

Vlastnosti kuchyňské soli (NaCl) počítané z prvních principů

J. Vojtek, A. Červinková
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT
cervianezka@gmail.com
jakub.vojtek@centrum.cz

Abstrakt

V práci využíváme metodu ab-initio ke zjišťování vlastností soli chloridu sodného.

1 Úvod

Metoda ab-initio slouží ke zjištění vlastností materiálů bez využití experimentálních údajů. Základními částicemi jsou během našeho zjišťování elektrony a jádra. Výpočet předpokládá pouze polohy a náboje jader. Metoda určuje vlnové funkce elektronů řešením Schrödingerovy rovnice. Metoda je optimalizovaná započítáním symetrií v krystalické mřížce. V případě nemagnetických materiálů není důležitý směr spinu, proto s ním ve výpočtech nekalkulujeme. V práci využíváme metody ab-initio k výpočtu elektronových hustot, hustoty stavů elektronů, pásové struktury a optických vlastností.

2 Metoda ab-initio (DFT)

Metoda ab-initio řeší pohyby elektronů v pevné látce. Metoda je založena na řešení Schrödingerovy rovnice.

$$\hat{H} \varphi_{n,k}(\mathbf{r}) = E_{n,k} \varphi_{n,k}(\mathbf{r})$$

V práci využíváme teorii hustotního funkcionálu. Hamiltonián je dán nábojovou hustotou. Výměnná interakce je aproximována nábojovou hustotou. Metoda řešení Schrödingerovy rovnice je založena na principu iterace, která z nábojové hustoty dopočítává Hamiltonián a z Hamiltoniánu opět nábojovou hustotu. Iterace konverguje ke správnému řešení. Počáteční hodnota nábojové hustoty je odhadnuta.

3 Numerické řešení

Výpočty uskutečňujeme na superpočítači Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT, využíváme kód WIEN2k. Do programu je zadán typ krystalické mřížky, rozměry buňky a polohy jednotlivých prvků. Program dopočítá atomové poloměry (R_{MT}) a zjistí, z jaké části se jednotlivé elektrony nacházejí uvnitř tohoto poloměru. Elektrony, které se uvnitř poloměru nacházejí z větší části, než je zadaná konstanta (např. 0,9999), jsou aproximovány jako jádrové (počítá se s nimi, jako by se nacházely uvnitř jádra). Ostatní elektrony jsou valenční a jsou modelovány jako rozšířené vlny (augmented plane waves).

4 Krystalografická struktura NaCl

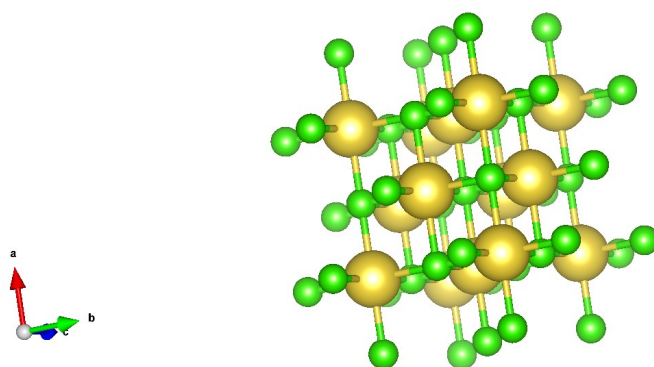


Fig. 1 Krystalografická struktura NaCl. Prostorová grupa $Fm\bar{3}m$ (225).

Konvenční typ krystalografické mříže NaCl je kubická plošně centrovaná mříž (fcc), s mřížkovou konstantou $5,59 \text{ \AA} = 10,661 \text{ Bohr}$. Bodová grupa je $m\bar{3}m$ a prostorová grupa je $Fm\bar{3}m$, počet operací symetrie je 48. Wyckoffovy pozice prvků Na je $(0;0;0)$ a Cl $(0;0;1/2)$.

5 Elektronová struktura prvků Na, Cl

1S	-75.972835	-75.972835	1.00	1.00	1.0000	T
1S	-75.972835	-75.972835	1.00	1.00	1.0000	T
2S	-4.171082	-4.171082	1.00	1.00	0.9990	F
2S	-4.171082	-4.171082	1.00	1.00	0.9990	F
2P*	-2.115986	-2.115986	1.00	1.00	0.9949	F
2P*	-2.115986	-2.115986	1.00	1.00	0.9949	F
2P	-2.102843	-2.102843	2.00	2.00	0.9947	F
2P	-2.102843	-2.102843	2.00	2.00	0.9947	F
3S	-0.201692	-0.201692	0.50	0.50	0.1609	F
3S	-0.201692	-0.201692	0.50	0.50	0.1609	F

Tab.1 Elektronová struktura samostatného prvku Na.

1S	-202.194453	-202.194453	1.00	1.00	1.0000	T
1S	-202.194453	-202.194453	1.00	1.00	1.0000	T
2S	-18.569317	-18.569317	1.00	1.00	1.0000	T
2S	-18.569317	-18.569317	1.00	1.00	1.0000	T
2P*	-14.163986	-14.163986	1.00	1.00	1.0000	T
2P*	-14.163986	-14.163986	1.00	1.00	1.0000	T
2P	-14.039264	-14.039264	2.00	2.00	1.0000	T
2P	-14.039264	-14.039264	2.00	2.00	1.0000	T
3S	-1.520193	-1.520193	1.00	1.00	0.9294	F
3S	-1.520193	-1.520193	1.00	1.00	0.9294	F
3P*	-0.637316	-0.637316	1.00	1.00	0.8192	F
3P*	-0.637316	-0.637316	1.00	1.00	0.8192	F
3P	-0.628219	-0.628219	1.50	1.50	0.8156	F
3P	-0.628219	-0.628219	1.50	1.50	0.8156	F

Tab.2 Elektronová struktura samostatného prvku Cl.

Tabulky 1, 2 ukazují elektronovou strukturu samostatných prvků Na, Cl. Výpočet je založen na modelu výměnné energie PBE. První sloupec ukazuje sférickou symetrii elektronů, druhý a třetí sloupec energii těchto elektronů pro spiny nahoru a dolů, čtvrtý a pátý sloupec obsazenost těchto stavů. Šestý (předposlední) sloupec ukazuje podíl elektronu uvnitř $R_{MT} = 2,50$ Bohr koule, použité v následujícím výpočtu. Na základě tohoto podílu jsou elektrony rozříděny na jádrové (corové, T) a valenční (F).

6 Elektronová struktura NaCl

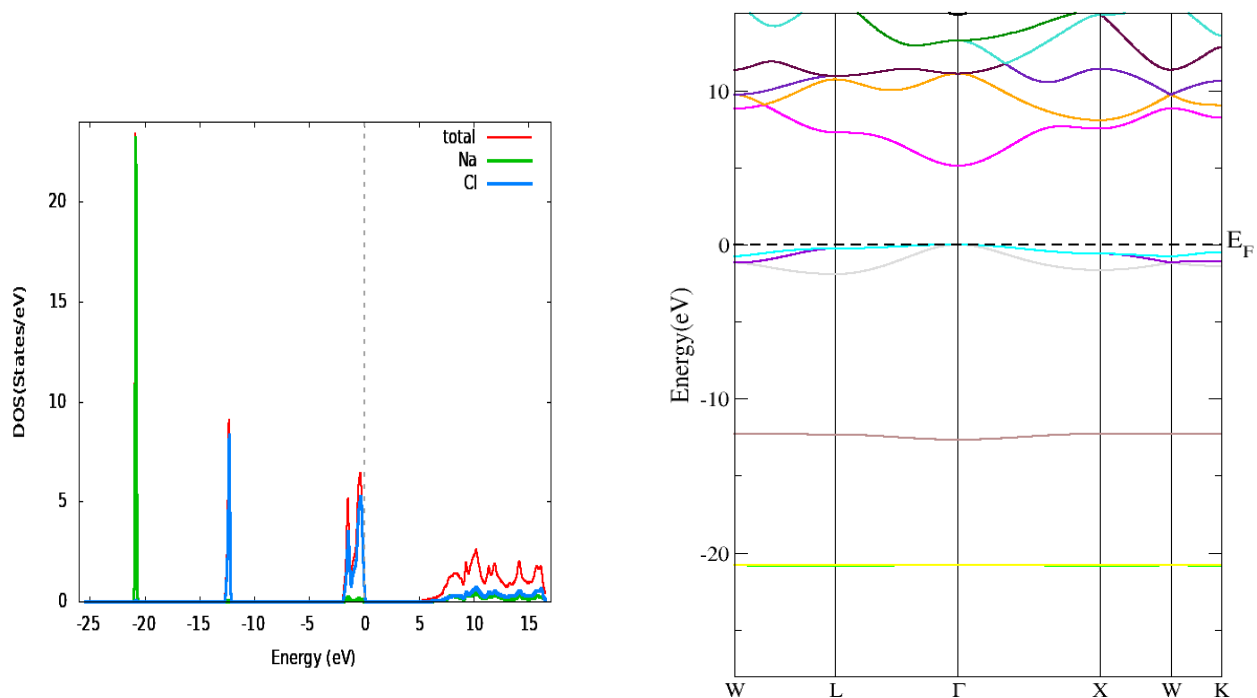


Fig.2 (a) Hustota stavů (DOS). (b) pásová struktura NaCl.

Hustota stavů NaCl ukazuje, že NaCl je polovodič s vypočteným $gapem$ 5,11 eV. HOMO (highest occupied molecular orbital) je tvořen převážně elektrony na pozici chloru. LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) je tvořen elektrony, které mají přibližně stejné obsazení na pozici chloru a sodíku.

7 Optické vlastnosti NaCl

Spočítali jsme absorpci fotonů v závislosti na jejich energii (Fig.3). Graf ukazuje, že pokud je energie fotonu menší než gap (5,11 eV), absorpce je nulová. Pro energie fotonů vyšší než gap absorpce fotonů rychle roste. Nárůst absorpce blízko gapu má tvar $\sqrt{E-E_g}$, což odpovídá polovodiči s přímým gapem.

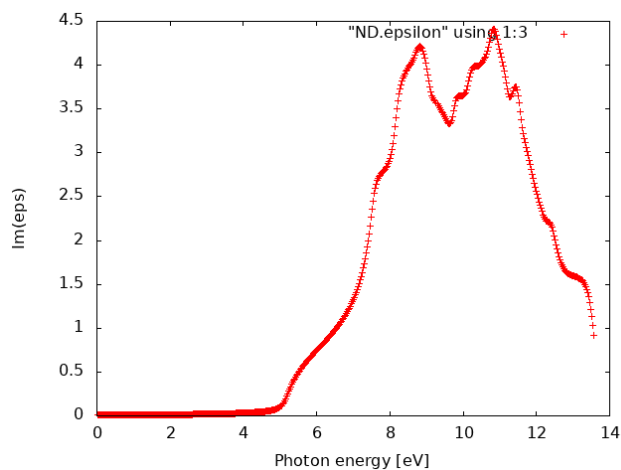


Fig.3 Pravděpodobnost absorpce fotonu (vyjádřena jako imagiární část permitivity) v závislosti na energii fotonů.

8 Závěr

Pomocí programu WIEN2k jsme určili krystalografické symetrie a elektronovou strukturu kuchyňské soli (NaCl). Z vlastností jsme určili, že NaCl je polovodič s přímým gapem.

Poděkování

Tímto bychom chtěli poděkovat našemu garantovi Mgr. Jaroslavovi Harmle, Ph.D. a panu Ing. Vojtěchu Svobodovi, CSc.

Reference

- [1] WIEN2k kód, <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
- [2] Mřížková konstanta NaCl převzata z databáze <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-22862/>
- [3] Alexandra Viktorenko Bc. Práce, MUNI (2021) https://is.muni.cz/th/u2ibd/Bakalarska_prace_Alexandra_Viktorenko.pdf

