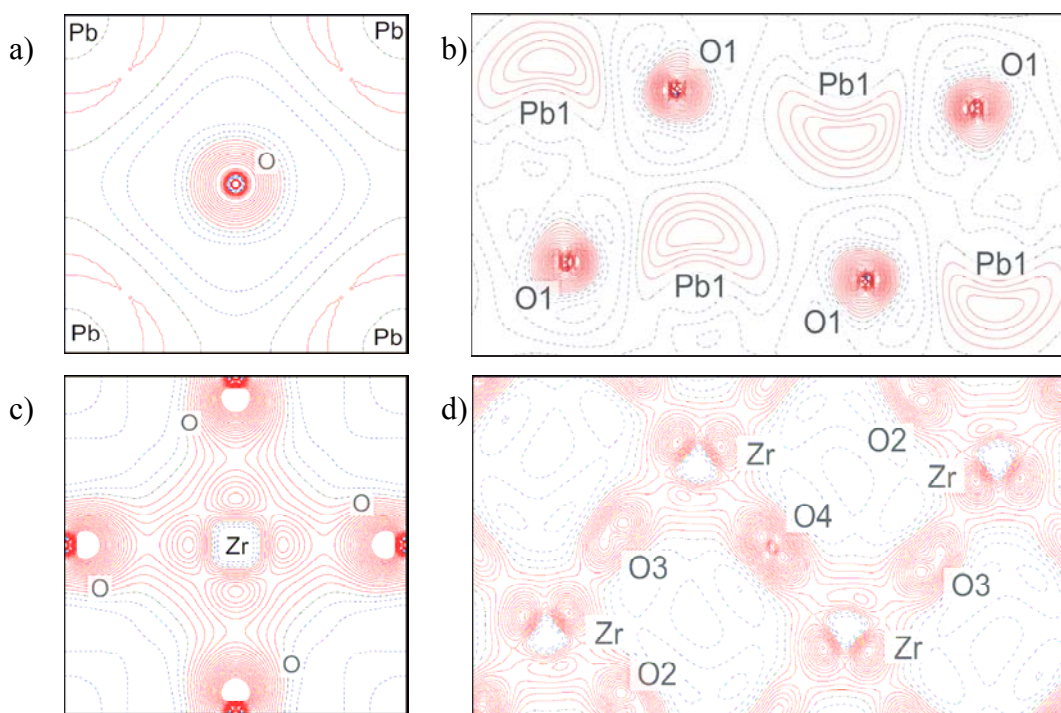
Atomu lādiņi PbZrO ₃		Atomu lādiņi PbTiO ₃	
Atoms	q,e	Atoms	q,e
Q _{Pb}	1.30	Q _{Pb}	1.30
Q _{Zr}	2.07	Q _{Ti}	1.29
Q _O	-1.12	Q _O	2.18
P _{Pb-O}	36 (2.95)	P _{Pb-O}	16 (2.78)
P _{Zr-O}	100 (2.09)	P _{Ti-O}	98 (1.97)
P _{O-O}	-20 (2.95)	P _{O-O}	-50 (2.78)

Mullikena lādiņi un saišu apdzīvotības tūrā ortorombiskā PZO (att. 4.2) ir dotas Tabulā 4.3. Apdzīvotības gan Pb-O, gan Zr-O saitēs (tuvākiem praktiski ir aplūkotās) pieauga attiecībā pret kubisko PZO, tai laikā kad atoma lādiņi paliek praktiski nemainīgi. Atzīmējiet, ka šie Pb-O saites garumi ir īsāki, nekā kubiskā kristālā. Pareģota palielināta O-O atgrūšanās ir gaidāma pateicoties skābekļa oktaedra deformācijai un O-O attāluma secīgam saīsinājumam. Tādēļ ir novērojama kovalences palielināšana ortorombiskā PZO salīdzinot ar kubisko fāzi. Papildus liecība kovalences palielināšanās rodas no aprēķinātas elektronisko lādiņu sadalījuma starpības blīvuma (att. 4.3). Formāli, nepārtrauktas (sarkanas) starpatomu izolīnijas att. 4.3 atbilst kovalences savienojuma formēšanai. Blīvuma-starpības palielināšana svina atomu tuvībā ir skaidri redzēta ortorombiskā PZO salīdzinot ar kubisko kristālu.

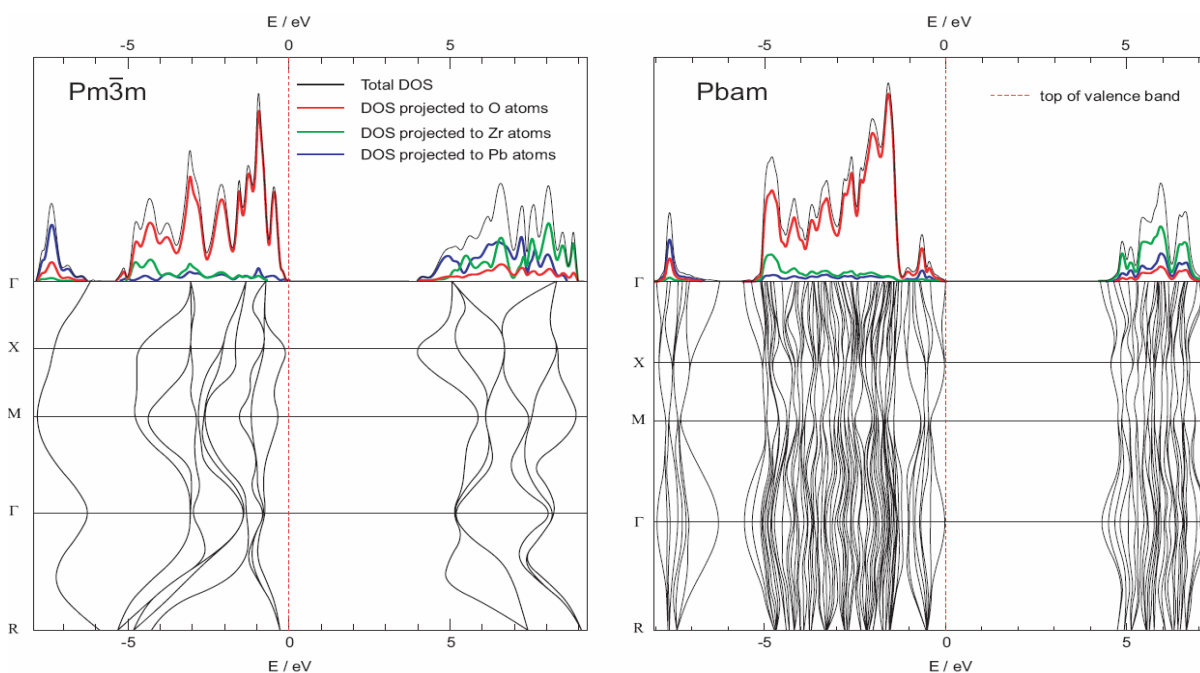
4.3. Tabula

Aprēķinātie efektīvie Mullikena atomu lādiņi, Q (e), un saišu apdzīvotība, P (milli e), ideālam PZO antiferroelektriskā (Pbam) fāzē. Saišu garumi d ir doti Å.

Q		P		d
Pb1	1.30	Pb1-O1	76	2.48
Pb2	1.29	Pb2-O1	76	2.39
Zr	2.18	Zr-O2	162	2.06
O1	-1.16	Zr-O4	198	2.06
O1'	-1.18	O1-O3	-96	2.80
O2	-1.15	O1'-O2	-84	2.81
O3	-1.21	O4-O3	-20	2.90
O4	-1.09			



4.3. att. 2D elektronu blīvuma starpības kartes attiecībā pret Pb^{2+} , Zr^{4+} , un O^{2-} jonu blīvuma superpozīciju. Punktteida (melnās) izolīnijas atbilst nulles blīvuma līmenim. No īsām svītriņām sastāvošās (zilās) izolīnijas atbilst lādiņu blīvuma samazinājumam (elektronu trūkums) un nepārtrauktās (sarkanās) līnijas palielinājumam (elektronu pārākums). Izoblīvuma līknes ir zīmētas no -0.05 līdz $+0.05$ e a.u.⁻³ ar 0.0025 e a.u.⁻³ palielinājumu (a) un (c) ir zīmēti kubiskam PZO, (b) un (d) ortorombiskam PZO. (a) un (b) atbilst šķērs griezumam perpendikulāram z-asij caur Pb-O plakni, kamēr (c) un (d) dod šķērs griezumam caur Zr-O plakni kubiskās un ortorombiskās fāzēs, attiecīgi.



4.4. att. Pilnās un projektētas DOS kubiskam (pa labi) un ortorombiskam (pa kreisi) PZO.

Pilnais un projektētais stāvokļa blīvums (DOS) gan kubiskajam gan ortorombiskajam PZO ir parādīti att. 4.4. Aprēķinātie DOS labi saskan ar tiem rezultātiem kas ir publicēti agrākos pirmo principu LDA-LAPW pētījumos [1]. DOS kubiskam PZO (att. 4.4.) rāda valences zonu (VB – Valence Band) apgabalu, kurš sastāv galvenokārt no O $2p$ atomārā orbitālēm ar maziem Zr $4d$ ieguldījumiem un Pb $6s$ un $6p$ stāvokļiem. Novērotās Zr $4d$ smailes VB apakšā norāda uz spēcīgāku hibridizāciju starp O $2p$ un Zr $4d$ salīdzinot ar O $2p$ un Pb $6s$ un $6p$. Tomēr, vājā kovalence Pb-O saitē ir apstiprināta ar mazo Pb stāvokļu klātbūtni VB. Vadītspējas zona (CB – Conduction Band) sastāv no Zr $4d$, Pb $6p$, un O $2p$ stāvokļiem. Aprēķinātā aizliegtā zona (tiešā zona X punktā) kubiskajā PZO ir 3.79 eV un atrodas praktiski ideālā saskaņā ar eksperimentāli novēroto aizliegtu zonu 3.7 eV [74] Aprēķinātā aizliegtā zona šajā pētījumā ir būtiski lielākā nekā agrākā LDA vērtība (3.34 eV [1]). Kā atzīmēts iepriekš, hibrīdu funkcionāļi parasti dod precīzākas aizliegtās zonas vērtības nekā LDA.

DOS aprēķināta ortorombiskam PZO (att. 4.4) atklāj platāku VB salīdzinot ar kubisko kristālu. Galvenā starpība starp šo DOS un tā no kubiska PZO ir papildus maza smaile pie aptuveni 1 eV, kura sastāv galvenokārt no O $2p$ un Pb $6s$ orbitālem. Šie ieguldījumi atspoguļo Pb-O saites hibridizācijas palielināšanu, un tas izskaidro iepriekš minēto kovalences palielināšanu ortorombiskā PZO. Ortorombiskā PZO aizliegtā zona palielinās attiecībā pret kubisko fāzi, esot nobīdīta Γ punktā (tiešā zona); to aprēķinātā vērtība ir 4.26 eV.

Cohens [33] parādīja, ka strukturāli līdzīgiem BaTiO₃ un PbTiO₃ perovskītiem atšķirīga ferroelektriska uzvedība var būt Pb un O stāvokļu hibridizācijas dēļ, atšķirībā no Ba-O. Tādēļ Pb-O kovalences palielinājuma pētījumi O 2*p*, un Pb 6*s* un 6*p* orbitāles dēļ papildus hibridizācijas ortorombiskā PZO varētu dot dziļāku svina cirkonāta ekstraordināro antiferroelektrisko īpašību izpratni.

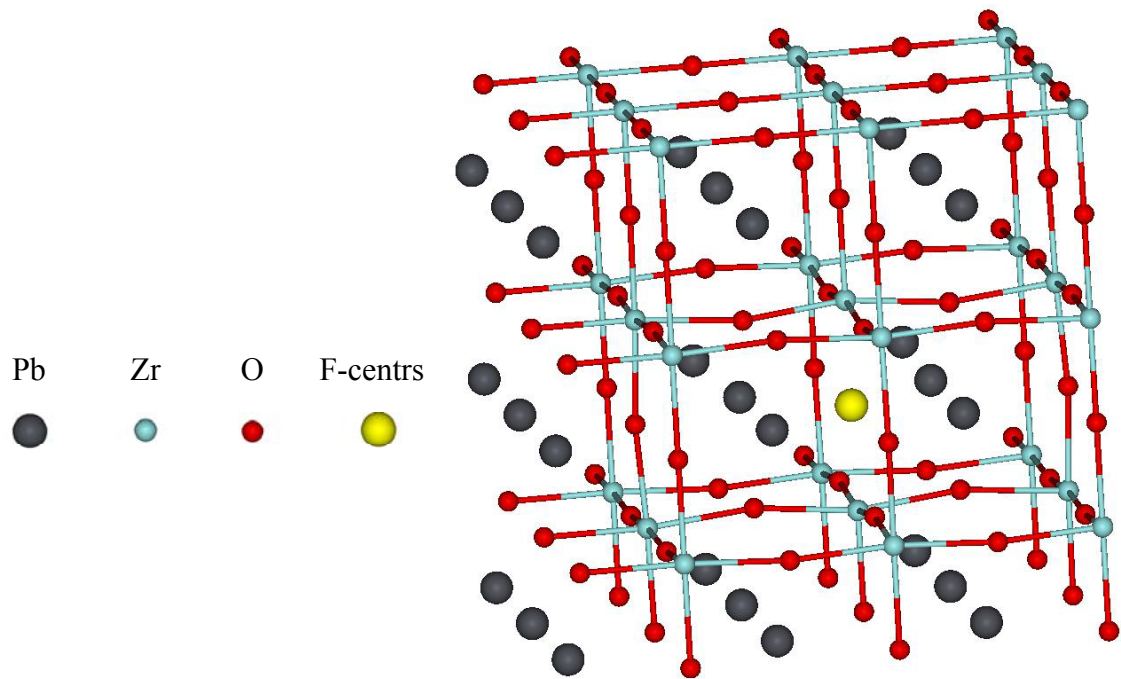
4.2. Defektīvs kubisks svina cirkonāts apjomā

Lai iegūtu PZO ar *F*-centru līdzsvara ģeometriju (att. 4.5), visi atomi, kas ir piederīgi pirmajām astoņām koordināšu sfērām ap *F*-centru, bija relaksēti virzienā, ko ļāva kubiskā simetrija. bija sagaidāms, ka citu atomu saišu nobīdes, būs nenozīmīgas. Aprēķinātās nobīdes un šo atomu Mullikena lādiņi ir summēti Tabulā 4.4. Divi defektam tuvākie cirkonija atomi pārvietojas drusku prom no *F*-centra, kamēr nākamie četri svina atomi stipri pievelkas (0.25 Å) virzienā pie *F*-centra. Skābekļa oktaedra (att. 4.5.) deformācija seko aiz svina un cirkonija atomu nobīdes. Atzīmējiet, ka svina atomu nobīdes lielums kuru izraisa punktveida defekts, ir tuvs tām, kas ir novērojamas svina atomiem pārejā no kubiskā uz ortorombisko PZO (~0.2 Å) [11] un tādēļ, varētu iedarboties uz viņa ferroelektrisko-antiferroelektrisko uzvedību.

4.4. Tabula

Pareģotās nobīdes un atomu efektīvie Mullikena lādiņi, kas ir novietoti atomu vietās pirmajās astoņās koordinācijas sfērās ap *F*-centru. Negatīva nobīde nozīmē, ka atomi pievelkas pie defektam, pozitīva – atgrūžas.

Atoms	Attālums no defekta, Å	Novirze, Å			Q, e
		x	y	z	
<i>F</i> -centrs	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.68
Zr	2.11	0.00	0.00	0.02	2.09
Pb	2.70	-0.18	-0.18	0.00	2.17
O	2.79	0.00	-0.03	-0.21	-1.14
O	4.14	0.00	0.00	-0.04	-1.12
O	4.32	0.00	0.14	0.00	-1.12
Zr	4.69	0.00	0.03	0.00	2.08
Pb	5.12	0.00	0.00	0.00	2.09

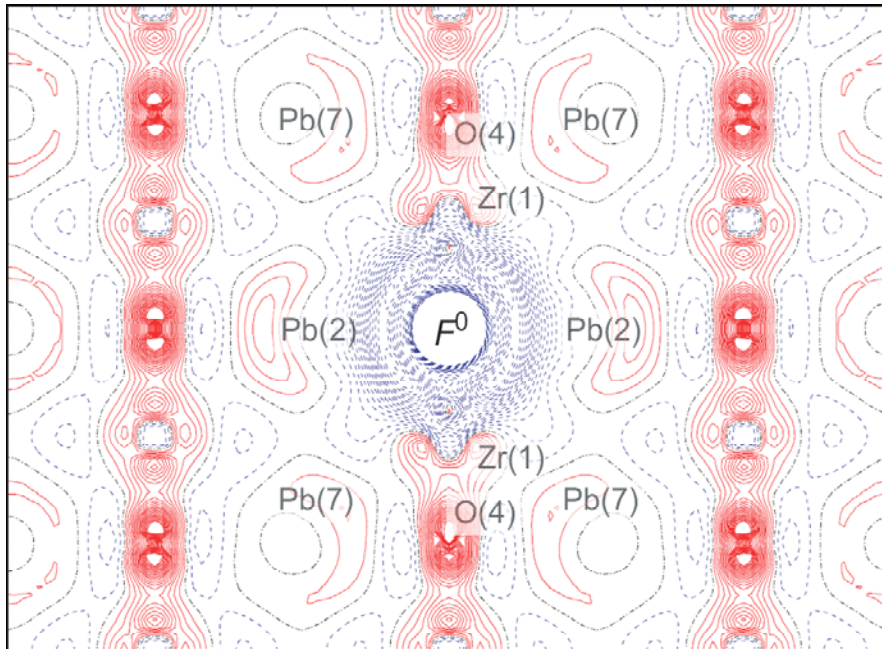


4.5. att. $3 \times 3 \times 3$ kubiskā PZO superšūna ar F -centru centrā.

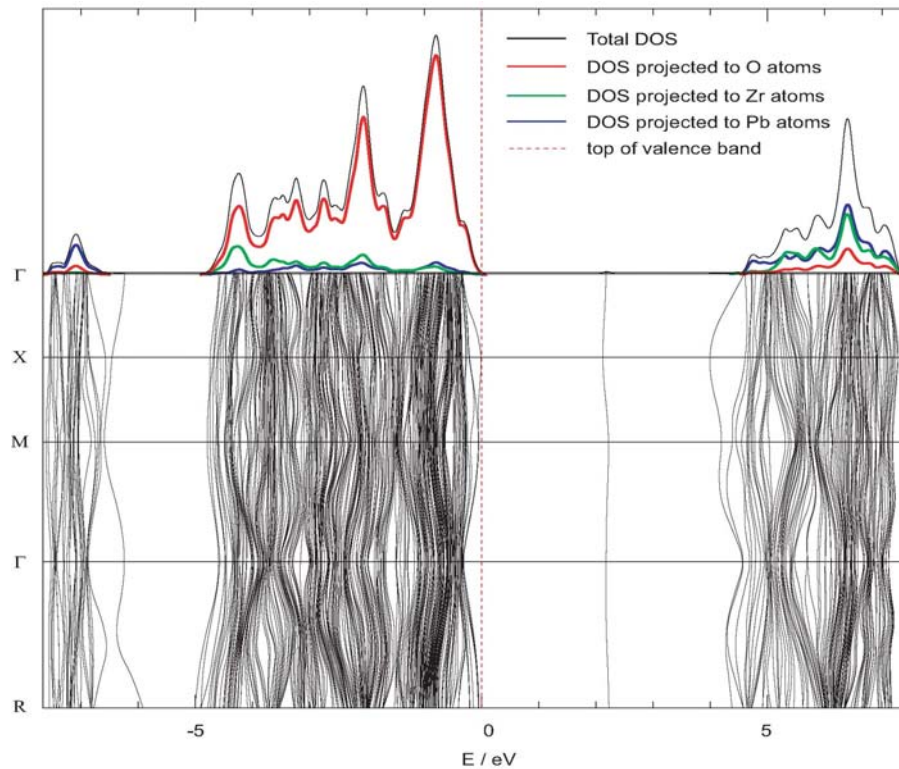
F -centra veidošanās enerģija ideālā kubiskā PZO tika aprēķināta izmantojot vienādojumu [72]:

$$E_{\text{form}}(F) = E_{\text{tot}}(F/\text{PZO}) + E_{\text{tot}}^{\text{ground state}}(\text{O}) - E_{\text{tot}}(\text{PZO}), \quad (4.1)$$

kur $E_{\text{tot}}^{\text{ground state}}(\text{O})$ ir izolētā skābekļa atoma enerģija tā pamatstāvoklī (spin-polarizēts), $E_{\text{tot}}(F/\text{PZO})$ un $E_{\text{tot}}(\text{PZO})$ defektīvas un ideālas kristāla superšūnas enerģijas, attiecīgi. Vienādojums 4.1 dod F -centra veidošanas enerģiju 7.25 eV, kura ir salīdzināma ar aprēķināto F -centra veidošanas enerģiju ideālā STO (8.74 eV) [72]. Elektroniskā blīvuma sadalījuma pats lieliskākais aspekts, kā parādīts Tabulā 4.4, skar F -centru, kurš notur F -centra -0.68 e, saskaņā ar Mullikena apdzīvotības analīzi. Apkārtējo ap F -centru atomu Mullikena lādiņi ir nozīmīgā pakāpē nemainīgi salīdzinājumā ar ideālu kubisku PZO, izņemot četrus tuvākos defektam svina atomus. To lādiņi samazinājās no +1.3 e līdz +1.17 e, norādot, ka šie kaimiņi satvēra -0.5 e no F -centrā lokalizētā elektrona. Šo ainu apstiprināja iekš F -centra inducētā elektronu lādiņa blīvuma starpības grafiks parādīts att. 4.6, kurš norāda uz elektroniskā blīvuma klātbūtni F -centra atrašanās vietā (-0.68 e). Vienlaikus, var novērot paša tuvākā Zr-O izcilo atkārtoto polarizāciju, kuru izsauc spēcīga defektam tuvāko cirkonija atomu deformācija.



4.6. att. Aprēķinātās (110) starpības elektronu blīvuma kartes $\Delta\rho(r)$ šķērs griezumus kubiskam PZO ar izolētu F -centru. $\Delta\rho(r)$ ir noteikts, kā pilns blīvums ideālam PZO mīnus elektronu blīvuma summu gan skābekļu atomu režģa, kas ir novietoti F -centra atrašanās vieta, gan defektu PZO. Punktveida (melnas) izolīnijas atbilst nulles līmenim. No īsām svītriņām sastāvošās izolīnijas (zilas) nozīme $\Delta\rho(r)$ samazināšanu un nepārtrauktas (sarkanās) līnijas, palielināšanu. Cipari iekavās nozīme F -centra koordinācijas sfēru skaitļus.



4.7. att. Aprēķinātie svina cirkonāta stāvokļu blīvumi un zonas struktūra tā kubiskajā un ortorombiskajā fāzē.

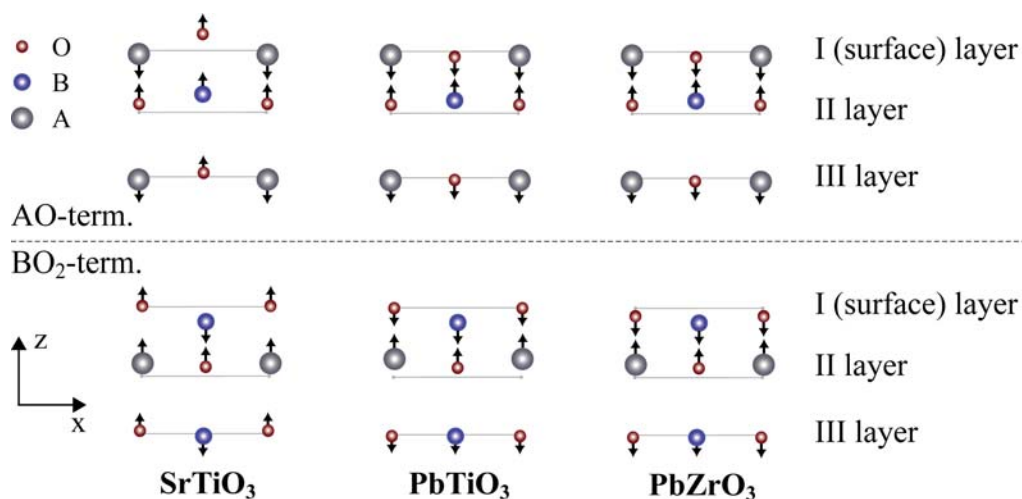
Aprēķinātā zonu struktūra un DOS defektīvam kubiskam PZO ir parādīta att. 4.7. Pilnais un projektētais DOS ir ļoti līdzīgi tiem, kuri ir iegūti ideālam kristālam. Tomēr, aizliegtā zona ir drusku palielināta (3.97 pret 3.79 eV) un defekta līmenis atrodas 1.72 eV zem CB apakšas, pēc būtības vidējās zonas apgabalā. Faktiski, šis defekta līmenis ir plakans un rāda mazu dispersiju (0.14 eV) pār Brilluēna zonu. Tādēļ, mijiedarbība starp periodiski atkārtotajiem F -centriem 135-atoma SC modelī izolētā defekta kvalitatīvā aprakstā PZO var tikt neievērota. (F -centrs kubiskā STO aprēķinos, izmantojot tāda paša izmēra superšūnu dod sīko defekta līmeni 0.72 eV zem CB ar 0.23 eV dispersiju [72].) F -centra defekta līmenis kubiskā PZO sastāv no Pb $6s$ un $6p$ orbitālem, un maziem cirkonija $4d$ stāvokļiem, tādējādi apstiprinot lādiņu sadalījumu, kas ir iegūts no Mullikena apdzīvotības analīzes.

Izmantojot B3PW hibrīda apmaiņas-korelācijas funkcionāli DFT ietvaros CRYSTAL programmā izmantojot lokalizētu Gausa tipa bāzes komplektu, ideālam svina cirkonātam tā augsto-temperatūru kubiskās un zemo-temperatūru ortorombiskās struktūrās kā arī kubiskā svina cirkonāta ar atsevišķu F -centru superšūnas atomārās un elektroniskās īpašības tika aprēķinātas. Aprēķinātās atoma koordinātes un režģa parametri ideālam svina cirkonātam abās fāzēs atrodas labā saskaņā ar pēdējiem eksperimentālajiem novērojumiem [12,13]. Elektronisko lādiņu sadalījums, aprēķinātais kubiskam svina cirkonātam apjomā, apstiprina manāmo kovalenci Pb-O saitē, kā ierosināts no rentgenstara pulvera difrakcijas datu analīzes [73]. Šī kovalence ievērojami palielinās ortorombiskā fāzē. F -centra defekta formēšana kubiskā svina cirkonāta ir pavadīta ar nozīmīgu svina atomu nobīdi (0.25 Å) F -centra virzienā. F -centrs satver 0.68 e un veido defekta līmeni aizliegtās zonas vidū; atlikušie 0.5 e no promesošā anjona pa lielākai daļai lokalizēti uz četriem tuvākiem svina atomiem. Punktveida defektu klātbūtne iedarbojas uz atomu polarizāciju svina cirkonātā un tādējādi, iespaido viņa ferroelektriskās īpašības.

5. Svina cirkonāta (001) virsmas aprēķini

5.1. Ideāla svina cirkonāta (001) virsma

PbO- un ZrO₂-šķeltās svina cirkonāta (001) virsmas aprēķini kubiskā fāzē tika izpildīti izmantojot CRYSTAL programmu un pieeju aprakstītu nodaļā 3.3. Lai iegūtu līdzsvara ģeometriju visu atomu koordinātes elementārajā šūnā tika relaksētas. Attēls 5.1 rāda trīs ārējo virsmas slāņu relaksācijas shematisku ilustrāciju attiecībā pret ideāla 3D kristāla pozīcijām PZO (001) virsmai un salīdzina viņas relaksāciju ar STO un PTO perovskītu attiecīgām (001) virsmām.



5.1. att. Trīs ārējo virsmas slāņu relaksācijas shematiska ilustrācija attiecībā pret 3D PTO, STO un (PZO)kristāliem

Lai salīdzinātu aprēķinātas virsmas struktūras ar pieejamiem eksperimentāliem rezultātiem, virsmas burzījuma s amplitūdām (relatīvā skābekļa nobīde attiecībā pret metāla atomu virsmas slānī) un starpslāņu distances izmaiņas Δd_{ij} ir parādītas Tabulā 5.1. Starpslāņu distances aprēķini ir veikti pamatojoties uz relaksēto metālu jonu pozīcijām, kuri ir daudz spēcīgāki elektronu izkliedētāji nekā skābekļa joni [76]. Saskaņa ir diezgan laba visām teorētiskajām metodēm, kuras dod tādu pašu zīmi gan virsmas burzījumam gan starpslāņu distances izmaiņai. Virsmas burzījuma amplitūda SrO-šķeltai STO virsmai ir pareģota daudz lielāka salīdzinājumā ar burzījumu TiO₂-šķeltai STO virsmai, tai laikā kad burzījums PZO TiO₂-šķeltā virsmā ir 6 reizes lielākas nekā burzījums PbO-šķeltai virsmai un PTO demonstrē gandrīz vienādu burzījumu abiem virsmas šķēluma veidiem. No tabulas 5.2. ir skaidri redzams, ka

eksperimenti dod atšķirīgas zīmes Δd_{12} un Δd_{23} novirzēm SrO-šķeltai virsmai kā arī Δd_{23} TiO₂-šķeltam STO. Cita problēma ir, ka LEED (Low Energy Electron Diffraction) un RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) eksperimenti demonstrē, ka augšējā slāna skābekļa atomi bīdās ārā no virsmas, bet visi aprēķini pareģo, ka STO TiO₂-šķeltai virsmai skābekļa atomi relaksē tilpuma virzienā. Pats svarīgākais ir pretruna starp trijiem augstāk pieminētiem eksperimentiem un SXRD datiem [77], kur ir pareģota skābekļa atomu nobīde abām virsmām uz iekšu, sasniedzot burzījumu amplitūdu līdz 12.8% TiO₂-šķeltai virsmai. Līdz šim, cēlonis tādai atšķirībai starp atšķirīgiem eksperimentāliem datiem nav skaidrs. Tādēļ starpība starp datiem iegūtiem teorētiski un eksperimentāli nevar tikt uzskatīta par nopietnu, kamēr konflikts starp dažādiem eksperimentāliem rezultātiem netiks atrisināts. Diemžēl netika atrasti PZO (001) virsmas aprēķinu citi rezultāti. No tabulas 5.1. ir redzams, ka gan PbO-, gan ZrO₂- šķeltas PZO (001) virsmas parāda starpslāņu distances Δd_{12} samazināšanos un Δd_{23} palielināšanos.

5.1. Tabula

Virsmas burzījums s un trīs tuvāko virsmai plakņu Δd_{ij} relatīvās nobīdes režģa konstantes procentos

		AO-šķēlums			BO ₂ -šķēlums		
		s	Δd_{12}	Δd_{23}	s	Δd_{12}	Δd_{23}
SrTiO₃	Mūsu pētījums	5.86	-7.08	3.26	2.20	-6.14	4.21
	Ab initio PW	5.8	-6.9	2.4	1.8	-5.9	3.2
	Ab initio PW	7.7	-8.6	3.3	1.5	-6.4	4.9
	Čaula modelis	8.2	-8.6	3.0	1.2	-6.4	4.0
	LEED eksp.	4.1±2	-5 ±1	2 ±1	2.1 ±2	1 ±1	-1 ±1
	RHEED eksp.	4.1	2.6	1.3	2.6	1.8	1.3
PbTiO₃	Šis pētījums	4.14	-7.52	6.17	3.44	-8.72	7.72
	Ab initio PW	3.9	-6.75	3.76	3.06	-7.93	5.45
PbZrO₃	Šis pētījums	6.91	-6.25	8.48	1.61	-5.24	9.92

Aprēķinātās virsmas enerģijas relaksētām PbO un ZrO₂-šķeltām PZO (001) virsmām ir parādītas tabulā 5.2., un tās tika aprēķinātas izmantojot [79] aprakstīto metodi. Enerģijas aprēķinātās PbO- un ZrO₂-šķeltām virsmām parāda tikai mazu starpību (0.02 eV), kas nozīme, ka

abi šķēlumi ir stabili un var vienlaicīgi eksistēt PZO perovskīta kristālā. Šis secinājums ir saskaņā ar iepriekšējiem STO, BTO, PTO (001) virsmu pētījumiem [78]. Tika atrasts kā arī šiem materiāliem abas (001) šķeltās virsmas ir stabilas un var eksistēt vienlaicīgi [78].

Pb efektīvie lādiņi PbO-šķeltas PZO (001) virsmas slāņa augšā (+1.266 e) ir mazāki nekā apjomā (+1.306 e), kamēr Zr lādiņi (+2.133 e) augšējā slānī ZrO₂-šķeltai PZO (001) virsmai ir lielāki par 0.062 e nekā apjomā (+2.071 e). Lādiņi dziļāk PZO (001) šķeltā slānī kļūst tuvi attiecīgiem Pb, Zr un O lādiņiem apjomā.

Tabula 5.2.

Aprēķinātās virsmas enerģijas (eV katrai virsmas šūnai) PbO un ZrO₂ šķeltām PZO (001) virsmām

Metode	PbO – šķelts	ZrO ₂ – šķelts
B3PW	0.93	0.95

Tabulā 5.3 ir parādītas piecu augšējo slāņu atomu relaksācijas izteiktas režģa konstantes procentos PZO ZrO₂-šķeltai (001) virsmai izmantojot B3PW metode. Ir redzams ka Zr atomi ir nobīdīti virzienā iekšā virsmā, kamēr Pb atomi nobīdīti virzienā ārā no virsmas.

5.3. Tabula

Piecu augšējo slāņu atomu relaksācijas režģa konstantes procentos PZO ZrO₂-šķeltai (001) virsmai izmantojot B3PW metodi. Pozitīvās (negatīvās) vērtības attiecas uz nobīdēm virzienos ārā (iekšā) no virsmas.

Slāņu numurs	Jons	B3PW (Δz % of a_0)
1.	Zr ⁴⁺	-2.97
	O ²⁻	-1.36
2.	Pb ²⁺	5.54
	O ²⁻	0.84
3.	Zr ⁴⁺	-1.12
	O ²⁻	-0.53
4.	Pb ²⁺	1.39
	O ²⁻	0.14
5.	Zr ⁴⁺	-0.27
	O ²⁻	-0.12

Tabula 5.4 piecu augšējo slāņu atomu relaksācija režģa konstantes procentos PZO PbO-šķeltai (001) virsmai izmantojot B3PW metodi ir parādīta. Ir redzams ka Pb atomi ir nobīdīti virzienā iekšā uz virsmu, kamēr Zr atomi ir nobīdīti virzienā ārā no virsmas.

5.4 Tabula

Piecu augšējo slāņu atomu relaksācija režģa konstantes procentos PZO PbO-škeltai (001) virsmai izmantojot B3PW metodi. Pozitīvās (negatīvās) vērtības attiecas uz nobīdēm virzienos ārā (iekšā) no virsmas.

Slāņa numurs	Jons	B3PW (Δz % a_0)
1.	Pb ²⁺	-6.95
	O ²⁻	-0.04
2.	Zr ⁴⁺	2.57
	O ²⁻	1.08
3.	Pb ²⁺	-2.63
	O ²⁻	-0.26
4.	Zr ⁴⁺	0.58
	O ²⁻	0.15
5.	Pb ²⁺	-0.62
	O ²⁻	-0.08

Tabulā 5.5 ir parādītas aprēķinātās atomu nobīdes absolūtie lielumi, efektīvie atomu lādiņi Q un saites apdzīvotības P starp tuvākiem Me-O ZrO_2 šķeltai PZO (001) virsmai.

5.5. Tabula

Aprēķinātās atomu nobīdes d (Å) absolūtie lielumi, efektīvie atomu lādiņi Q (e) un saites apdzīvotība P starp tuvākiem Me-O atomiem (me) ZrO_2 šķeltai PZO (001) virsmai.

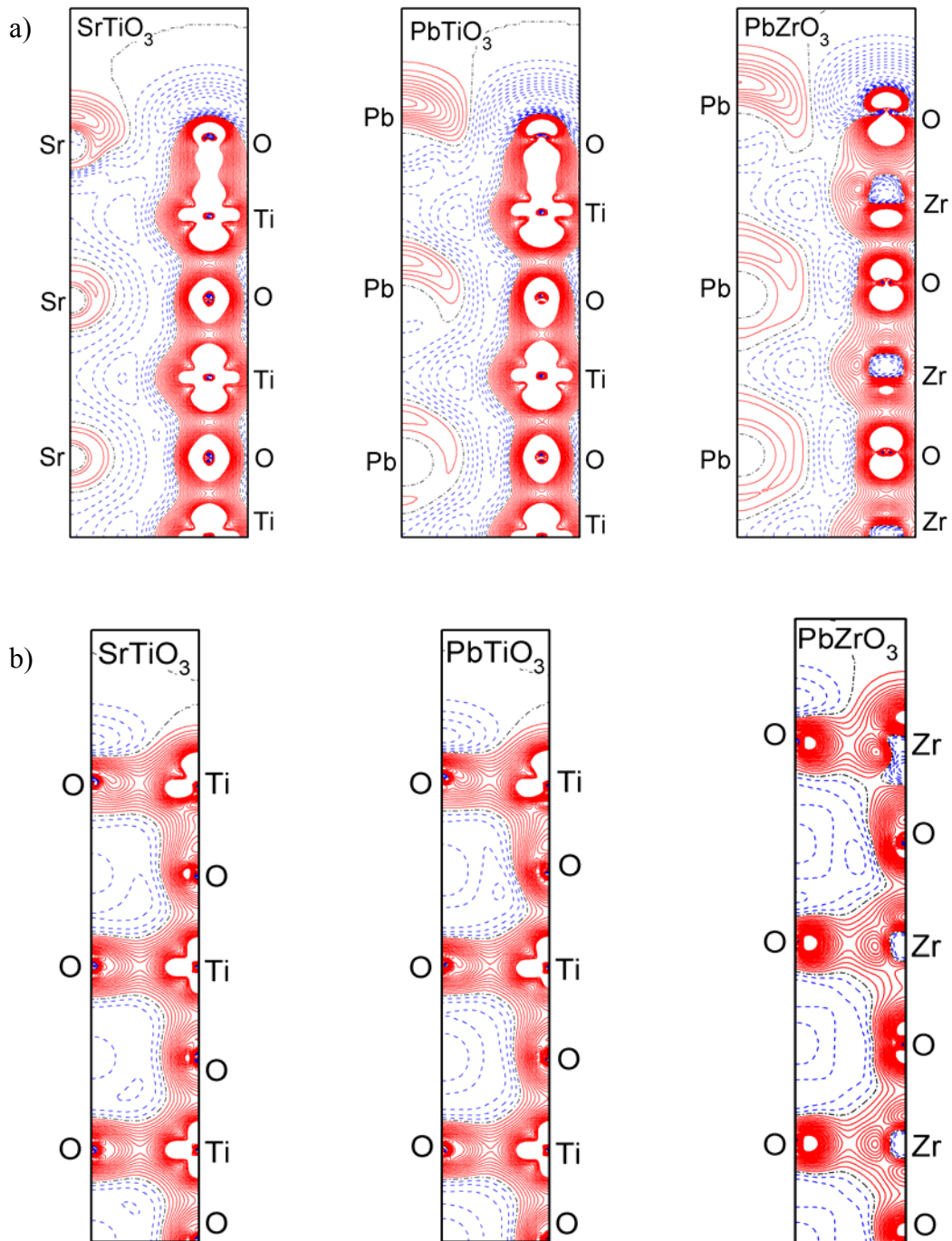
Slāņu numurs	Jons	Lielums	B3PW aprēķini
1.	Zr^{4+}	d	-0.124
		Q	+2.133
		P	236
	O^{2-}	d	-0.057
		Q	-1.135
		P	50
2.	Pb^{2+}	d	+0.231
		Q	+1.287
		P	24
	O^{2-}	d	+0.035
		Q	-1.084
		P	78
3.	Zr^{4+}	d	-0.047
		Q	+2.071
		P	116
	O^{2-}	d	-0.022
		Q	-1.116
		P	40
4.	Pb^{2+}	d	+0.058
		Q	+1.302
		P	32
	O^{2-}	d	+0.006
		Q	-1.123
		P	94
5.	Zr^{4+}	d	-0.011
		Q	+2.071
		P	102
	O^{2-}	d	-0.005
		Q	-1.122
		P	36

Tabulā 5.6 ir parādītas aprēķinātās atomu nobīdes absolūtie lielumi, efektīvie atomu lādiņi Q un saites apdzīvotības P starp tuvākiem Me-O PbO šķeltai PZO (001) virsmai

5.6. Tabula

Aprēķinātās atomu nobīdes d (Å) absolūtie lielumi, efektīvie atomu lādiņi Q (e) un saites apdzīvotība P starp tuvākiem Me-O atomiem (me) ZrO₂ šķeltai PZO (001) virsmai.

Slāņu numurs	Jons	Lielums	B3PW aprēķini
1.	Pb ²⁺	d	-0.290
		Q	+1.266
		P	54
	O ²⁻	d	-0.002
		Q	-1.14
		P	100
2.	Zr ⁴⁺	d	+0.107
		Q	+2.103
		P	82
	O ²⁻	d	+0.045
		Q	-1.149
		P	26
3.	Pb ²⁺	d	-0.110
		Q	+1.308
		P	40
	O ²⁻	d	-0.011
		Q	-1.133
		P	114
4.	Zr ⁴⁺	d	+0.024
		Q	+2.072
		P	94
	O ²⁻	d	+0.006
		Q	-1.132
		P	32
5.	Pb ²⁺	d	-0.026
		Q	+1.308
		P	36
	O ²⁻	d	-0.003
		Q	-1.126
		P	102

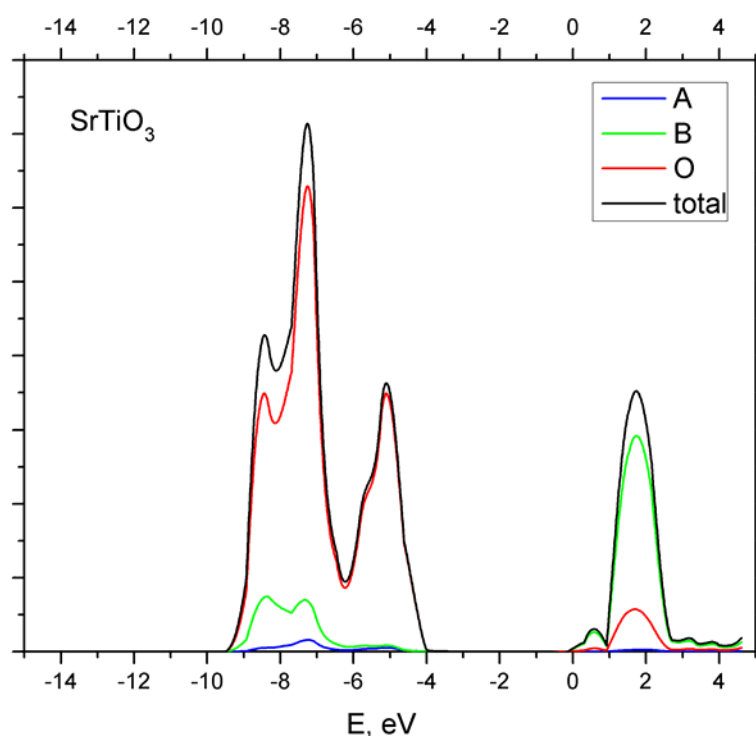


5.2. att. Starpības elektronu lādiņu blīvuma kartes perpendikulārā (110) virsmai šķēsgriezumā PbO (a) un ZrO₂ (b) šķēlumiem. STO un PTO perovskīti ir aplūkoti salīdzinošajiem mērķiem.

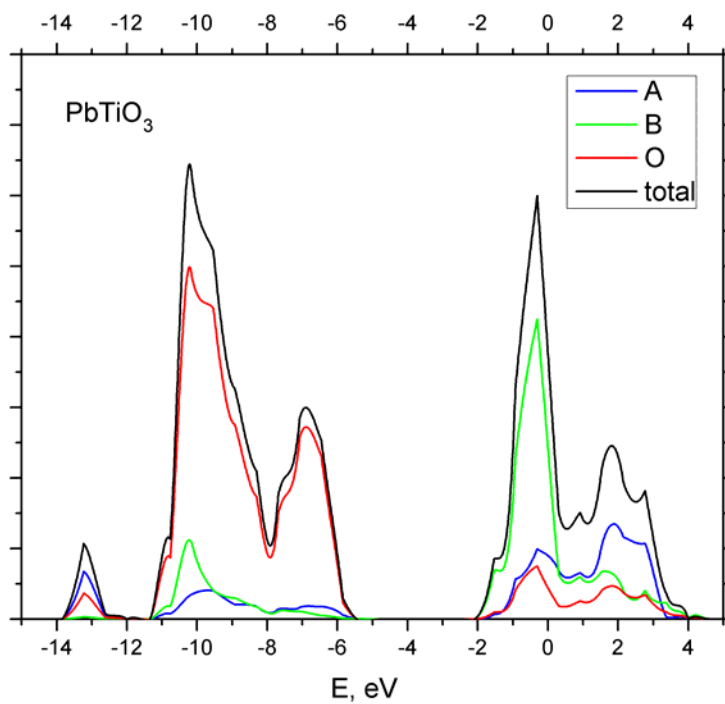
Starpības elektronu lādiņu blīvuma kartes ir aprēķinātas attiecībā pret Pb²⁺, Zr⁴⁺, un O²⁻ joniem attēlos 5.2. a, b, parāda ievērojamu lādiņu blīvuma sadalījumu abiem PZO (001) virsmas šķēlumiem. Tuvākie virsmai Pb atomi ir polarizēti. Viņu elektronu blīvumi ir nobīdīti Pb-O ārā

no virsmas. ZrO_2 -šķeltai PZO (001) virsmai, tuvākās virsmai Zr-O saites kļūst stiprākas, bet nākamās tuvākās saites kļūst vājākas kā PZO apjomā.

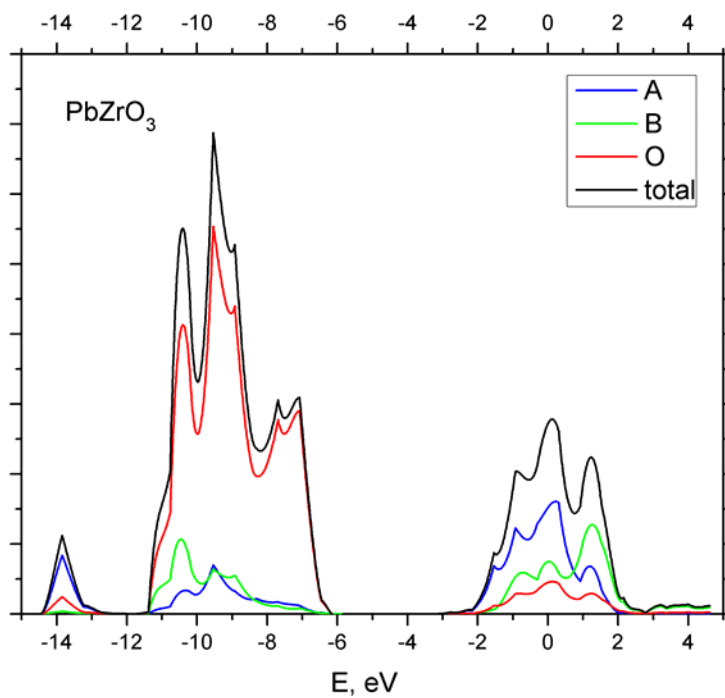
Saites apdzīvotības analīze starp atomiem PZO (001) virsmā parāda, ka galvenais efekts šeit ir Zr-O un Pb-O ķīmisko saišu pastiprinājums pie ZrO_2 un PbO šķeltām virsmām. Saišu apdzīvotības starp Zr un O atomiem augšējās slāņos ZrO_2 - šķeltā virsmā (+136 me) vai vairāk ir apmēram pusotras reizes vairāk nekā attiecīgās saišu apdzīvotības starp Zr un O atomiem apjomā (100 me), tabula 5.4. Arī saišu apdzīvotība starp Pb un O atomiem augšējās slāņos PbO-šķeltā virsmā, ievērojami pārsniedz (par 18 me), vai ir pusotras reizes vairāk nekā attiecīgā saišu apdzīvotība starp Pb un O atomiem apjomā (39 me), tabula 5.5. Dziļākos PZO (001) virsmas slāņos, saišu apdzīvotība starp Zr un O, ka arī Pb un O atomiem ir praktiski tāda pati kā apjomā. Līdzīgs efekts – Ti-O ķīmisko saišu pastiprinājums pie STO, BTO un PTO (001) virsmām tika novērots [78].



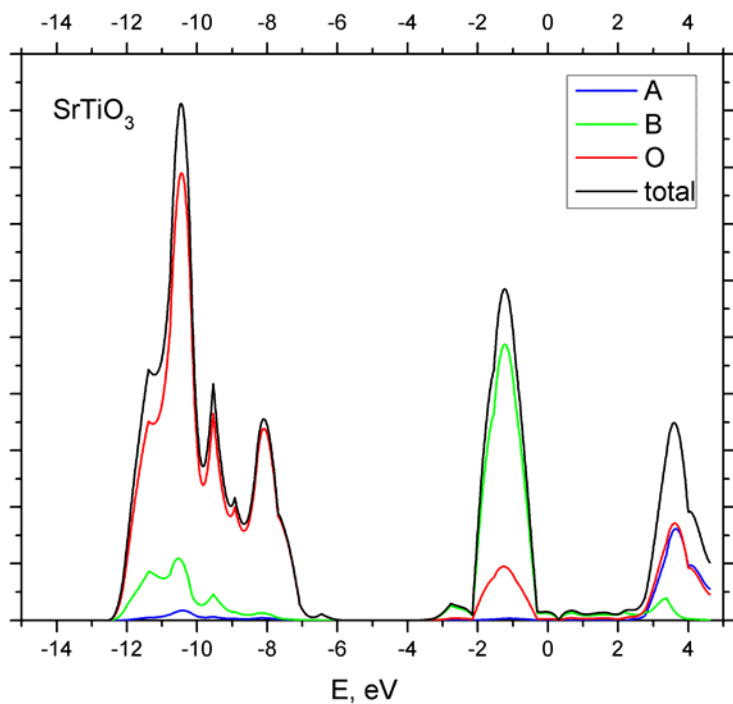
5.3. att. Aprēķinātie pilnie un projicētie stāvokļa blīvumi AO šķeltai STO (001) virsmai izmantojot hibrīda B3PW metodi



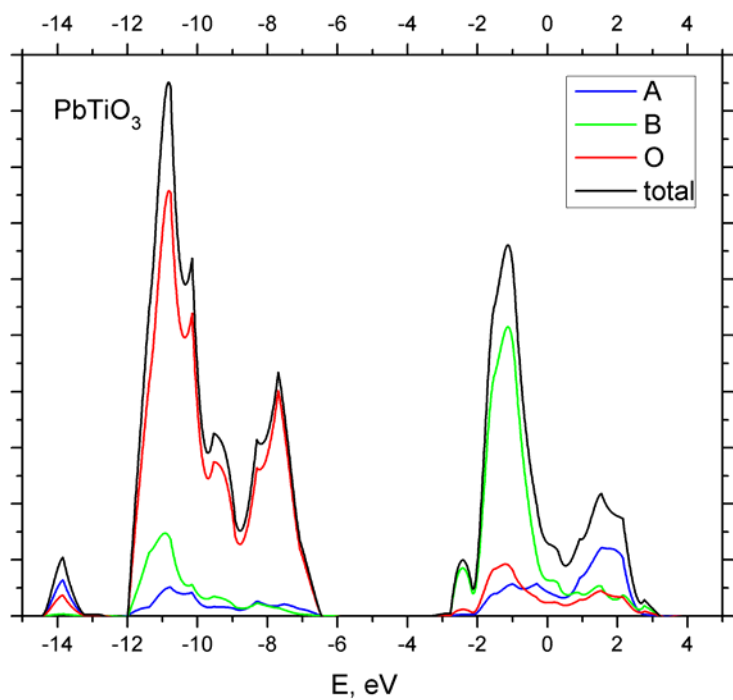
5.4. att. Aprēķinātie pilnie un projicētie stāvokļa blīvumi AO šķeltai PTO (001) virsmai izmantojot hibrīda B3PW metodi



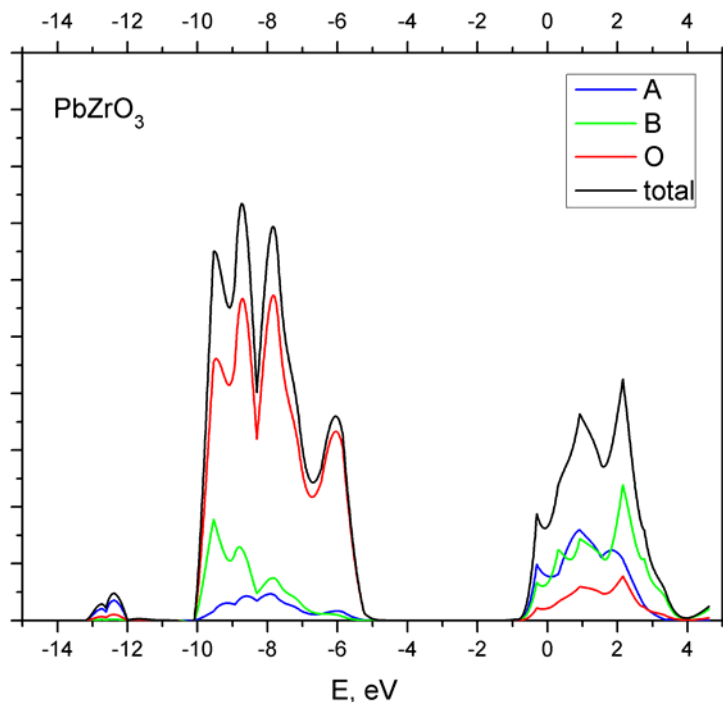
5.5. att. Aprēķinātie pilnie un projicētie stāvokļa blīvumi AO šķeltai PZO (001) virsmai izmantojot hibrīda B3PW metodi



5.6. att. Aprēķinātie pilnie un projicētie stāvokļa blīvumi BO₂ šķeltai STO (001) virsmai izmantojot hibrīda B3PW metodi



5.7. att. Aprēķinātie pilnie un projicētie stāvokļa blīvumi BO₂ šķeltai PTO (001) virsmai izmantojot hibrīda B3PW metodi



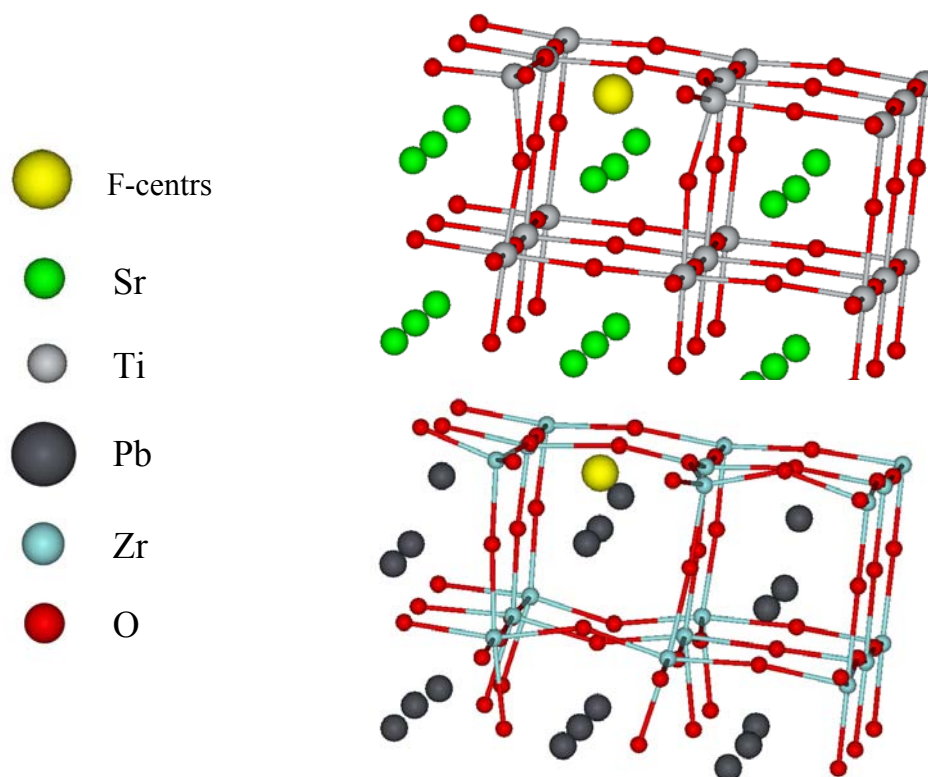
5.8. att. Aprēķinātie pilnie un projicētie stāvokļa blīvumi BO_2 šķeltai PZO (001) virsmai izmantojot hibrīda B3PW metodi

Attēli 5.3. –5.8. parāda DOS aprēķinātus AO un BO_2 -terminētiem (001) virsmām PZO un to analogus STO un PTO perovskītu materiālus. Valences zonas smaile visām struktūrām ir izveidota galvenokārt no O $2p$ orbitālēm. B atomu d orbitāļu nenozīmīgs piemaisījums netieši apstiprina daļēji kovalentu B-O saites dabu aplūkotajos materiālos. PZO un PTO gadījumā valences zona satur Pb s un p orbitāļu piemaisījumu. Tas var dot iespēju spekulēt par Pb-O saišu hibridizāciju un to kovalences palielinājumu. Vadāmības zonas apakša STO un PTO ir izveidota no B atoma d orbitālem, kamēr PZO tai ir stiprs Pb orbitāļu piemaisījums. Pb stāvokļi PZO var vēlāk būt atbildīgi par lādiņu pārvietojumu šajā materiāla, piemēram pēc piemaisījuma ievadīšanas tajā.

5.2. F -centrs ZrO_2 -šķeltā (001) virsmā

Augšējo slāņu atomu pozīcijas ap F -centru ZrO_2 šķeltā PZO (001) virsmā pēc režģa relaksācijas līdz pilnam enerģijas minimumam ir dota tabulā 5.7. Secinājums ir ka visvairāk

relaksē divi tuvākie Zr atomi kuri (par 0.3536 Å, vai 8.4654 % režģa konstantes) atgrūžas no *F*-centra un četri tuvākie Pb atomi kuri arī stipri nobīditi par 0.5 Å.



5.9. att. 3×3×3 162 atomu (001) virsmas superšūna ar *F*-centru STO un PZO

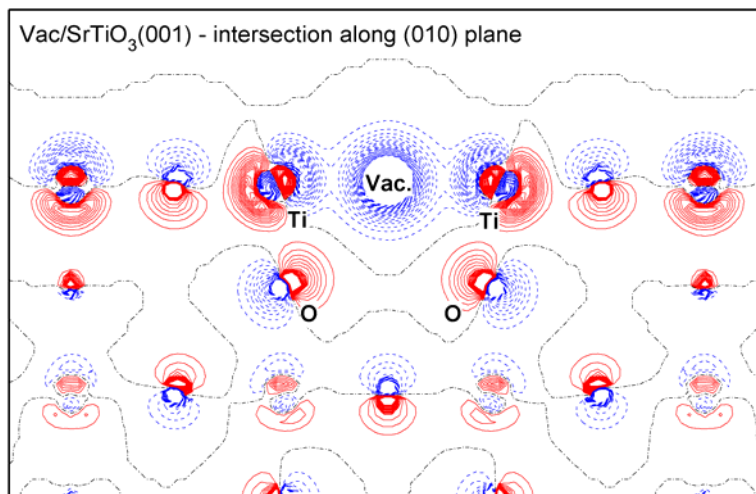
5.7. Tabula

Augšējo slāņu atomu pozīcijas ap *F*-centru ZrO₂ šķeltai PZO (001) virsmā pēc atomu relaksācijas

		Novirzes, Å					Novirzes, Å		
Sfēra	R, Å	x	y	z	Sfēra	R, Å	x	y	z
<i>F</i> -centrs/SrTiO ₃ (001)					<i>F</i> -centrs/PbZrO ₃ (001)				
1 (2Ti)	2.16	-0.21	0.03	0.23	1(1Pb)	2.16	0.00	-0.51	0.56
2 (2O)	2.47	0.22	0.25	0.17	2(1Pb)	2.17	0.00	0.51	0.55
3 (2O)	2.47	0.14	0.07	0.06	3(2Zr)	2.44	0.35	0.00	-0.04
4 (2O)	2.58	0.22	0.06	0.18	4(2O)	2.74	0.22	-0.10	0.21
5 (1Sr)	2.61	0.00	-0.06	0.11	5(2O)	2.75	0.22	0.10	0.21
6 (1Sr)	2.66	0.00	0.04	-0.04	6(2O)	3.04	-0.23	0.00	0.08
E _F , eV*	5.70				E _F , eV*	1.14			

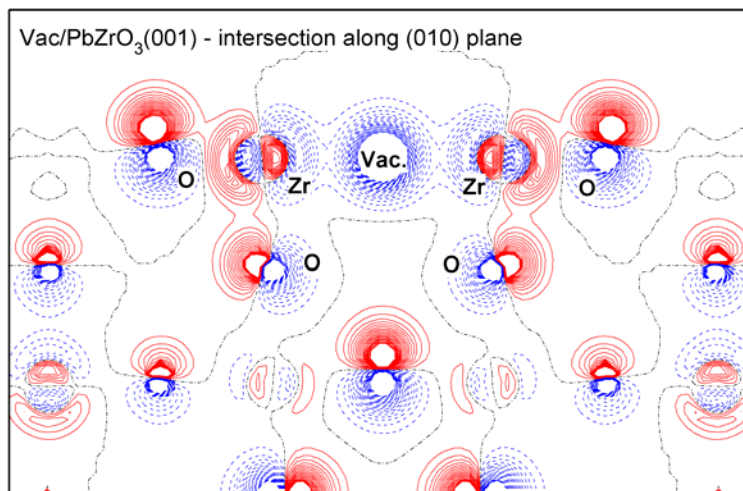
$$* E_F = E^{\text{slān+vak}} + E^{\text{O}} - E^{\text{slān}}$$

Kā ir redzams no tabulas 5.7. defektu izveidošanās enerģija PZO (001) virsmā ar F -centru (1.14 eV) ir gandrīz 5 reizes mazāka nekā defektu izveidošanās enerģija STO (001) virsmā ar F -centru (5.70 eV). Tas nozīmē ka F -centrs ir vieglāk izveidot PZO (001) virsmā. Atomu nobīdes PZO (001) virsmā ir lielākas nekā STO (001) virsmā.

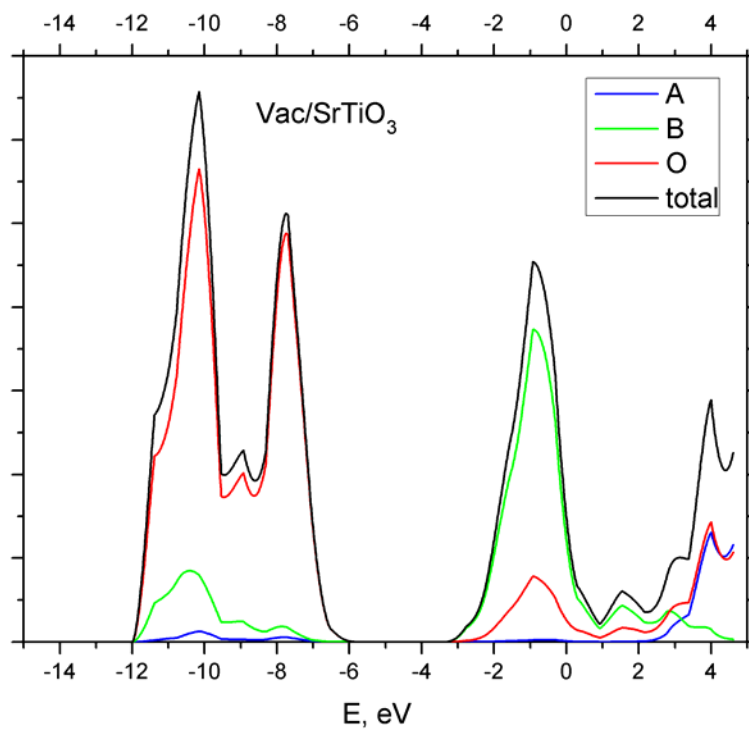


5.10. att. Starpības elektronu lādiņu blīvuma kartes ir attēlotas STO (001) virsmai ar F -centru attiecībā pret bezdefektu struktūru STO (001) virsmai.

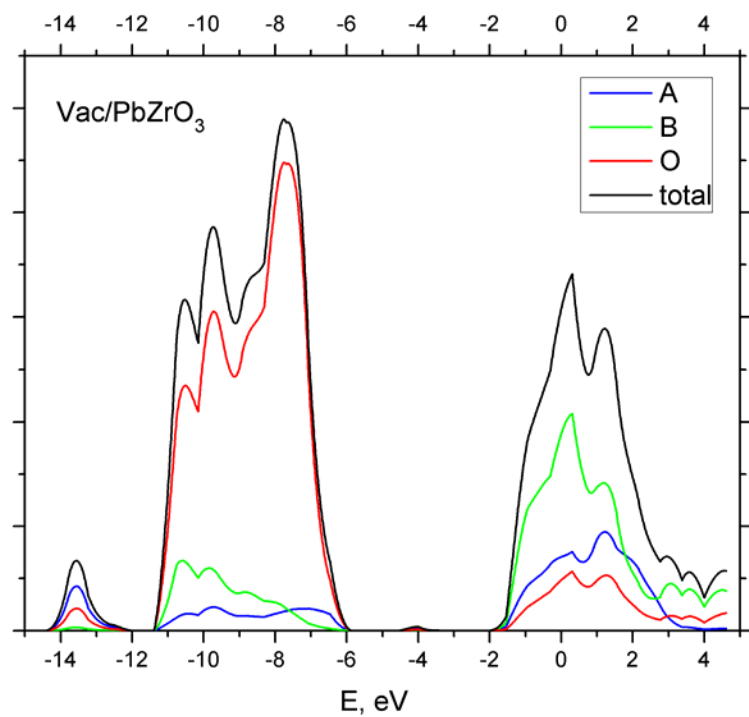
No starpības elektronu lādiņu blīvuma kartes (att. 6.10, 6.11) ir redzams ka STO (001) virsmā O vakance pievelk ~ 0.2 e un ~ 0.3 e PZO (001) virsmas gadījumā.



5.11. att. Starpības elektronu lādiņu blīvuma kartes ir attēlotas PZO (001) virsmai ar F -centru attiecībā pret bezdefektu struktūru PZO (001) virsmu.



5.12. att. Stāvokļu blīvumi ZrO₂ šķeltai STO (001) virsmai ar *F*-centru.



5.13. att. Stāvokļu blīvumi ZrO₂ šķeltai PZO (001) virsmai *F*-centru.

Starpība starp stāvokļa blīvumiem ideālai (001) BO_2 šķeltai STO un PZO virsmām (att. 5.6 un 5.8) ir skaidri redzama. No attēla 5.13. var secināt, ka F -centrs rada enerģijas līmeni aizliegtās zonās vidū PZO (001) virsmā.

Secinājumi

- Izmantojot B3PW hibrīda apmaiņas-korelācijas funkcionāli DFT ietvaros CRYSTAL programmā izmantojot lokalizētos Gausa tipa bāzes komplektus, ideālam svina cirkonātam tā augsto-temperatūru kubiskās un zemo-temperatūru ortorombiskās struktūrās kā arī kubiskā svina cirkonāta ar atsevišķu F -centru superšūnas atomārās un elektroniskās īpašības tika aprēķinātas. PbO- un ZrO₂-šķeltās ideālas un defektu saturošas (F -centru) svina cirkonāta (001) virsmas kubiskā fāzē atomāras un elektroniskās īpašības tika aprēķinātas.
- Aprēķinātās atoma koordinātes un režģa parametri ideālam svina cirkonātam abās fāzēs apjomā atrodas labā saskaņā ar pēdējiem eksperimentālajiem novērojumiem.
- Aprēķinātais elektronisko lādiņu sadalījums, kubiskam svina cirkonātam apjomā, apstiprina manāmo kovalenci Pb-O saitē, kā ierosināts no rentgenstara pulvera difrakcijas datu analīzes. Šī kovalence ievērojami palielinās ortorombiskā fāzē.
- F -centra defekta formēšana kubiskā svina cirkonāta ir pavadīta ar nozīmīgo svina atomu pievilkšanos (0.25 Å) pie F -centra. F -centrs satver 0.68 e un veido defekta līmeni aizliegtās zonas vidū; atlikušie 0.5 e no promesošā anjona pa lielākai daļai lokalizēti uz četriem tuvākiem svina atomiem.
- Punktveida defektu klātbūtne iedarbojas uz atoma polarizāciju svina cirkonātā un tādējādi, var iespaidot viņa ferroelektriskās īpašības.
- Virsmas burzījuma amplitūda SrO-šķeltai STO virsmai ir pareģota daudz lielāka salīdzinājumā ar burzījumu TiO₂-šķeltai STO virsmai, tai laikā kad burzījums PZO TiO₂-šķeltā virsmā ir 6 reizes lielāka nekā burzījums PbO-šķeltai virsmai un PTO demonstrē gandrīz vienādu burzījumu abiem virsmas šķēluma veidiem.
- Energijas aprēķinātas PbO- un ZrO₂-šķeltam virsmām parāda tikai mazu starpību (0.02 eV), kas nozīme, ka abi šķēlumi ir stabili un var vienlaicīgi eksistēt PZO perovskīta

kristālā. Šis secinājums ir saskaņā ar iepriekšējiem STO, BTO, PTO (001) virsmu pētījumiem.

- Pb efektīvie lādiņi PbO-šķelta PZO (001) virsmas slāņa augšā (+1.266 e) ir mazāki nekā apjomā (+1.306 e), kamēr Zr lādiņi (+2.133 e) augšējā slānī ZrO₂-šķeltai PZO (001) virsmai ir lielāki par 0.062 e nekā apjomā (+2.071 e). Lādiņi dziļāk PZO (001) šķelta slānī kļūst tuvi attiecīgiem Pb, Zr un O lādiņiem apjomā.
- Saites apdzīvotības analīze starp atomiem PZO (001) virsmā parāda, ka galvenais efekts šeit ir Zr-O un Pb-O ķīmisko saišu pastiprinājums pie ZrO₂ un PbO šķeltām virsmām. Saišu apdzīvotības starp Zr un O atomiem augšējos slāņos ZrO₂-šķeltā virsmā uz (+136 me) apmēram pusotras reizes vairāk nekā attiecīgās saišu apdzīvotības starp Pb un O atomiem apjomā (100 me).
- Saišu apdzīvotība PZO (001) virsmā starp Pb un O atomiem augšējos slāņos PbO-šķeltā virsmā, ievērojami (par 18 me), vai pusotru reizi pārsniedz attiecīgo saišu apdzīvotību starp Pb un O atomiem apjomā (39 me).
- Valences zonas smaile visām struktūrām ir izveidota galvenokārt no O 2*p* orbitālēm. B atomu *d* orbitāļu nenozīmīgs piemaisījums netieši apstiprina daļēji kovalentu B-O saites dabu aplūkotajos materiālos. PZO un PTO gadījumā valences zona satur Pb *s* un *p* orbitāļu piemaisījumu. Tas var dot iespēju spekulēt par Pb-O saišu hibridizāciju un to kovalences palielinājumu. Vadāmības zonas apakša STO un PTO ir izveidota no B atoma *d* orbitālem, kamēr PZO tai ir stiprs Pb orbitāļu piemaisījums. Pb stāvokļi PZO var vēlāk būt atbildīgi par lādiņu pārvietojumu šajā materiāla, piemēram pēc piemaisījuma ievadīšanas tajā.
- ZrO₂-terminētā (001) virsmā visvairāk relaksē divi tuvākie Zr atomi kuri (par 0.35 Å, vai 8.47 % režģa konstantes) ir nobīdīti no *F*-centra un četri tuvākie Pb atomi kuri ir ievērojami nobīdīti par 0.5 Å.

- Defektu izveidošanās enerģija PZO (001) virsmā ar F -centru (1.14 eV) ir gandrīz 5 reizes mazāka nekā defektu izveidošanās enerģija STO (001) virsmā ar F -centru (5.70 eV). Tas nozīmē ka F -centru ir vieglāk izveidot PZO (001) virsmā. Atomu nobīdes PZO (001) virsmā ir lielākas nekā STO (001) virsmā.
- STO (001) virsmā F -centrs pievelk ~ 0.2 e un ~ 0.3 e PZO (001) virsmas gadījumā.
- F -centrs rada enerģijas līmeni aizliegtās zonās vidū PZO (001) virsmā.

Literatūra

- [1] D. J. Singh, Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO_3 , *Phys. Rev. B* **52** (17) (1995) 12559–12563.
- [2] S. S. N. Bharadwaja, S. B. Krupanidhi, Backward switching phenomenon from field forced ferroelectric to antiferroelectric phases in antiferroelectric PbZrO_3 thin films, *J. Appl. Phys.* **89** (8) (2001) 4541–4547.
- [3] J. Zhai, H. Chen, Direct current field and temperature dependent behaviors of antiferroelectric to ferroelectric switching in highly (100)-oriented PbZrO_3 thin films, *Appl. Phys. Lett.* **82** (16) (2003) 2673–2675.
- [4] S. S. Sengupta, D. Roberts, J. Li, M. C. Kim, D. A. Payne, Field-induced phase switching and electrically driven strains in sol-gel derived antiferroelectric $(\text{Pb,Nb})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ thin layers, *J. Appl. Phys.* **78** (2) (1995) 1171–1177.
- [5] K. Yamakawa, S. Trolier-McKinstry, J. P. Dougherty, S. B. Krupanidhi, Reactive magnetron co-sputtered antiferroelectric lead zirconate thin films, *Appl. Phys. Lett.* **67** (14) (1995) 1014–2016.
- [6] J. H. Jang, K. H. Yoon, H. J. Shin, Electric fatigue in solgel prepared $\text{Pb}(\text{Zr,Sn,Ti})\text{NbO}_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **73** (13) (1998) 1823–1825.
- [7] B. Xu, P. Moses, N. G. Pai, L. E. Cross, Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films, *Appl. Phys. Lett.* **72** (5) (1998) 593–595.
- [8] B. Xu, Y. Ye, L. E. Cross, Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates, *J. Appl. Phys.* **87** (5) (2000) 2507–2515.
- [9] R. Seveno, H. W. Gundel, S. Seifert, Preparation of antiferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films on LaSrMnO_3 -coated steel substrates, *Appl. Phys. Lett.* **79** (25) (2001) 4204–4206.
- [10] R. Bittner, K. Humer, H. W. Weber, K. Kundzins, A. Sternberg, D. A. Lesnyh, D. V. Kulikov, Y. V. Trushin, Oxygen vacancy defects in antiferroelectric PbZrO_3 thin film heterostructures after neutron irradiation, *J. Appl. Phys.* **96** (6) (2004) 3239–3246.
- [11] E. Sawaguchi, Lead zirconate – half a century ago, *Ferroelectrics* **266** (2002) 341–353.
- [12] H. Fujishita, Order parameters in the structural phase transition of antiferroelectric PbZrO_3 , *Ferroelectrics* **266** (2002) 27–40.

- [13] H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. Ogawaguchi, S. Katano, Crystal structure and order parameters in the phase transition of antiferroelectric PbZrO_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (6) (2003) 1426–1435.
- [14] S. Teslic, T. Egami, Atomic structure of PbZrO_3 determined by pulsed neutron diffraction, *Acta Cryst. B* **54** (1998) 750–765.
- [15] M. D. Johannes, D. J. Singh, Crystal structure and electric field gradients of PbZrO_3 from density functional calculations, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 212101–1–21210–4.
- [16] K. Leung, A. F. Wright, Lead zirconate at ambient and high pressure, *Ferroelectrics* **281** (2002) 171–186.
- [17] J. A. Rodriguez, A. Etxeberria, L. Gonz'alez, A. Maiti, Structural and electronic properties of PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$: First-principles densityfunctional studies, *J. Chem. Phys.* **117** (6) (2002) 2699–2709.
- [18] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, H. Y. Hwang, Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO_3 , *Nature* **430** (7000) (2004) 657–661.
- [19] Szabo, A. and N. S. Ostlund (1982). *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan, New York.
- [20] Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**(3B), B864.
- [21] Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**(12), 6062.
- [22] Levy, M. (1982). Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A* **26**(3), 1200.
- [23] Foley, M. and P. A. Madden (1996). Further orbital-free kinetic-energy functionals for *ab initio* molecular dynamics. *Phys. Rev. B* **53**(16), 10589.
- [24] Kohn, W. and L. J. Sham (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133.
- [25] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542.
- [26] Fermi, E. (1928). A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Z. Phys.* **48**, 73.
- [27] Dirac, P. A. M. (1930a). Exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376.
- [28] Lieb, E. H. (1981). Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.* **53**(4), 603.

- [29] Parr, R. G. and W. Yang (1989). *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ. Press, Oxford.
- [30] Ceperley, D. M. and B. J. Alder (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**(7), 566.
- [31] Vosko, S. H., L. Wilk and M. Nusair (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 1200.
- [32] Perdew, J. P. and A. Zunger (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**(10), 5048.
- [33] von Barth, U. and L. Hedin (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629.
- [34] Hood, R. Q., M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal *et al.* (1997). Quantum monte carlo investigation of exchange and correlation in silicon. *Phys. Rev. Lett.* **78**(17), 3350.
- [35] Gunnarsson, O., M. Jonson and B. I. Lundqvist (1979). Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Phys. Rev. B* **20**(8), 3136.
- [36] [Dreizler, R. M. and E. K. U. Gross (1990). *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer, Berlin.
- [37] Wang, Y., J. P. Perdew, J. A. Chevary, L. D. Macdonald *et al.* (1990). Exchange potentials in density-functional theory. *Phys. Rev. A* **41**(1), 78.
- [38] Perdew, J. P. and Y. Wang (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **33**(12), 8800.
- [39] Langreth, D. C. and M. J. Mehl (1983). Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B* **28**(4), 1809.
- [40] Becke, A. D. (1988b). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**(6), 3098.
- [41] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**(2), 785.
- [42] Burke, J. P. P. K. and M. Ernzerhof (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865.
- [43] Pines, D. and P. Nozières (1966). *The theory of quantum liquids*. Benjamin, New York.
- [44] Harris, J. and R. O. Jones (1974). The surface energy of a bounded electron gas. *J. Phys. F* **4**(8), 1170.
- [45] Gunnarsson, O. and B. I. Lundqvist (1976). Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B* **13**(10), 4274.

- [46] Becke, A. D. (1993a). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**(7), 5648.
- [47] Becke, A. D. (1993b). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**(2), 1372.
- [48] Becke, A. D. (1988a). Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model. *J. Chem. Phys.* **88**(2), 1053.
- [49] Perdew, J. P. and Y. Wang (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**(23), 13244.
- [50] Payne, M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias *et al.* (1992). Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**(4), 1045.
- [51] Hay, P. J. and W. R. Wadt (1984a). *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **82**(1), 299.
- [52] Hay, P. J. and W. R. Wadt (1984b). *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **82**(1), 284.
- [53] Hay, P. J. and W. R. Wadt (1984c). *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **82**(1), 270.
- [54] Pisani, C., R. Dovesi and C. Roetti (1988). *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*, volume 48 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin.
- [55] Jepson, O. and O. K. Anderson (1971). The electronic structure of h.c.p. Ytterbium. *Solid State Comm.* **9**(20), 1763.
- [56] Jepson, O. and O. K. Anderson (1971). The electronic structure of h.c.p. Ytterbium. *Solid State Comm.* **9**(20), 1763.
- [57] Wiesenekker, G., G. te Velde and E. J. Baerends (1988). Analytic quadratic integration over the two-dimensional Brillouin zone. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 4263.
- [58] Baldereschi, A. (1973). Mean-value point in the Brillouin zone. *Phys. Rev. B* **7**(12), 5212.
- [59] Chadi, D. J. (1977). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **16**(4), 1746.
- [60] Monkhorst, H. J. and J. D. Pack (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**(12), 5188.
- [61] Pisani, C., editor (1996). *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculations of the Properties of Crystalline Materials*, volume 67 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer.

- [62] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL2003 User's Manual*, Universita di Torino, Torino, <http://www.crystal.unito.it/> (Aug. 2003).
- [63] Mājas lapa: <http://www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/crystal.html>.
- [64] Mulliken, R. S. (1955a). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *J. Chem. Phys.* **23**(10), 1833.
- [65] Mulliken, R. S. (1955b). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *J. Chem. Phys.* **23**(10), 1841.
- [66] Mulliken, R. S. (1955c). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations. *J. Chem. Phys.* **23**(12), 2338.
- [67] Mulliken, R. S. (1955d). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and Valence-Bond theories. *J. Chem. Phys.* **23**(12), 2343.
- [68] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, G. Borstel, Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: An *ab initio* HF/DFT study, *Comp. Mat. Sci.* **29** (2) (2004) 165–178.
- [69] E. Heifets, R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel, Ab initio modeling of surface structure for SrTiO₃ perovskite crystals, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 235417.
- [70] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran77, 2nd Edition*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, MA, 1997.
- [71] G. Gilat, General analytic method of zone integration for joint densities of states in metals, *Phys. Rev. B* **26** (4) (1982) 2243–2246.
- [72] J. Carrasco, F. Illas, N. Lopez, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii, R. A. Evarestov, Y. A. Mastrikov, S. Piskunov, J. Maier, First-principles calculations of the atomic and electronic structure of f centers in the bulk and on the (001) surface of SrTiO₃, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 064106–1–064106–11.
- [73] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Tanaka, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Direct observation of covalency between O and disordered Pb in cubic PbZrO₃, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (10) (2002) 2353–2356.
- [74] J. Robertson, Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (3) (2000) 1785–1791.

- [75] R. E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature* **358** (1992) 136–138.
- [76] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, and K. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2009 (1989)
- [77] G. Charlton, S. Brennan, C.A. Muryn, R. McGrath, D. Norman, T.S. Turner, et al, *Surface relaxation of SrTiO₃ (001)* Surface Science Letters **12(31)** 376-380 (2000)
- [78] R.I. Eglitis, S. Piskunov, E. Heifets, E.A. Kotomin, and G. Borstel, *Ceram. Int.* **30**, 1989 (2004).
- [79] E. Heifets, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, J. Maier, and G. Borstel, *Phys. Rev. B* **64**, 235417 (2001).
- [80] G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, *Phys. Rev.* **84**, 476 - 481 (1951)

Maģistra darbs “Ideāla un defektīva svina cirkonāta atomāra un elektroniskā struktūra: aprēķini no pirmajiem principiem” izstrādāts LU Fizikas un matemātikas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegta elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Aleksejs Gopejenko

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vādītājs: Dr. fiz. LU CFI vad. pētnieks Roberts Eglītis

Recenzents:

Darbs iesniegts

Darbs aizstāvēts maģistra pārbaudījuma komisijas sēdē