

Некоторые задачи квантовой
химии и молекулярной динамики
в химии твердого тела

Гайнутдинов Игорь Имильевич, кхн

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

1994 год: механохимия – «наука чудес»

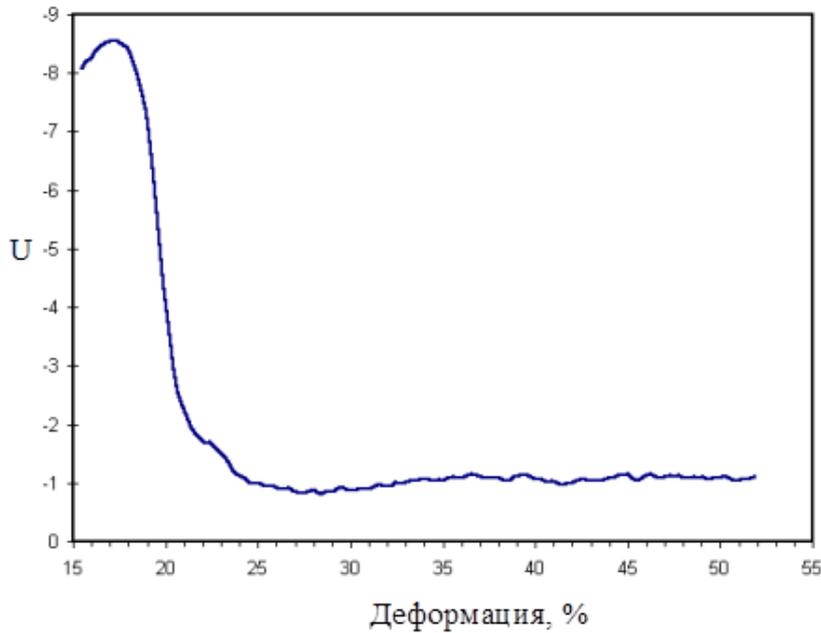
- интенсивный массоперенос в обрабатываемом веществе, время механохимического синтеза – 1-10 минут, $T < 300^\circ \text{C}$ в то время, как термический синтез требует времени порядка суток при $T > 1000^\circ \text{C}$ ($\text{CaFeO}_{2.5}$, Fe-Cr система)
- формируются метастабильные продукты (термодинамически неравновесные) – мехактивация шпинели приводит к перераспределению малорамзерных катионов по позициям

Что именно происходит? Как заглянуть внутрь вещества в момент его интенсивной механической обработки?

Молекулярная динамика!

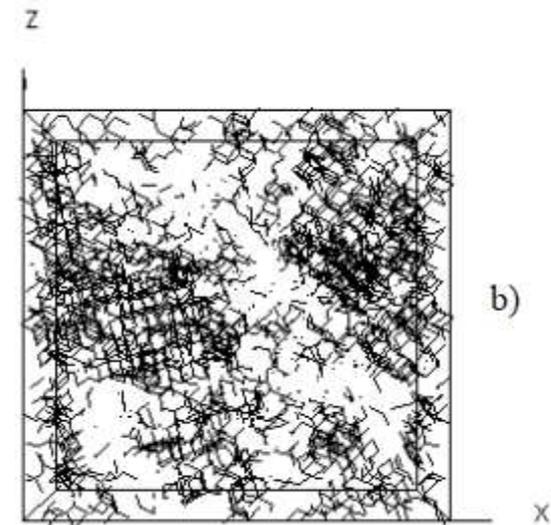
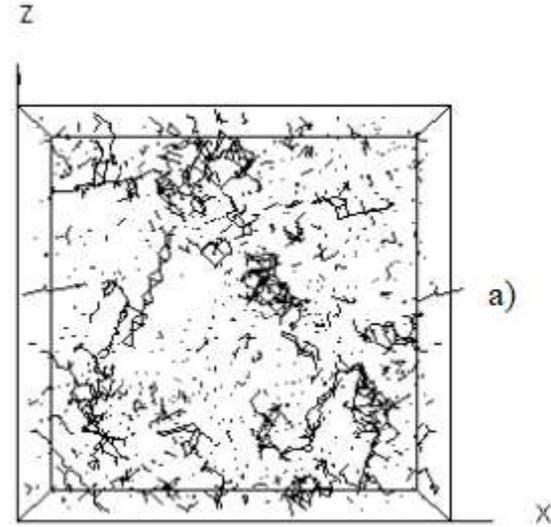
1994 год - i286, 1995 – i386 и т.д. При этом реально 286 процессор появился в 1982, 386 – 1985.

3D Леннард-Джонс, 20000 атомов



Потенциальная энергия в расчете на одну частицу в зависимости от сдвиговой деформации.

Температура во всех расчетах поддерживалась $E=0.15$ ед.
Плавление – T порядка 1 ед.



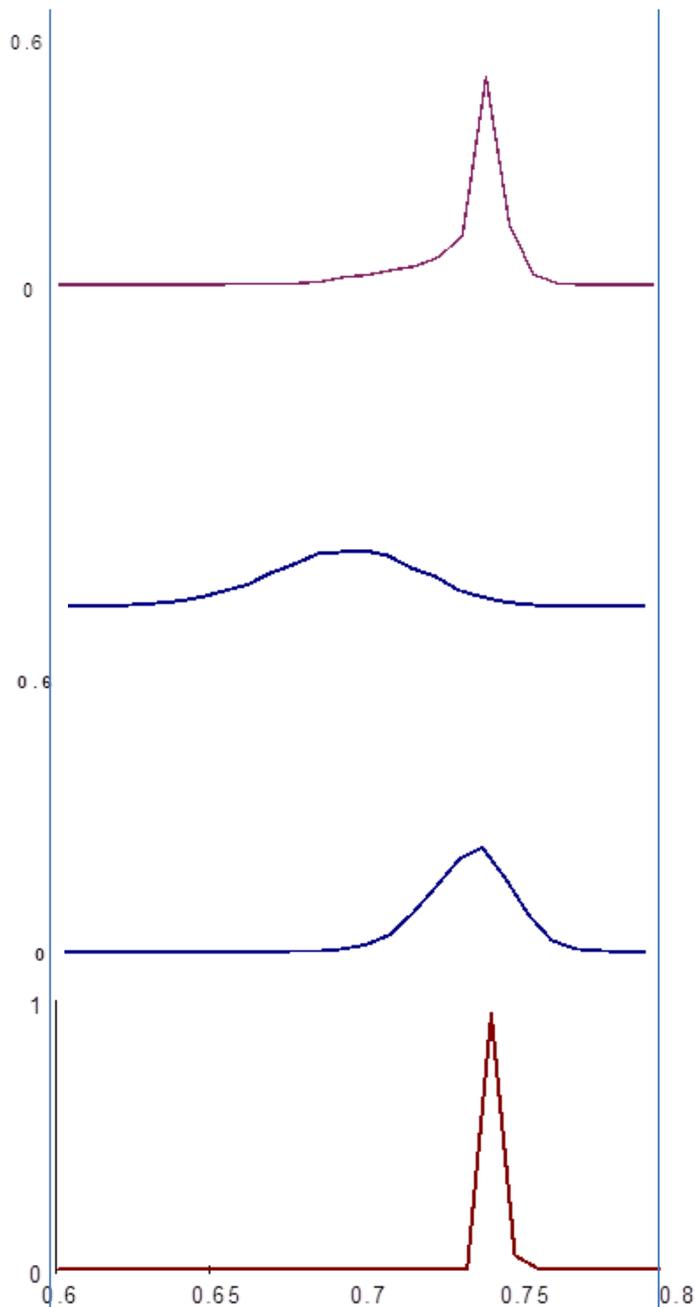
Наименее совершенные (a) и наиболее совершенные (b) симплексы Делоне для системы на этапе пластического течения

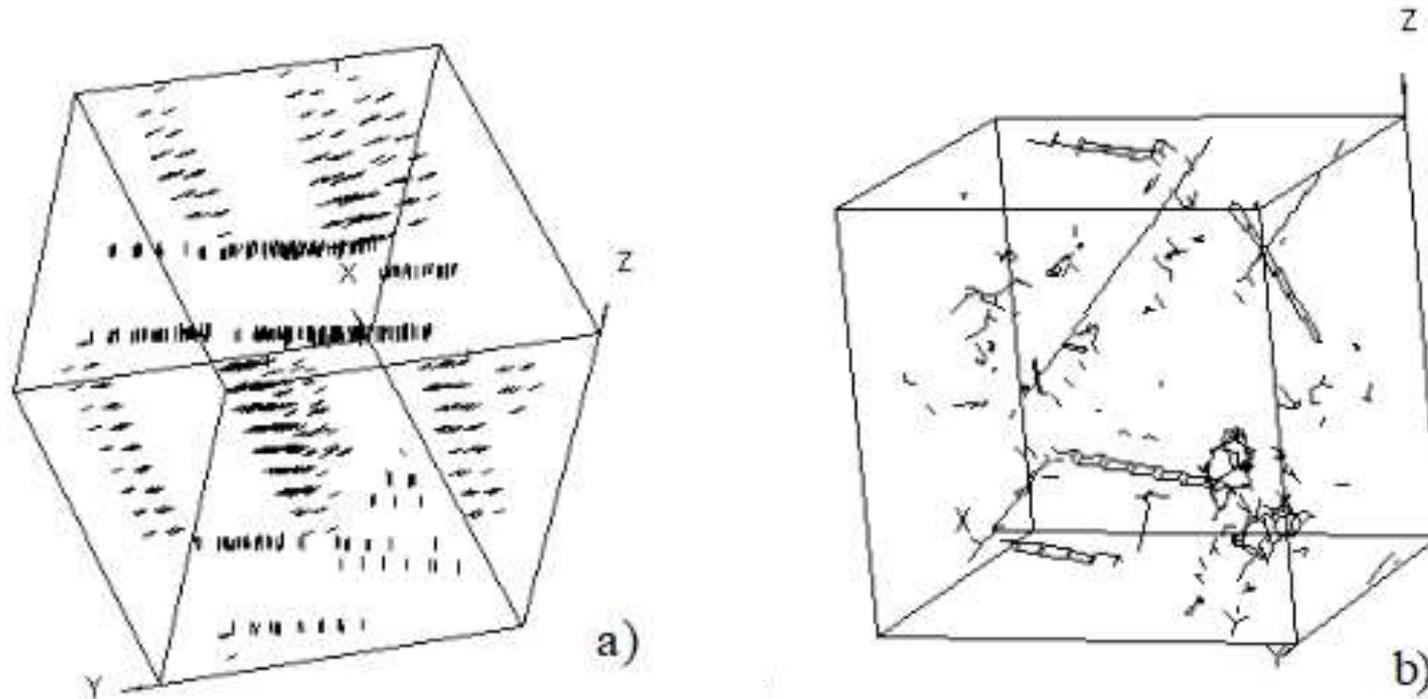
Распределение многогранников Вороного по сферичности. Сверху вниз - пластическое течение, жидкость, стекло, кристалл

Математически (подгонкой по наименьшему среднеквадратичному отклонению) распределение по сферичности многогранников на этапе пластического течения содержит 55% стекла, 6% жидкости и 39% кристалла,

Это не расплав! Это особое динамическое состояние вещества.

- термодинамически неравновесно.
- не применимы теории химреакций, опирающиеся на представление о температуре и вероятности обнаружения определенной конфигурации исходя из термического фактора $\exp(-E/kt)$





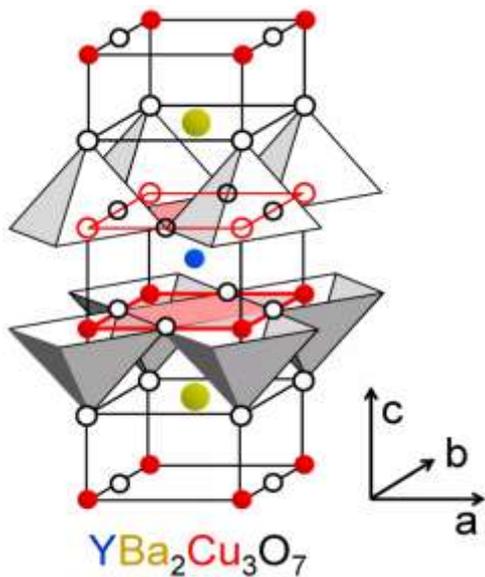
Для отрелаксированной системы изображены наиболее тетраэдричные -
a) симплексы Делоне; симплексы, имеющие наименьшую
совершенство - b) (как октаэдричность, так и тетраэдричность).

Проблемы первого этапа

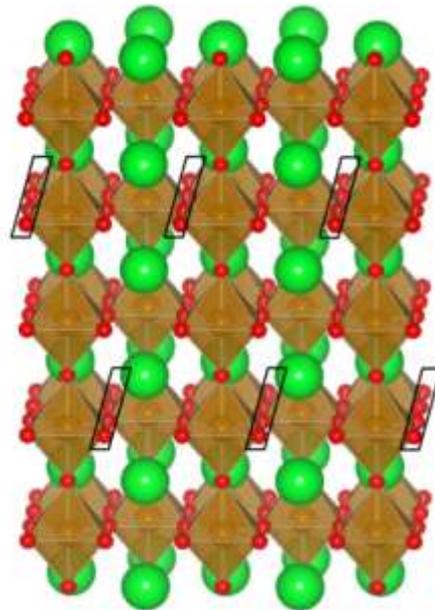
- Вычислительная мощность. State of art молекулярной динамики к 2000му году – миллионы атомов в системе. (ССКЦ появился, но в более поздний период)
- Переход к расчетам реальных систем. Необходимы параметры потенциалов. (Модель Томаса-Ферми, DFT и т.п.)
- Потребность научного сообщества в данных расчетах. Конкретные химические задачи. Химия – наука об энергиях порядка 0.01-0.1 Эв. Какова наша реальная точность? Какую роль играет направленность связей (большинство расчетов оксидных систем в 1990-2000 гг сделано в предположении о сферической симметрии потенциала межатомного взаимодействия)
- к 2005 году стало понятно, что нужны квантовохимические методы для расчетов твердых тел.

Нестехиометрические оксиды

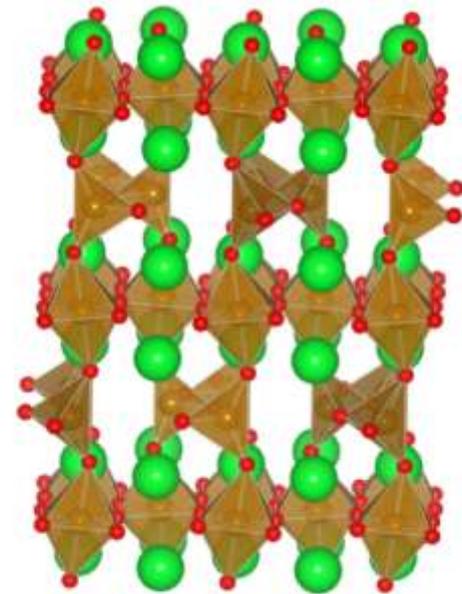
Шпинели, оксиды с перовскитоподобной структурой. Основной мотив – плотная упаковка ионов кислорода (и большеразмерных катионов Ca, La, Sr, ...) в окта (или тетра) пустотах которой расположены малоразмерные катионы, как правило d-элементы



ВТСП



перовскит



браунмиллерит



Проблематика:

1. Подвижность кислорода. Некоторые оксиды, например SrFeO_{3-x} могут окисляться-восстанавливаться объемно уже при комнатной температуре

- сам по себе кислород аномален?

- подвижность обеспечивают границы двойников? динамическое наноструктурирование при высоких температурах (эргодическое состояние)

2. Использование в высокотемпературной электрохимии (ТОТЭ, электролизеры, кислород-селективные мембраны) накладывает требования к функциональным свойствам – модификация свойств допированием. Подавление структурных фазовых переходов, повышение химической стабильности, и т.п.

- допирование «высокозарядными» Mo, Ta, Nb, W (валентность до 6+) – механизм влияния допантов?

- обилие вариаций составов (например $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$) в основном эмпирический подбор модификантов – как влияют модификанты на свойства?

- зарядовое состояние ионов? Электронная структура?

- потенциалы межатомного взаимодействия для молекулярной динамики – меняются ли заряды катионов при наличии вакансий? какова степень ковалентности?

3. Поверхностные явления. Кинетика реакций, как показывают последние исследования, лимитируется поверхностной стадией – обмен кислородом между оксидом и газовой фазой. Влияние стехиометрии? Влияние допантов?

Влияние допантов

Самые простые представители – SrFeO_3 , SrCoO_3 (ABO_3)

Замещение А- и В- катионов. $\rightarrow \text{SrB}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}_3$

- влияние на электронную структуру?
- структурные изменения?
- заряды?
- геометрия?

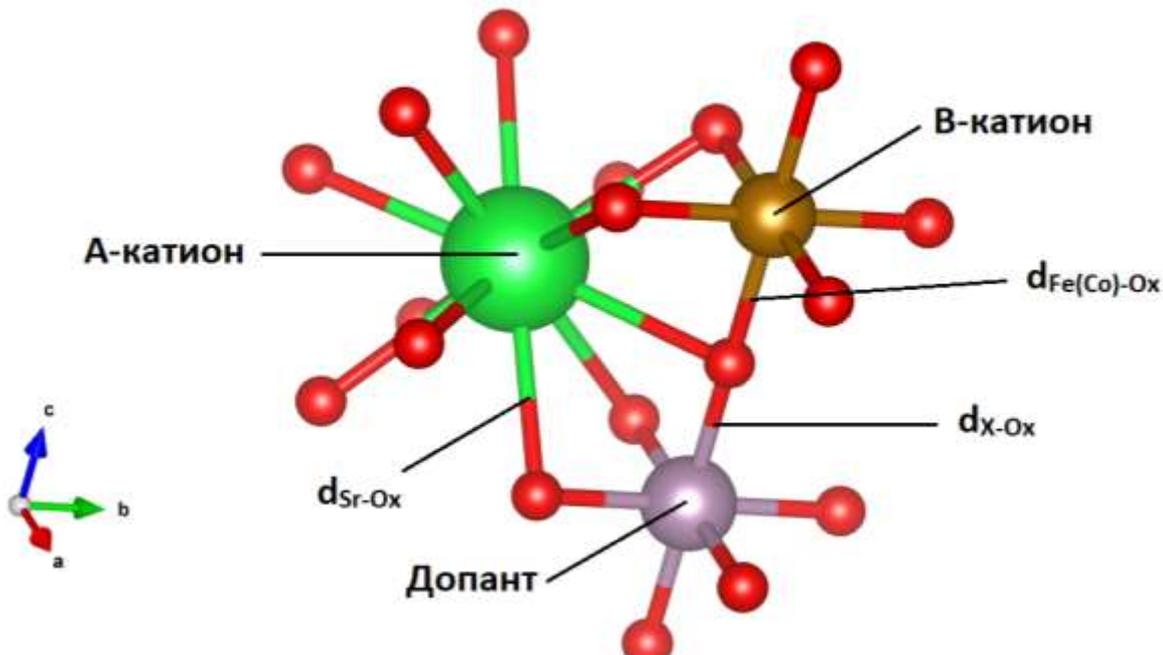
VASP, $2 \times 2 \times 2$ элементарных
ячейки (40 атомов)

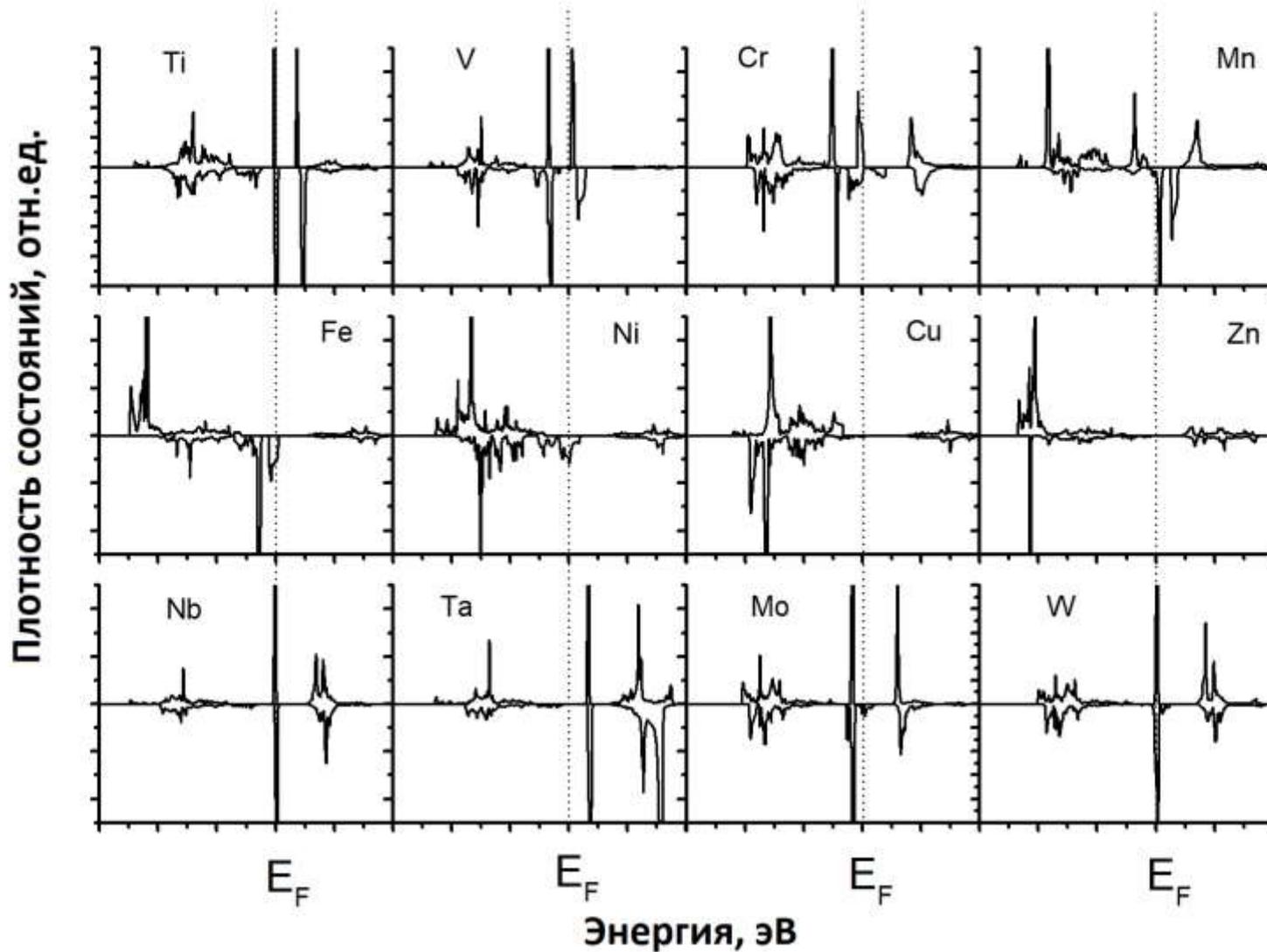
основное состояние,

LDA+U, GGA,

спин-поляризованный
вариант,

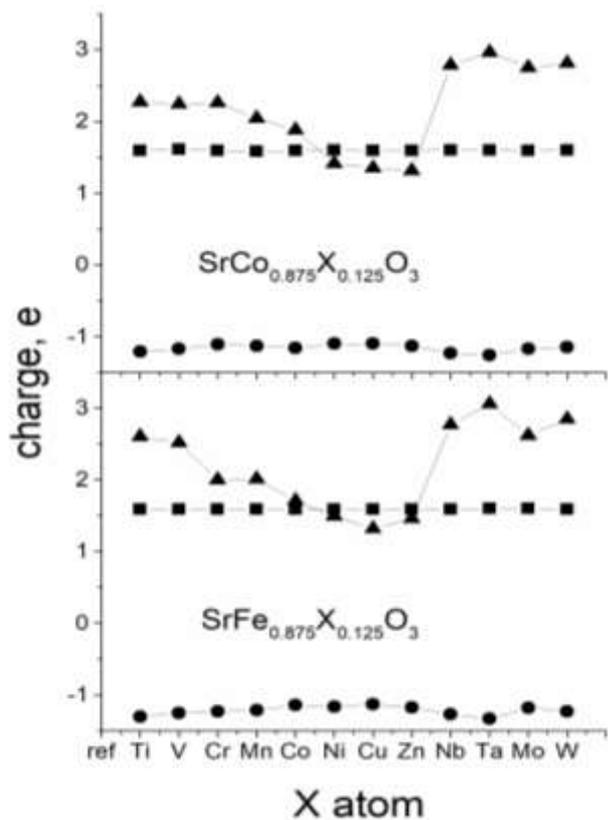
оптимизация размеров ячейки





Парциальная электронная плотность на допантах в SrCoO₃

Заряд А-катиона (квадрат), иона-заместителя (треугольник) и кислорода в первой координационной сфере заместителя (круг) для кобальтита (слева вверху) и феррита (слева внизу). Гайнутдинов И.И., Немудрый А.П., Зильберберг И.Л. ЖСХ, 2019, т60 но 2, стр 183-190



- Эффективный заряд кислорода порядка $-1.21e$
- Заряды Co, Fe – не более $+2.0e$
- Заряды допантов – не более $+3.0$
- Допант влияет преимущественно на первую координационную сферу, немного увеличивая заряды кислорода (порядка $-0.1e$)
- Допанты искажают структуру – кислородные октаэдры вокруг основных B-катионов, но одновременно с высокой точностью сохраняют октаэдрическую симметрию вокруг себя
- Локальное понижение энергии структуры – порядка 10 кДж/моль на 1% B-допанта

Ab initio молекулярная динамика

основное состояние – это прекрасно! Но как ведут себя наши вещества при тех температурах, при которых мы их используем???

классическая молекулярная динамика

$$m\vec{a}_i = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ij}$$

F_{ij} - силы рассчитываются исходя из параметрически заданных потенциалов взаимодействия (Леннард-Джонс, Борн-Майер и т.п.)

квантовая (Ab initio) молекулярная динамика

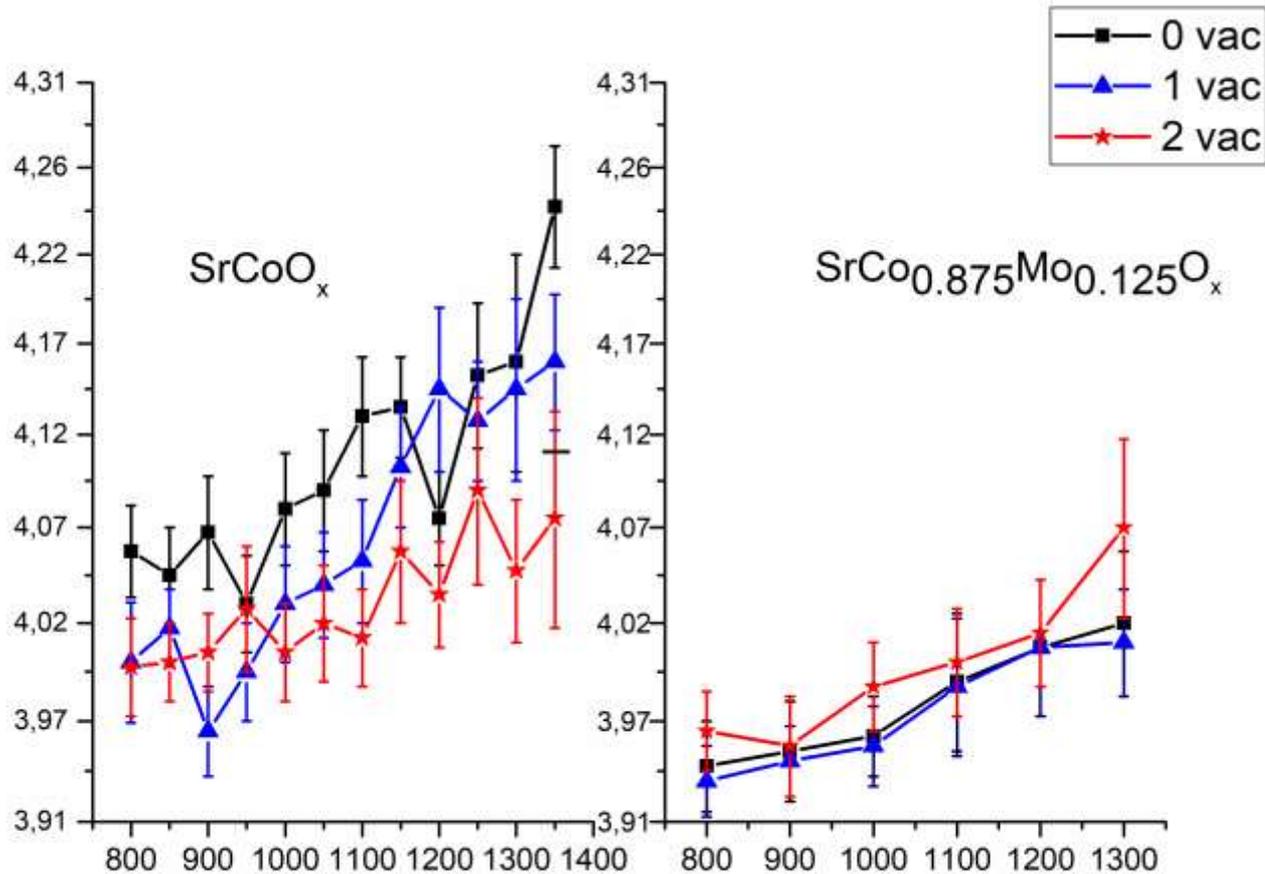
$$m\vec{a}_i = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ij}$$

F_{ij} - силы рассчитываются квантовохимически, ab initio, методом DFT

1. Как меняются заряды ионов в процессе их движения?
2. Каковы активационные барьеры движения ионов? Какова их подвижность?
3. Что можно узнать о колебаниях решетки? Есть ли в них особенности по типу «мягкой моды»?
- 4.

Псевдопотенциал (PBE) для аппроксимации влияния внутренних электронов, решение в виде разложения по плоским волнам (PAW), Gamma-only приближение. порядка 40 атомов (2x2x2 элементарных ячейки) шаг 1.5e-15 сек, 8000 шагов (порядка 200 колебаний атомов)

«размеры ячейки» в зависимости от температуры



экспериментальное значение a для фазы со структурой перовскита порядка 3.89-3.9А

Solid State Ionics Volume 177, Issues 39–40,
 15 January 2007, Pages 3433-3444
 Relationship between cation substitution
 and stability of perovskite structure in
 SrCoO_{3-δ}-based mixed conductors
 T.Nagai W.Ito T.Sakon

Solid State Ionics 96 (1997) 141-151

Oxygen permeability of perovskites in the system SrCoO, SrTiO,

VS Kharton, Li Shuangbao, A.V. Kovalevsky, E.N.
 Naumovich

Наши данные, КТР –

SrCoO_x – 20-40e-6

SrCo(Mo)O_x – 20e-6

a= 4A

Thermal expansion coefficient of LaSC,
 SCTi, SCNb and SCFe

	α (ppm/°C)
LaSC	25.9
SCTi	22.2
SCNb	22.8
SCFe	16.7 (in air)
	28.4 (in O ₂)

Table 1

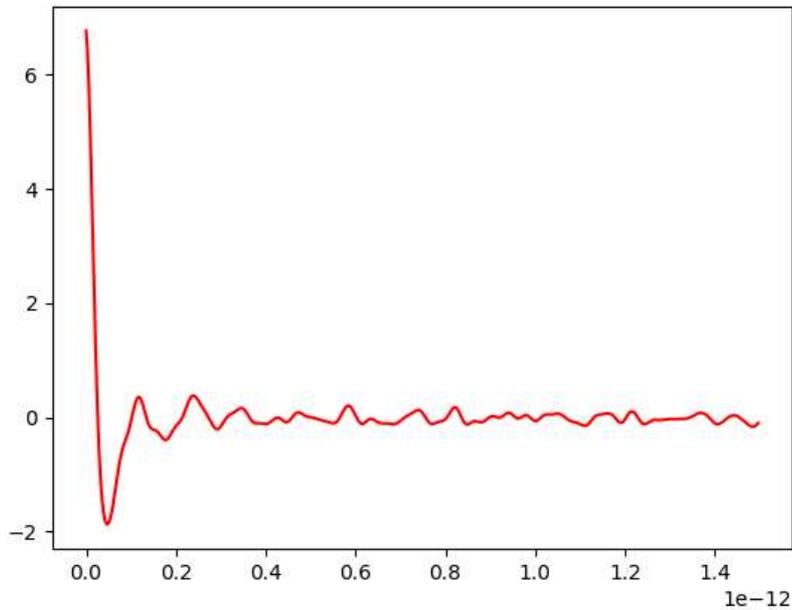
Properties^a of SrCo_{1-x}Ti_xO_{3-δ} ceramics

<i>x</i>	Parameters of crystal lattice (nm) (±0.0001 nm)	ρ_{exp} (kg m ⁻³)	$\bar{\alpha} \times 10^6$ (K ⁻¹) 300–1100 K
0	$a_T = 0.5840$ $c_T = 0.7283$	4300	13.0±0.1
0.1	$a_1 = 0.3877$	4360	21±1
0.3	$a_1 = 0.3888$	4340	15.7±0.7
0.5	$a_1 = 0.3894$ $a_2 = 0.3902$	4270	15.0±0.6
0.7	$a_2 = 0.3904$	4420	11.8±0.5
0.9	$a_2 = 0.3906$	4280	11.3±0.3
1.0	$a_2 = 0.3905$		

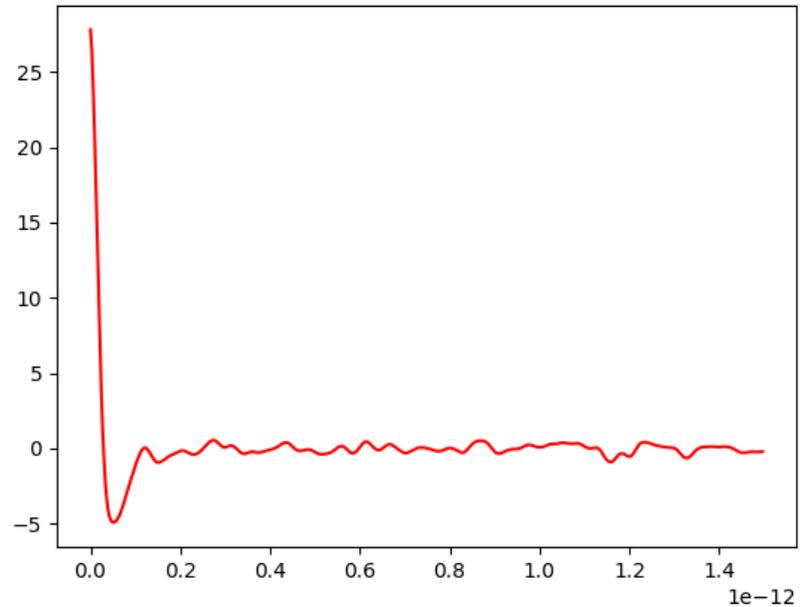
^a The properties are presented for ceramics annealed for 6–7 h in

Автокорреляционная функция скорости

$$VAF(\tau) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=Jstart}^{Jend} \overrightarrow{v(t_j)_i} * \overrightarrow{v(t_j + \tau)_i}$$



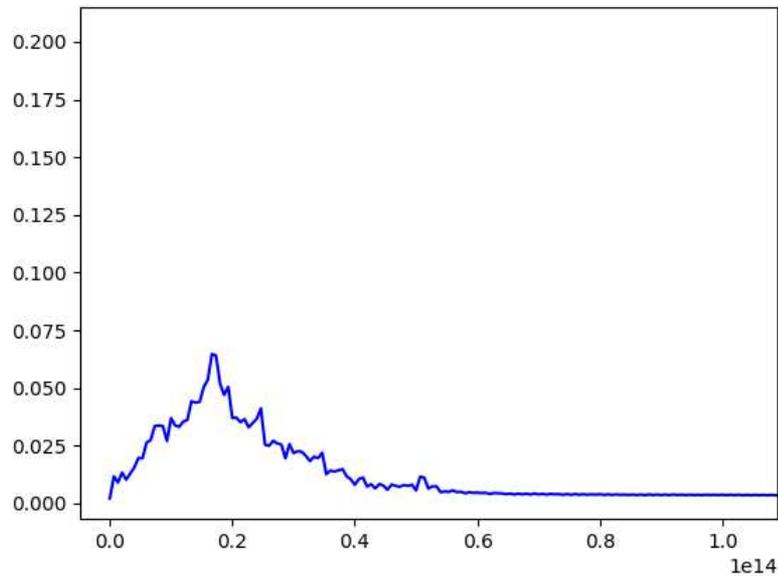
VAF, SrCoOx, 300K, без вакансий



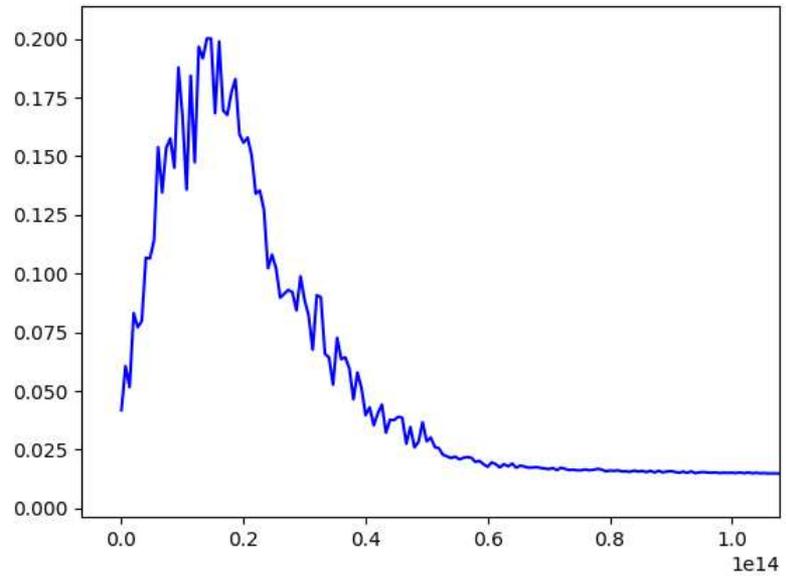
VAF, SrCoOx, 1350K, 2 вакансии
($x=2.75$)

Разложение VAF в ряд по косинусам

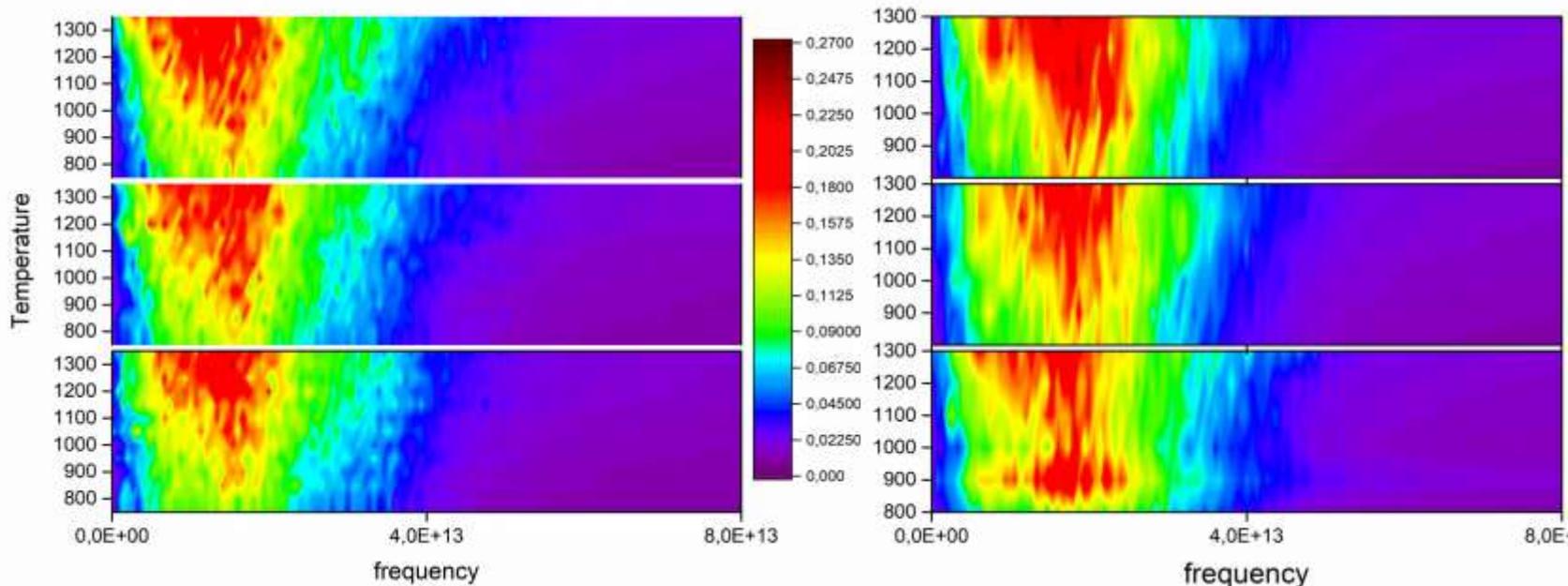
$$VAF(\tau) = \sum_{n=1}^{N_{cos}} A(\nu) \cos\left(\frac{\pi n \tau}{T}\right) \quad \text{частота колебаний} \quad \nu = \frac{n}{T}$$



$A(\nu)$, SrCoO_x, 300K, без вакансий

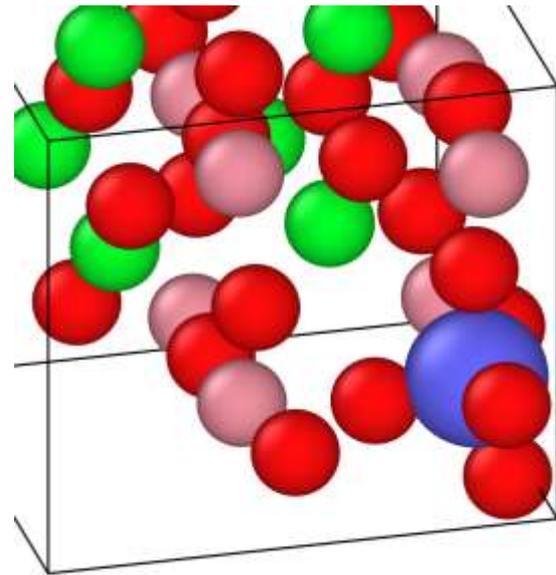
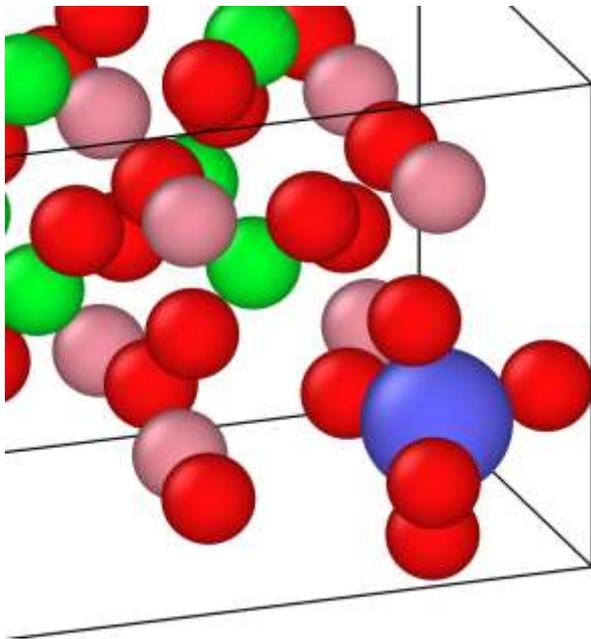
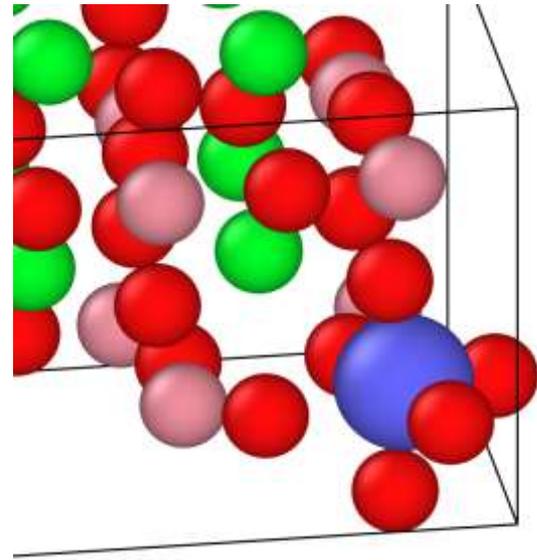
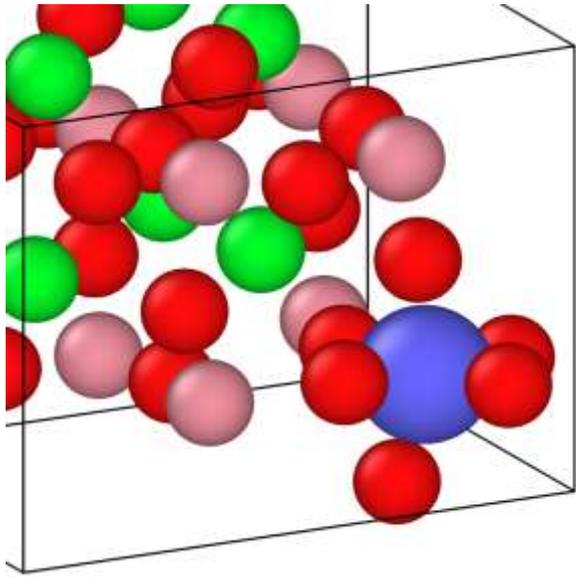


$A(\nu)$, SrCoO_x, 1350K, 2 вакансии



Частотный спектр колебаний
 SrCoO_x
 сверху вниз: 0, 1, 2 вакансии

Частотный спектр колебаний
 $\text{SrCo}_{0.875}\text{Mo}_{0.125}\text{O}_x$
 сверху вниз: 0, 1, 2 вакансии



Параметры системы в момент перемещения иона кислорода

Изменение заряда Mo в процессе перескока 2.65 → 2.62 → 2.67

Изменение заряда мигрирующего O – 1.26 → -1.18 → -1.15

Изменение заряда соседнего Co 1.48 → 1.51 → 1.51

Изменение магнитного момента Co 2.99 → 2.91 → 2.51 → 2.88

Изменение полной энергии системы

-244.067eV → -243.104eV → -243.031eV → -244.62eV

Активационный барьер, если эти данные можно

так понимать, составляет

E_A порядка 1 эВ

Температура 1000K (порядка 700C)

Проблемы и пожелания

- лицензии на коммерческие продукты (VASP)
- компиляция бесплатных пакетов (Abinit, Quantum espresso)
- проблема памяти. Практический предел – 32 cores, 40 атомов. Сложные оксиды, например, система BaSrCoFeO, требуют расчетную область, содержащую 320 атомов, это возможно, но на пределе.
- GPU – корректное использование в сторонних пакетах (может быть, просто я не умею его готовить?)
- очередь

Спасибо за внимание!