

РОЗРАХУНОК ТЕПЛОТИ УТВОРЕННЯ ОКСИДУ ЦИНКУ (ZnO) В ПРОГРАМНОМУ СЕРЕДОВИЩІ GAUSSIAN

М. О. Воронюк¹, Н. О. Гордійко¹

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

Анотація

В роботі була розрахована теплота утворення оксиду цинку з використанням методів ab initio, а саме методом Хартрі-Фока, теорії функціонала щільності та методом дублів Брукнера у квантово-хімічному програмному середовищі Gaussian09. Теплота утворення була розрахована з використанням різних функціоналів методу функціонала щільності. Проведене порівняння отриманих результатів з експериментальними значеннями.

Ключові слова: теплота утворення, ab initio, метод функціонала щільності, Gaussian 09

Вступ

Оксид цинку (ZnO) є широкозонним напівпровідником, що має унікальні оптичні та електрофізичні властивості та відноситься до групи прозорих провідних оксидів [1]. Матеріали на основі ZnO можуть бути використані як оптоелектронні перетворювачі, люмінесцентні матеріали, прозорі електроди, чутливі шари газових і біологічних сенсорів, каталізатори, детектори рентгенівського і гамма-випромінювань. ZnO характеризується високою чутливістю електрофізичних властивостей поверхні до зміни стану навколишнього середовища, при цьому проявляє стабільність на повітрі, у водних і органічних середовищах.

Gaussian є одним з найпопулярніших програмних засобів проведення квантово-хімічних розрахунків. Ґрунтуючись на фундаментальних законах квантової механіки, Gaussian дає можливість прогнозувати частоти коливань молекулярних систем, енергії, молекулярні структури разом з великою кількістю інших властивостей молекул, похідних від даних характеристик. Програмне забезпечення можна використати для вивчення молекул при різноманітному наборі умов, в тому числі стійкі види молекул, які проблематично спостерігати в умовах експерименту, наприклад, перехідні структури і короткоживучі проміжні сполуки.

Як відомо, ab initio –це метод розв'язання задачі «з перших основоположних принципів» без залучення додаткових емпіричних припущень. Зазвичай мається на увазі пряме розв'язання рівнянь квантової механіки. При цьому часто робляться будь-які припущення і спрощення, що дозволяють розраховувати системи з великим числом атомів або атоми з великим числом електронів.

Ентальпія (теплота) утворення речовини має широке використання в термохімічних розрахунках. Стандартна теплота утворення –це тепловий ефект реакції, при якому утворюється один моль речовини

з простих речовин, з реагентів, що перебувають в станах термодинамічної рівноваги. Ентальпія хімічної реакції може бути розрахована на основі ентальпії утворення речовин, які є учасниками реакції. Так, тепловий ефект реакції визначається як різниця між теплотою утворення продуктів реакції і теплотою утворення реагентів всіх речовин, згідно із законом Гесса [2].

1. Методи

Gaussian 09 включає в себе різні методи для квантово-хімічних розрахунків, такі як метод Хартрі-Фока (HF), функціонала щільності (DFT), Меллера-Плессета (MPn), дублів Брукнера (BD) тощо.

В HF методі шляхом введення самоузгодженого поля, багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної, тобто до вирішення розв'язання рівняння Шредінґера, що містить координати тільки одного електрона. У цьому випадку стан атома наближено розглядається як сукупність одноелектронних станів. Таке наближення ґрунтоване на використанні хвильових функцій атома у вигляді добутку одноелектронних функцій. Даний метод набув широкого використання для розрахунку власних функцій енергій складних атомів. Практичне використання цього методу стикається з великими обчислювальними труднощами чисельного розв'язання системи рівнянь, що потребує використання обчислювальних машин. [3]

В теорії DFT, використовується підхід де замість хвильової функції багатьох тіл за фундаментальну змінну беруть щільність одного тіла. Оскільки щільність є функцією лише трьох просторових координат (а не 3N координат хвильової функції), теорію функціонала щільності, з обчислювальної точки зору, можна здійснити навіть для великих систем. Використовуючи цю теорію, властивості багатоелектронної системи можна визначити, використовуючи функцію

нали (функції іншої функції). У випадку DFT це функціонали просторово залежної електронної щільності. DFT є одним з найпопулярніших та універсальних методів, доступних у фізиці конденсованої речовини, обчислювальній фізиці та обчислювальній хімії. [4]

В ході розрахунків потрібно обрати базисний набір – набір функцій (так звані базисні функції), який використовується для представлення електронної хвильової функції в методі HF або DFT для того, щоб перетворити диференціальні рівняння у частинних похідних на моделі алгебраїчних рівнянь для ефективною реалізації на комп'ютері. В даній роботі використовувався базисний набір *cc-pVTZ* ("*cc-p*" означає "поляризований з урахуванням кореляції а *V*" означає, що вони є лише валентними базовими наборами). Лише нещодавно ці "кореляційно-узгоджені поляризовані" набори базисів стали широко використовуватися і є сучасним рівнем техніки для корельованих або пост-Хартрі-Фоківських розрахунків.

2. Результати обробки

Для розрахунку теплоти утворення ZnO була побудована реакція цинку з киснем (Рис. 1) в програмному середовищі GaussView (графічний інтерфейс, що використовується з Gaussian і допомагає у створенні вхідних файлів, дозволяє користувачеві запускати обчислення з графічного інтерфейсу без необхідності використання команд командного рядка, а також допомагає в інтерпретації вихідних даних). В реакції беруть участь два атоми цинку і молекула кисню, внаслідок чого утворюються дві молекули ZnO.

Теплота утворення (ΔH_f) була розрахована за допомогою методу, описаному в технічній документації [5] для Gaussian з термохімії, доступний в керівництві Gaussian 09 при температурі 298 K, яка стоїть за замовчуванням. Розрахунки проводилися методом DFT з різними функціоналами, а також методом HF і методом BD, у всіх випадках з базисним набором *cc-pVTZ*. Результати розрахунків і експериментальне значення наведені в Табл. 1.

Табл. 1. Експериментальне [6] та розрахункові значення ΔH_f для ZnO (в одиницях ккал/моль)

Метод	ΔH_f	Метод	ΔH_f
Експеримент	52.8 ± 0.9	MPW1PW91	48.2
HF	77.85	B3PW91	56.25
PBEPBE	58.7	WB97XD	53.25
HSEH1PBE	44.54	BD	49.62

Порівнюючи отримані результати з експериментальними даними видно, що не всі функціонали ме-

тоду DFT дають точні значення теплоти утворення, що свідчить про те, що вони не підходять для розрахунку параметрів даного типу молекул. Метод HF виявився непридатним для розрахунку даних параметрів. Функціонал B3PW91 і метод BD дали близькі значення до експериментальних, але краще всього себе показав функціонал WB97XD, значення якого збігається з експериментальним в межах похибки.

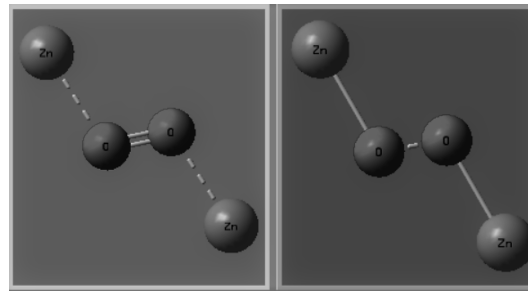


Рис. 1. Реакція утворення оксиду цинку

Висновок

В даній роботі була побудована реакція утворення ZnO в програмному середовищі GaussView і розрахована теплота утворення в програмному середовищі Gaussian 09. Були порівняні методи HF, DFT і BD з експериментальними значеннями і виявлено, що метод DFT з функціоналом WB97XD краще всього підходить до даного типу речовини.

На основі цих даних в подальшому плануються розрахунки інших параметрів ZnO виключно методами, які дали гарний результат в даній роботі.

Перелік використаних джерел

1. K. Ellmer. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives. — 2010. — P. 193–263.
2. B. Callen H. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. — 1985.
3. M. Moshinsky. How Good is the Hartree-Fock Approximation. — 1968.
4. R. Dreizler, E. Gross. Density Functional Theory. — 1995.
5. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. — 2000. — Access mode: www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm.
6. Riley K. E., Merz K. M. J. Phys Chem. — 2007.