

Санкт-Петербургский государственный политехнический
университет
Физико-механический факультет
Кафедра “Теоретическая механика”

Диссертация допущена к защите
Зав. кафедрой
А. М. Кривцов
“ ” 2012г.

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени
МАГИСТРА

Тема: Исследование влияния -ОН группы на
структуре и электрические свойства нанокластеров
оксида титана

Направление: 010900 — Механика

Выполнила студентка гр. 60510/11 О. А. Мирошниченко
Руководитель, д.ф.-м.н., проф. А. М. Кривцов
Консультант по вопросам охраны труда, к.т.н., доц. В. В. Монашков

Санкт-Петербург
2012

Оглавление

1	Введение	4
1.1	Актуальность	4
1.2	Литературный обзор	5
2	Методы	7
2.1	Теория функционала плотности	7
2.2	Параметры вычислений	15
3	Результаты	19
3.1	Структурная релаксация	19
3.2	Электронная структура	24
4	Заключение	28
5	Приложение А. Охрана труда	29
5.1	Требования к вентиляции, отоплению и кондиционированию воздуха	30
5.2	Требования к уровням шума	31
5.3	Требования к естественному и искусственному освещению для помещений вычислительных комнат	32
5.4	Пожарная безопасность при работе с вычислительной техникой	34
5.5	Требования электробезопасности	35
5.6	Эргономические требования	35
5.7	Напряженность трудового процесса	36

1 Введение

1.1 Актуальность

Анатаз - одна из полиморфных модификаций оксида титана (TiO_2). TiO_2 является широкозонным полупроводником, имеющим огромное количество применений. Обычно его используют в качестве белого пигмента и фотокатализатора. Его безвредность обуславливает применение оксида титана в фармакологии, пищевой промышленности, медицинских и зубных имплантатах.

Благодаря широкому кругу применений, TiO_2 стал одним из самых исследуемых оксидов металлов. Огромное количество теоретических исследований и экспериментов было проведено на объеме оксида титана, маленьких кластерах и тонких пленках [1].

Свойства данного оксида зависят от механической и электронной структуры. Однако, о свойствах маленьких кластеров на данный момент не так много информации. В наши дни нанокристаллический оксид титана используется во многих технологиях, поэтому крайне важно понимать физические и химические свойства кристаллов TiO_2 и отличие нанокристаллических свойств от свойств объемного оксида титана. Большой интерес составляет эффект различных адсорбатов на поверхности кластеров [1].

Настоящая работа является частью большого проекта, посвященного изучению наночастиц оксида титана, проводимого исследовательской группой Computational Modeling of Materials [2] Лаппенрантского Технологического Университета. В предыдущих работах группы было рассмотрено влияние нескольких гидроксильных групп [3]. Целью данной работы является исследование влияния одной группы -ОН. Такой интерес к гидроксильной группе вызван, потому что -ОН группы адсорбируются в специфических местах на кластерной поверхности и они всегда присутствуют в реальных ситуациях: пигментные частицы TiO_2 всегда содержат несколько процентов адсорбированной воды, оксид титана получают различными способами из руды в растворах, -ОН группы влияют на рост наночастиц.

Выбор именно анатаза, а не другой полиморфной модификации, обусловлен тем, что его структура самая устойчивая для маленьких частиц [4].

В данной работе сравнивается эффект -ОН группы на 2 кластера. Первый кластер $Ti_{16}O_{32}$ был построен так, чтобы все атомы имели достаточную координацию. Вторая структура имеет четыре низкоординированных атома кислорода на поверхности. Этот случай интересен, так как будет рассмотрен совместный эффект низкой координации и -ОН адсорбции. Наличие низкоординированных атомов кислорода во второй структуре приводит к интересным эффектам: появление дефектов в структуре, уменьшение расстояния между Высшей Занятой Молекулярной Орбиталью (ВЗМО) и Низшей Свободной Молекулярной Орбитальной (НСМО).

1.2 Литературный обзор

Коммерческое производство оксида титана началось в начале двадцатого века. С тех пор его широко используют как пигмент, блокатор ультрафиолетовых лучей, в красках, зубной пасте и т.д. В 1972 году Фуджишима и Хонда обнаружили феномен фотокаталитического расщепления воды на электроде TiO_2 под воздействием УФ излучения. Это повлекло за собой огромное количество исследований оксида титана. В результате было найдено много применений для этого материала. Области применений можно разделить на "энергетические" и "экологические". Все применения оксида титана зависят от свойств самого материала, но и его различных модификаций и взаимодействия с окружающей средой.

В последнее время количество исследований в области нанотехнологий растет экспоненциально. Были найдены новые физические и химические свойства TiO_2 , когда размер материала становились все меньше и меньше, вплоть до нескольких нанометров. Свойства материала также отличаются, если меняются конфигурации наночастиц. Размер и геометрия материала оказывают влияние на движение электронов и дырок в полупроводниках, на перенос фотонов и фононов. При уменьшении размера увеличивается поверхностный коэффициент. Благодаря этому, TiO_2 используют в большом количестве устройств, он способствует взаимодействию между устройствами и контактирующими средами.

Одно из самых многообещающих применений оксида титана - фотокаталит. TiO_2 поможет решить серьезные проблемы загрязнения окружающей

среды. Также, оксид титана может использоваться в солнечных батареях.
[5]

Рассматривались разные полиморфные модификации оксида титана, и частицы различных размеров [6, 7]. Было показано, что самой устойчивой структурой в случае наночастиц, является анатаз [1].

Для оптимизации структур использовались различные методы: методы межатомного потенциала, Монте-Карло, генетические алгоритмы [6]. Все большую популярность обретает метод Функционала Плотности [1].

2 Методы

2.1 Теория функционала плотности

В этом разделе объясняется теория функционала плотности, но для начала, объясняется концепция проблемы многих тел и описываются методы, которые не используются в вычислениях в данной работе, но проливают свет на многие аспекты используемой теории.

Задача многих тел

Рассмотрим классический пример: твердый шар (шар А) движется в некотором силовом поле, влияющем на его импульс. Поле может зависеть от времени или пространственных координат, но оно не зависит от позиции шара. Если мы знаем силу, действующую на шар в каждой точке пространства и времени, мы можем легко вычислить его траекторию, используя Ньютона механику. Это пример задачи движения одной частицы во внешнем поле. До тех пор пока изменение внешнего поля не связано с положением шара, задача остается простой.

Теперь рассмотрим второй твердый шар (шар Б) и пружину, соединяющую шары А и Б, массой которой пренебрегаем. Пружина всегда стремится принять ее номинальную длину. Если она растянута или сжата, она будет притягивать шары друг к другу или отталкивать соответственно. Законы движения Ньютона все еще прекрасно описывают движение данных шаров, но траектории каждого шара не могут быть вычислены отдельно. Это означает, что движение одного шара связано с движением другого, поэтому их нужно вычислять одновременно. В случае нескольких шаров это не проблема, но с увеличением количества шаров (все шары связаны пружинами со всеми остальными) решение системы быстро становится крайне сложным. Это суть проблемы многих тел.

Теперь рассмотрим аналогичную ситуацию (с несколькими шарами), но без соединительных пружин. Шары движутся по своим траекториям, как одиночные частицы (предполагая, что шары бесконечно малы в диаметре и никогда не соударятся друг с другом). Теперь шары можно рассмат-

ривать как отдельные частицы, и их траектории могут быть вычислены отдельно, что делает задачу намного проще [8].

Теория Хартри и Хартри-Фока

Для точного описания квантово-механического поведения электронов в твердых телах необходимо вычислять многочастичную волновую функцию системы. Такие вычисления крайне ресурсоемкие из-за того, что движение каждого электрона связано с движением всех других электронов. Следует отметить, что в этих и всех последующих теориях используется приближение Борна-Оппенгеймера, заключающееся в следующем: масса ядра значительно превышает массу электрона, вследствие чего скорость движения ядер мала по отношению к скорости движения электронов. В результате, медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в приближении считают ядра фиксированными и рассматривают только движение электронов.

Хартри был одним из первых, кто попытался решить данную проблему, используя некоторые приближения. Он предположил, что многоэлектронная волновая функция есть произведение набора одноэлектронных волновых функций. Сделав такое предположение, он пытался решить уравнение, используя вариационный принцип. Который гласит, что система, описываемая как набор неизвестных параметров, находится в основном состоянии (состояние, которое принимает система, когда нет внешних возмущений) с множеством значений параметров, которые минимизируют полную энергию системы. Хорошим примером является шар на дне сферической чаши под действием силы гравитационного притяжения. Система находится в основном состоянии, когда положение шара является самым низким.

С помощью вариационного принципа Хартри нашел Гамильтониан системы (уравнение движения) для системы многих тел. Эти уравнения оказались похожи на независимое от времени уравнение Шредингера, за исключением того, что потенциал, влияющий на электрон, больше не был связан с движением всех остальных электронов, вместо этого он зависел от усредненного по времени распределения электронов в системе. Этот

электрический потенциал, действующий на электрон при наличии других электронов, называется потенциалом Хартри. После этого предположения все электроны можно рассматривать как единичные частицы, что делают вычисления гораздо проще. Но существует, однако, и обратная сторона: в некоторых случаях результаты этого метода неудовлетворительны. Например, этот метод не показывает энергию связи между электронами в твердом теле.

Ошибочность этой теории довольно очевидна, так как она игнорирует все взаимодействия между электронами. Одно хорошо известное правило сразу нарушается этим приближением: принцип Паули (один из фундаментальных принципов квантовой механики, согласно которому два и более тождественных фермиона (частиц с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии). Математически мы можем быть уверенными, что рассматриваемый метод будет подчиняться принципу Паули, если сформулировать алгоритм так, что обменное взаимодействие между любыми двумя фермионами оставит волновую функцию неизменной, помимо изменения знака (другими словами, волновая функция должна быть антисимметричной). Волновая функция Хартри, являющаяся лишь суммой одноэлектронных волновых функций, скорее симметричная, чем антисимметричная, что означает, что метод Хартри противоречит принципу Паули.

Следующим шагом в эволюции *ab initio* методов является метод Хартри-Фока. Он тоже построен на одноэлектронных волновых функциях, но таким образом, что они антисимметричны. Теперь так же, как и в случае Хартри, вариационный принцип может быть использован для получения Гамильтониана системы. Можно заметить, что в этом методе остался тот же потенциал Хартри, оказывающий влияние на электроны, но добавился еще один потенциал, называемый обменным. Существование этого потенциала неизбежно вытекает из переформулировки уравнений таким образом, что они стали антисимметричными.[8]

Кратко рассмотрим, как математически происходит антисимметризация волновых функций. Рассмотрим случай двух электронов. В случае Хартри волновая функция может быть представлена в виде[9, 10]:

$$\psi(x_1, x_2) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2), \quad (1)$$

где ψ - волновая функция всей системы, χ_i - набор ортонормальных одноэлектронных волновых функций. Это называется произведением Хартри. С другой стороны, антисимметризованная волновая функция Хартри-Фока выглядит следующим образом:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)]. \quad (2)$$

Уравнение (2) может быть написано в виде определителя (определитель Слейтера):

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}. \quad (3)$$

В случае N электронов произведение Хартри имеет вид:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N). \quad (4)$$

Для N электронов волновая функция Хартри-Фока, представленная с помощью определителя Слейтера, выглядит следующим образом:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Легко заметить, что N -электронная волновая функция становится более сложной, когда она переформулировывается в антисимметричной форме. Хорошим способом для визуализации и дальнейшего понимания влияния обменного потенциала является рассмотрение так называемой обменной дырки. Прямыми следствием из принципа Паули является то, что электроны выталкивают другие электроны с таким же спином из их окрестности. Это создает положительно заряженную "дырку" вокруг электрона. Среднее распределение электронов уравновешивает положительный заряд, вызванный ионными ядрами, но эта "дырка" относительно лишена электронов.

Существует и другой вид "дырок" в распределении электронов вокруг электронов, вызванные простыми кулоновскими силами. Так как электроны, будучи негативно заряжены, отталкивают друг друга, имеет смысл предположить, что мы будем видеть меньше электронов в непосредственной близости от электронов, чем во всех других областях. Это называется

корреляционной дыркой (название происходит от того факта, что движение электронов коррелирует друг с другом). Наличие такой позитивно заряженной "дырки" вокруг электрона напрямую влияет на его кинетику. Кулоновские силы, действующие на расстоянии большем, чем радиус "дырки", действуют не просто на электрон, а на комбинацию электрона и позитивно заряженной "дырки" вокруг него.

Теория функционала плотности

Путь теории функционала плотности (ТФП) начался, когда Хоэнберг и Кон в 1964 году предложили, что многочастичная волновая функция была в целом слишком сложной, чтобы использовать ее в методах вариационного принципа. Они предположили, а позже в их работе [11] доказали, что другая, более простая сущность может быть основной переменной: плотность электронов, минимизирующая полную энергию. Это означает, что основное состояние системы может определяться распределением электронов. Они также доказали, что все остальные свойства основного состояния системы (постоянная решетки, энергия связи и т.д.) могут быть вычислены как функционалы от плотности основного состояния. Вскоре, в 1965 году, Мермин [12] распространил утверждения Хоэнберга-Кона на конечно температурное каноническое распределение и большое каноническое распределение. Это широко не используется, но освещает основные принципы теории функционала плотности. Тот факт, что все свойства системы определяются из плотности основного состояния $n_0(\vec{r})$ означает, что одна скалярная функция, зависящая только от положения \vec{r} , определяет всю информацию в многочастичных волновых функциях для основного состояния и всех возбужденных состояний. Как упоминалось, все остальные свойства вещества могут быть вычислены как функционалы от плотности основного состояния. Работы Хоэнберга, Кона и Мермина [12] утверждали существование такого функционала, но, тем не менее, не предлагали способы его построения. Вся теория функционала плотности так бы и осталась ни чем иным, как теоретическое любопытство, если бы не было анзаца Кона-Шема, который дает возможность построения приближенных функционалов основного состояния для реальных систем многих электронов.[13]

Теперь, когда основная идея теории функционала плотности представлена,

сформулируем основные теоремы. Две теоремы, лежащие в основе всей теории функционала плотности были сформулированы и доказаны Хоэнбергом и Коном в 1964, как упоминалось ранее.

Теорема I: Внешний потенциал $v_{ext}(\vec{r})$ и, следовательно, полная энергия являются уникальными функционалами электронной плотности $n(\vec{r})$.

Это означает, что гамильтониан системы также полностью определен, за исключением постоянного сдвига в энергии. Таким образом, многочастичные волновые функции для всех состояний, основного и возбужденного, также полностью определены. Значит все свойства системы полностью определяются электронной плотностью основного состояния $n(\vec{r})$.

Функционал энергии $E[n(\vec{r})]$, первоначально представленный в теореме Хоэнберга-Кона, может быть записан в терминах внешнего потенциала $v_{ext}(\vec{r})$ следующим образом:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (6)$$

где $F[n(\vec{r})]$ неизвестна, или только универсальный функционал электронной плотности. Соответственно, мы можем записать гамильтониан системы так, что электронная волновая функция ψ , минимизирующая среднее значение, дает энергию основного состояния:

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (7)$$

Гамильтониан можно записать в виде:

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{ext}, \quad (8)$$

где \hat{F} - электронный гамильтоновый оператор, определяемый как сумма оператора кинетической энергии \hat{T} и оператора взаимодействий \hat{V}_{ee} .

Теорема II: Энергия основного состояния может быть получена вариационно: плотность, которая минимизирует полную энергию, является плотностью основного состояния.[14]

Уравнения Кона-Шема

Невозможно аналитически вычислить электронную плотность системы многих атомов. Идея теоремы Кона-Шема - заменить сложную взаимодействующую систему, подчиняющуюся гамильтониану, другой вспомогательной системой, которая может быть решена легче. Это приводит к независимым уравнениям для частиц не взаимодействующей системы, где все сложные условия, касающиеся проблемы многих тел, заключены в обменно-корреляционном функционале от плотности. Таким образом, полная энергия исходной системы может быть вычислена при помощи трех слагаемых: кинетической энергии зависимых электронов, внешнего потенциала (создаваемого ионными ядрами) и остаточного члена, называемого обменно-корреляционным энергией, в которой заключены все эффекты взаимодействия многих тел.

Кон и Шем постулировали, что полная энергия $E[n(\vec{r})]$ может быть выражена в виде:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_{Hartree}[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + E_{ext}[n(\vec{r})] \quad (9)$$

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}') V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (10)$$

где $T_s[n(\vec{r})]$ - кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов, $E_{Hartree}[n(\vec{r})]$ - энергия, вызываемая взаимодействием электронов, $E_{ext}[n(\vec{r})]$ - энергия из-за внешнего потенциала (ионные ядра) и других источников и $E_{XC}[n(\vec{r})]$ - обменно-корреляционная энергия.

Представление электронной плотности через набор одночастичных орбиталей $\{\psi_i\}$ дает:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (11)$$

$$T_s[n(\vec{r})] = \langle \psi_S | T | \psi_S \rangle = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\vec{r}. \quad (12)$$

Нужно найти минимум $E[n(\vec{r})]$ по $n(\vec{r})$ с условием, что система должна содержать фиксированное количество электронов. Таким образом, с по-

мошью метода множителей Лагранжа:

$$\frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \left[E[n(\vec{r})] - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \quad (13)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = \mu \quad (14)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T_S[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} + V_{eff} = \mu \quad (15)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{-\hbar^2}{\nabla^2} + V_{eff}(\vec{r}) - \epsilon_i \right) \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (16)$$

для каждой ψ_i , где $V_{eff}(\vec{r})$ - эффективный потенциал, представленный в виде:

$$V_{eff}(r) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}), \quad (17)$$

где $V_{ion}(\vec{r})$ - потенциал, связанный с ионными ядрами, и $V_{XC}(\vec{r})$ - обменно-корреляционный потенциал [15]:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\vec{r})}{\partial n(\vec{r})}. \quad (18)$$

Уравнение (18) может быть рассмотрено как набор уравнений, подобных уравнению Шредингера для одночастичных орбиталей Кон-Шема [16]

$$\hat{H}_{KS} |\psi_i\rangle = \epsilon |\psi_i\rangle. \quad (19)$$

Таким образом, задача о системе взаимодействующих электронов отобразилась в задачу о системе невзаимодействующих электронов, двигающихся в эффективном потенциале, заданном (17). Однако, сложность системы возросла. Минимизация должна теперь проводиться по NM степеням свободы, где N - количество электронов, а M - это количество базисных функций, использованных для представления $\{\psi_i\}$.

Все остальные слагаемые в (9) могут быть аналитически выведены, кроме обменно-корреляционной энергии $E_{XC}(\vec{r})$. Для вычисления ее значения, нужно использовать аппроксимацию, Приближение Локальной Плотности (LDA). Обменно-корреляционная энергия электронной системы получается, положив, что обменно-корреляционная энергия на один электрон в точке \vec{r} в электронном газе, $\epsilon_{XC}(\vec{r})$, равна обменно-корреляционной энергии на один электрон в однородном электронно газе, с такой же электронной

плотностью в точке \vec{r} :

$$E_{XC}(\vec{r}) = \int \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (20)$$

где $\epsilon_{XC}(n(\vec{r}))$ - обменно-корреляционная энергия на единицу объема однородного электронного газа с плотностью $n(\vec{r})$. Несмотря на свою неточность, LDA аппроксимация дает хорошие результаты. Более сложные аппроксимации обычно лишь модифицируют Приближение Локальной Плотности, например Обобщенное Градиентное Обобщение (GGA), которое добавляет слагаемое в градиенте электронной плотности в параметризации $E_{XC}(\vec{r})$.

2.2 Параметры вычислений

Структурная релаксация

Все вычисления в данной работе проводились с помощью пакета GPAW [17, 18, 19]. GPAW - это код на языке программирования Python, основанный на теории функционала плотности, использующий метод проекторно-присоединенных волн (PAW) [20, 21] для выражения электронных волновых функций. Этот пакет был выбран в силу возможности использования апериодических систем и возможности проводить спектральный анализ.[22]

Релаксация кластерных структур была проведена с помощью квазиньютоновского метода с условием сходимости: все силы на каждом атоме должны быть меньше $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$:

$$\max_a |\vec{F}_a| < f_{max},$$

где \vec{F}_a - силы на каждом атоме.

Квазиньютоновские методы основаны на накоплении информации о кривизне целевой функции по наблюдениям за изменением градиента, чем принципиально отличаются от ньютоновских методов. Класс квазиньютоновских методов исключает явное формирование матрицы Гессе, заменяя ее некоторым приближением (например, единичной матрицей). Метод, ис-

пользуемый в релаксации, называется методом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS). Он используется для решения нелинейных задач оптимизации. Данный метод является аппроксимацией метода Ньютона. Направление поиска \mathbf{p}_k на шаге k находится из решения аналога уравнения Ньютона:

$$B_k \mathbf{p}_k = -\nabla f(\mathbf{x}_k), \quad (21)$$

где B_k - приближение матрицы Гессе, которая обновляется на каждом шаге, $\nabla f(\mathbf{x}_k)$ - градиент функции, вычисленной в точке \mathbf{x}_k . Для нахождения следующей точки \mathbf{x}_{k+1} используется алгоритм линейного поиска в направлении \mathbf{p}_k . Вместо того, чтобы пересчитывать матрицу Гессе в точке \mathbf{x}_{k+1} , аппроксимированный гессиан на шаге k обновляется путем прибавления двух матриц:

$$B_{k+1} = B_k + U_k + V_k \quad (22)$$

Обе матрицы U_k и V_k симметричны и ранга один, но они имеют различный базис. Вместе они образуют матрицу обновлений второго ранга, устойчивую к проблемам масштабирования. На обновление квазиньютоновский метод накладывает следующее условие:

$$B_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k) \quad (23)$$

Далее приведен алгоритм используемого квазиньютонского метода: Начиная с начального приближения \mathbf{x}_0 и матрицы Гессе B_0 , следующие шаги повторяются, пока x не сойдется до решения:

1. Нахождение направления \mathbf{p}_k , решая: $B_k \mathbf{p}_k = -\nabla f(\mathbf{x}_k)$.
 2. Линейный поиск, с целью нахождения подходящего шага α_k в направлении, найденном на первом шаге, затем обновление $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{p}_k$.
 3. Присвоить $\mathbf{s}_k = \alpha_k \mathbf{p}_k$.
 4. $\mathbf{y}_k = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k)$.
 5. $B_{k+1} = B_k + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{y}_k^T \mathbf{s}_k} - \frac{B_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T B_k}{\mathbf{s}_k^T B_k \mathbf{s}_k}$.
- $f(\mathbf{x})$ - минимизируемая функция. Сходимость проверяется: $|\nabla f(\mathbf{x}_k)|$.

Из-за проблем со сходимостью, Ферми была установлена ширина распределения 0.025 еВ. Эта температура соответствует тепловой энергии электрона при комнатной температуре.

Использовалась сетка 0.17 Å. Были поставлены апериодические граничные условия для вычислительной ячейки, и было установлено 7 Å пустоты.

го пространства вокруг кластера во всех направлениях. Для нахождения собственных значений использовался метод сопряженного градиента. В качестве обменно-корреляционного функционала использовался Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [23]. Расчеты кластера были спин-спаренные, используя только гамма-точку.

Релаксация -ОН молекулы проходила с тем же набором настроек, что и для кластеров.

Длины связей между атомами были вычислены с помощью простого кода на языке Python, написанного Сами Аувинен. Суть этой небольшой программы состоит в том, что сначала определяются названия атомов и затем считается длина связи, если она не длиннее, чем сумма ионных радиусов атомов в связи. Например, Ti-O связь будет посчитана, если она меньше, чем 2.20 Å, связь титан-титан считается необорванной, если расстояние между ними меньше, чем 2.94 Å (см. табл. 1). Значения ионных радиусов были взяты из таблицы GDIS [24].

Таблица 1: Наибольшие возможные длины связей, используемые в расчетах.

связь	<i>max_dist</i> [Å]
Ti-O	2.20
Ti-H	1.80
Ti-Ti	2.94
O-O	1.46
H-H	0.66
O-H	1.06

Электронная структура

Для изучения эффекта -ОН на зонную структуру кластеров, были проведены расчеты плотности состояний (Density of States (DOS)), используя практически такие же настройки, что и при структурной оптимизации. Разница заключалась в том, что было поставлено условие сходимости всех энергетических уровней, кроме десяти высших. Плотности состояний были получены в 2000 точек с нормальным гауссовым размытием 0.1 eВ.

При подсчете плотности состояний для -ОН 2 уровня было добавлено, чтобы облегчить вычисление. Эти 2 уровня не должны были сходиться.

Все иллюстрации структур были получены с помощью кроссплатформенного редактора молекул - Avogadro [25]. Графики плотностей состояний были изображены с помощью графической утилиты с открытым кодом - Gnuplot [26].

3 Результаты

3.1 Структурная релаксация

В данной работе рассматривались два кластера из 16 молекул TiO_2 : структура А (Рис. 1 и 2) и Б (Рис. 3 и 4). Атомы титана изображены на рисунках серым цветом, а кислород - красным. На поверхности структуры Б присутствуют 4 низкокоординированных атома кислорода. [27]

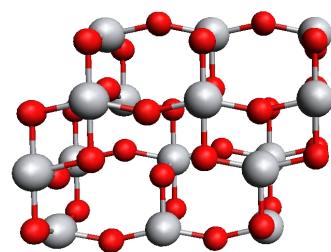


Рис. 1: Структура А, вид 1.

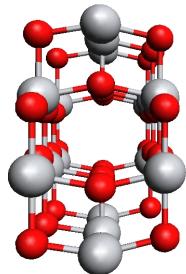


Рис. 2: Структура А, вид 2.

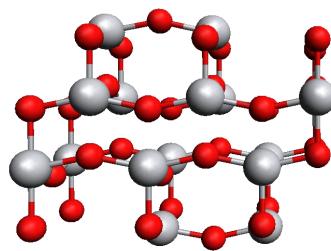


Рис. 3: Структура Б, вид 1.

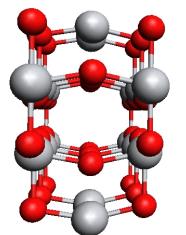


Рис. 4: Структура Б, вид 2.

Рассматриваемые структуры были вырезаны из объемного материала с экспериментальными параметрами решетки и были предварительно оптимизированы в предыдущих исследованиях исследовательской группы [2]. Релаксация была проведена с помощью пакета GPAW, параметры расчетов были указаны в предыдущем разделе. Оптимизированная структура А изображена на рисунках 5 и 6, структура Б - на рисунках 7 и 8.

Сравнение полных энергий двух кластеров показало, что структура А является более устойчивой (-402.130 еВ), чем структура Б (-398.951 еВ). Нестабильность второй структуры обуславливается наличием низкоординированных атомов кислорода на поверхности структуры Б.

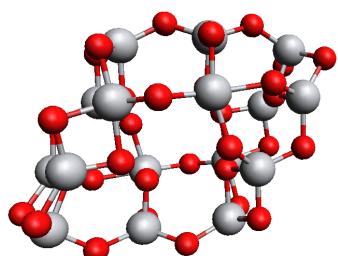


Рис. 5: Релаксированная структура А, вид 1.

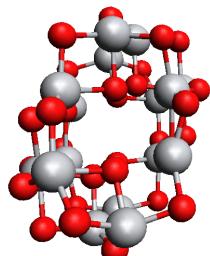


Рис. 6: Релаксированная структура А, вид 2.

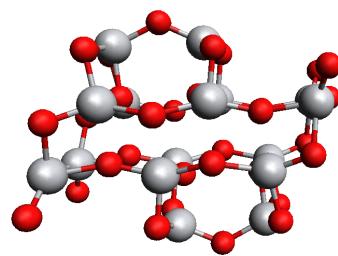


Рис. 7: Релаксированная структура Б, вид 1.

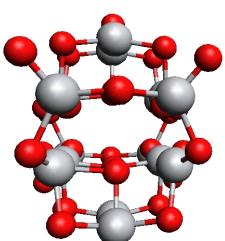


Рис. 8: Релаксированная структура Б, вид 2.

Следующим этапом являлось присоединение -ОН группы на поверхность кластеров. Сначала была проведена релаксация гидроксильной группы с помощью GPAW, с целью получить оптимизированную длину связи между О и Н. Предпочтительное место для поглощения гидроксильной группы и длина связи между атомом титана на поверхности и группы OH (1.91 \AA) были найдены в результате изучения предыдущих исследований и с помощью тест-расчетов в редакторе Avogadro [25, 28].

Из предыдущих результатов было найдено, что наиболее предпочтитель-

ными позициями для адсорбции являются атомы титана с недостаточным количеством присоединенных атомов кислорода. Так как в данных структурах атомы титана являются 4- и 5-координированными, были выбраны атомы титана с четырьмя присоединенными атомами кислорода как возможное предпочтительное место присоединения гидроксильной группы. Были проведены тестовые расчеты с тремя верхними атомами титана на поверхности. Группа OH была поочередно присоединена к каждому из трех выбранных атомов титана на поверхности нанокластеров. Полученные структуры были релаксированы с помощью встроенного в редактор Avogadro оптимизатора, используя универсальное силовое поле, которое подходит для всей периодической таблицы химических элементов, в том числе и для переходных металлов, таких как Ti [29]. По итогам релаксации была найдена структура с минимальной энергией, и полученные начальные координаты стали входными данными для релаксации с помощью пакета GPAW. Конечные оптимизированные структуры представлены на рисунках 9-12.

Полные энергии этих кластеров: -413.05 eВ и -412.04 eВ для структуры А и Б соответственно. Первая структура является на 1.01 eВ более стабильной, чем структура с низкокоординированными атомами кислорода. Таким образом, структура А является более устойчивой до и после гидроксилирования, по сравнению со структурой Б.

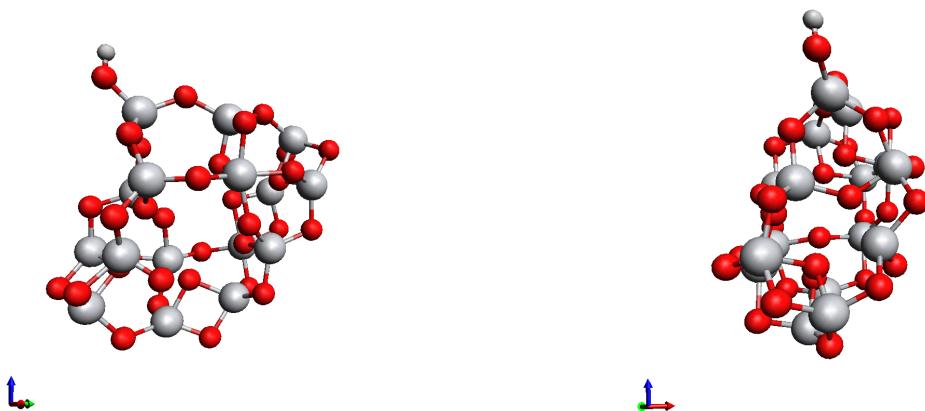


Рис. 9: Релаксированная структура А с OH, вид 1.

Рис. 10: Релаксированная структура А с OH, вид 2.

В таблице 2 представлена информация о количестве связей в оптимизированных структурах без группы OH и после присоединения гидроксильной группы. В обоих случаях связь между нижним атомом кислорода (O3 на

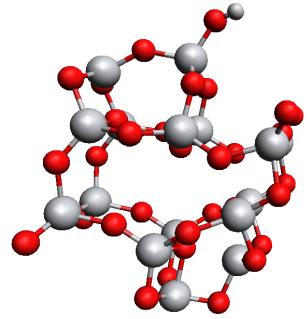


Рис. 11: Релаксированная структура Б с OH, вид 1.

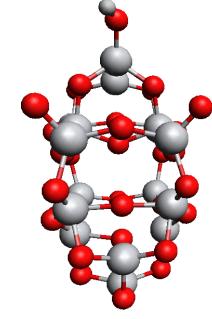


Рис. 12: Релаксированная структура Б с OH, вид 2.

рисунках 13-16) и атомом титана ($Ti1$ на рисунках 13-16), к которому была присоединена группа OH, обрывается. Гидроксил вызывает смещение атома титана из плоскости. В структуре Б больше оборванных связей между атомами титана и кислорода. Интересный факт, что в структуре А обрывается одна $Ti-O$ связь, а в структуре Б, наоборот, возникает новая связь между титаном и кислородом. Следует заметить, что при вычислении количества связей, связь считалась оборванной, если ее длина превышала сумму ионных радиусов атомов в ней, и она необязательно является оборванной в химическом или физическом смысле.

На рисунках 13-16 более подробно изображена оборванная связь между атомом титана с присоединенной OH группой и кислородом.

Таблица 2: Количество связей в структурах до и после присоединения OH. (Критерий определения является ли связь оборванной или нет описывалось ранее в разделе Расчеты)

структура	n_{Ti-O}	n_{Ti-Ti}	n_{O-H}	n_{All}
А+OH	69	12	1	82
А+OH (рел)	67	11	1	79
Б+OH	73	8	1	82
Б+OH (рел)	65	9	1	75

Из таблицы 3 видно, что средняя длина связей в структурах, релаксированных с группой OH, короче на 0.5%, чем в структурах до релаксации. Другими словами, данные структуры стали более компактными.



Рис. 13: Атом титана с присоединенной OH группой и ближайшие атомы до релаксации. Случай структуры А.

Рис. 14: Атом титана с присоединенной OH группой и ближайшие атомы после релаксации. Случай структуры А.

Длина связи между атомом кислорода и водорода в гидроксильной группе стала на 3% короче. Связь между титаном и кислородом из группы OH сократилась на 6% в структуре А и на 0.5% в структуре Б.

Таблица 3: Средние длины связей в структурах с присоединенной группой OH до и после релаксации.

структура	$d_{Ti-O}[\text{\AA}]$	$d_{Ti-Ti}[\text{\AA}]$	$d_{O-H}[\text{\AA}]$	Все [\AA]
А+ОН	1.87	2.79	0.99	2.00
А+ОН (рел)	1.87	2.83	0.97	1.99
Б+ОН	1.90	2.83	0.99	1.98
Б+ОН (рел)	1.86	2.87	0.97	1.97

Результаты из таблиц 2-3 для структуры А хорошо соотносятся с результатами из [1] для кластера анатаза $(\text{TiO}_2)_{16}$, оптимизированного с помощью B3LYP/VDZ.

Из информации, представленной в таблице 4 можно прийти к заключению, что группа OH вызывает растяжение кластера в направлении x (7% и 8% для структур А и Б соответственно) и направлении z (17% и 19%) и сжатие в направлении у (4.5% and 10%). Таким образом, группа -OH делает структуру более компактной, прочной, а также вытягивает ее.

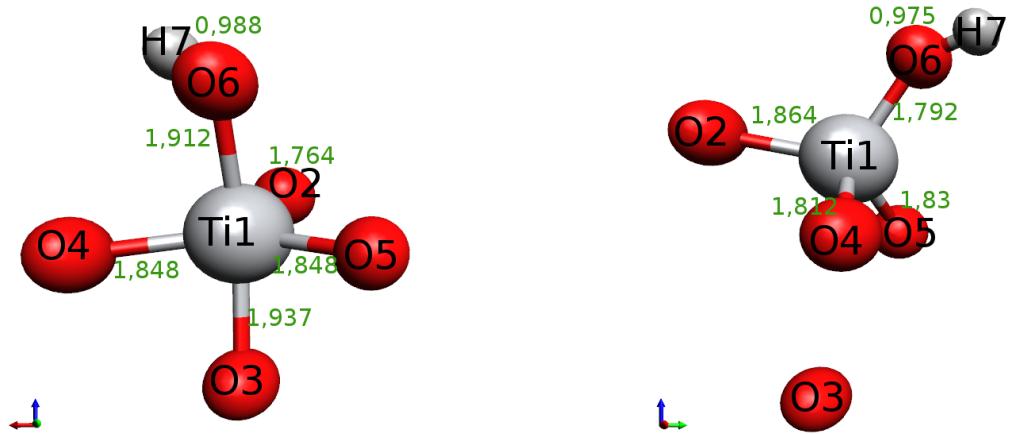


Рис. 15: Атом титана с присоединенной OH группой и ближайшие атомы до релаксации. Случай структуры Б.

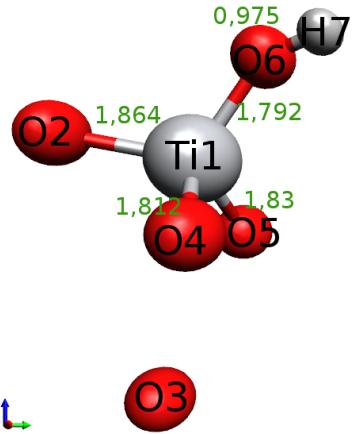


Рис. 16: Атом титана с присоединенной OH группой и ближайшие атомы после релаксации. Случай структуры Б.

Таблица 4: Размеры кластера по трем направлениям (x, y и z).(на всех рисунках с изображением структур красной стрелкой обозначено направление x, зеленой - у и синей - z)

структура	$x[\text{\AA}]$	$y[\text{\AA}]$	$z[\text{\AA}]$	Средн. [\AA]
A+OH	6.09	10.57	9.64	8.77
A+OH (рел)	6.54	10.09	11.28	9.31
Б+ОН	5.51	10.29	9.71	8.50
Б+ОН (рел)	5.94	9.25	11.55	8.91

3.2 Электронная структура

Для исследования электронных свойств структур с адсорбированной группой OH были построены графики плотности состояний (Density of States (DOS)) для всех структур, рассмотренных в работе.

В случае структуры А зона проводимости практически не изменилась, в то время как валентная зона стала более равномерной (Рис. 17). Общий вид зонной структуры остался практически неизменным, но зона между Высшей Занятой Молекулярной Орбиталью (ВЗМО) и Низшей Свободной Молекулярной Орбиталью (НСМО) стала почти равной нулю. Незаполненное состояние, расположенное сразу выше валентной зоны, вызвало такую небольшую разницу между ВЗМО и НСМО, но, как можно увидеть

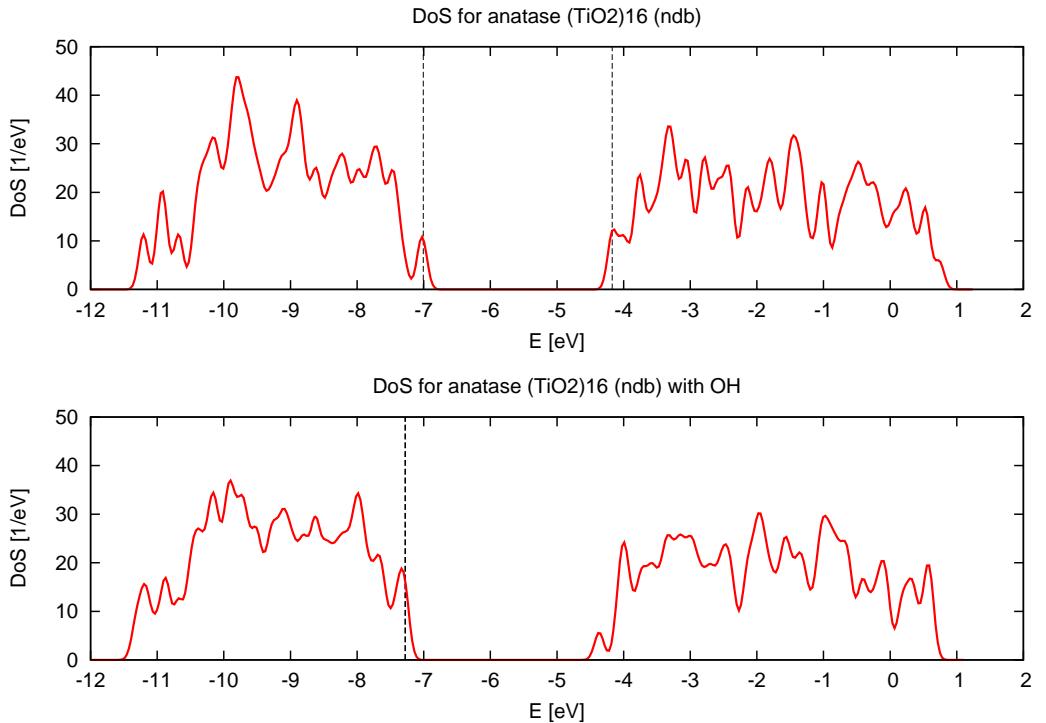


Рис. 17: Сравнение плотности состояний кластера А и кластера А с ОН. (Границы между ВЗМО и НСМО изображены пунктиром)

на рисунке 17, фундаментальная запрещенная зона все еще присутствует в электронной структуре.

Из рисунка 18 видно, что зонная структура кластера Б имеет более локализованные состояния в валентной зоне и зоне проводимости. Обе зоны шире, чем после присоединения -ОН группы. С гидроксильной группой на поверхности зонная структура стала более непрерывной, запрещенная зона расширилась, несмотря на значительное сокращение зоны между ВЗМО и НСМО. Расширение запрещенной зоны произошло вероятно из-за стабилизирующего эффекта атома водорода на низкоординированные атомы кислорода на поверхности кластера.

Полученные результаты хорошо соотносятся с результатами, полученными Сами Аувинен [3]. Он изучал эффект влияния шести групп -ОН на поверхности нанокластера анатаза. В случае шести гидроксильных групп поведение зоны ВЗМО-НСМО аналогичное.

Уменьшенное расстояние между ВЗМО и НСМО уменьшает границу поглощения, передвигая ее на длины видимого света. Так как фундаментальная запрещенная зона все еще присутствует в случае $(\text{TiO}_2)_{16}+\text{OH}$, неболь-

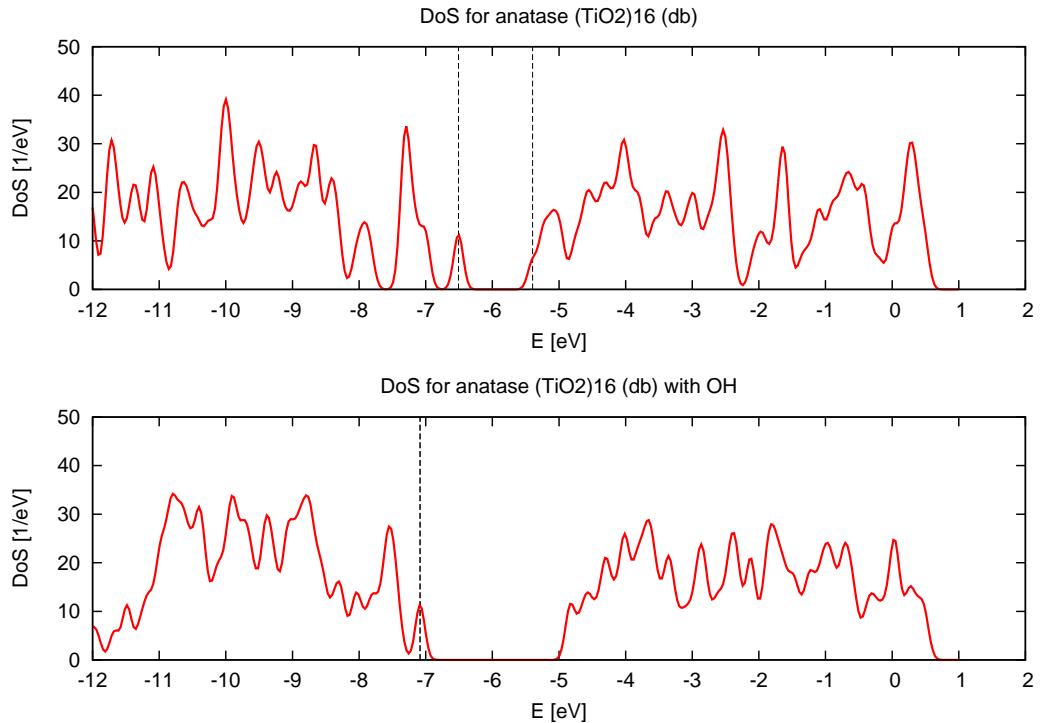


Рис. 18: Сравнение плотности состояний кластера Б и кластера Б с ОН.

шое расстояние между ВЗМО и НСМО имеет только небольшое влияние на поглощение света частицей.

Основываясь на данных результатах, можно заключить, что группа -ОН оказывает значительное влияние на электронную структуру кластера. Разница между ВЗМО и НСМО невелика, но запрещенная зона присутствует в зонной структуре. Энергии ВЗМО и НСМО, а также ширина валентной зоны и зоны проводимости характеризуют электронные свойства материала. Числовые значения энергий указаны в таблице 5. В последнем столбце указана приблизительно расчетная ширина реальной запрещенной зоны для гидроксилированных структур.

Уменьшение границы поглощения делает оксид титана более эффективным фотокатализатором, так как легче возбудить электроны в системе. Помимо этого, присоединение группы -ОН может влиять на цвет частиц, меняя его от прозрачного к более опаковому. Стабилизация зонной структуры в случае кластера Б означает, что материал становится более прочным и устойчивым.

Таблица 5: Информация об электронной структуре для кластеров $Ti_{16}O_{32}$ (все энергии указаны в eВ). * в последнем столбце ширина запрещенной зоны была вычислена как разность между краями валентной зоны и зоны проводимости

структура	ВЭМО	НСМО	ВЭМО-НСМО	запрещенная зона (примерно*)
A	-7.00590	-4.17140	2.83450	-
A+OH (rel)	-7.28223	-7.27482	0.00741	2.953811
Б	-6.50806	-5.39686	1.11120	-
Б+OH (rel)	-7.08577	-7.08435	0.00142	2.26096

4 Заключение

В данной работе рассмотрен эффект гидроксильной группы (-OH) на структуру и электрические свойства двух нанокластеров оксида титана, отличавшихся координацией атомов. В ходе работы была проведена релаксация кластеров, вырезанных из объемного материала. Релаксация осуществлялась с помощью программного пакета GPAW. При оптимизации структуры был использован квазиньютоновский метод. Более стабильной структурой оказался кластер с достаточной координацией атомов, что и следовало ожидать.

Были проведены расчеты количества связей между атомами в структурах, длин связей и размеров нанокластеров. В результате анализа полученных результатов, было заключено, что группа -OH делает структуру более компактной и вытянутой, при этом рвется связь, соединяющая атом титана, к которому была присоединена группа, и нижний атом кислорода. Компактность структур может означать повышившуюся прочность материала.

С целью рассмотрения влияния гидроксильной группы на электронную структуру кластеров, были рассчитаны плотности состояний. Было показано, что -OH группа является причиной появления дефектного состояния сразу после валентной зоны, что приводит к тому, что разница между ВЗМО и НСМО становится практически равна нулю. Такое незначительное состояние между этими двумя энергиями означает уменьшение границы поглощения, что делает исследуемые частицы более эффективными в фотокатализе, а также менее прозрачными. В случае кластера с низкоординированными атомами кислорода на поверхности наблюдается расширение запрещенной зоны, но сужение ВЗМО-НСМО и стабилизация зонной структуры. Стабилизация означает, что структура стала более устойчивой.

Полученные результаты будут далее использоваться в проекте, посвященном исследованию свойств наночастиц оксида титана [2].

5 Приложение А. Охрана труда

Основные нагрузки при выполнении данной работы: интеллектуальные, эмоциональные, зрительные, и, в меньшей степени, слуховые. Вся работа проводилась за персональным компьютером и за письменным столом, натурные эксперименты отсутствовали. Организация работы должна проводиться в этом случае согласно СниП 2.2.2/2.41340-03. По природе действия вредные и опасные факторы подразделяются на следующие группы:

- физические факторы: температура, влажность и подвижность воздуха, неионизирующие электромагнитные излучения (ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, лазерное, микроволновое, радиочастотное, низкочастотное), статическое, электрические и магнитные поля, ионизирующие излучения, производственный шум, вибрация (локальная, общая), ультразвук, аэрозоли преимущественно фиброгенного действия (пыли), освещенность (отсутствие естественного освещения, недостаточная освещенность, повышенная ультрафиолетовая радиация);
- химические факторы, в том числе некоторые вещества биологической природы (антибиотики, витамины, гормоны, ферменты);
- биологические факторы: патогенные микроорганизмы, микроорганизмы продуценты, препараты, содержащие живые клетки и споры микроорганизмов, белковые препараты;
- факторы трудового процесса, характеризующие тяжесть физического труда: физическая динамическая нагрузка, масса поднимаемого и перемещаемого груза, стереотипные рабочие движения, статическая нагрузка, рабочая поза, наклоны корпуса, перемещение в пространстве;
- факторы трудового процесса, характеризующие напряженность труда: интеллектуальные, сенсорные, эмоциональные нагрузки, монотонность нагрузок, режим работы.

В помещении лаборатории или кафедры на сотрудника, работающего с вычислительной техникой, могут негативно действовать следующие факторы:

- повышенная и пониженная температура воздуха;

- чрезмерная запыленность и загазованность воздуха;
- повышенная и пониженная влажность воздуха;
- недостаточная освещенность рабочего места;
- превышающий допустимые нормы шум;
- повышенный уровень ионизирующего излучения;
- повышенный уровень электромагнитных полей;
- повышенный уровень статического электричества;
- опасность поражения электрическим током;
- блекость экрана дисплея;
- длительное пребывание в сидячем положении;
- гиподинамия;
- повышенные интеллектуальные и психо-эмоциональные нагрузки;
- ненормированный рабочий день.

5.1 Требования к вентиляции, отоплению и кондиционированию воздуха

Микроклимат производственных помещений — это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха. Допустимые микроклиматические условия — это такие сочетания параметров микроклимата, которые при длительном и систематическом воздействии на человека могут вызвать напряжение реакций терморегуляции и которые не выходят за пределы физиологических приспособительных возможностей. При этом не возникает нарушений в состоянии здоровья, не наблюдаются дискомфортные теплоощущения, ухудшающие

самочувствие и понижение работоспособности. Оптимальные параметры микроклимата в производственных помещениях обеспечиваются системами кондиционирования воздуха, а допустимые параметры — обычными системами вентиляции и отопления. Помещение кафедры является помещением категории 1а, то есть выполняются работы с интенсивностью энерготрат 58-77 Вт/м³. Для создания и автоматического поддержания в лаборатории независимо от наружных условий оптимальных значений температуры, влажности, чистоты и скорости движения воздуха, в холодное время года используется водяное отопление, в теплое время года применяется кондиционирование воздуха. Кондиционер представляет собой вентиляционную установку, которая с помощью приборов автоматического регулирования поддерживает в помещении заданные параметры воздушной среды. Также одежда персонала должна соответствовать температурному режиму в помещении. Отопление, вентиляция и кондиционирование должны осуществляться согласно СНиП 2.04.05-91:

1. В холодные периоды года температура воздуха, скорость его движения и относительная влажность воздуха должны соответственно составлять: 22 – 24°C; 0.1м/с; 40-60%; температура воздуха может колебаться в пределах от 21 до 25°C.
2. То же в теплые периоды года: 23 – 25°C; 0.1-0.2 м/с; 40-60%; температура воздуха может колебаться в пределах от 22 до 26°C.
3. Воздух, поступающий в помещения с ЭВМ, должен быть отчищен от загрязнений, в том числе от пыли и микроорганизмов. Запыленность воздуха не должна превышать требований 12.1.005-91.

5.2 Требования к уровням шума

Шум — беспорядочное сочетание различных по силе и частоте звуков. Эквивалентный (по энергии) уровень звука (дБА) непостоянного шума - уровень звука постоянного широкополосного шума, который имеет такое же среднеквадратичное звуковое давление, что и данный непостоянный шум в течение определенного интервала времени. Предельно допустимый уровень (ПДУ) шума — это уровень фактора, который при ежедневной (кроме выходных дней) работе, но не более 40 часов в неделю в течение всего рабочего стажа, не должен вызывать заболеваний или отклонений в состоянии

здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Соблюдение ПДУ шума не исключает нарушения здоровья у сверхчувствительных лиц. В нашем помещении источником шумовых помех могут стать вентиляционные установки, кондиционеры и др. Длительное воздействие этих шумов отрицательно сказываются на эмоциональном состоянии персонала. Шум ухудшает условия труда оказывая вредное действие на организм человека. Работающие в условиях длительного шумового воздействия испытывают раздражительность, головные боли, головокружение, снижение памяти, повышенную утомляемость, понижение аппетита, боли в ушах и т. д. Такие нарушения в работе ряда органов и систем организма человека могут вызвать негативные изменения в эмоциональном состоянии человека вплоть до стрессовых. Под воздействием шума снижается концентрация внимания, нарушаются физиологические функции, появляется усталость в связи с повышенными энергетическими затратами и нервно-психическим напряжением, ухудшается речевая коммутация. Все это снижает работоспособность человека и его производительность, качество и безопасность труда. Длительное воздействие интенсивного шума (выше 80 дБА) на слух человека приводит к его частичной или полной потере. Для того, чтобы добиться допустимого уровня шума рекомендуется применять звукопоглощающее покрытие стен. Защиту от шума следует выполнять в соответствии с СН 2.2.4/2.1.8.562-96.

5.3 Требования к естественному и искусственному освещению для помещений вычислительных комнат

Освещённость — плотность светового потока по поверхности, на которую он падает. Правильно спроектированное и выполненное производственное освещение улучшает условия зрительной работы, снижает утомляемость, способствует повышению производительности труда, благотворно влияет на производственную среду, оказывая положительное психологическое воздействие на работающего, повышает безопасность труда и снижает травматизм. Недостаточность освещения приводит к напряжению зрения, ослабляет внимание, приводит к наступлению преждевременной утомленности. Чрезмерно яркое освещение вызывает ослепление, раздражение и резь в глазах. Неправильное направление света на рабочем месте может создавать резкие тени, блики, дезориентировать работающего. Су-

ществует три вида освещения: естественное, искусственное и совмещенное (естественное и искусственное вместе). Естественное освещение — освещение помещений дневным светом, проникающим через световые проемы в наружных ограждающих конструкциях помещений. Естественное освещение характеризуется тем, что меняется в широких пределах в зависимости от времени дня, времени года, характера области и ряда других факторов. Искусственное освещение применяется при работе в темное время суток и днем, когда не удается обеспечить нормированные значения коэффициента естественного освещения (пасмурная погода, короткий световой день). Освещение, при котором недостаточное по нормам естественное освещение дополняется искусственным, называется совмещенным освещением. Искусственное освещение подразделяется на рабочее, аварийное, эвакуационное, охранное. Рабочее освещение, в свою очередь, может быть общим или комбинированным. Общее — освещение, при котором светильники размещаются в верхней зоне помещения равномерно или применительно к расположению оборудования. Комбинированное — освещение, при котором к общему добавляется местное освещение. Работа, выполняемая с использованием вычислительной техники, имеют следующие недостатки: вероятность появления прямой блесткости, ухудшенная контрастность между изображением и фоном, отражение экрана. Недостаточность освещения приводит к напряжению зрения, ослабляет внимание, приводит к наступлению преждевременной утомленности. Чрезмерно яркое освещение вызывает ослепление, раздражение и резь в глазах. Неправильное направление света на рабочем месте может создавать резкие тени, блики, дезориентировать работающего. Согласно СНиП 23-05-95 освещение в помещениях, где располагается вычислительная техника, должно быть смешанным: естественным и искусственным. При выполнении зрительной работы категории средней точности к. е. о. должен быть не ниже 4%. Искусственное освещение в помещениях следует осуществлять в виде комбинированной системы освещения с использованием люминесцентных источников света в светильниках общего назначения. В качестве источников должны использоваться люминесцентные лампы типа ЛБ и ДРЛ с индексом цветопередачи ($R > 70$). В качестве светильников должны использоваться установки с преимущественно отраженным или рассеянным светораспределением (тип УСП-5-2x40, УСП-35-2x40, ЛВ003-2x40-002). Величина освещенности при искусственном освещении люминесцентными лампами должна быть в горизонтальной плоскости не ниже 300лк — для системы общего освещения и не ниже 750лк — для системы комбинированного освещения, при-

чем с учетом работы категории высокой зрительной точности может быть увеличена до 1000лк. Для исключения бликов отражения на экранах от светильников общего назначения необходимо применять антибликерные сетки, специальные фильтры для экранов, защитные козырьки и т.п.

5.4 Пожарная безопасность при работе с вычислительной техникой

Пожарная безопасность — это состояние защищенности личности, имущества, общества и государства от пожаров. Пожар — это неконтролируемое горение, причиняющее материальный ущерб, вред жизни и здоровью граждан, интересам общества и государства. Определение категорий помещений осуществляется на стадии проектирования путем последовательной проверки принадлежности к категориям, установленным нормативными документами (НПБ 105-95). Причинами взрывов и пожаров часто являются электрооборудование и электрические сети. Опасность загорания в ЭВМ связана со значительным количеством плотно расположенных на монтажных платах и блоках: электронных узлов и схем, электрических и коммутационных кабелей, резисторов, конденсаторов, полупроводниковых диодов и транзисторов. Высокая плотность элементов в электронных схемах приводит к значительному повышению температуры отдельных узлов ($80 - 200^{\circ}\text{C}$), что может служить причиной воспламенения изоляционных материалов. В связи с этим в помещениях вычислительного центра должны быть предусмотрены возможные пути эвакуации персонала. Требования к количеству, размерам и размещению эвакуационных выходов, лестниц и лестничных клеток установлены СНиП 2.01.02-85, а именно:

1. Эвакуационные выходы должны располагаться рассредоточено. Минимальное расстояние l между наиболее удаленными один от другого эвакуационными выходами из помещения следует определять по формуле: $l = \sqrt{\pi}$, где π — периметр помещения.
2. Ширина путей эвакуации в свету должна быть не менее 1м, дверей — не менее 0.8м.
3. Высота прохода на путях эвакуации должна быть не менее 2м.
4. Не допускается устройство винтовых лестниц, забежных ступеней,

раздвижных и подъемных дверей и ворот, а также вращающихся дверей и турникетов.

5. Двери на путях эвакуации должны открываться по направлению выхода из здания.
6. Наружные эвакуационные двери зданий не должны иметь запоров, которые не могут быть открыты изнутри без ключа.

5.5 Требования электробезопасности

Для питания ЭВМ служит трехфазная электросеть с напряжением 380/220В и частотой 50Гц. Помещение, в котором располагался вычислительный центр, относится к помещениям без повышенной опасности (ГОСТ 12.1.013), поэтому защитное заземление не применялось (ГОСТ 12.1.030). При этом обслуживающий персонал должен допускаться до работы только после инструкции по технике безопасности. Изолирующие корпуса терминалов обеспечивают недоступность токоведущих частей, находящихся под напряжением.

5.6 Эргономические требования

Настоящий стандарт ГОСТ Р ИСО 9241-5-2009 устанавливает руководящие принципы, применяемые при формировании требований пользователей, а также при разработке проекта и установке оборудования рабочих станций, предназначенных для проведения офисных работ с применением видеодисплейных терминалов. Общие принципы и требования, установленные в настоящем стандарте, следует учитывать при разработке стандартов, устанавливающих требования к конструкции офисной мебели и оборудования рабочего места оператора. Под рабочим местом понимается зона, оснащенная необходимыми техническими средствами, в которой совершается трудовая деятельность исполнителя или группы исполнителей, совместно выполняющих одну работу или операцию. Конструкция рабочего места должна обеспечивать быстроту, безопасность, простоту и экономичность технического обслуживания в нормальных и аварийных условиях; полностью отвечать функциональным требованиям и предполагаемым условиям эксплуатации. Конструкция рабочего стола должна

обеспечивать оптимальное размещение на рабочей поверхности используемого оборудования с учетом его количества и конструктивных особенностей, характера выполняемой работы. Высота рабочей поверхности стола для взрослых пользователей должна регулироваться в пределах 680-800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм. Конструкция рабочего стула (кресла) должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы, позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления. Тип рабочего стула (кресла) должен выбираться в зависимости от характера и продолжительности работы с учетом роста пользователя. Поверхность сиденья, спинки и других элементов стула (кресла) должна быть полумягкой, с нескользящим, неэлектризующимся и воздухонепроницаемым покрытием, обеспечивающим легкую очистку от загрязнений. Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, обращенного к пользователю, или на специальной, регулируемой по высоте рабочей поверхности, отделенной от основной столешницы.

5.7 Напряженность трудового процесса

Тяжесть трудового процесса в ходе работы над диссертацией можно отнести к оптимальному классу условий труда (легкая физическая нагрузка), основная нагрузка интеллектуальная, присутствует возможность гибкого графика работы, изменения рабочей позы. Классифицировать по степени напряженности выполняемую работу можно следующим образом: интеллектуальные нагрузки предполагают решение сложных задач с выбором по известным алгоритмам (напряженный труд 1-ой степени), а также эвристическую, творческую деятельность, требующую решения сложных задач при отсутствии алгоритма (напряженный труд 2-ой степени); большую часть времени работа проходит установленному графику с возможной его коррекцией по ходу деятельности (напряженный труд 1-ой степени); часто присутствует работа в условиях дефицита времени (напряженный труд 2-ой степени); сенсорные нагрузки (работа за экраном компьютера) присутствуют более четырех часов за рабочий день (напряженный труд 2-ой степени); фактическая продолжительность рабочего дня 8-9 часов (напряженность труда средней степени).

Литература

- [1] LUNDQVIST, M.J., NILSING, M., PERSSON, P. and LUNELL, S., 2006. DFT study of bare and dye-sensitized TiO_2 clusters and nanocrystals. International Journal of Quantum Chemistry, 106(15), pp. 3214-3234.
- [2] Computational Modeling of Materials research group. [Accessed 18 June 2012]. Available at http://personal.lut.fi/wiki/doku.php/en/technomathematics/computational_modeling_of_materials/start
- [3] AUVINEN, S., ALATALO, M., HAARIO, H., JALAVA, J.-P., LAMMINMÄKI,R.-J., unpublished presentation (2011)
- [4] AUVINEN, S., ALATALO, M., HAARIO, H., JALAVA, J.-P., LAMMINMÄKI,R.-J., Size and Shape Dependence of the Electronic and Spectral Properties in TiO_2 Nanoparticles, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 8484-8493
- [5] CHEN, X. and MAO, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical reviews, 107(7), pp. 2891-2959.
- [6] HAMAD, S., CATLOW, C., WOODLEY, S., LAGO, S. and MEJIAS, J., 2005. Structure and stability of small TiO_2 nanoparticles. Journal of Physical Chemistry B, 109(33), pp. 15741-15748.
- [7] QU, Z. and KROES, G., 2006. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters (TiO_2)(n) with n=1-9. Journal of Physical Chemistry B, 110(18), pp. 8998-9007.
- [8] JENKINS, S., 1997. The Many Body Problem and Density Functional Theory. [Accessed 25 June 2012]. Available at <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/jenkins/mbody/mbody3.html>

- [9] ASHCROFT, N.W., Mermin, N.D., 1976. Solid state physics, Thomson Publishing, New York, 332.
- [10] Sherrill, D., 2003. Introduction to Electronic Structure Theory. [Accessed 25 June 2012]. Available at http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/intro_estruc/node6.html.
- [11] HOHENBERG, P., KOHN, W, 1964. Inhomogenous electron gas, Phys. rev. 136:B864-871.
- [12] MERMIN, N.D., 1965. Thermal properties of the inhomogenous electron gas, Phys. Rev. 137:A1441-1443.
- [13] MARTIN, R.M., 2004. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press.
- [14] RUSHTON, P.P., 2002. Towards a Non-Local Density Functional; Description of Exchange and Correlation. [Accessed 25 June 2012]. Available at http://portellen.phycmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_ppr/node12.html, 2005-08-30.
- [15] SEGALL, M.D., 1995. The Application of Total Energy Pseudopotential Calculations to Biological Molecules: First Year Report. [Accessed 25 June 2012]. Available at <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/ mds21/report/node8.html>.
- [16] SEGALL, M.D., 1995. An ab Initio Study of Biological Systems. [Accessed 25 June 2012]. Available at <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/ mds21/thesis/node13.html>.
- [17] MORTENSEN, J., HANSEN, L. and JACOBSEN, K., 2005. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. Physical Review B, 71(3), pp. 035109.
- [18] ENKOVAARA, J., ROSTGAARD, C., MORTENSEN, J.J., CHEN, J., DULAK, M., FERRIGHI, L., GAVNHOLT, J., GLINSVAD, C., HAIKOLA, V., HANSEN, H.A., KRISTOFFERSEN, H.H., KUISMA, M., LARSEN, A.H., LEHTOVAARA, L., LJUNGBERG, M., LOPEZ-ACEVEDO, O., MOSES, P.G., OJANEN, J., OLSEN, T., PETZOLD, V., ROMERO, N.A., STAUSHOLM-MOLLER, J., STRANGE, M., TRITSARIS, G.A., VANIN, M., WALTER, M., HAMMER, B.,

- HAKKINEN, H., MADSEN, G.K.H., NIEMINEN, R.M., NORSKOV, J.K., PUSKA, M., RANTALA, T.T., SCHIOTZ, J., THYGESEN, K.S. and JACOBSEN, K.W., 2010. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 22(25), pp. 253202.
- [19] BAHN, S. and JACOBSEN, K., 2002. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Computing in Science & Engineering*, 4(3), pp. 56-66.
- [20] BLOCHL, P., 1994. Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, 50(24), pp. 17953-17979.
- [21] BLOCHL, P., FORST, C. and SCHIMPL, J., 2003. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science*, 26(1), pp. 33-41.
- [22] AUVINEN, S., ALATALO, M., HAARIO, H., JALAVA, J.-P., LAMMINMÄKI,R.-J., private communication (2012).
- [23] PERDEW, J., BURKE, K. and ERNZERHOF, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), pp. 3865-3868.
- [24] GDIS.[Acessed 25 June 2012] Available at <http://gdis.sourceforge.net/>.
- [25] Avogadro [Wi-ki]. [Acessed 28 May 2012]. Available at http://avogadro.openmolecules.net/wiki/Main_Page.
- [26] Gnuplot. [Acessed 29 May 2012]. Available at <http://www.gnuplot.info/>.
- [27] PERSSON, P., GEBHARDT, J. and LUNELL, S., 2003. The smallest possible nanocrystals of semiionic oxides. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(15), pp. 3336-3339.
- [28] MILLER, K.L., MUSGRAVE, C.B., FALCONER, J.L. and MEDLIN, J.W., 2011. Effects of Water and Formic Acid Adsorption on the Electronic Structure of Anatase $TiO_2(101)$. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(6), pp. 2738-2749.
- [29] RAPPE, A.K., CASEWIT, C.J., COLWELL, K.S., GODDARD, W.A. and SKIFF, W.M., 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25), pp. 10024-10035.